# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

**ALEXANDRE MARTINS FERNANDES** 

Características hidrogeoquímicas da bacia de drenagem do rio Sorocaba, SP: processos erosivos mecânicos e químicos

> Piracicaba 2012

### **ALEXANDRE MARTINS FERNANDES**

Características hidrogeoquímicas da bacia de drenagem do rio Sorocaba, SP: processos erosivos mecânicos e químicos

> Tese apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências

> Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Jefferson Mortatti

Piracicaba 2012 AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

> Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Fernandes, Alexandre Martins Características hidrogeoquímicas da bacia de drenagem do rio Sorocaba,
SP: processos erosivos mecânicos e químicos / Alexandre Martins Fernandes;
orientador Jefferson Mortatti. - - Piracicaba, 2012.
241 f. : il.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Bacia hidrográfica 2. Erosão 3. Isótopos estáveis 4. Monitoramento ambiental 5. Química ambiental I. Título

CDU 502.175 : 556.51

Á minha querida esposa Luciana Cordeiro de Souza Fernandes, companheira, amiga e fonte de inspiração, por seu apoio incondicional, carinho, compreensão, confiança, presença e por me tornar uma pessoa melhor.

### Dedico

A meus pais Caetano e Wilma, exemplos de coragem, humildade e simplicidade, pela minha formação como pessoa e pelo apoio e incentivo ao longo de todas as jornadas.

Aos meus irmãos Marco Antônio, Carlos Magno e Ana Paula, eternos companheiros de todas as jornadas.

Ofereço

### AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Jefferson Mortatti, orientador, professor e amigo, pela confiança depositada na realização deste trabalho e sua dedicação e ensinamentos para minha formação.

Aos Professores Dr. Helder de Oliveira, Dr. José Albertino Bendassoli e Dr. Paulo César Ocheuze Trivelin, pelo apoio, amizade e contribuições em minha formação.

À equipe de Laboratório Isótopos Estáveis: José Aurélio Bonassi (Pingin), Miguel Luiz Baldessin, Hugo Henrique Battagello e todos os demais funcionários pelo importante auxílio nas atividades laboratoriais e companheirismo do dia a dia.

Aos amigos do Lab. 5 – Hidrogeoquímica: Diego Vendramini, Graziela Meneghel de Moraes e Murilo Basso Nolasco, pelo valoroso apoio nos trabalhos de campo e laboratório, pela convivência e auxílios de todos os dias.

Aos amigos e companheiros João Paulo Rambelli Bibian e Renato Alessandro Lopes pelos momentos compartilhados e profícuas conversas.

A todos os colegas do Laboratório de Isótopos Estáveis, funcionários, pósgraduandos e estagiários, e do curso de Pós-Graduação do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, CENA/USP, pela ótima convivência em todos os momentos.

À Marilia Ribeiro Garcia Henyei, por sua atenção e presteza na normatização das referências bibliográficas.

À Profa. Dra. Célia Regina Montes, à Dra. Debora Ayumi Ishida e ao NUPEGEL da ESALQ/USP, pelas análises de difração de raios-X e auxílio na interpretação dos dados obtidos.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP) pelo ensino de qualidade e oportunidades.

À Zenaide e Camila pelo precioso auxílio na coleta das águas de chuva.

Ao pesquisador Dr. Christophe Hissler, pela acolhida e conversas singulares em minha visita ao Centre de Recherche Public - Gabriel Lippmann.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela bolsa de estudos concedida e apoio financeiro ao projeto de pesquisa (Processo Nº: 2008/09369-9).

Ao Centro Tecnológico de Hidráulica e Recursos Hídricos do Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE/CTH) pelo essencial apoio no fornecimento das séries históricas hidrológicas da bacia do rio Sorocaba.

A todos aqueles que, embora não citados, participaram dessa importante etapa de minha vida.

MUITO OBRIGADO!

### RESUMO

FERNANDES, A. M. Características hidrogeoquímicas da bacia de drenagem do rio Sorocaba, SP: processos erosivos mecânicos e químicos. 2012. 241 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

A caracterização hidrogeoguímica da bacia do rio Sorocaba foi realizada a partir do estudo detalhado das cargas fluviais particulada e dissolvida, considerando a dinâmica dos transportes das principais espécies químicas, bem como os aportes atmosféricos e antrópicos, identificando os processos erosivos mecânicos e químicos predominantes na bacia de drenagem. A caracterização hidrológica permitiu identificar os principais mecanismos de recarga e descarga na bacia de drenagem e determinar o escoamento superficial rápido, revelando os períodos de maior potencial erosivo nos últimos 20 anos. O estudo da dinâmica da carga fluvial particulada mostrou a ocorrência de processos de remobilização e sedimentação ao longo da bacia, permitindo verificar um aumento do transporte fluvial específico em 2,5 vezes das nascentes até a foz. A erosão mecânica, calculada com base no transporte de sedimentos finos em suspensão junto à foz do rio Sorocaba, foi de 55,70 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, indicando uma taxa de degradação física de 37,88 m Ma<sup>-1</sup>. A origem da matéria orgânica na carga particulada fluvial se mostrou associada aos efluentes domésticos após caracterização isotópica do <sup>13</sup>C. O comportamento hidroquímico fluvial evidenciou uma diferença de predomínio de espécies químicas dissolvidas entre as cinco estações de amostragem, permitindo verificar a influência dos processos de diluição fluvial, de acordo com as relações concentração x vazão. O modelo geoquímico utilizado permitiu estimar o CO<sub>2</sub> atmosférico/solo consumido durante o processo de alteração de rochas na bacia de drenagem em 198 x 10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, dos quais 98% foi relacionado à alteração de silicatos. O modelo de reconstituição desse consumo nos últimos 59 anos mostrou-se pouco variável, entretanto o modelo associado exclusivamente aos silicatos indicou um aumento no mesmo período, a uma taxa de 2,7 x10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>. Comparada com a erosão mecânica, a erosão química se mostrou inferior em cerca de 2,5 vezes, enquanto que, ainda em termos de erosão química, as taxas de alteração de silicatos e carbonatos na bacia de drenagem foram de 9,4 e 5,3 m Ma<sup>-1</sup>, respectivamente. O índice de alteração de rocha R<sub>F</sub>, determinado a partir dos dados geoguímicos das águas fluviais, indicou a mudanca de um possível domínio de estabilidade da caulinita para o das argilas 2:1, evidenciando a ocorrência do processo de bisialitização.

Palavras-chave: Hidroquímica. Erosão. Bacia hidrográfica. Mecanismos de transporte.

### ABSTRACT

FERNANDES, A. M. Hydrogeochemical characteristics of the Sorocaba River basin drainage, SP: mechanical and chemical erosion processes. 2012. 241 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

The hydrogeochemical characterization of the Sorocaba River basin was performed from the detailed study of particulate and dissolved river loads. Considering the main chemical species transported, as well as the atmospheric and anthropogenic inputs, it we identified the mechanical and chemical erosion processes prevailing in the drainage basin. The hydrologic characterization identified the main mechanisms of recharge and discharge in the drainage basin, and allowed to determine the guickly surface runoff, showing periods of increased erosion potential in the last 20 years. The study of the particulate load dynamics demonstrated the occurrence of sedimentation and remobilization processes in the basin, allowing to verify a specific fluvial transport increased by 2.5 times from headwaters to the mouth of the Sorocaba River. The mechanical erosion, calculated based on the fine suspended sediments transported at the mouth of the Sorocaba River, was 55.70 t km<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>, indicating a physical degradation rate of 37.88 m Myr<sup>-1</sup>. The origin of organic matter present in the particulate load was associated to domestic sewage, after isotopic characterization of the <sup>13</sup>C. The fluvial hydrochemical performance revealed the predominance of different dissolved chemical species between the five sampling stations, enabling to verify the influence of fluvial dilution processes, according to the concentration-discharge relationships. The geochemical model used allowed us to estimate CO<sub>2</sub> atmospheric / soil consumed during the alteration rocks process in the drainage basin of 198 x 10<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> km<sup>2</sup> yr<sup>-1</sup>, which 98% was related to silicates alteration. The reconstitution model of this consumption in the last 59 years has shown to be little variable, however the model exclusively associated with silicates demonstrated an increase during same period, in a rate of 2.7 x 10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>. Compared to mechanical erosion, the chemical erosion was inferior to about 2.5 times, whereas, also in terms of chemical erosion, the silicate and carbonate alterations rates in the drainage basin were 9.4 and 5.3 m Myr<sup>-1</sup>, respectively. The rock alteration index R<sub>E</sub>, determined from the geochemical data, indicated a possible change in the kaolinite stability domain to the clays 2:1, indicating the occurrence of the bisialitization process.

Keywords: Hydrochemistry. Erosion. Drainage basin. Transport mechanisms.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1. Intemperismo Global	21
2.2. Hidrogeoquímica de Grandes Bacias de Drenagem	25
2.3. Hidrogeoquímica de Médias e Pequenas Bacias de Drenagem	34
2.4. Hidrogeoquímica das Bacias de Drenagem dos Rios Tietê, Piracicaba e Corumbataí	37
2.5. Estudos na Bacia de Drenagem do Rio Sorocaba	41
2.6. Estudos sobre Escoamento Superficial Rápido, Precipitação e Efluentes Urbanos	44
3. ÁREA DE ESTUDO	51
3.1. Geologia	54
3.2. Geomorfologia e Susceptibilidade à Erosão	57
3.3. Solos	61
3.4. Vegetação e Usos e Ocupação do Solo	63
3.5. Clima	66
3.6. Estações de Amostragem	67
4. MATERIAL E MÉTODOS	73
4.1. Materiais e Equipamentos Utilizados	73
4.2. Protocolo de Amostragem	74
4.3. Preparo e Análise das Amostras	76
4.3.1. Águas fluviais	76
4.3.2. Águas pluviais	79
4.3.3. Sedimentos finos em suspensão	80
4.3.4. Solos	81
4.4. Aspectos Hidrológicos da Bacia de Drenagem do Rio Sorocaba	82
4.4.1. Caracterização dos regimes pluviométrico e fluviométrico	82
4.4.2. Determinação do escoamento superficial rápido	83
4.4.3. Cálculo das vazões nas estações de amostragem	85
4.5. Erosão Mecânica	85
4.5.1. Dinâmica dos sedimentos finos em suspensão	86
4.5.1.1. Relação concentração de sedimentos finos em suspensão x vazão	87

4.5.1.2. Transporte fluvial de sedimentos finos em suspensão	87
4.5.2. Estimativa da carga sólida do escoamento superficial rápido	88
4.5.3. Composição mineralógica dos sedimentos em suspensão	89
4.5.4. Composição química e isotópica do Carbono Orgânico Particulado (COP) e Nitrogênio Orgânico Particulado (NOP) presentes nos sedimentos finos em suspensão e nos principais solos da bacia de drenagem	89
4.5.4.1. Origem da matéria orgânica presente nos sedimentos finos em suspensão	90
4.5.5. Composição química dos sedimentos finos em suspensão	91
4.5.6. Transporte dos principais metais pesados e demais espécies químicas de interesse presentes nos sedimentos finos em suspensão	92
4.5.7. Determinação do índice de geo-acumulação e classes de poluição para os principais metais pesados na bacia do rio Sorocaba	93
4.5.8. Degradação física específica ou taxa de erosão mecânica	94
4.6. Caracterização Hidroquímica Fluvial	95
4.6.1. Parâmetros físico-químicos	95
4.6.2. Principais espécies químicas dissolvidas	95
4.6.3. Modelo hidroquímico Concentração x Vazão	96
4.6.4. Matriz dos coeficientes de correlação linear simples	97
4.6.5. Diagramas ternários aplicados às águas fluviais	98
4.6.6. Transporte fluvial das principais espécies químicas dissolvidas	98
4.6.7. Composição química e isotópica do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Nitrogênio Orgânico Dissolvido (NOD)	100
4.6.8. Outras espécies químicas dissolvidas de interesse	101
4.7. Aportes Atmosféricos Totais	101
4.8. Aportes Antrópicos	102
4.9. Erosão Química	103
4.9.1. Consumo do CO <sub>2</sub> Atmosférico/Solo pelo processo de alteração de rochas	103
4.9.2. Quantificação da erosão química total	107
4.9.3. Taxa de alteração de Silicatos e Carbonatos	108
4.9.4. Reconstituição do consumo do CO2 Atmosférico/Solo	109
4.9.5. Principais vias de intemperismo	110
4.9.6. Modelo hidrogeoquímico de erosão química sintetizado	111
4.10. Balanço da Erosão na Bacia do Rio Sorocaba	111

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	112
5.1. Aspectos Hidrológicos da Bacia de Drenagem do Rio Sorocaba	112
5.1.1. Caracterização dos regimes pluviométrico e fluviométrico	112
5.1.2. Determinação do escoamento superficial rápido	112
5.1.3. Cálculo das vazões nas estações de amostragem	117
5.2. Erosão Mecânica	125
5.2.1. Dinâmica dos sedimentos finos em suspensão	125
5.2.1.1. Relação concentração de sedimentos finos em suspensão x vazão	128
5.2.1.2. Transporte fluvial de sedimentos finos em suspensão	129
5.2.2. Estimativa da carga sólida do escoamento superficial rápido	132
5.2.3. Composição mineralógica dos sedimentos em suspensão	134
5.2.4. Composição química e isotópica do Carbono Orgânico Particulado (COP) e Nitrogênio Orgânico Particulado (NOP) presentes nos sedimentos finos em suspensão e nos principais solos da bacia de drenagem	135
5.2.4.1. Origem da matéria orgânica presente nos sedimentos finos em suspensão	138
5.2.5. Composição química dos sedimentos finos em suspensão	140
5.2.6. Transporte dos principais metais pesados e demais espécies químicas de interesse presentes nos sedimentos finos em suspensão	143
5.2.7. Determinação do índice de geo-acumulação e classes de poluição para os principais metais pesados na bacia do rio Sorocaba	144
5.2.8. Degradação física específica ou taxa de erosão mecânica	148
5.3. Caracterização Hidroquímica Fluvial	149
5.3.1. Parâmetros físico-químicos	149
5.3.2. Principais espécies químicas dissolvidas	157
5.3.3. Modelo hidroquímico Concentração x Vazão	170
5.3.4. Matriz dos coeficientes de correlação linear simples	177
5.3.5. Diagramas ternários aplicados às águas fluviais	181
5.3.6. Transporte fluvial das principais espécies químicas dissolvidas	183
5.3.7. Composição química e isotópica do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Nitrogênio Orgânico Dissolvido (NOD)	100
	100
5.3.8. Outras espécies químicas dissolvidas de interesse	193
<ul><li>5.3.8. Outras espécies químicas dissolvidas de interesse</li><li>5.4. Aportes Atmosféricos Totais</li></ul>	193 200

5.6. Erosão Química	210
5.6.1. Consumo do CO <sub>2</sub> Atmosférico/Solo pelo processo de alteração de	210
TOCHAS	210
5.6.2. Quantificação da erosão química total	216
5.6.3. Taxa de alteração de Silicatos e Carbonatos	217
5.6.4. Reconstituição do consumo do CO2 Atmosférico/Solo	218
5.6.5. Principais vias de intemperismo	222
5.6.6. Modelo hidrogeoquímico de erosão química sintetizado	222
5.7. Balanço da Erosão na Bacia do Rio Sorocaba	224
6. CONCLUSÕES	225
REFERÊNCIAS	229

### 1 INTRODUÇÃO

A água é uma das mais importantes riquezas naturais para a humanidade e entre os seus usos destaca-se o abastecimento público à população, que normalmente é realizado através da captação nos corpos hídricos superficiais. Entretanto, a qualidade da maioria dos corpos d'água tem deixado a desejar, sendo em alguns casos impróprios para o consumo humano ou exigindo um alto grau de tratamento químico. A deterioração das fontes de água está relacionada com o crescimento e a diversificação das atividades humanas e as consequentes alterações que ocorrem nas bacias de drenagem. Identificar corpos d'água ainda não impactados tem sido cada vez mais difícil, pois a preocupação na proteção dos mananciais ainda está longe de ser ideal. Esses assuntos têm sido pauta de discussão nos comitês gestores desses recursos. No estado de São Paulo, a situação dos recursos hídricos é particularmente grave, onde as perspectivas para o futuro são ainda mais preocupantes, considerando-se o modelo de desenvolvimento econômico vigente e os índices de crescimento populacional (SILVA, 1994).

A bacia do rio Sorocaba drena uma região que teve sua ocupação iniciada no século XVII com as Bandeiras e que passou por sucessivos ciclos de desenvolvimento, como o comércio de animais e mineração no século XVIII e a indústria têxtil no século XIX, e períodos de relativa decadência, como o que ocorreu no início do século passado. A partir da década de 1970, o desenvolvimento dessa região foi alavancado pela política de descentralização industrial da metrópole de São Paulo sem, no entanto, apresentar uma vocação específica. Atualmente a bacia de drenagem apresenta áreas de pastagens degradadas e uma policultura variada, com destaque para milho e cana-de-açúcar, e um parque industrial em expansão, principalmente nas cidades de Sorocaba e Votorantim, onde a presença da mineração e da indústria do cimento já se encontra consolidada (IPT, 2006a).

O rio Sorocaba é o principal afluente da margem esquerda do rio Tietê e se caracteriza como um importante manancial para a captação e abastecimento de água aos municípios presentes em sua bacia de drenagem, atendendo a mais de 1.000.000 de habitantes. Além do abastecimento público, as águas do rio Sorocaba e afluentes são utilizadas para irrigação, resfriamento de caldeiras, matéria-prima para diferentes processos e como diluidor de despejos domésticos e industriais. O desenvolvimento das cidades tem aumentado cada vez mais a carga poluidora

lançada nos rios e a bacia do rio Sorocaba vem sendo afetada pelos esgotos domésticos, onde aproximadamente 50% ainda são despejados nos rios sem qualquer tipo de tratamento, e em menor grau pelos efluentes industriais. Para que ocorra a autodepuração dessa carga orgânica, cerca de 27,4 toneladas de oxigênio são consumidas por dia no rio Sorocaba (SMITH et al., 2005).

A avaliação das possíveis alterações a que estão sujeitos os ecossistemas naturais, sob ocupação intensiva industrial e/ou agrícola, pode ser realizada com a utilização de diferentes metodologias, as quais se encontram associadas ao controle físico-químico das águas e ao transporte de material em suspensão em toda a bacia de drenagem. Isto constitui o monitoramento hidrogeoquímico, que considera os efeitos globais e locais dessas alterações tanto a níveis quantitativos quanto qualitativos. Dessa forma, parâmetros importantes que configuram e controlam a denudação do solo, erosão mecânica e química, o perfil de alterações das rochas, podem ser melhor investigados (MORTATTI, 1995).

Diversos estudos hidrogeoquímicos em bacias de drenagem, tanto naturais quanto as que se encontram sob forte influência antrópica, apresentam uma investigação mais profunda dos aspectos relacionados ao transporte fluvial de material dissolvido e particulado, caracterizando os principais mecanismos envolvidos nos processos erosivos mecânicos e químicos.

A erosão em uma bacia de drenagem constitui um fator geográfico de estruturação da paisagem e deve ser encarada como um conjunto de fenômenos mecânicos e químicos sob influência direta do clima (MORTATTI, 1995). A erosão química, a qual precede a erosão mecânica, compreende as alterações das rochas, induzindo à formação de solos, enquanto que a erosão mecânica se ocupa do processo degradativo físico do solo ou da sua perda (TARDY, 1986).

Conforme descrito por Probst (1992), em regiões não influenciadas por qualquer tipo de atividade antrópica, o balanço de alteração química pode ser obtido por diferença entre o transporte fluvial do material dissolvido e os aportes atmosféricos. Já em regiões poluídas, torna-se necessário conhecer o fluxo de poluição associado a cada espécie química predominante. Ou seja, além do processo de erosão química, como fonte que alimenta o fluxo de material dissolvido fluvial, devem ser considerados também os aportes atmosféricos (CO<sub>2</sub> atmosférico/solo) e as contribuições antrópicas, relacionadas com a poluição agrícola, entendida como aporte difuso, e com a poluição urbana e industrial,

consideradas como aportes pontuais (BORTOLETTO JUNIOR, 2004). O conhecimento prévio dessas contribuições no transporte fluvial total é de fundamental importância geoquímica, pois fornece subsídios para uma melhor quantificação e entendimento dos processos erosivos predominantes nas bacias de drenagem.

O presente trabalho teve como objetivo estudar as principais características hidrogeoquímicas da bacia de drenagem do rio Sorocaba, com vistas a avaliar os processos erosivos mecânico e químico predominantes nesse ecossistema, por meio da dinâmica dos materiais particulado e dissolvido transportados fluvialmente, considerando-se ainda as influências antrópicas e atmosféricas, sendo propostos modelos geoquímicos para a reconstituição dos principais processos de intemperismo que vêm ocorrendo na bacia de drenagem.

As seguintes hipóteses de trabalho foram formuladas:

 A hidroquímica fluvial das cargas particulada e dissolvida são influenciadas pela sazonalidade;

- Os modelos hidrogeoquímicos propostos permitem identificar as contribuições naturais e antrópicas na carga fluvial transportada pelo rio Sorocaba;

 A dinâmica dos sedimentos finos em suspensão reflete de forma direta a degradação física dos solos;

 Não ocorrem variações significativas na carga sólida associada ao escoamento superficial rápido e nas taxas de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo consumido durante o processo de alteração de rochas;

 - A taxa de degradação física do solo (erosão mecânica) é superior à taxa de aprofundamento do perfil rochoso (erosão química).

### 2 REVISÃO DA LITERATURA

A bacia de drenagem se caracteriza como uma importante unidade da paisagem para a realização de estudos hidrogeoquímicos, independente de sua escala, uma vez que seus cursos d'água refletem a dinâmica desse ecossistema geograficamente delimitado, compreendendo tanto seus atributos físicos, químicos e biológicos quanto a inter-relação de seus vários componentes, como solo, água, cobertura vegetal e atmosfera; e as alterações naturais e antrópicas que ocorrem dentro de sua área de drenagem podem ser evidenciadas pelo monitoramento dos sistemas fluviais (JENKINS; PETERS; RHODE, 1994; MORTATTI, 1995; FERRAZ; MORTATTI, 2002; BIBIAN, 2007; VENDRAMINI, 2009).

Os processos erosivos em uma bacia de drenagem se constituem de um conjunto de fenômenos mecânicos e químicos influenciados pelo clima. A erosão mecânica pode ser entendida como um processo abrasivo produzido pelo escoamento direto (superficial, hipodérmico e/ou de zonas inundadas) estreitamente relacionado com as características da bacia estudada, como por exemplo, área, relevo, cobertura natural e uso e ocupação do solo, intensidade e distribuição das chuvas; e representa as perdas em suspensão das argilas, dos minerais secundários e matéria orgânica dos solos. A erosão química corresponde à alteração de rochas pela água de percolação, que modifica seus horizontes através da dissolução e hidrólise dos minerais primários, com perdas de SiO<sub>2</sub>, cátions, ânions e matéria orgânica em solução; esse processo é influenciado por diversos fatores, sendo a precipitação um dos mais importantes, e os produtos intempéricos originados são carreados pelo escoamento subterrâneo, mais intensamente pelo hipodérmico, e compõem a carga dissolvida que alimenta a chamada sedimentação química em toda a bacia de drenagem (TARDY, 1990; MORTATTI; PROBST; TARDY, 1994; MORTATTI, 1995).

O balanço de erosão numa bacia de drenagem pode ser avaliado usando diferentes metodologias, mas sempre associadas ao controle físico-químico das águas fluviais e o transporte do material dissolvido e particulado considerando as influências climáticas que ocorrem na área estudada (MORTATTI; PROBST; BORTOLETTO JUNIOR, 2002).

As características físico-químicas das águas fluviais e o seu relacionamento com as características geológicas e climáticas e também com as atividades

antrópicas ao longo do território tem sido utilizados em várias bacias de drenagem como parâmetros que configuram e controlam os processos erosivos, mecânicos e químicos (BIBIAN, 2007).

A revisão bibliográfica realizada contempla estudos em bacias hidrográficas de diferentes escalas espaciais e características geoclimáticas, naturais ou antropizadas, que abordam tanto aspectos globais quanto específicos relacionados aos processos erosivos mecânicos e químicos, sem a pretensão de esgotar o assunto. Inicialmente foram destacados os trabalhos de Tardy (1990) e Probst (1992), que discutiram os fundamentos da erosão mecânica e química e os mecanismos envolvidos nesses processos.

Para Tardy (1990), a erosão química é o prelúdio e o motor de todas as formas de erosão e os mecanismos de intemperismo envolvidos correspondem à dissolução ou hidrólise dos minerais primários das rochas sob efeito da percolação da água de chuva através dos horizontes que formam os perfis. Para quase todas as reações de dissolução ou hidrólise, a erosão química se traduz em um importante consumo de CO<sub>2</sub>. O oxigênio também tem seu papel, tendo em vista que uma parte importante do material sedimentar é constituída por rochas carbonatadas e nessas condições, a alteração e erosão química são acompanhadas pela oxidação do carbono, produzindo CO<sub>2</sub> e íons de bicarbonato e de hidrogênio que são neutralizados por reações com minerais vizinhos.

Em todos os casos, do mineral primário que se dissolve, hidrolisa ou oxida, uma parte permanece no solo na forma de minerais secundários que mais tarde será afetada pela erosão mecânica e alimentará a sedimentação detrítica mais a jusante, e outra parte é eliminada em solução para os corpos d'água. No geral, a cinética de solubilidade dos minerais das rochas é influenciada pela temperatura, sendo mais intensa nos ambientes mais quentes como os de clima tropical do que em ambientes mais frios como os de climas temperados; pela pressão parcial de CO<sub>2</sub>, que atua diretamente no processo de alteração de rochas; e pela variação da pluviosidade e da drenagem, uma vez que a água de percolação influencia essencialmente nos processo de alteração e erosão químicas.

A composição mineralógica ou química das rochas também é importante nesse processo de alteração química, considerando que a sensibilidade à alteração química diminui na seguinte direção: sais, calcários, argilas, folhelhos, arenitos e granitos. Já para erosão mecânica, os mecanismos fundamentais se resumem em três etapas: (a) desagregação física resultante da ruptura e deformação das rochas e a da erosão química que transforma rochas mais duras em materiais móveis e solúveis, liberando e individualizando grãos insolúveis; (b) o desprendimento e direcionamento das partículas no sentido do talvegue, resultante do impacto das gotas de chuva, da água de escoamento ou do vento que sopra sobre o solo; e, (c) transporte do material em suspensão pelo escoamento superficial. A erosão mecânica é regulada principalmente pela magnitude, força e distribuição da precipitação e extensão do escoamento superficial, bem como pela natureza da cobertura vegetal, uso e ocupação do solo e do relevo da bacia de drenagem.

De acordo com Probst (1992), fatores naturais e antrópicos podem influenciar os processos erosivos mecânicos e químicos em uma bacia de drenagem. Dentre os fatores naturais foram destacados os aspectos geomorfológicos, vegetação, natureza das rochas e aspectos hidroclimáticos, enquanto que para os antrópicos foram consideradas as variáveis poluição da atmosfera, solo e água, remoção de vegetação natural e o uso e ocupação do solo, havendo uma interação entre todos os fatores. Em relação aos processos erosivos, explica que a erosão mecânica tende a reduzir a espessura dos solos e rochas, pelo desagregamento físico de partículas solidas que são transportadas em suspensão pelo escoamento superficial rápido até os corpos d'água, e o fluxo de material em suspensão medidos no exutório de uma bacia de drenagem é a resultante dos processos de erosão e sedimentação que afetam a bacia. A composição química e mineralógica dos sedimentos transportados por um rio refletem a composição dos solos e rochas da bacia de drenagem que foram removidas pela erosão mecânica. Geralmente a composição mineralógica média dos materiais em suspensão é relativamente constante de um ano para o outro, entretanto ao longo de um ano e, particularmente, ao longo do período de cheia podem ser observadas diferenças notáveis, de acordo com a origem dos materiais erodidos e transportados pelos cursos d'água.

O escoamento superficial é o principal agente responsável pela erosão mecânica em uma bacia de drenagem, fornecendo quase a totalidade dos materiais em suspensão exportados por um rio/uma bacia de drenagem. É durante o período de cheia que se produz o escoamento superficial ao longo da área de drenagem, escoamento esse que é responsável pela erosão mecânica dos solos e aporte de materiais sólidos aos cursos de água, bem como pelo aumento rápido das águas e dos conteúdos de sólidos em suspensão nos rios no auge da cheia.

Já o processo de erosão química tende a aprofundar o solo em detrimento das rochas, sendo o prelúdio da erosão mecânica, e consiste na dissolução ou hidrólise dos minerais primários das rochas, liberando em solução os elementos que são lixiviados pela água de drenagem. Entretanto, esse processo não é o único recurso que alimenta os fluxos de elementos dissolvidos, pois uma parte é proveniente dos aportes atmosféricos pela precipitação (cátions e ânions) e outra advém do fornecimento de CO<sub>2</sub> atmosférico, utilizado na alteração de minerais silicatados e carbonatados e que liberam bicarbonato em solução. Ainda deve-se considerar que em certas regiões o transporte fluvial é aumentado pelos aportes dissolvidos de poluição antrópica (industriais, agrícolas ou domésticos) que chegam ao rio de forma pontual ou difusa.

A seguir, a revisão da literatura foi agrupada por assunto: intemperismo global, hidrogeoquímica de grandes, médias e pequenas bacias de drenagem, e, particularmente, as principais bacias que compõem o Médio Tietê, com destaque para a bacia do rio Sorocaba. Ainda foram revisados estudos referentes à dinâmica do escoamento superficial rápido, precipitação e efluentes urbanos.

#### 2.1 Intemperismo Global

Martin e Meybeck (1979) estimaram a composição química das espécies maiores e elementos traço presentes no material em suspensão transportado pelos rios Amazonas, Congo, Ganges, Madalena, Mekong, Panamá e Orinoco, aos quais foram adicionados dados da literatura de outros 13 rios, cobrindo todo o espectro das caracterísitcas morfoclimáticas ao redor do globo. Os autores verificaram que variações geográficas importantes dos principais elementos presentes no material particulado fluvial poderiam ser explicadas pelos tipos de intemperismo associados aos mecanismos de transporte fluvial em cada bacia de drenagem. As relações entre o intemperismo e o transporte fluvial foram estudadas por comparação entre o material particulado no rio e a rocha superficial exposta à erosão, definindo um fator de fracionamento com a utilização de um elemento conservativo, geralmente o AI.

Entretanto, destacaram que essa abordagem só se jutifica para os elementos que apresentam transportes fluviais dissolvidos negligenciáveis, abaixo de 10%,

sendo necessário utilizar para os outros elementos a comparação com os fluxos totais (dissolvido + particulado).

Um extenso trabalho a respeito do intemperismo químico global das rochas superficiais foi realizado por Meybeck (1987), estimado a partir das cargas fluviais dissolvidas. Para tanto, considerou estudos de bacias monolitológicas não poluídas na França e comparou as análises e resultados representativos com um conjunto semelhante de dados disponível na literatura para 16 tipos principais de rochas, de granitos a evaporitos. As cargas fluviais dissolvidas, corrigidas dos aportes atmosféricos (sais cíclicos marinhos), foram divididas em duas bases: mineral (silicato, calcita, dolomita gipsita, halita e minerais de enxofre) e rochosa (plutônicas, metamórficas, vulcânicas, xistos, arenitos, rochas carbonáticas e evaporitos). Essas cargas apontaram uma pouca influência de rochas cristalinas no intemperismo mundial, com 11,6% de solutos para 33,9% de afloramento; enquanto que para os evaporitos, os cerca de 1,25% de afloramento podem contribuir com 17,2% da carga fluvial dissolvida, proveniente da erosão química. Os minerais carbonatados encontrados em rochas sedimentares foram responsáveis por 50% do total da carga dissolvida, com destague para cálcio (67%), magnésio (42%) e bicarbonato, para o qual 67% tiveram origem no CO<sub>2</sub> atmosférico/solo envolvidos nas reações de erosão química. Em termos de cátions principais provenientes do desgaste de minerais de silicato foram observadas as seguintes proporções, calculadas a partir das cargas em gramas, Ca (45%), Mg (20%), Na (20%) e K (15%). Ao considerar a validade da sua abordagem, o autor utilizou as massas de sílica e principais íons exportados por unidade de área e tempo para estabelecer taxas de erosão química em relação ao intemperismo do granito, obtendo os seguintes índices: granito, gnaisse e mica-xisto (1,0), gabro e arenito (1,3), rochas vulcânicas (1,5), folhelhos (2,5), antibolito (5,0), rochas carbonatadas (12,0), gesso (40,0) e rochas salinas (80).

Amiotte-Suchet (1995) estudou os diferentes fatores que controlam o fluxo de CO<sub>2</sub> consumido pela erosão química, quantificando a contribuição de cada um deles considerando as flutuações temporais e espaciais. Destacou a influência dos fatores geológicos, onde a tectônica de placas influencia a erosão por modificar a superfície do planeta; dos fatores hidroclimáticos, onde a vazão e temperatura desempenham importante papel no controle dos fluxos de erosão; dos fatores biológicos, que apesar de pouco conhecidos indicam a participação das plantas e microorganismos na produção de CO<sub>2</sub> no solo que é posteriormente oxidado, percolado e utilizado nos

processos erosivos de rochas na forma de acido carbônico; e de fatores antrópicos, onde a atividade humana altera, direta ou indiretamente, o ambiente e, consequentemente, os demais parâmetros que influenciam a erosão.

Para tanto, desenvolveu um modelo de distribuição de CO<sub>2</sub> consumido pela alteração de rocha que permite distinguir o CO<sub>2</sub> de origem atmosférica/solo do proveniente da dissolução de carbonatos. O modelo proposto (MEGA - Major Elements Geochemical Approach) considerou o fluxo fluvial de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e dos íons majoritários dissolvidos, corrigidos dos aportes atmosféricos, para reconstituição dos processos de alteração química de rochas, onde a contribuição do CO<sub>2</sub> atmosférico/solo para o fluxo total de bicarbonato está compreendida ente 50 e 100% e a decomposição dos fluxos dos íons majoritários dissolvidos exportados pelos rios, baseada em um conjunto de relações empíricas obtidas pela modelização dos fluxos de erosão química a partir dos dados hidrogeoquímicos de pequenas bacias monolitológicas, permite estimar o consumo de CO<sub>2</sub> no intemperismo dos principais tipos de rochas da bacia de drenagem em estudo.

Walling e Fang (2002), em seu estudo sobre tendências recentes nas cargas de sedimentos em suspensão de 145 grandes rios do mundo, destacaram que o transporte de sedimentos pelos rios até os oceanos representa uma importante via no ciclo geoquímico global, uma componente chave do sistema de erosão global e uma medida importante da degradação das terras e da redução do solo. Os registros de longo prazo da carga fluvial de sedimentos indicaram que os seus fluxos são sensíveis a muitas influências, que podem ocasionar o aumento ou a diminuição da carga de sedimentos que chegam aos rios e oceanos, como as atividades de mineração, o desmatamento e mudanças no uso do solo no primeiro caso, e a construção de barragens, medidas de conservação da água e programas de controle de sedimentos no segundo. Fizeram uma análise de tendência simples dos dados dos rios estudados e verificaram que 50% apresentaram cargas em declínio enquanto que somente 30% mostraram evidências de declínio da vazão. A construção de reservatórios foi associada como a provável maior influência sobre o fluxo de sedimentos terra-oceano, mas a influência de outros fatores não pode ser desconsiderada.

Meybeck et al. (2003) estudaram a variabilidade diária da concentração de sedimentos em suspensão e seus fluxos fluviais a partir de dados de 60 estações de amostragem localizados em várias regiões do mundo, desde o trópico úmido até as regiões árticas e em todos os tipos de relevo, com bacias de drenagem de 64 a 320  $\times 10^4$  km<sup>2</sup>. Propuseram um conjunto de indicadores para avaliar a concentração de sedimentos e os fluxos de água e sedimentos. Dente os resultados obtidos destacaram que a maior parte do fluxo de sedimentos ocorreu em menos de 25% do tempo, principalmente nos períodos de alto fluxo, e que essa variabilidade temporal diminuiu com o aumento do tamanho da bacia de drenagem e com o aumento do número de lagos e reservatórios no curso d'água. Por outro lado, os maiores fluxos de sedimentos foram observados para bacias sob influência glacial e de degelo e regimes de fluxo mais variados foram observados para pequenas e médias bacias de drenagem, com tamanhos entre 1000 e 10000 km<sup>2</sup>.

O trabalho desenvolvido por Chakrapani (2005) apresenta uma avaliação dos fatores que controlam as variações da carga de sedimentos em suspensão e dos fluxos globais, destacando que as recentes atividades do homem na mudança da configuração dos cursos fluviais e a construção de obstáculos, como os reservatórios, juntamente com as mudanças de uso da terra, desmatamento e práticas inadequadas de conservação do solo alteraram significativamente as taxas naturais de erosão mecânica e os fluxos fluviais de sedimentos, além das graves consequências para agricultura, decorrentes da perda de solo fértil. Ao discutir a importância dos fluxos do escoamento fluvial, realça que esta não é necessariamente um indicativo proporcional da carga de sedimentos, como ocorre em grandes rios como o Amazonas, onde a alta vazão transporta uma carga menor de sedimentos em suspensão. O fluxo de água tem importância para determinar a energia do rio, que pode ser entendida como a capacidade de limpeza dos rios, já sua sazonalidade exerce certo controle das cargas de sedimentos, mas não é o único fator decisivo para as concentrações de sedimentos em rios. A descarga de sedimentos em suspensão ou a taxa de denudação de vários rios indicaram que ocorrem grandes variações na produção de sedimentos em diferentes regiões do globo. As informações sobre a carga de sedimentos em pequenas bacias hidrográficas (< 10000 km<sup>2</sup>) ganham enorme importância, pois apesar de drenarem apenas 20% da água terrestre, a grande quantidade de pequenos rios ao longo do planeta pode colaborar significativamente para a produção de sedimentos, quando considerados coletivamente. O relevo foi considerado como um fator de controle primário das taxas de erosão, pois sua configuração induz uma maior ou menor erosão mecânica. Já a geologia tem seu papel pouco compreendido, vez que a

litologia influencia as taxas de erosão mecânica, sobretudo com respeito à erosão do canal e em menor escala na área de drenagem por estarem normalmente cobertas com solo. A área da bacia de drenagem não se mostrou como fator determinante na produção de sedimentos.

### 2.2 Hidrogeoquímica de Grandes Bacias de Drenagem

Stallard e Edmond realizaram uma série de três importantes estudos geoquímicos na bacia amazônica, relacionados à química da precipitação e sua contribuição na carga fluvial dissolvida (1981), à influência da geologia e do intemperismo químico sobre a carga dissolvida (1983) e aos principais aspectos químicos relacionados ao intemperismo de silicatos e carbonatos e os limites das entradas dissolvidas (1987).

O primeiro estudo envolveu a caracterização química da precipitação para avaliar a sua contribuição na carga dissolvida durante o pico de cheia. Os autores destacaram que a química da precipitação amazônica se mostrou controlada por dois componentes principais: o marinho e o terrestre. A contribuição oceânica foi caracterizada pela análise da chuva marinha na costa nordeste da América do Sul, onde Na, K, Mg, Ca e CI corresponderam à proporção dos sais cíclicos marinhos e o S se mostrou duplamente enriquecido em relação a esses sais como resultado das contribuições das emissões de compostos reduzidos de enxofre na fase gasosa. Já a contribuição terrestre, entendida como derivada de dentro da própria bacia de drenagem, apresentou importantes aportes de K, Ca, S, P e N, em grande parte relacionados às emissões biológicas, queimadas e poeiras. Os autores utilizaram a razão íon/CI para determinar a contribuição dos sais cíclicos marinhos em um pico de vazão em Óbidos, 600 km a montante da foz do rio Amazonas, e verificaram que eles pouco contribuíram para a carga fluvial total, com 17,6% para o Cl, 6,9% para o Na, 1,3% para o Mg, 0,4% para o K e 0,1% para o Ca, substancialmente menor do que as estimativas globais disponíveis na literatura até então.

No segundo estudo, estabelecem uma relação entre as características geológicas e o processo de intemperismo com a carga total de cátions dissolvidos (TZ+) nos principais rios da bacia amazônica, sendo a erosão química das formações geológicas e o aporte de sólidos dissolvidos caracterizados pelo tipo de

processo envolvido, isto é: (a) os limitados pela capacidade de transporte dos produtos de intemperismo pelas sub-bacias, onde o aporte de espécies químicas foi proporcional à área exposta ao processo de erosão química e o fracionamento entre as concentrações das espécies químicas presentes nas rochas e em solução foi pequeno; e (b) os limitados pela susceptibilidade ao intemperismo químico dos diferentes tipos de rochas, onde o aporte das espécies químicas esteve relacionado tanto à área exposta das diferentes formações rochosas quanto à sua susceptibilidade a este processo, promovendo um maior fracionamento entre as concentrações das espécies químicas presentes na rocha e em solução.

Consideram também que a litologia e o regime de erosão exercem um controle fundamental sobre a química das águas superficiais em uma bacia de drenagem, já que os efeitos secundários como precipitação de sais nas camadas do solo e seus fluxos, absorção biológica e posterior liberação, com consequente entrada de sais cíclicos, são mais difíceis de discernir. Dessa forma, com base na relação entre a carga total de cátions e a geologia, separaram as amostras em quatro grupos principais. São eles: (a) rios com TZ+ até 200  $\mu$ eg L<sup>-1</sup>, os quais drenam regiões mais intemperizadas e apresentam elevados níveis de Fe, AI, H<sup>+</sup> e de coloração, além de serem enriquecidos em Si guando comparado às outras espécies químicas principais e exibirem índices de cátions semelhantes ao do substrato de rocha; (b) rios com TZ+ entre 200 e 450  $\mu$ eg L<sup>-1</sup>, que drenam regiões ricas em SiO<sub>2</sub> e sua carga catiônica normalmente apresentou mais Na do que K e mais Ca do que Mg quando comparadas com as rochas de origem; (c) rios com TZ+ entre 450 e 3000  $\mu$ eq L<sup>-1</sup>, que drenam regiões sedimentares com altas concentrações de cátions, resultantes da presença de carbonatos e evaporitos nos Andes peruanos e de folhelhos e carbonatos nos Andes bolivianos, uma vez que esses maciços são ricos Na e CI; e (d), rios com TZ+ acima de 3000  $\mu$ eq L<sup>-1</sup> e que drenam regiões com significativa presença de evaporitos, caso em que a presença de Na e CI na carga fluvial também se mostrou significativa. O relacionamento entre a química fluvial e a geologia indicou que rios que drenam rochas silicatadas apresentam níveis relativamente altos de silício e baixos de TZ+, já os que drenam carbonatos são relativamente maiores em alcalinidade e intermediários em níveis de TZ+ e os que drenam evaporitos são ricos em sulfato e cloreto e altos em TZ+.

O terceiro estudo teve por objetivo identificar os principais aspectos químicos dos processos de intemperismo que controlam a alteração de silicatos e carbonatos na bacia amazônica a partir da construção de modelos simples de reações de balanço de massas que prevêem as relações características entre as várias espécies dissolvidas, delimitados por dados geológicos e modelos termodinâmicos que especificam a estabilidade mineral. Os relacionamentos mais simples foram observados para as formações carbonáticas, completamente erodidas para a fase dissolvida, com razão [Ca + Mg / HCO<sub>3</sub>] próxima a 1, em consonância com o verificado na esteguiometria da reação de diluição da dolomita. Já para os silicatos essas relações foram prejudicadas pelas várias fases sólidas formadas durante o intemperismo dos minerais primários silicatados, pois a hidrólise desses minerais é dependente da disponibilidade de prótons em solução, em geral provenientes dos ácidos carbônico e orgânico, com consequente deslocamento de metais alcalinos e alcalino-terroso, sílica, ferro e alumínio para a fase solução. Avaliaram também o grau de intemperismo químico na bacia de drenagem e concluíram que para baixas taxas de intemperismo todos os minerais primários comuns expostos às intempéries foram alterados e liberaram sílica e cátions, sendo que o quartzo, caulinita e óxidos e hidróxidos de Fe e Al pareceram ser instáveis; com o aumento do intemperismo, sílica suficiente foi disponibilizada para estabilizar a caulinita e em seguida o quartzo, e essa estabilização se mostrou refletida pela queda na proporção de sílica em relação aos outros componentes dissolvidos; e, finalmente, as taxas mais elevadas de intemperismo resultaram em elevado nível de cátions na formação de argilas 2:1, com maior sequestro de sílica e sem relações claras entre sílica e outros solutos.

Nkounkou e Probst (1986) fizeram uma revisão das características hidrológicas e geoquímicas da bacia do rio Congo (África), segundo maior rio do mundo. Após estudarem as flutuações hidroclimáticas ao longo do século XX, verificaram uma regularidade do regime hidrológico relacionada principalmente à situação geográfica da bacia de drenagem, que recebe a contribuição pluvial dos dois lados da linha do equador, e que a influência dos períodos úmido e seco se mostrou reduzida quando comparada com outras bacias africanas. A cobertura vegetal se mostrou um importante fator de influência no balanço hidrológico, nas taxas de erosão mecânica e química e no ciclo do carbono orgânico, uma vez que no período do estudo, 50% da área total da bacia ainda mantinha sua cobertura

natural, uma floresta tropical. Utilizando dados disponíveis na literatura para o transporte de material em suspensão e dissolvido, estimaram os fluxos de carga fluvial na bacia de drenagem, os quais foram considerados muito baixos em comparação com a vazão e área da bacia. O transporte específico médio de sedimentos em suspensão, estimado em 13,8 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, representou apenas 9,4% da carga total de sedimentos exportada pelo continente africano. Essa pequena contribuição foi associada a três principais fatores: a presença de lagos ao longo do canal fluvial; a morfologia da bacia de drenagem, com relevo suave sem a presença de montanhas altas; e, a floresta tropical, que protege os solos e limita os processos de erosão mecânica. A taxa de erosão mecânica calculada para a bacia do rio Congo foi de 7,4 m Ma<sup>-1</sup>. Para a erosão química, determinada a partir das cargas fluviais dissolvidas após correção dos aportes atmosféricos (cátions e CO<sub>2</sub>), a composição química das águas superficiais foi obtida a partir de uma composição das contribuições específicas de cada uma das principais unidades geológicas que compõem a bacia de drenagem: rochas cristalinas (42%), areníticas (49%) e calcárias (9%). As contribuições foram estimadas em 7,4 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup> para a região sob influência de rochas cristalinas, 4,45 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup> para a região de rochas areníticas e de 14,8 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup> para a região dos calcários, resultando em uma média ponderada para a bacia da ordem de 6,5 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>. Estimaram também a taxa média de desgaste de cada tipo de rocha, que foram de 8,5; 12,6 e 4,25 m Ma<sup>-1</sup>, respectivamente. Ao comparar as taxas de erosão mecânica e química, os autores consideraram a bacia do rio Congo como um ecossistema em equilíbrio, uma vez que a razão entre o transporte de carga sólida e de solutos foi de apenas 1,3.

Kattan, Gac e Probst (1987) propuseram um método para melhor compreender a dinâmica dos sedimentos em suspensão na bacia do rio Senegal (África Ocidental), baseado na estimativa do escoamento superficial obtido pela separação das componentes de fluxo do hidrograma anual, nas contribuições relativas à erosão de canal e das vertentes da bacia de drenagem e o relacionamento entre a carga fluvial de sedimentos em suspensão e o escoamento superficial. Durante o período estudado, a carga anual de material particulado transportado pelo rio Senegal foi de 1,9 x  $10^6$  t a<sup>-1</sup>. A erosão de vertente se caracterizou como a principal fonte de contribuição, com 50 a 80% do total de sedimentos transportado pelo rio. A contribuição da erosão de canal para o total de sedimentos em suspensão transportado pelo rio foi estimada por dois diferentes

métodos, considerando um período de cinco anos. O primeiro consistiu na modelagem da relação entre a carga mensal de sedimentos e a vazão média mensal para um período de cinco anos e a separação em dois períodos distintos, de águas baixas e de águas altas; consideraram que durante o período de águas baixas a vazão fluvial é alimentada pela água subterrânea e o sedimento transportado tem sua origem na remobilização e erosão de margem, já no período de águas altas, a vazão é composta pela contribuição subterrânea e do escoamento superficial e os sedimentos são produzidos pela erosão mecânica das vertentes e pela erosão do canal. A relação entre os modelos dos períodos de águas baixas e altas permitiu estimar que a contribuição da erosão de canal, que foi de somente 13 a 22% da carga total de sedimentos em suspensão transportada pelo rio. O segundo método utilizado relacionou a erosão mecânica com o volume do escoamento superficial rápido, também para um período de cinco anos, para o qual a contribuição da erosão de canal foi da ordem de 47%, considerado superestimado quando comparado a outros estudos na Europa e Estados Unidos. Dentre suas conclusões destaca-se que a concentração média total dos sedimentos em suspensão no escoamento superficial foi de 1,3 g L<sup>-1</sup>, e quando corrigidas das entradas de erosão de canal, foi reduzida para 1,1 g L<sup>-1</sup>.

Mortatti, Probst e Tardy (1994) avaliaram o escoamento superficial na bacia amazônica através do transporte de material fluvial, utilizando o método de reservatórios de contribuição variável, considerando que o escoamento superficial rápido concentra basicamente toda a erosão mecânica. Verificaram que independente da natureza da espécie química utilizada no modelo proposto, os valores médios de escoamento superficial rápido, a carga total em suspensão e os coeficientes de escoamento superficial obtidos para a região do baixo Amazonas, próximo à foz, foram superiores aos obtidos mais a montante, no Alto Solimões, independentemente da influência exercida pela região andina, enfatizando o importante papel de controle hidrogeoquímico da erosão impostos pelas áreas de alagamento ou várzeas na região amazônica.

Probst, Mortatti e Tardy (1994) estudaram de forma comparativa os fluxos fluviais de carbono e o consumo de CO<sub>2</sub> durante o intemperismo nas bacias de drenagem dos rios Congo e Amazonas, considerando os dados obtidos através dos Programas PIRAT e CAMREX, respectivamente. Cabe destacar que os autores dedicaram um interesse especial aos fluxos fluviais de bicarbonato e de suas

relações com as vazões. O fluxo de  $CO_2$  atmosférico/solo consumido pelo intemperismo de rocha na bacia do rio Amazonas foi estimado em 3,1 x 10<sup>5</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, representando 67,4% do fluxo fluvial total de bicarbonato; já para o rio Congo, esse consumo foi de 0,5 x 10<sup>5</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, correspondendo a 74,7% do fluxo fluvial de bicarbonato. O cálculo da função de transferência entre o fluxo de  $CO_2$  consumido no intemperismo e as vazões possibilitou a reconstituição das variações desse fluxo com a flutuação da vazão de cada rio para um período de 100 anos. Verificaram uma tendência de aumento médio de 10% para as flutuações interanuais de  $CO_2$  na bacia amazônica e de apenas 0,7% para a bacia do rio Congo durante esses 100 anos.

Ainda na bacia amazônica, Mortatti (1995) realizou a caracterização dos processos erosivos predominantes, mecânicos e químicos, através do transporte de material dissolvido e particulado pelo canal principal do rio Solimões/Amazonas e tributários de maior importância. O escoamento superficial rápido, um dos principais fatores relacionado com a modelagem da erosão mecânica, foi avaliado segundo o método de reservatórios de contribuição variável com composição constante no tempo, mostrou um transporte superficial de sedimentos em suspensão da ordem de 877 x 10<sup>6</sup> t a<sup>-1</sup>, que correspondeu a 77% do transporte total. A análise do comportamento hidroquímico indicou que a maioria dos elementos químicos dissolvidos seguiu a curva de diluição teórica, mostrando uma origem de caráter pontual, exceto para o potássio, que foi relacionado a uma origem difusa. O fluxo anual dos sólidos totais dissolvidos foi de 254,3 x 10<sup>6</sup> t a<sup>-1</sup>, sendo 64% relacionado à origem andina e as espécies que mais contribuíram foram o HCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> e Ca, com 131,5 x  $10^6$ , 38,1 x  $10^6$  e 33,9 x  $10^6$  t a<sup>-1</sup>, respectivamente. Após a correção dos aportes atmosféricos totais, que compreenderam tanto a contribuição dos sais cíclicos marinhos quanto das emissões terrestres derivadas da própria bacia de drenagem e que influenciam diretamente o balanço de erosão química, Mortatti (1995) verificou o consumo de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo durante o processo de alteração de rochas silicatadas e carbonatadas na bacia de drenagem a partir do transporte fluvial de HCO<sub>3</sub> e calculou seus respectivos fluxos específicos (3,3 x  $10^5$  e 1,6 x  $10^5$ moles km<sup>2</sup> a<sup>-1</sup>, respectivamente). A reconstituição do consumo de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo no processo de intemperismo foi realizada para um período de 100 anos e apresentou uma evolução positiva de 8,2%. O modelo proposto identificou o tipo de alteração química predominante na bacia de drenagem como sendo o

processo de monosialitização, dentro do domínio de estabilidade da caulinita. A taxa de erosão mecânica ou degradação física específica foi de 123 m Ma<sup>-1</sup>, enquanto que a taxa erosão química foi de 14,2 m Ma<sup>-1</sup>.

Mortatti, Victória e Tardy (1997a) caracterizaram o processo de erosão química e o balanço de alteração de rochas predominantes na Bacia Amazônica através de um estudo hidrogeoquímico detalhado dos mecanismos de transporte de material dissolvido pelo canal principal do rio Amazonas, bem como a reconstituição mineralógica das rochas alteráveis na bacia de drenagem a partir da composição química das águas fluviais. Verificaram que do total da carga dissolvida transportada (254,3 x  $10^6$  t  $a^{-1}$ ), 64% teve origem andina e que os maiores fluxos anuais foram observados para  $HCO_3^-$  (131,5 x 10<sup>6</sup> t a<sup>-1</sup>), SiO<sub>2</sub> (38,1 x 10<sup>6</sup> t a<sup>-1</sup>) e Ca (33,9 x 10<sup>6</sup> t a<sup>-1</sup>). Após a correção dos aportes atmosféricos, verificaram a ocorrência predominante do processo de monosialitização para a bacia amazônica, no domínio de estabilidade da caulinita. Entretanto, ao avaliar as principais sub-bacias que a compõem, observaram que no Alto Solimões o processo de alteração foi aparentemente o mesmo, mas o predomínio de minerais 2:1 indicaram o início dos processos de bisialitização; já para as bacias dos rios Negro e Madeira, o processo predominante foi o de monosialitização, com neoformação de caulinita nos perfis de alteração. A erosão química total calculada foi de 148,9 x 10<sup>6</sup> t a<sup>-1</sup>, correspondendo a 59% de toda a carga dissolvida transportada na bacia amazônica, o que implicou em uma degradação química específica de 32,2 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup> e uma taxa de alteração química da rocha em torno de 16 m Ma<sup>-1</sup>. Ainda apresentaram a degradação química específica calculada para os três grupos predominantes de rochas, sendo de 8,25 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup> para silicatos, 5,8 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup> para carbonatos e de 1,6 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup> para evaporitos, e suas respectivas taxas de alteração 3,1; 1,8 e 0,6 m Ma<sup>-1</sup>.

Em outro estudo, esses mesmos autores avaliaram os processos erosivos mecânico e químico na bacia amazônica considerando as cargas dissolvidas e particuladas (MORTATTI; VICTÓRIA; TARDY, 1997b) junto à estação de Óbidos, considerado como foz do Amazonas. Verificaram um transporte de sedimentos em suspensão entre 1,1 a 1,3 x 10<sup>9</sup> t a<sup>-1</sup>, dos quais 90% foram relacionados à contribuição andina. Para a carga dissolvida, os resultados foram os mesmos descritos no parágrafo acima. A erosão mecânica foi estimada em 246,9 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, oito vezes superior à erosão química (32,2 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) e resultou em uma taxa de

erosão mecânica ou velocidade de redução do solo de 123 m Ma<sup>-1</sup>, muito superior à taxa de alteração de rocha ou formação de solo (16 m Ma<sup>-1</sup>).

Gaillardet et al. (1997) avaliaram a erosão química e física na bacia amazônica estudando elementos maiores e traços nas fases dissolvida e particulada, com especial atenção para as terras raras e ao seu fracionamento entre as fases dissolvida e particulada. Os autores propuseram um modelo de estado estacionário de intemperismo, baseado em equações de balanço de massa e composição média da crosta terrestre como referência para as fontes de rochas na bacia de drenagem, para calcular as proporções derivadas de diferentes fontes e, consequentemente, estimar as taxas de alteração de silicatos, carbonatos e evaporitos. Destacaram algumas restrições aos estudos de erosão e transporte em grandes bacias de drenagem, entre elas as concentrações anormais de terras raras observadas na fase dissolvida, no que diz respeito à solubilidade teórica, e a abundância relativa e absoluta desses elementos em relação à carga particulada se mostraram controlados pelo pH, sugerindo que os colóides e/ou os processos de adsorção desempenham importante papel no controle desses elementos. Já para os elementos mais solúveis, como os alcalinos e alcalinos terrosos, o controle se dá pela mistura de águas de diferentes origens, chuva e intemperismo de rochas (silicatos, carbonatos e evaporitos). Verificaram que as taxas de intemperismo de silicatos foram maiores nos Andes do que na área de planície da bacia amazônica e que as taxas previstas pelo modelo proposto, quando comparadas com medições de longo prazo, apresentaram uma boa concordância para os rios de planície, correspondente ao modelo de estado estacionário; mas para os rios provenientes dos Andes houve discrepância, com uma produção e exportação de sedimentos muito maior do que a prevista pelo modelo. Para essa inconsistência indicaram duas interpretações: ou os rios provenientes dos Andes não se encontram em estado estacionário de erosão e os solos estão sendo destruídos/erodidos, ou então a composição da crosta continental local é diferente da crosta continental média utilizada no modelo.

Boeglin, Mortatti e Tardy (1997) estudaram a erosão química e mecânica na bacia superior do rio Niger (Mali, África) nos anos hidrológicos de 1990, 1991 e 1992, considerando que o intemperismo médio anual de uma bacia de drenagem pode ser calculado utilizando a composição da carga fluvial transportada e os valores de vazão durante um ciclo hidrológico, onde a erosão mecânica relaciona-se ao material em suspensão e a erosão química às concentrações das espécies químicas dissolvidas. Foi possível reconstituir a geoquímica da alteração de rochas, onde a composição mineralógica indicou o predomínio de rochas cristalinas e a razão geoquímica Re, proposta por Tardy (1971), de 1,91 indicou uma tendência para o domínio da caulinita. A taxa de erosão mecânica, estreitamente relacionada com o escoamento superficial, a inclinação das vertentes, a litologia e a erodibilidade das rochas, foi estimada em 2,4 m Ma<sup>-1</sup>; enquanto que a taxa de erosão química, relacionada principalmente com a drenagem e a susceptibilidade de alteração dos minerais, foi de 6,1 m Ma<sup>-1</sup>. O balanço de erosão indicou que os perfis de solo continuam a se desenvolver a uma taxa de 3,6 m Ma<sup>-1</sup> na bacia superior do rio Niger.

Canfield (1997) avaliou a geoquímica dos principais elementos presentes na carga particulada de 23 rios continentais dos Estados Unidos, que na sua maioria são compostas por litologias mistas e abrangem uma ampla gama de condições climáticas. Verificou que a química dos sedimentos em suspensão variou sistematicamente com as taxas de escoamento, sendo as partículas fortemente alteradas quando transportadas por rios com escoamentos elevados e partículas menos alteradas pelos rios com baixos escoamentos. Os graus de alteração foram indicados pela concentração de elementos não móveis (Al e Fe) nas partículas e na medida em que elementos mais facilmente intemperizáveis (Na, Ca e Mg) foram lixiviados. Dois modelos foram propostos, um para quantificar a mobilidade dos elementos durante o intemperismo pela relação entre a concentração no sedimento e na rocha e outro para explorar e explicar as tendências entre a composição química dos sedimentos em suspensão e da carga dissolvida no escoamento fluvial com sua composição na rocha parental. A composição dos sedimentos em suspensão se mostrou dependente tanto de parâmetros climáticos, escoamento e temperatura, que controlam a química da carga dissolvida, quanto de parâmetros não climáticos, incluindo elevação, relevo, tectonia e área da bacia de drenagem, que controlam a carga fluvial de sedimentos em suspensão.

Mortatti e Probst (2003) utilizaram dados geoquímicos das águas do rio Amazonas e principais afluentes obtidos pelo Projeto CAMREX (1982-1984) para avaliar as variações sazonais e espaciais do intemperismo de silicatos e o consumo associado de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo na bacia amazônica. As variações sazonais mostraram que os processos de intemperismo de silicatos foram controlados pelas flutuações do escoamento, pois aos períodos de maior vazão corresponderam altas taxas de intemperismo e altos fluxos de CO2. A razão entre os fluxos de alta e baixa variaram de 1 a 6, tanto para as taxas de intemperismo quanto para os fluxos de CO<sub>2</sub>, de acordo com a litologia da bacia de drenagem, com valores maiores para areia e arenito. A modelagem geoquímica baseada na estequiometria das reações de intemperismo de diferentes minerais estimou que a contribuição do CO2 atmosférico/solo foi de 68% do total da alcalinidade fluvial observada em Óbidos, mas que esta contribuição variou em função da abundancia de silicatos ao longo da bacia de drenagem, sendo de 53% para o rio Jutaí até 100% para o rio Negro. O estudo confirmou o importante papel dos Andes nos transportes fluviais de material dissolvido e particulado pelo rio Amazonas; uma vez que as taxas de intemperismo de silicatos e o consumo associado de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo foram maiores nos Andes do que no resto da bacia amazônica, que representou cerca de 78% do consumo total de toda a bacia de drenagem; e que cerca de 80-90% do TDS transportado pelo rio Amazonas em Óbidos teve sua origem nos Andes. A taxa média de intemperismo estimada para a bacia Amazônica foi de 15 m Ma<sup>-1</sup>, variando de 8 m Ma<sup>-1</sup> na região dos Escudos da Guiana e do Brasil até 24 m Ma<sup>-1</sup> na região Andina. A comparação entre as taxas de erosão química e mecânica para os rios da bacia amazônica mostrou que para a região dos Andes e calha amazônica a tendência foi de redução da espessura do perfil de solo, enquanto que nos Escudos foi de aumento. Os autores verificaram que não houve uma relação clara entre as taxas de intemperismo químico e mecânico, contrariando o observado na literatura para grandes bacias hidrográficas do mundo.

### 2.3 Hidrogeoquímica de Médias e Pequenas Bacias de Drenagem

Probst (1986) estimou as taxas médias de erosão mecânica e química na bacia do rio Girou (França) a partir dos transportes fluviais dos materiais em suspensão e dissolvido junto à foz da bacia de drenagem. A base de dados utilizada envolveu a composição química das cargas dissolvida e particulada (principais espécies químicas), características mineralógicas e separação de hidrograma de cheia. Foram determinadas as origens dos principais íons presentes no rio e a contribuição da alteração de rochas e solos no transporte fluvial, identificando para cada espécie química a parte oriunda da erosão química e a da erosão mecânica. A
carga sólida transportada junto a foz do rio Girou foi estimada em 11475 t, correspondendo a um transporte específico de 27 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, enquanto que o transporte específico da carga dissolvida foi cerca de 3,5 vezes maior (95 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>). Essa superioridade da carga dissolvida em relação à carga particulada caracteriza rios de regiões temperadas com baixa variação de relevo, que é o caso da bacia de drenagem estudada. Dentre as principais espécies químicas, o cálcio e o bicarbonato representaram juntos cerca de 80% da carga total dissolvida e a dissolução do carbonato foi responsável por 93% dos processos de intemperismo químico na bacia de erosão química foi de 1,2 m Ma<sup>-1</sup> para o intemperismo de silicatos e de 10 m Ma<sup>-1</sup> para carbonatos. O balanço entre as taxas de erosão mecânica e química indicou uma tendência de pedogenese na bacia do rio Girou, onde a formação de solo pelo intemperismo químico se mostrou superior à sua perda pela erosão mecânica.

Um estudo hidrogeoquímico da bacia do rio Garone (França) foi realizado por Probst e Bazerbachi (1986) com o objetivo de determinar a natureza e origem dos aportes dissolvidos e particulados transportados fluvialmente. Foi verificado que o fluxo anual médio da carga dissolvida (119 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) foi 4,3 vezes maior que o da carga particulada (27,6 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>). A concentração média dos sedimentos em suspensão relacionados ao escoamento superficial rápido, estimado pela separação de hidrograma de cheia, foi de 0,5 g l<sup>-1</sup> e considerada constante ao longo da bacia de drenagem. Após a correção dos aportes atmosféricos totais, a taxa média de erosão química foi estimada em 70-80 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, representando 60% do total de material dissolvido transportado pelo rio. A alteração de silicatos na bacia de drenagem liberou em solução 3,2 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup> de SiO<sub>2</sub>, já a dissolução de carbonatos foi da ordem de 58,8 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, sendo o HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> de origem atmosférica/solo calculado em 1,8 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>.

Boeglin e Probst (1998) determinaram as taxas de alteração de rochas e o CO<sub>2</sub> atmosférico/solo consumido durante os processos de dissolução e hidrólise de minerais primários na bacia do Alto Rio Niger (Mali, África). Após a correção dos aportes atmosféricos, a taxa de erosão química foi calculada com base no transporte fluvial de sílica dissolvida, de acordo com o proposto por Tardy (1990), considerando o percentual de SiO<sub>2</sub> na rocha matriz, a densidade e o escoamento superficial, sendo da ordem de 4,4 m Ma<sup>-1</sup>. A taxa de erosão mecânica, estimada em função da

carga fluvial de sedimentos em suspensão e da densidade média dos solos da bacia de drenagem, foi de 2,4 a 3,4 m Ma<sup>-1</sup>. O grau de alteração de rochas na bacia de drenagem, determinado a partir do valor Re proposto por Tardy (1971), que envolveu as concentrações molares das diferentes espécies químicas dissolvidas medidas nas águas superficiais da região granítica, indicou o predomínio da monosialitização, relacionado à formação de caulinita. O consumo médio anual de  $CO_2$  atmosférico/solo durante o processo de alteração de rochas foi estimado a partir do modelo MEGA, desenvolvido por Amiotte-Suchet (1995), como sendo de 59 x 10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, considerando o transporte específico médio anual de  $HCO_3^-$  de 3619 kg km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>.

O trabalho realizado por Silva et al. (2007) avaliou como as modificações no uso da terra podem alterar o transporte fluvial de carbono, nitrogênio e íons principais, em pequenas bacias de drenagem na região de Santa Rita do Passa Quatro (SP, Brasil) com três diferentes tipos de cobertura vegetal (cerrado, cana-deaçúcar e eucalipto). Para a bacia com cana-de-açúcar foram observadas as concentrações mais elevadas para todos os parâmetros investigados (abióticos, íons dissolvidos, carbono orgânico dissolvido e carbono inorgânico dissolvido) e que o seu cultivo representou importante fator na composição química de pequenas bacias de drenagem. Destacaram também que a bacia coberta com eucalipto apresentou valores intermediários entre o cerrado e a cana-de-açúcar, sugerindo impacto moderado desse tipo de cultura aos corpos d'água.

Conceição et al. (2010) determinaram a composição química das águas do rio do Meio (SP, Brasil), em termos de íons principais dissolvidos, e através de um modelo geoquímico avaliaram as influências antropogênicas no balanço de cátions e ânions na bacia de drenagem. Foi utilizada uma adaptação do modelo sumarizado por White e Blum (1995<sup>1</sup>) para calcular o fluxo anual fluvial de cada espécie química dissolvida de interesse proveniente do processo de intemperismo, obtido pela diferença entre o fluxo anual fluvial total e o fluxo dos aportes atmosféricos totais. A influência dos aportes antrópicos foi avaliada através de um modelo de balanço de massa considerando as concentrações observadas à montante e jusante da cidade do Leme, corrigidas dos aportes atmosféricos, e corresponderam a um aporte máximo de 7% para Ca<sup>2+</sup>, 31% para Na<sup>+</sup>, 49% para Mg<sup>2+</sup>, 16% para K<sup>+</sup>, 41% para

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> WHITE, A.F.; BLUM, A.E. Effects of climate on chemical weathering in watersheds. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, p. 1729-1747, 1995.

 $SO_4^{2-}$ , 34% para  $NO_3^{-}$ , 32% para Cl<sup>-</sup>, 26% para  $HCO_3^{-}$  e 61% para  $PO_4^{-3-}$ . As principais fontes relacionadas foram os esgotos domésticos (Na,  $PO_4^{3-}$  e  $NO_3^{-}$ ), as atividades agroindustriais (Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup>) e as atividades agrícolas (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e K). A influência marinha na precipitação se mostrou grandemente diluída em função da distância entre a bacia de drenagem e o oceano (250 km), sendo observada uma menor concentração de Na e razões íon/Na para a água de chuva na bacia do rio do Meio maiores do que as descritas na literatura para as chuvas no oceano. As espécies pluviais dissolvidas mais abundantes foram o Ca2+ e o HCO3, representando 51 e 75% do total de cátions e ânions, respectivamente. A análise de correlação entre os parâmetros analisados para águas pluviais confirmou a influência dos aportes terrestres, naturais e antrópicos, e as taxas anuais de deposição de Na<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup> foram relacionadas à existência de atividade mineradora de rochas calcárias e fábricas de cimento na bacia de drenagem; para o  $NO_3^{-}$ ,  $SO_4^{2^{-}}$ e Cl, a associação foi com a queima de combustíveis fósseis e queimadas de canade-açúcar e ao tráfego de veículos; já as altas concentrações de fosfato observadas foram atribuídas à poeira do solo agrícola com fertilizantes.

# 2.4 Hidrogeoquímica das Bacias de Drenagem dos Rios Tietê, Piracicaba e Corumbataí

O processo erosivo mecânico ao longo da bacia do rio Piracicaba (SP, Brasil) foi avaliado por Ferraz e Mortatti (2002), com a análise do comportamento e características das cargas anuais de sedimentos finos em suspensão (FSS), considerando também a sazonalidade. O escoamento superficial rápido foi determinado pelo método de separação de hidrograma por meio de filtros numéricos. Foi possível verificar que as concentrações de FSS acompanharam as variações das vazões, com dois caminhos preferenciais, remobilização na cheia e sedimentação na vazante, caracterizando a ocorrência de curva do tipo histerese e que o fluxo de FSS se concentrou principalmente no trimestre úmido do ano ao longo de toda a bacia de drenagem. Tal ocorrência pode ser exemplificada com os resultados obtidos para a estação de amostragem junto à foz, onde o fluxo específico no trimestre úmido (153,20 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) e cerca de 45 vezes superior ao

observado no trimestre seco (3,41 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>). De forma geral, os fluxos específicos de FSS oriundos do escoamento superficial rápido foram menores na região das cabeceiras, conforme observado para as nascentes dos rios Atibaia (6,09 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) e Jaguari (3,55 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) e mais expressivos junto à foz, nos rios Piracicaba (22,76 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) e Corumbataí (13,56 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>). Situação semelhante foi observada para a degradação física, representada pela taxa de redução da espessura do solo, sendo a menor taxa verificada para a sub-bacia das cabeceiras do rio Atibaia (1,71 m Ma<sup>-1</sup>) e a maior para a sub-bacia do rio Corumbataí (12,92 m Ma<sup>-1</sup>), muito próxima à do rio Piracicaba (12,72 m Ma<sup>-1</sup>), no município de Piracicaba.

Ainda na Bacia do rio Piracicaba (SP, Brasil), Mortatti et al. (2002) avaliaram a composição química dos sedimentos fluviais em suspensão obtida a partir da extração seletiva de elementos-traço, com o objetivo de identificar os fatores de controle e fracionamento entre as fases aquosa e particulada, procurando um melhor entendimento sobre a mobilidade das espécies químicas. A caracterização química do FSS mostrou a não ocorrência de poluição dos principais elementos-traço, mas sim um acúmulo ou enriquecimento natural dessas espécies químicas na fração óxido de ferro, devido à presença de solos lateríticos. Foram calculados os índices R (LELEYTER, 1998) e de maturidade química – ChM (KONTA, 1985), que indicaram um elevado grau de alteração de rochas na bacia de drenagem em função dos resultados obtidos, 1,8 e 10, respectivamente. De forma geral, a avaliação da distribuição das espécies químicas analisadas nas principais frações do FSS permitiu verificar que para os elementos-traço a fração dominante foi a dos óxidos de Fe; que as terras raras lábeis se distribuíram nas frações carbonato, óxido de Fe e matéria orgânica; as terras raras médias se dividiram entre as frações residual (60%) e lábil ou biodisponível (40%); e as terras raras pesadas se mostraram dominantes e distribuídas preferencialmente na fração lábil.

Krusche et al. (2002) estudaram a composição química e isotópica da matéria orgânica dissolvida e particulada presente no rio Piracicaba (SP, Brasil). Os efeitos mais relevantes sobre a matéria orgânica foram os aumentos nas concentrações percentuais de carbono e nitrogênio particulado e carbono orgânico dissolvido, associados à mudança do uso e ocupação do solo, com a substituição da vegetação natural por pastagens e pela cultura de cana-de-açúcar. A composição isotópica do carbono presente na matéria orgânica foi mais enriquecida nas áreas agrícolas; enquanto o enriquecimento de N na matéria orgânica particulada foi relacionado aos

efluentes urbanos e industriais, como também ao aumento de fitoplâncton em alguns setores do rio. As análises isotópicas do carbono e dos compostos derivados da lignina indicaram a composição da matéria orgânica como sendo uma mistura de partículas do solo e da matéria orgânica degradada de plantas C3 e C4.

As possíveis entradas antropogênicas responsáveis pela modificação da qualidade das águas fluviais na bacia do rio Corumbataí (SP, Brasil) foram avaliadas por Conceição e Bonotto (2002) em função das características hidroquímicas da carga fluvial dissolvida, obtidas em seis estações de amostragem ao longo da bacia de drenagem, canal principal e três tributários. A qualidade da água foi avaliada de acordo com a classificação apresentada na Resolução CONAMA nº 20/1986, sendo a parte superior do rio Corumbataí e seus principais afluentes enquadrada como Classe 2 e passou a ter características de Classe 4 a partir da mancha urbana do município de Rio Claro até a sua foz. Tal mudança foi associada aos aportes antrópicos ao longo da bacia de drenagem, que poderiam intensificar os processos de eutrofização das águas do rio Corumbataí. Os maiores transportes específicos dos principais cátions e ânions foram verificados junto à foz da bacia de drenagem, entretanto esses valores não poderiam ser explicados somente pela atuação dos processos intempéricos e que as entradas antrópicas deveriam estar contribuindo na elevação dessas cargas.

Bortoletto Júnior, Mortatti e Probst (2002) realizaram procedimento de caracterização hidroquímica fluvial na bacia do rio Corumbataí, avaliando o processo erosivo químico e o balanço de alteração de rochas predominantes na bacia de drenagem. Entre as principais espécies químicas dissolvidas, o  $HCO_3^-$  foi o que apresentou a maior concentração média normalizada pela vazão (475 µM), cerca de duas vezes superior à de SiO<sub>2</sub> (212 µM), segunda espécies química de maior importância fluvial. Os modelos concentração x vazão com respectivas curvas de diluição teórica obtidos para essas duas espécies químicas indicaram a ocorrência de aportes difusos relacionados aos processos de alteração de rochas na bacia de drenagem. O transporte específico do total de sólidos dissolvidos, avaliado segundo a metodologia estocástica, foi da ordem de 45,4 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, com elevadas contribuições de  $HCO_3^-$  (16,0 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>),  $SO_4^{2^-}$  (9,3 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) e SiO<sub>2</sub> (7,0 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>). O modelo de alteração de rochas utilizado permitiu avaliar o  $CO_2$  atmosférico/solo consumido durante esse processo na bacia de drenagem, considerando as

correções dos aportes atmosféricos totais, sendo de 89,7% para a hidrólise de silicatos e de 10,3% para a dissolução dos carbonatos. A erosão química, estimada em termos de total de sólidos dissolvidos, foi de 22,2 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup> e correspondeu a 60% do total da carga dissolvida transportada fluvialmente, sendo a taxa de alteração de silicatos na bacia de drenagem da ordem de 7,4 m Ma<sup>-1</sup> e de 16,3 m Ma<sup>-1</sup> para a alteração de carbonatos.

Os processos erosivos mecânicos e químicos predominantes na bacia do rio Piracicaba (SP, Brasil) foram caracterizados por Mortatti, Probst e Bortoletto Junior (2003), considerando o período de 1992 a 1996, com a finalidade de comparar as taxas de erosão mecânica e química dentro de um balanço global de erosão. A erosão mecânica foi estimada em função do transporte fluvial de sedimentos em suspensão, considerando o escoamento superficial rápido obtido pela separação de hidrograma de cheia com emprego de filtros numéricos e as respectivas concentrações, resultando em uma degradação física específica calculada da ordem de 90 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, que representou uma taxa de redução da espessura do solo de 64 m Ma<sup>-1</sup>. Já a erosão química, estimada a partir do transporte da carga fluvial dissolvida (35,5 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) corrigida das contribuições dos aportes atmosféricos (íons e CO<sub>2</sub> consumido pela alteração de rochas), foi de 16,6 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>. A alteração de silicatos produziu uma taxa de redução do perfil rochoso de 2,8 m Ma<sup>-1</sup>, estimada em função do transporte específico médio de sílica dissolvida (2,86 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) e a diferença entre a composição da sílica das rochas graníticas e a sílica do saprólito. O balanço de erosão estabelecido mostrou que os processos erosivos mecânicos foram mais intensos que o intemperismo químico, sendo a taxa de degradação física do solo 23 vezes maior que a taxa de redução do perfil rochoso silicatado.

Mortatti et al. (2006) identificaram as principais formas dissolvidas de carbono presentes no rio Piracicaba (SP, Brasil) no período de 2001- 2002, em função de um modelo envolvendo as reações de equilíbrio do sistema carbonato de acordo com a variabilidade sazonal dos parâmetros pH, temperatura, alcalinidade total e vazão. O fluxo de Carbono Inorgânico Dissolvido (CID), estimado a partir do modelo proposto, foi de 40.383 tC  $a^{-1}$  e se mostrou controlado principalmente pelos processos biogênicos ligados ao consumo de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo, incluindo as alterações de silicatos e dissolução de carbonatos. Entre as formas dissolvidas de carbono, a espécie dominante foi o HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, com 32.811 tC  $a^{-1}$  (81%), seguido pelo CO<sub>2</sub> dissolvido, que representou cerca de 19% do transporte total inorgânico dissolvido

(7.557 tC a<sup>-1</sup>). O fluxo calculado para o  $CO_3^{2^-}$  representou menos de 0,1%, com cerca de 15 tC a<sup>-1</sup>. Do total de carbono transportado fluvialmente, o CID foi superior ao carbono orgânico dissolvido (COD = 22.064 tC a<sup>-1</sup>), sendo associados aos processos biogênicos ligados ao CO<sub>2</sub> atmosférico/solo e aos aportes de efluentes domésticos, respectivamente.

Trabalho realizado por Mortatti et al. (2008) procurou avaliar a influência da descarga fluvial na dinâmica de alteração de silicatos no Médio Rio Tietê, no período de 2001-2002, através das distribuições das concentrações de sílica e íons principais dissolvidos, considerando como foz da sub-bacia a cidade de Tietê (SP). As concentrações das espécies químicas dissolvidas variaram em função da sazonalidade das vazões e o relacionamento entre essas variáveis permitiu o ajuste de um modelo de regressão de potência que evidenciou o processo de diluição, influenciado pela própria vazão e também pelos aportes difusos que ocorrem ao longo da bacia de drenagem, relacionados à dinâmica do intemperismo de rochas. Após a correção dos aportes atmosféricos totais e antrópicos foram identificadas as principais vias de intemperismo de silicatos presentes na bacia do rio Tietê, de acordo com o índice Re de Tardy (1971). Foi possível verificar a ocorrência de uma transição do domínio da monosialitização (minerais de argila 1:1) para a bisialitização (minerais de argila 2:1), sem significativas variações sazonais, conforme evidenciado pelo valor médio obtido para Re (3,09).

#### 2.5 Estudos na Bacia de Drenagem do Rio Sorocaba

Smith e Petrere (2000) realizaram a caracterização limnológica da bacia do rio Sorocaba (SP, Brasil) utilizando variáveis físicas e químicas de 12 estações de amostragem distribuídas ao longo da rede de drenagem para descrever os trechos mais críticos, tanto para potabilidade quanto para a manutenção de organismos aquáticos. Dentre as 20 variáveis estudadas, diferentes teores de Fe, dureza e turbidez da água foram observadas entre as estações, possivelmente relacionados às características fisiográficas. Para as variáveis associadas às emissões de efluentes domésticos foi verificado efeito sazonal, sendo os maiores valores de cor, resíduo seco e resíduo fixo observados no período chuvoso, e de cloreto no período seco. Para as demais variáveis analisadas não foram observadas variações sazonais significativas. Dentro dessa perspectiva, os rios Sorocaba, Tatuí e Pirajibú foram classificados como poluídos e os rios Ipanema e Sarapuí como pouco poluídos e com boa qualidade de água quando comparados aos demais. A análise de agrupamento (Cluster) das variáveis abióticas permitiu identificar locais com características limnológicas distintas ao longo da bacia do rio Sorocaba, com trechos mais preservados (naturais) e trechos mais antropizados. Em relação aos organismos aquáticos, a distribuição das abundâncias das espécies de peixes, utilizada como bioindicador, não se mostrou influenciada pelas alterações das variáveis físicas e químicas estudadas, bem como pela poluição.

Arine (2000) realizou o monitoramento da qualidade dos rios Sorocaba e Ipanema em 6 pontos da região de Iperó (SP, Brasil), com relação a metais potencialmente tóxicos presentes em amostras de águas e sedimentos de fundo, coletados mensal e semestralmente, respectivamente, no período de 1997-1998. Foi verificado que as concentrações dos principais metais presentes nas amostras de águas e sedimentos de fundo, obtidas por espectrometria de absorção atômica, mostraram-se inferiores aos níveis mínimos preconizados pela Resolução CONAMA 20 para rios Classe 2, exceto para o AI e Mn, que se mostraram superiores ao previsto na referida legislação e foram relacionados a um possível nível natural mais alto na região estudada, o que permitiu concluir que os rios Ipanema e Sorocaba não se encontravam poluídos por metais na região de Iperó. A técnica de ativação neutrônica foi utilizada para determinar as concentrações das terras raras presentes nos sedimentos de fundo, sendo considerada adequada para a análise simultânea multielementar nesse tipo de amostra.

Na bacia do Alto Rio Sorocaba (SP, Brasil) um estudo sobre o intemperismo químico foi realizado por Sardinha (2008) com o objetivo de avaliar as taxas de alteração química das rochas utilizando a concentração de U, a razão de atividade <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U e os principais cátions em amostras de água, solo e rochas da bacia. Para tanto, foi realizado o levantamento dos aspectos fisiográficos da área de estudo, a determinação da composição química e mineralógica das rochas e dos solos e a avaliação da qualidade das águas superficiais e pluviais, considerando a influência das descargas antropogênicas de elementos e/ou compostos. A análise geoquímica das rochas e solos da área estudada indicou para a composição mineralógica das rochas uma concentração média ponderada pela área de ocorrência, com valores médios (g kg<sup>-1</sup>) obtidos a partir da química dos óxidos nas rochas da bacia, a

seguinte tendência K<sup>+</sup> (31,9), Na<sup>+</sup> (17,3), Ca<sup>2+</sup> (14,5) e Mg<sup>2+</sup> (8,63). Os teores de urânio foram determinados por espectrometria (alfa e gama) nas amostras de rocha e de solos, utilizados posteriormente na razão de atividade <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U. A química das águas pluviais indicou um predomínio do somatório de cátions sobre o de ânions, sendo o Ca<sup>2+</sup> (65% do total de cátions) e o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (44% do total de ânions) os íons mais abundantes. Entre os cátions, a maior taxa de deposição atmosférica foi observada para o Ca<sup>2+</sup> (5,20 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>), associada à dissolução de CaCO<sub>3</sub> proveniente de poeiras do solo agrícola e atividades antrópicas de mineração de calcário dolomítico e fábricas de cimento na área estudada; seguida pela de Na+ (2,14 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>), K<sup>+</sup> (1,07 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) e Mg<sup>2+</sup> (0,25 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>). Para os ânions, a maior taxa foi observada para o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (6,17 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>), seguida pela de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (5,50 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (2,20 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>), Cl<sup>-</sup> (0,98 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (0,24 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>), relacionadas à presença de carvoarias na região, à queima de combustíveis fósseis e de biomassa, a utilização de fertilizantes fosfatados e poeiras do solo agrícola.

A análise química das águas do Alto Rio Sorocaba possibilitou classificá-las como sódico-potássicas e sulfatadas em relação aos cátions e ânions dissolvidos, respectivamente. A determinação do intemperismo químico na bacia de drenagem a partir de um modelo de abundância e proporção relativa de íons dissolvidos foi realizada utilizando a equação de balanço de massa sumarizada por White e Blum (1995). Os fluxos específicos calculados para as espécies químicas dissolvidas de interesse se mostraram influenciados por fatores antropogênicos e pelos aportes atmosféricos, com consequências no balanço geoquímico utilizado, tais como: a impossibilidade de utilização do Ca<sup>2+</sup> como traçador natural na modelagem empregada, uma vez que seu fluxo pluvial (5,20 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) se mostrou superior aos observados para as águas fluviais (3,95 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>); o mesmo ocorrendo com o K<sup>+</sup> e o Mq2+, elementos indispensáveis no ciclo da fauna e da flora e também utilizados na formação de novos minerais, e com o Na<sup>+</sup>, elemento muito móvel que é lixiviado rapidamente pelas águas superficiais, não possibilitando assegurar o grau de atuação dos processos intempéricos. Já o emprego do modelo de desequilíbrio isotópico do urânio se mostrou eficiente para calcular a taxa de intemperismo químico, pois sua utilização elimina certas correções que são necessárias em outros métodos. A taxa de intemperismo na bacia do alto Sorocaba correspondeu a aproximadamente 13,9 m Ma<sup>-1</sup>, considerando que o urânio presente no rio é proveniente da interação com as rochas e solos e não ocorreram aportes atmosféricos desse elemento no ciclo geoquímico.

Utilizando a mesma base de dados, Sardinha et al. (2008) avaliaram o balanço de cátions e ânions na bacia do Alto Rio Sorocaba (SP, Brasil) com vistas a determinar a contribuição natural e sugerir as provenientes de influências antrópicas. Observaram que tanto os parâmetros físico-químicos quanto as concentrações médias dos íons dissolvidos apresentaram um comportamento sazonal, em maior ou menor grau. Apesar das limitações do modelo de balanço de massa utilizado, os resultados indicaram uma importante influência antrópica com reflexos diretos na qualidade da água.

## 2.6 Estudos sobre Escoamento Superficial Rápido, Precipitação e Efluentes Urbanos

A avaliação dos processos erosivos mecânicos apresentados anteriormente realçaram a importância do escoamento superficial rápido no transporte de sedimentos em suspensão para os corpos d'água e no aumento da carga transportada fluvialmente, bem como a necessidade de se conhecer as contribuições atmosféricas e antrópicas para a correção das cargas dissolvidas antes de estimar a erosão química. Dessa forma, foram revisados alguns trabalhos relacionados à determinação do escoamento superficial rápido com a utilização de modelos de separação de hidrogramas de cheia, à caracterização da precipitação atmosférica e de efluentes urbanos que, apesar de não abordarem diretamente os processos erosivos, merecem atenção devido à sua importância nos modelos geoquímicos utilizados.

O escoamento superficial rápido pode ser determinado através de modelos de separação de hidrogramas de cheia em dois ou mais componentes ou reservatórios principais, desde o método gráfico proposto por Barnes (1939 citado por MORTATTI et al., 1997)<sup>2</sup>, passando pelo de traçadores químicos apresentado por Pinder e Jones (1969) e isotópicos de Dincer et al. (1970) e de Fritz et al. (1976), chegando

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> BARNES, B.S. The structure of discharge recession curves. **Transactions of the American Geophysical Union**, v.20, n.4, p.721-725, 1939.

até aos métodos estatísticos envolvendo séries temporais e filtros auto-recursivos descritos por Hino e Hasebe (1981; 1984).

Araújo e Dias (1995) compararam duas metodologias de separação de hidrograma para distinguir os escoamentos superficial rápido e subterrâneo, utilizando as séries históricas diárias pluviométricas e fluviométricas da bacia do rio Jangada (PR, Brasil) para o período de 1945 a 1993. As metodologias comparadas foram a proposta por Hino e Hasebe (1981 e 1984), que utiliza filtros auto-recursivos para a obtenção de uma função resposta característica de um sistema utilizando os dados de vazão, com a proposta por Barnes (1939), metodologia clássica que consiste na plotagem do hidrograma em papel semi-logarítmo onde a curva de recessão se aproxima de uma reta. Os resultados obtidos para o rio Jangada foram considerados equivalentes, sendo destacada a utilização do método por filtros auto-recursivos parâmetros, como também pela simplicidade e rapidez de sua aplicação após a implementação do algoritmo de filtragem.

Um estudo metodológico sobre separação de hidrograma de cheia em dois reservatórios foi realizado por Mortatti et al. (1997) na bacia do rio Amazonas, considerando dados mensais do período de 1973-1974. Foram comparados três métodos: o isotópico, utilizados os dados isotópicos de <sup>18</sup>O fluvial e pluvial em um modelo de balanço de massa de dois componentes distinguindo o fluxo de base (pré-evento de água caracterizado pela água presente na bacia de drenagem antes da precipitação) do fluxo superficial (evento de água representado pela contribuição da água de chuva para a bacia de drenagem durante o período de precipitação elevada); com o de separação por filtros numéricos proposto por Hino e Hasebe (1981), já descrito anteriormente; e o de reservatório com contribuição variável e carga constante no tempo aprsentado por Mortatti, Probst e Tardy (1994), baseado nos métodos de balanço de massa e de mistura, utilizando as cargas fluviais, dissolvida e em suspensão, e as contribuições dos escoamentos de base e superficial no fluxo total do rio, estimados pela relação entre os coeficientes de escoamento superficial (Kr) e as vazões. Após uma discussão detalhada de cada método e de sua aplicabilidade, foi possível observar que os resultados obtidos se mostraram semelhantes. Foi verificada uma contribuição média do fluxo de base da ordem de 56,0% do fluxo fluvial total durante a vazão de pico. As contribuições médias dos escoamentos superficial e de base para o período estudado, expressos em termos dos coeficientes de escoamento superficial (Kr) e de base (Kb), foram de 31,9% e 68,1%, respectivamente. Este estudo metodológico destacou a importância da contribuição do escoamento de base durante a vazão de pico, sugerindo que a água subterrânea desempenha um papel muito mais ativo e importante na dinâmica dos eventos de cheia durante o período de maior pluviosidade.

Mortatti et al. (2004a) realizaram um estudo hidrológico dos rios Tietê e Piracicaba (SP, Brasil) com o objetivo de melhor conhecer esses sistemas hídricos, enfocando três aspectos principais: caracterização hidrológica, análise exploratória das séries históricas de vazão e separação dos hidrogramas de cheia. A análise exploratória da tendência vazões, utilizando testes estatísticos não paramétricos de Mann-Kendall, proposto por Sneyers (1975 citado por MORTATTI et al., 2004a)<sup>3</sup>, e de Pettitt (1979 citado por MORTATTI et al., 2004a)<sup>4</sup> para as séries históricas de ambos os rios. No primeiro, na hipótese da estabilidade de uma série temporal, os valores devem ser independentes e a distribuição de probabilidades deve permanecer sempre a mesma; e no segundo é verificado se duas amostras são da mesma população e o modelo estatístico faz uma contagem do número de vezes que um membro da primeira amostra é maior que um membro da segunda, localizando o ponto em que houve uma ruptura de uma série temporal. A separação do hidrograma de cheia foi realizada utilizando a metodologia estatística do emprego de filtros numéricos desenvolvida por Hino e Hasebe (1984), já descrita anteriormente. Foi verificado que as séries históricas de vazão dos rios Tietê (1965 a 1996) e Piracicaba (1944 a 1997) apresentaram uma mesma tendência de distribuição anual quando comparadas dentro do mesmo intervalo de tempo, utilizando um amortecimento dos dados médios anuais em termos de média móvel de dois anos. Entretanto, não representaram as vazões reais com base diária, que apresentaram inúmeros ciclos de hidrógrafas em função do regime de precipitação das respectivas bacias de drenagem. As análises exploratórias evidenciaram a ocorrência de algumas mudanças em seus comportamentos a partir da década de 1980, relacionadas tanto ao regime hídrico das bacias, com destaque para a variação da precipitação em 1982 na bacia do rio Tietê, quanto ao domínio antrópico

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> SNEYERS, R. Sur l'analyse statistique des series d'observations. Genève: OMM, 1975. 192 p. (Note Technique, 143; OMM, 415)

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> PETTITT, A.N. A non-parametric approach to the change-point problem. **Applied Statistics**, v. 28, n. 2, p. 126-135, 1979.

da região, com o início do funcionamento do Sistema Cantareira, que desvia 2,7 x 10<sup>6</sup> m<sup>3</sup> d<sup>-1</sup> de água das nascentes do rio Piracicaba para abastecimento da região metropolitana de São Paulo. O estudo da separação dos hidrogramas de cheia, considerando os resultados médios obtidos em base mensal para os últimos 10 anos das duas séries históricas, indicou que cerca de 30% do escoamento total observado nas duas bacias de drenagem apresentaram origem superficial, intimamente associado às entradas de chuva, sendo os 70% restantes oriundos da recarga subterrânea.

Em relação à precipitação atmosférica, optou-se por apresentar os trabalhos de Mello (1988), Moreira-Nordemann, Girardi e Ré Poppi (1997), Lara et al. (2001) e Migliavacca et al. (2005).

O estudo da variabilidade da composição química da chuva durante um único evento frontal de 10 horas de precipitação contínua na cidade de Niterói (RJ, Brasil) foi desenvolvido por Mello (1988), a partir da análise de 42 amostras pluviais em termos de nitrato, sulfato, sódio, excesso de sulfato originário do SO<sub>2</sub> atmosférico e pH. Dos parâmetros analisados, todo o NO3<sup>-</sup> encontrado na chuva foi relacionado à dissolução dos gases HNO<sub>3</sub> de origem predominantemente antrópica, e cerca de 93% do SO422- presente na chuva foi relacionado ao excesso de sulfato originário do SO<sub>2</sub> atmosférico, sem, no entanto, distinguir entre o proveniente dos processos de fotooxidação dos gases de enxofre de origem biológica dos produzidos pela queima de combustíveis fósseis na região metropolitana do Rio de Janeiro. De forma geral, foi verificada uma evidente relação entre composição química da chuva e intensidade de precipitação, explicada pela predominância do fenômeno físicometeorológico conhecido como carreamento (washout), entendido como o arraste de gases e partículas da atmosfera durante a precipitação, em detrimento do fenômeno de agregação (rainout), caracterizado pela dissolução de gases e partículas nas nuvens.

Moreira-Nordemann, Girardi e Ré Poppi (1997) estudaram a química da precipitação atmosférica em Campo Grande (MS, Brasil) com o objetivo de preencher a lacuna existente sobre a composição química das chuvas para a região central do Brasil, sem ter a pretensão de esgotar o assunto. A partir dos resultados de composição química das águas pluviais e de aerossóis (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) de amostras coletadas durante dois anos no campus da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul foram calculadas as taxas de

deposição atmosférica úmida e seca. Para a deposição úmida foram utilizados dois tipos de amostras, B = bulk (deposição úmida + seca) e WO = wet-only (deposição úmida), sendo observado resultados distintos de deposição, com as maiores taxas para Cl<sup>-</sup> (1,00<sup>(B)</sup> e 0,50<sup>(WO)</sup> t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (0,79<sup>(B)</sup> e 0,60<sup>(WO)</sup> t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>), NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (0,54<sup>(B)</sup> e 0,37<sup>(WO)</sup> t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (0,48<sup>(B)</sup> e 0,37<sup>(WO)</sup> t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>). As taxas de deposição seca foram calculadas de duas formas, a primeira considerou o teor médio de cada espécie química nos aerossóis e duas velocidades de deposição das partículas em suspensão (0,6 e 0,9 cm s<sup>-1</sup>) e os resultados obtidos se mostraram similares, sendo as maiores taxas observadas para o  $SO_4^{2-}$  e o  $NO_3^{-}$ , com valores de 0,34 e 0,23 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, respectivamente, para a velocidade de 0,9 cm s<sup>-1</sup>. A segunda, estimada pela diferença entre B e WO, permitiu verificar que as taxas de Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> concordaram razoavelmente com as obtidas pelo estudo dos aerossóis. A comparação entre as taxas de deposição seca e a úmida demonstrou que em regiões tropicais úmidas, a deposição úmida prevalece sobre a deposição seca para a maioria das espécies químicas majoritárias. O balanço iônico não explicou o pH médio observado, em torno de 5, sendo admitida a probabilidade do controle do pH das águas de chuva pelos ácidos orgânicos.

Os diferentes tipos de influências antrópicas na química da água de chuva na bacia do rio Piracicaba foram investigados por Lara et al. (2001), a partir da análise de 272 amostras pluviais coletadas entre agosto de 1997 e julho de 1998. Foram verificados sérios problemas de acidificação das águas pluviais, com pH médio entre 4,4 a 4,5, que foram correlacionados com os diferentes usos da terra (como o cultivo intensivo dos solos), a queima da cana-de-açúcar e às emissões industriais. Em relação à composição química das águas pluviais, analisada em termos de íons majoritários e Carbono Orgânico e Inorgânico Dissolvidos (DOC e DIC, respectivamente). O H<sup>+</sup> foi a espécie mais abundante, seguido por NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> >  $NO_3^- > CI^- > Ca^{2+} > K^+ > Na^+ > Mq^{2+}$ . As principais causas de problemas ambientais na bacia de drenagem foram relacionadas a fatores de uso do solo, como o cultivo intensivo e a queima de cana-de-açúcar, junto com as emissões industriais. A identificação das possíveis associações foi realizada com a análise de componentes principais (PCA), que indicou: (a) uma influência da poeira do solo associada ao Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>; (b) queima de biomassa, mais especificamente queima de cana-deacúcar, associada com Cl<sup>-</sup> e K<sup>+</sup>; (c) emissões industriais, referida como H<sup>+</sup>, com significante correlação com  $SO_4^{2-}$  e  $NO_3^{-}$  e (d) o DOC e o DIC se associaram com a

acidez (H<sup>+</sup>), indicando que pH foi controlado pelos ácidos orgânicos e não pelo SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Na região de Candiota (RS, Brasil), Migliavacca et al. (2005) estudaram a composição química das águas pluviais com o objetivo de caracterizar a precipitação atmosférica em quatro pontos de amostragem, através dos parâmetros pH, condutividade, alcalinidade, íons majoritários e metais principais. Foi verificada a predominância de precipitação levemente ácida, pois 64% das amostras apresentaram pH entre 5,1 e 5,6 e 14% entre 4,1 e 5,0, com um valor médio para a região de 5,54. Em relação aos íons principais presentes na precipitação total, foram destacadas as taxas médias de deposição total de NH4<sup>+</sup> (219 µeq m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>), relacionada às atividades agropecuárias, principalmente gado; de  $SO_4^{2-}$  (195 µeq m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>), associadas à influência da usina termoelétrica a carvão Presidente Médici, maior complexo termoelétrico do Rio Grande do Sul instalado na região estudada; e, de Ca<sup>2+</sup> (123 µeq m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>), proveniente da atividade de mineração de calcário na região. A avaliação do percentual da concentração em excesso em relação à contribuição marinha, utilizando o Na<sup>+</sup> como íon de referência, permitiu verificar que o Cl<sup>-</sup> e Mg<sup>2+</sup> se mostraram relacionados à origem marinha, enquanto que Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> foram associados à uma origem antropogênica/continental. Entre os principais metais analisados, o Zn foi o que apresentou as maiores concentrações, com média ponderada de 17,7  $\mu$ g L<sup>-1</sup>, e que foram associadas, possivelmente, à emissão desse elemento pela usina termoelétrica instalada na região.

Dentre os trabalhos sobre efluentes urbanos lançados diretamente nos corpos d'água foram revisados os desenvolvidos por Evangelista (2003) e Mortatti et al. (2004b).

A caracterização química e isotópica do carbono e do nitrogênio presentes nos efluentes urbanos brutos do município de Piracicaba (SP) foi realizada por Evangelista (2003), considerando cinco pontos de descarga direta no rio Piracicaba e um condomínio residencial, este último para caracterizar os efluentes tipicamente domésticos. Foi verificado que os efluentes dos diferentes pontos de amostragem apresentaram características que permitiram diferenciá-los. Entretanto, em todos os efluentes analisados, foi observado que o carbono se encontrou principalmente na forma inorgânica dissolvida, atingindo até 240 mg L<sup>-1</sup>, e o nitrogênio na forma de

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, com até 130 mg L<sup>-1</sup> na forma de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Os valores médios da composição isotópica das principais formas de carbono e nitrogênio presentes nos efluentes domésticos do condomínio residencial ( $\delta^{13}COP = -23,3 \pm 0,7 \circ_{00}^{\circ}$ ,  $\delta^{13}COD = -18,6 \pm 1,3 \circ_{00}^{\circ}$ ,  $\delta^{13}CID = -22,2 \pm 5,8 \circ_{00}^{\circ}$ ,  $\delta^{15}NOP = 6,5 \pm 1,3 \circ_{00}^{\circ}$ ,  $\delta^{15}NTD = 8,7 \pm 6,0 \circ_{00}^{\circ}$ ,  $\delta^{15}N-NH_4^+ = 5,2 \pm 3,3 \circ_{00}^{\circ}$ ) foram utilizados de forma eficiente na discriminação dos efluentes lançados no rio Piracicaba, associados a uma origem essencialmente doméstica, estabelecendo-se assim uma referência de assinatura isotópica para esse tipo de efluente.

Mortatti et al. (2004b) caracterizaram a composição isotópica de <sup>15</sup>N e <sup>13</sup>C em amostras sólidas e líquidas de efluentes (esgotos) lancados diretamente no rio Piracicaba (SP, Brasil) com o objetivo de identificar as principais fontes de poluição nas águas fluviais. Para isso, foram coletadas amostras antes e depois da área urbana e em cinco pontos de lançamento de esgotos no trecho urbano do rio. O nitrogênio total dissolvido se mostrou controlado pelo comportamento do NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, devido à baixa ocorrência de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> na carga dissolvida e aos aportes crônicos verificados para o amônio. Em termos isotópicos, os valores de  $\delta^{15}$ N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> se mostraram similares para as sete estações de amostragem (entre 7 e 10%) e foram associados com a degradação bacteriana da matéria orgânica de águas residuárias domésticas; o mesmo ocorrendo para o  $\delta^{15}$ N-NO<sub>3</sub>, com resultados isotópicos entre -25 e -30%, valores esses já relatados pela literatura que confirmaram o relatado para o NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Para o material particulado foi observado um empobrecimento do  $\delta^{15}$ N-NOP quando comparados às espécies dissolvidas, com valores entre 0 e 5%, que segundo a literatura são relacionados essencialmente com excretas humanas e de animais. Para as espécies dissolvidas e particuladas de carbono ( $\delta^{13}$ C-CTD,  $\delta^{13}$ C-COD,  $\delta^{13}$ C-COP) presentes nas águas fluviais, foi possível observar uma variação dos valores isotópicos entre -23 e -25%, seguindo também a variabilidade dos valores padrão estabelecidos para esgoto humano e dejetos animais.

## 3 ÁREA DE ESTUDO

O rio Sorocaba nasce no lado oeste da Serra do Mar, no planalto de Ibiúna, a aproximadamente 900 m de altitude. Formado pelos rios Sorocabuçu e Sorocamirim, cujas cabeceiras se encontram nos municípios de Ibiúna e Vargem Grande Paulista, tem como principais afluentes os rios Ipanema, Sarapuí e Tatuí e o ribeirão Guarapó, pela margem esquerda, e o rio Pirajibú e o ribeirão do Cerquilho Velho, pela margem direita. Em seu curso destaca-se a presença do reservatório de Itupararanga, no município de Votorantim, importante manancial da região que apresenta água de boa qualidade e responde por 63% das demandas para abastecimento público na bacia do rio Sorocaba (IPT, 2006b).

Considerado o afluente mais importante da margem esquerda do Médio Tietê, o rio Sorocaba percorre 227 km, considerando seu trajeto natural, antes de desembocar no rio Tietê, no município de Laranjal Paulista. A Figura 1 apresenta a localização da bacia do rio Sorocaba, com os principais rios de sua rede de drenagem, as estações de coleta de amostras fluviais e pluviais e as estações meteorológicas para obtenção de dados de precipitação, bem como as sedes municipais presentes na área de drenagem.

A Lei nº 7663/91 (Política Estadual de Recursos Hídricos) dividiu o estado de São Paulo em 22 Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI), sendo a bacia do rio Sorocaba localizada na UGRHI 10 – Sorocaba/Médio Tietê. Essa importante bacia de drenagem ocupa uma área de drenagem de 5.269 km<sup>2</sup> disposta no sentido geral sudoeste-noroeste e abrange 18 municípios (IPT, 2006b). De acordo com o Censo 2010, publicado no Diário Oficial da União de 04 de novembro de 2010 (IBGE, 2010), a bacia do rio Sorocaba tem uma população total de 1.212.376 habitantes, sendo 112.117 habitantes nos dois municípios da subbacia do Alto Sorocaba, 789.283 habitantes nos seis municípios da sub-bacia do Médio Sorocaba e 310.976 habitantes nos dez municípios da sub-bacia do Baixo Sorocaba.



**Figura 1** – Localização da bacia do rio Sorocaba com os principais rios de sua rede de drenagem; as estações de amostragem fluvial S1 – Laranjal Paulista, S2 – Tatuí, S3 – Itavuvú, S4 – Votorantim e S5 – Ibiúna; estação de amostragem pluvial P1 – Sorocaba; e, estações meteorológicas E4-050 – Laranjal Paulista e E4-026 – Bairro Sarapuí, ambas sob controle do Departamento de Águas e Energia Elétrica – Centro Tecnológico de Hidráulica e Recursos Hídricos - DAEE/CTH; A713 – Sorocaba, sob controle do Instituto Nacional de Meteorologia – INMET; RI - Represa de Itupararanga, sob controle da Companhia Brasileira de Alumínio – CBA; e as sedes dos municípios inseridos na área da bacia de drenagem: (a) Laranjal Paulista, (b) Cesário Lange, (c) Quadra, (d) Tatuí, (e) Alambari, (f) Capela do Alto, (g) Sarapuí, (h) Araçoiaba da Serra, (i) Salto de Pirapora, (j) Piedade, (k) Ibiúna, (I) Vargem Grande Paulista, (m) Mairinque, (n) Alumínio, (o) Votorantim, (p) Sorocaba, (q) Iperó (Modificado a partir de IPT, 2006b)

Em relação aos empreendimentos industriais, a bacia do rio Sorocaba apresenta 1847 indústrias, com destaque para a têxtil, mecânica, metalúrgica, alimentícia, curtume e engenhos de aguardente. Desse total, 10% estão localizados 10% na sub-bacia do Alto Sorocaba (182). Na sub-bacia do Médio Sorocaba concentram-se 59% dos empreendimentos, com 1097 indústrias, onde se destaca o conjunto dos municípios de Sorocaba, Votorantim e Alumínio que formam um parque industrial diversificado de importância para o Estado de São Paulo. No trecho da sub-bacia do Baixo Sorocaba localizam-se 568 empreendimentos (31%), dos quais cerca de um terço está presente em Tatuí, maior município da sub-bacia, sendo os ramos alimentício e têxtil os mais expressivos (IPT, 2006b).

Nesse contexto populacional e industrial torna-se interessante uma breve análise da carga poluidora associada, potencial e remanescente, procurando identificar a contribuição de cada uma em termos de poluição hídrica na Bacia do rio Sorocaba.

De acordo com o Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT (2006b), o cálculo da carga poluidora potencial de origem doméstica tem por base a população total da bacia de drenagem e uma contribuição de 54 g de DBO<sub>5,20</sub>/hab dia; já a carga poluidora remanescente é determinada em função da população com sistema de tratamento de esgotos, considerando que o diferencial da população que não conta com tais sistemas lança seus esgotos diretamente nos cursos d'água. A partir desses resultados e dos dados populacionais do Censo 2010 (IBGE, 2010) foi possível estimar a carga poluidora de origem doméstica na bacia do rio Sorocaba (Tabela 1).

Carga Poluidora de Origem Doméstica				
	Bonulação	% Tratamento	Carga poluidora (DBO <sub>5,20</sub> /dia)	
	População		Potencial	Remanescente
Alto Sorocaba	112.117	25,0	6.054,31	4.540,73
Médio Sorocaba	789.286	5,7	42.621,28	40.191,87
Baixo Sorocaba	310.976	45,0	16.792,70	9.235,99
Total da Bacia	1.212.376	17,57*	65.468,29	53.968,59

**Tabela 1** – Estimativa da Carga Poluidora de Origem Doméstica, potencial e remanescente, para a bacia do rio Sorocaba (Modificado a partir de partir de IPT, 2006b)

\* Calculado a partir das cargas potencial e remanescente.

Dessa forma, a bacia do rio Sorocaba recebe por dia aproximadamente 54 t de matéria orgânica, sendo a maior carga proveniente do Médio Sorocaba, onde se localiza o maior adensamento urbano da bacia, que contribui com 74,5% do total da carga poluidora de origem doméstica.

A análise das cargas poluidoras de origem industrial realizada pelo IPT (2006b), utilizando o critério de prioridades adotado pela Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB), denominado curva "ABC", que permite

direcionar a adoção de medidas de ação de controle eficazes nas indústrias que apresentam maior potencial poluidor, indicou que das 1813 indústrias cadastradas na CETESB cerca de 100 são consideradas mais significativas com relação à poluição das águas, representando uma carga poluidora orgânica potencial da ordem de 165 t DBO<sub>5,20</sub>/dia e uma carga remanescente de 8,2 t DBO<sub>5,20</sub>/dia. A redução da carga poluidora (95%) foi atribuída aos sistemas de controle instalados nestas fontes poluidoras. Da mesma forma que para a carga de origem doméstica, a região do Médio Sorocaba foi a que mais contribuiu para o total de carga de origem industrial lançada no rio Sorocaba, representando 68% do total da carga remanescente, devido à intensa atividade industrial nesse trecho da bacia de drenagem. (IPT, 2006b).

As duas principais fontes de poluição analisadas foram os efluentes domésticos e industriais, tendo em vista que são monitoradas e quantificadas com determinada frequência. Em princípio, a presença de indústrias não se mostrou preocupante no que diz respeito ao lançamento de efluentes, uma vez que os tratamentos têm se mostrado eficientes. O maior problema continua sendo o lançamento de esgotos domésticos sem tratamento nos rios da bacia de drenagem, porém não é o único, uma vez que também devem ser consideradas outras fontes de poluição dos cursos d'água que são de difícil mensuração, a exemplo das cargas difusas oriundas das áreas agrícolas e urbanas, bem como aquelas originadas da disposição inadequada de resíduos sólidos.

#### 3.1 Geologia

A bacia do rio Sorocaba é composta por diversas estruturas geológicas, com períodos de formação diversos, desde o Mesoproterozóico, representado pelo Grupo Votuverava; passando pelo Neoproterozóico, com a Formação Iporanga, o Grupo São Roque e o Magmatismo relacionado ao Orógeno Socorro-Guaxupé; e pelo Paleozóico, com os Grupos Itararé, Guatá e Passa Dois; chegando ao Holoceno do Cenozóico com os Depósitos Aluvionares (PERROTA et al., 2005), conforme representado na Figura 2.

54



**Figura 2** – Mapa Geológico da bacia do rio Sorocaba com suas unidades litoestratigráficas; sua rede de drenagem; as estações de amostragem fluvial: S1 – Laranjal Paulista, S2 – Tatuí, S3 – Itavuvú, S4 – Votorantim e S5 – Ibiúna; estação de amostragem pluvial: P1 – Sorocaba; e, estações meteorológicas E4-050 – Laranjal Paulista e E4-026 – Bairro Sarapuí, ambas sob controle do DAEE/CTH; A713 – Sorocaba, sob controle do INMET; e, RI - Represa de Itupararanga, sob controle da CBA (Modificado a partir de PERROTA et al., 2005)

A distribuição percentual dessas 15 unidades litoestratigráficas ao longo da bacia de drenagem e sua respectiva área de ocorrência pode ser observada na Tabela 2 (Adaptado de PERROTA et al., 2005).

Distribuição das unidades litoestratigráficas da bacia do rio Sorocaba		
Unidade Litoestratigráfica	%	Área (km²)
Grupo Passa Dois (Formação Teresina)	5,64	297,07
Grupo Passa Dois (Formação Irati)	6,41	337,89
Grupo Passa Dois (Formação Serra Alta)	1,45	76,28
Grupo Guatá (Formação Tatuí)	8,75	461,00
Grupo Itararé	36,67	1.932,30
Complexo Plutônico Alcalino (Ipanema)	0,29	15,05
Depósitos Aluvionares	1,56	81,96
Magmatismo Orógeno Socorro-Guaxupé	6,06	319,49
Grupo São Roque (Formação Estrada dos Romeiros)	0,82	43,16
Grupo São Roque (Formação Pirajibú)	8,77	462,33
Grupo São Roque (Formação Pirapora Bom Jesus)	0,18	9,37
Grupo Votuverava (Unidade Terrígena)	6,59	347,25
Grupo Votuverava (Unidade de Xistos)	0,20	10,71
Formação Iporanga	15,77	830,66
Complexo Embú (Unidade de Xistos)	0,84	44,49
TOTAL	100,00	5.269,00

**Tabela 2** – Distribuição percentual das unidades litoestratigráficas presentes na bacia do rio Sorocaba e respectiva área de ocorrência

Para melhor descrever essas unidades litoestratigráficas, a bacia do rio Sorocaba foi dividida em três porções: oeste, central e leste. A primeira e a segunda estão situadas na Província do Paraná e a terceira nas Províncias do Tocantins e Mantiqueira.

Na porção oeste, Província do Paraná, encontram-se os Grupos Passa Dois (13,50%), com as Formações Teresina (argilito, siltito e arenito muito fino e fino), Serra Alta e Irati (ambas com folhelho, siltito e argilito); e o Grupo Guatá (8,75%), com a Formação Tatuí (siltito e siltito arenoso, arenito fino quartzoso e arenito médio a grosso).

Na porção central, ainda na Província do Paraná, encontra-se o Grupo Itararé Indiviso (36,67%) (arenito, tilito, siltito e folhelho) e uma pequena porção do Magmatismo relacionado ao Orógeno Socorro-Guaxupé (granito calcialcalino), o Complexo Plutônico Alcalino (0,29%) e os Depósitos Aluvionares (areia, areia quartzosa, cascalheira, silte e argila), que apesar de representarem apenas 1,56% da área da bacia, merecem atenção por se encontrarem dispostos sob as calhas dos rios Sorocaba, Pirajibú e Sarapuí.

Na porção leste encontram-se as Províncias Tocantins e Mantiqueira, sendo que na primeira encontra-se a maior porção do Magmatismo relacionado ao Orógeno Socorro-Guaxupé (6,06%) (granitos foliados, calcialcalinos), e na segunda, o Grupo São Roque (9,77%), com as formações Estrada dos Romeiros (biotita-sericita filito, metarenito, quartzito, anfibolito e quartzito fino), Pirajibú (metarenito, ortoquartzito arcoseano, metarenito, metassiltito e metargilito) e Pirapora do Bom Jesus (ortoanfibólito), o Grupo Votuverava (6,79%) com as Unidades Terrígena (metassiltito, metargilito e metarenito) e de Xistos (quartzo-biotita-muscovita xisto); a Formação Iporanga (15,77%) (granitos foliados peraluminosos e calcialcalinos e granitóides foliados) e a Unidade de Xistos do Complexo Embú (0,84%).

#### 3.2 Geomorfologia e Susceptibilidade à Erosão

A bacia do rio Sorocaba apresenta seu trecho superior no Planalto Atlântico, na unidade morfológica denominada Planalto de Ibiúna/São Roque, e o restante na Depressão Periférica, na unidade denominada Depressão do Médio Tietê, com altitudes variando de 1200 a 500 m, desde as terras mais altas nas cabeceiras até a foz no rio Tietê, respectivamente. No Planalto de Ibiúna/São Roque ocorre o predomínio de morros altos com topos aguçados e topos convexos, com altimetrias entre 800 e 1000 m e declividades acentuadas, acima de 20%, onde a litologia é representada por migmatitos e granitos. Já na Depressão do Médio Tietê, as formas de relevo se constituem basicamente por colinas de topos amplos tabulares e convexos, com altimetrias predominantes entre 500 e 650 m e declividades variando entre 5 e 10%, sendo a litologia basicamente constituída por diabásios e arenitos. Estas características geomorfológicas favoreceram a uma disposição bem organizada da rede de drenagem da bacia do rio Sorocaba, com padrão dendrítico (ROSS; MOROZ, 1997). A Figura 3 ilustra a distribuição espacial das principais formas de relevo na bacia do rio Sorocaba.



**Figura 3** – Mapa Geomorfológico da bacia do rio Sorocaba com suas principais formas de relevo; sua rede de drenagem; as estações de amostragem fluvial: S1 – Laranjal Paulista, S2 – Tatuí, S3 – Itavuvú, S4 – Votorantim e S5 – Ibiúna; estação de amostragem pluvial: P1 – Sorocaba; e, estações meteorológicas E4-050 – Laranjal Paulista e E4-026 – Bairro Sarapuí, ambas sob controle do DAEE/CTH; A713 – Sorocaba, sob controle do INMET; e, RI - Represa de Itupararanga, sob controle da CBA (Modificado a partir de IPT, 2006b)

Destacam-se na região da Depressão do Médio Tietê duas unidades de relevo, Morrotes Alongados e Espigões entrecortada por Colinas Médias, que juntas representam 52,79% da área total da bacia de drenagem, sendo que esta última acompanha grande parte da rede de drenagem, principalmente a calha do Médio Sorocaba e dos rios Sarapuí e Tatuí. Já no Planalto de Ibiúna/São Roque, há o predomínio das unidades Morros Paralelos na porção sul e Mar de Morros ao longo dos rios formadores do Sorocaba e no entorno do Reservatório de Itupararanga, com 11,18 e 9,70% da área de bacia, respectivamente (Tabela 3).

Distribuição das unidades de relevo da bacia do rio Sorocaba		
Unidade de Relevo	%	Área (km²)
Colinas Médias	25,58	1.347,65
Tabuleiro	1,64	86,43
Colinas Amplas	8,34	439,45
Morros Arredondados	1,47	77,64
Planícies Aluviais	1,81	95,21
Morros com Serras Restritas	6,42	338,01
Escarpas Festonadas	0,15	8,06
Serras Alongadas	0,92	48,71
Morrotes Alongados Paralelos	5,58	294,06
Morrotes Alongados e Espigões	27,21	1.433,70
Mar de Morros	9,70	510,86
Morros Paralelos	11,18	589,23
TOTAL	100,00	5.269,00

**Tabela 3** – Distribuição percentual das unidades de relevo presentes na bacia do rio Sorocaba e respectiva área de ocorrência

A Figura 4 ilustra a distribuição da suscetibilidade aos processos erosivos ao longo da bacia do rio Sorocaba e permitiu distinguir duas regiões bem definidas: uma na região da Depressão do Médio Tietê, com grau de suscetibilidade baixa; e outra na região do Planalto de Ibiúna/São Roque, com predomínio dos graus de suscetibilidade alta e média, este último no entorno do Reservatório de Itupararanga e das bacias dos rios Sorocamirim e Sorocabuçú.



**Figura 4** – Mapa de Suscetibilidade à Erosão para a bacia do rio Sorocaba; com a rede de drenagem; as estações de amostragem fluvial: S1 – Laranjal Paulista, S2 – Tatuí, S3 – Itavuvú, S4 – Votorantim e S5 – Ibiúna; estação de amostragem pluvial: P1 – Sorocaba; e, estações meteorológicas E4-050 – Laranjal Paulista e E4-026 – Bairro Sarapuí, ambas sob controle do DAEE/CTH; A713 – Sorocaba, sob controle do INMET; e, RI - Represa de Itupararanga, sob controle da CBA (Modificado a partir de IPT, 2006b)

Dessa forma, a região das nascentes, no Planalto de Ibiúna/São Roque, concentra os níveis de fragilidade potencial mais elevados, estando sujeita a fortes atividades erosivas; e em grande parte da área de drenagem do Médio e Baixo Sorocaba, na Depressão do Médio Tietê, essa fragilidade potencial é baixa e representa 63,67% da área total da bacia de drenagem (Tabela 4). Entretanto, o Relatório Zero da Bacia do Sorocaba e Médio Tietê (IPT, 2006b) destaca problemas relacionados à ocorrência de processos erosivos nos municípios de Sorocaba e Votorantim, que foram associados ao uso e ocupação do solo do maior adensamento urbano da bacia de drenagem; e nos municípios de Cerquilho e Sarapuí, localizados em regiões que apresentam grau de suscetibilidade à erosão alta e muito alta, respectivamente.

Distribuição da Suscetibilidade à Erosão para a bacia do rio Sorocaba		
Grau de Suscetibilidade	%	Área (km²)
Muito Alta	2,22	116,95
Alta	18,04	950,71
Média	6,99	368,55
Baixa	63,67	3.354,61
Muito Baixa	4,96	261,57
Área Urbana	4,11	216,61
TOTAL	100,00	5.269,00

**Tabela 4** – Distribuição percentual do grau de suscetibilidade à erosão para a bacia do rio Sorocaba e respectiva área de ocorrência

#### 3.3 Solos

Conforme descrito por Oliveira et al. (1999) e Perrota et al. (2005), a bacia do rio Sorocaba apresenta seis principais classes de solos, com o predomínio de Argissolo Vermelho (49,13%) e Latossolo Vermelho (33,70%). Cabe destacar a presença de Latossolo Vermelho-Amarelo (9,08%) a leste da bacia, na região mais a montante onde se encontram os formadores do rio Sorocaba (Figura 5) e que estas três classes de solos representam 91,91% da área total da bacia de drenagem (Tabela 5).



**Figura 5** – Mapa de solos da bacia do rio Sorocaba; sua rede de drenagem; as estações de amostragem fluvial: S1 – Laranjal Paulista, S2 – Tatuí, S3 – Itavuvú, S4 – Votorantim e S5 – Ibiúna; estação de amostragem pluvial: P1 – Sorocaba; e, estações meteorológicas E4-050 – Laranjal Paulista e E4-026 – Bairro Sarapuí, ambas sob controle do DAEE/CTH; A713 – Sorocaba, sob controle do INMET, e RI - Represa de Itupararanga, sob controle da CBA (Modificado a partir de IPT, 2006b; PERROTA et al., 2005; OLIVEIRA et al., 1999)

A classe dos Argissolos compreende solos constituídos por material mineral com argila de atividade baixa e horizonte B textural (Bt) imediatamente abaixo do horizonte A ou E (OLIVEIRA, 1999). Grande parte dos solos desta classe apresenta um evidente incremento no teor de argila do horizonte superficial para o horizonte B; apresentam profundidade variável, desde forte a imperfeitamente drenados e de cores avermelhadas ou amareladas (EMBRAPA, 2006). A cor vermelha está relacionada, especialmente nos solos de textura argilosa, à presença de solos originados de rochas básicas ou ricas em minerais ferromagnesianos, apresentando por isso, em geral, teores mais elevados em cátions trocáveis e em micronutrientes (OLIVEIRA, 1999).

Distribuição das classes de solos na bacia do rio Sorocaba		
Classes de solos	%	Área (km²)
Argissolo Vermelho	49,13	2.588,48
Latossolo Vermelho	33,70	1.775,80
Latossolo Vermelho-Amarelo	9,08	478,65
Latossolo Amarelo	2,21	116,20
Neossolo Litólico	1,10	57,92
Cambissolo Hálpico	0,67	35,33
Área Urbana	4,11	216,61
TOTAL	100,00	5.269,00

**Tabela 5** – Distribuição percentual das classes de solos presentes na bacia do rio Sorocaba e respectiva área de ocorrência

Já a classe dos Latossolos compreende solos constituídos por material mineral, apresentando horizonte B latossólico imediatamente abaixo de qualquer tipo de horizonte A, dentro de 200 cm da superfície do solo ou dentro de 300 cm, se o horizonte A apresenta mais de 150 cm de espessura (OLIVEIRA et al., 1999). Este horizonte B subsuperficial é característico, cujos constituintes evidenciam avançado estágio de intemperização, explícita pela alteração quase completa dos minerais primários menos resistentes ao intemperismo e/ou de minerais de argila 2:1, seguida de intensa dessilicificação, lixiviação de bases e concentração de sesquióxidos, argila do tipo 1:1 e minerais primários resistentes ao intemperismo. Em geral é constituído por quantidades variáveis de óxidos de ferro e de alumínio, minerais de argila 1:1, quartzo e outros minerais mais resistentes ao intemperismo (EMBRAPA, 2006). São solos com boa drenagem interna, mesmo nos de textura argilosa.

O Latossolo Vermelho apresenta solos com matiz 2,5YR ou mais vermelho na maior parte dos primeiros 100 cm do horizonte B e o Latossolo Vermelho Amarelo apresenta solos com matiz 5YR ou mais vermelhos e mais amarelos que 2,5YR na maior parte dos primeiros 100 cm do horizonte B (OLIVEIRA et al., 1999).

#### 3.4 Vegetação e Usos e Ocupação do Solo

A vegetação da bacia do rio Sorocaba se mostra representada pelo Ecossistema de Florestas Estacionais Semideciduais, com diferentes tipos fitofisionômicos distribuídos de forma variável, caracterizando estágios de transição entre Floresta Atlântica, Floresta Decidual e Cerrado. A maior parte das formações originais, isto é, matas, capoeiras, campos e cerrados, além da vegetação de várzea, foi retirada, tanto pela ocupação agrícola na Depressão Periférica quanto pelos processos de urbanização ao longo do território (IPT, 2006b), conforme pode ser observado na Figura 6.



**Figura 6** – Mapa de uso e ocupação do solo da bacia do rio Sorocaba; sua rede de drenagem; as estações de amostragem fluvial: S1 – Laranjal Paulista, S2 – Tatuí, S3 – Itavuvú, S4 – Votorantim e S5 – Ibiúna; estação de amostragem pluvial: P1 – Sorocaba; e, estações meteorológicas E4-050 – Laranjal Paulista e E4-026 – Bairro Sarapuí, ambas sob controle do DAEE/CTH; A713 – Sorocaba, sob controle do INMET, e RI - Represa de Itupararanga, sob controle da CBA (Modificado a partir de IPT, 2006b)

Para melhor descrever a vegetação e o uso e ocupação do solo ao longo da bacia de drenagem do rio Sorocaba, optou-se por dividi-la em três sub-bacias: Alto Sorocaba, Sorocaba-Pirajibú e Baixo Sorocaba.

A área da sub-bacia do Alto Sorocaba, região das nascentes no Planalto Atlântico, em seu conjunto, apresenta as maiores porcentagens de cobertura florestal da bacia e é uma área de conservação ambiental que integra a Reserva da Biosfera do Cinturão Verde de São Paulo, que se estende para áreas na bacia do Tietê. Essa característica lhe confere percentuais elevados quanto à presença de remanescentes de vegetação original, majoritariamente formadas por matas e capoeiras, com presença de 12,4% e 34,0% da área total de Ibiúna e, seguindo-lhe com diferença percentual expressiva, 0,7% e 9,4%, respectivamente em Vargem Grande Paulista, que não apresenta população rural em função da pequena área do município (29 km<sup>2</sup>). Essa região tem na produção agrícola seu principal suporte econômico, caracterizada por uma estrutura fundiária com predomínio de propriedades de até 10 hectares, é considerada um importante centro produtivo de hortifrutigranjeiros para a Região Metropolitana da Cidade de São Paulo (RMSP), com destaque para o cultivo de olerícolas, seguida da batata e do tomate. Apresenta ainda a exploração minerária, principalmente areia para a construção civil. A proximidade com a RMSP configura um atrativo para o contínuo parcelamento do solo e a criação de chácaras de recreio, muitas delas invadindo áreas de preservação permanente, como são as nascentes e as margens dos cursos d'água. O conjunto dessas atividades acabam por exercer pressão negativa sobre os fragmentos remanescentes (IPT, 2006b).

Na sub-bacia do Sorocaba-Pirajibú estão inseridos os municípios de Sorocaba, Mairinque, Alumínio, Iperó e Araçoiaba da Serra, região que apresenta as mais elevadas taxas de urbanização e o maior adensamento populacional da bacia do Sorocaba, 675.948 habitantes nas zonas urbanas de Sorocaba e Votorantim (IBGE, 2010). A cobertura vegetal remanescente nesta sub-bacia é representada tanto por formações florestais como por cerrados. Os menores índices são observados em Sorocaba (4,63%), enquanto que os municípios de Votorantim, Mairinque e Iperó apresentam os maiores índices, por volta de 13%. As áreas cultivadas são ocupadas principalmente por pastagens e pelas culturas de eucalipto e milho (IPT, 2006b).

Na sub-bacia do Baixo Sorocaba há o predomínio de atividades agropecuárias e poucos remanescentes de cobertura vegetal natural. Essa região apresenta uma estrutura fundiária de propriedades entre 10 e 100 hectares, onde a maior parte da área plantada é destinada a pastagens com o cultivo de braquiária

(60%), possivelmente ocupando áreas de cerrado originais. Na parte leste da subbacia destaca-se o cultivo da cana-de-açúcar, como em Laranjal Paulista e Cesário Lange. Em termos de cobertura vegetal remanescente, Pirapora é o município que apresenta o maior índice (32%), em sua maioria representada por capoeiras (IPT, 2006b).

De uma forma geral, a bacia do rio Sorocaba apresenta um predomínio de pastagem / campo antrópico (Figura 6), que representa 77,45% do uso e ocupação do solo na bacia de drenagem (Tabela 6), seguido pelas áreas com culturas agrícolas (13,72%), concentradas na porção leste da bacia e no entorno da calha do Médio Sorocaba. As áreas de reflorestamento representam 3,03% da bacia de drenagem e se concentram principalmente na região de transição entre a Depressão Periférica e o Planalto Atlântico, formando um cinturão no sentido sudoestenordeste. Os remanescentes de cobertura vegetal natural ocupam uma pequena parcela do território (1,70%) e se concentram na região das nascentes, próximos ao Reservatório de Itupararanga, e no município de Iperó, onde se localiza a Floresta Nacional de Ipanema.

Distribuição das classes de uso e ocupação do solo na bacia do rio Sorocaba			
Classes de uso e ocupação do solo	%	Área (km²)	
Pastagem / Campo Antrópico	77,45	4.080,65	
Culturas	13,72	722,68	
Cobertura Vegetal Natural	1,70	89,36	
Reflorestamento	3,03	159,70	
Área Urbana	4,11	216,61	
TOTAL	100,00	5.269,00	

Tabela 6 – Distribuição percentual das classes de uso e ocupação do solo na bacia do rio Sorocaba e respectiva área de ocorrência

### 3.5 Clima

De acordo com a classificação de Köppen (1948), o clima é Cwa na área da Depressão Periférica e Cwb nas áreas mais elevadas. A classificação "Cw" indica um clima de inverno não rigoroso, com chuvas periódicas e inverno seco. Durante o mês mais chuvoso do verão, a precipitação é 10 vezes, ou mais, superior do que nos mês mais seco. As letras "a" e "b" relacionam-se à temperatura do mês mais quente e indicam se ela é superior ou inferior a 22ºC, respectivamente.

#### 3.6 Estações de Amostragem

Para o desenvolvimento deste estudo foram estabelecidas cinco estações de amostragem de águas fluviais e uma estação de amostragem de águas pluviais. As estações de amostragem foram estabelecidas de acordo com sua representatividade hídrica a partir de estudo cartográfico da bacia do rio Sorocaba, identificadas e georreferenciadas em campo com a utilização de um navegador GPS MIO C320 (Figura 7).



**Figura 7** – Identificação de rota (A e B) e georreferenciamento da estação de amostragem S2 – Tatuí (C), utilizando GPS MIO C320

Para as estações de amostragem de águas fluviais, procurou-se identificar estradas e pontes que facilitassem tanto o acesso quanto a coleta das amostras. A partir desta definição foi possível estabelecer as cinco estações de amostragem, conforme representado na Figura 1. Cabe destacar que nos locais escolhidos o canal do rio se apresentou retilíneo por pelo menos 100 metros, tanto a montante quanto a jusante da estação, e bem encaixado em seu leito, o que facilitou os procedimentos de coleta de amostras e a obtenção dos dados para determinar a vazão em cada amostragem, tanto de velocidade do fluxo de água, com a utilização de um micromolinete digital Global Water FP 101, quanto de batimetria, para determinar a área úmida da seção transversal do canal na estação de amostragem.

Segue abaixo a localização e área de influência de cada estação de amostragem de águas fluviais:

### S1 – Laranjal Paulista

A estação de amostragem S1- Laranjal Paulista correspondeu ao exutório final da bacia do rio Sorocaba, localizada no km 172 da Rodovia Marechal Rondon (SP 300), no município de Laranjal Paulista (Lat. 23°03'53"S, Long. 47°49'13"O), integraliza o escoamento total de uma área de drenagem de 5.269 km<sup>2</sup> (DAEE/CTH, 2009). A Figura 8 ilustra o rio Sorocaba na estação de amostragem S1 – Laranjal Paulista (A, B e C).



**Figura 8** – Estação de amostragem S1 - Laranjal Paulista: rio Sorocaba sob a Rodovia Marechal Rondon, na zona rural de Laranjal Paulista (A, B e C)

#### S2 – Tatuí

A estação de amostragem S2 – Tatuí, localizada próximo ao nº 589 da Rua Laurindo Marques, continuação da Estrada do Bairro de Americana Velha, no município de Tatuí (Lat. 23º19'09"S, Long. 47º46'44"O), aproximadamente a 500 metros a montante da confluência com o rio Tatuí. Com uma área de drenagem de 3.942 km<sup>2</sup> (DAEE/CTH, 2009) que representa 74,8% da área total da bacia do rio Sorocaba, integra os principais afluentes da margem esquerda do rio Sorocaba, com as sub-bacias dos rios Sarapuí e Ipanema (Figura 1).

O Centro Tecnológico de Hidráulica e Recursos Hídricos do Departamento de Águas e Energia Elétrica – DAEE/CTH monitora a vazão do rio Sorocaba neste ponto, com dados diários desde 1940, através de régua limnimétrica e, mais recentemente, com um limnígrafo instalado à margem esquerda do rio Sorocaba. Além das informações de vazão diária, fornecidas pelo DAEE/CTH a partir dos dados do limnígrafo, a leitura da régua limnimétrica e posterior cálculo com a curva chave (DAEE/CTH, 2010) foram utilizadas para comparação e validação dos cálculos de vazão feitos para a estação de amostragem, considerando os dados de velocidade e área da seção úmida medidas a cada excursão. A Figura 9 ilustra o rio Sorocaba na estação de amostragem S2 – Tatuí (A e B), a régua limnimétrica (C e D) e o limnígrafo (E e F) ali instalados pelo DAEE/CTH.



**Figura 9** – Estação de amostragem S2 – Tatuí: rio Sorocaba no bairro de Americana Velha, em Tatuí (A e B), detalhe da régua limnimétrica (C e D) e limnígrafo do DAEE/CTH (E e F)

## S3 – Itavuvú

A estação de amostragem S3 – Itavuvú, localizada no km 2 da Rodovia Emerenciano Prestes de Barros (SP 097), no município de Sorocaba (Lat. 23°26'03"S, Long. 47°31'00"O), apresenta uma área de drenagem de aproximadamente 1607 km<sup>2</sup>, calculada a partir de levantamento cartográfico, o que representa 30,5% da área total da bacia do rio Sorocaba. Situada a jusante da confluência do rio Pirajibú, principal sub-bacia da margem direita do rio Sorocaba, e da grande mancha urbana dos municípios de Sorocaba e Votorantim, que juntas somam 55,8% do total da população da bacia em estudo (IBGE, 2010). Esta estação integra, a princípio, a influência antrópica urbana mais representativa da bacia do rio Sorocaba.

A Figura 10 ilustra o rio Sorocaba na estação de amostragem S3 - Itavuvú (A e B) e a realização da batimetria da seção transversal do canal (C e D).



**Figura 10** – Estação de amostragem S3 - Itavuvú: rio Sorocaba em Itavuvú (A e B) e batimetria da seção transversal do canal (C e D)

#### S4 – Votorantim

A estação de amostragem S4 – Votorantim, localizada na altura do nº 35 da Rua Ovídio Godinho, em Votorantim (Lat. 23°32'41"S, Long. 47°26'47"O), a jusante do Reservatório de Itupararanga e a montante da mancha urbana de Votorantim e Sorocaba. Apresenta uma área de drenagem de aproximadamente 1.040 km<sup>2</sup> (DAEE/CTH, 2009), que representa 19,7% da área total da bacia do rio Sorocaba. Por estar a apenas 500 metros de onde o rio Sorocaba entra na zona urbana de Votorantim, a influência antrópica urbana nesta estação foi considerada desprezível.

A Figura 11 ilustra o rio Sorocaba na estação de amostragem S4 - Votorantim (A e B) e a realização da batimetria da seção transversal do canal (C).



**Figura 11** – Estação de amostragem S4 - Votorantim: rio Sorocaba na cidade de Votorantim (A e B) e batimetria da seção transversal do canal (C)

#### S5 – Ibiúna

A estação de amostragem S5 – Ibiúna, localizada no km 10,5 da Estrada Municipal para Mairinque, em Ibiúna (Lat. 23°38'07"S, Long. 47°13'23"O), drena uma área de aproximadamente 680 km<sup>2</sup>, calculada a partir de levantamento cartográfico, o que representa 12,9% da área total da bacia do rio Sorocaba. Este foi o ponto mais próximo das nascentes e dos contrafortes ocidentais da Serra do Mar, representando a região mais preservada da bacia estudada, situado a montante do Reservatório de Itupararanga e integra os rios Sorocamirim e Sorocabuçu, formadores do rio Sorocaba.

A estação de amostragem S5 – Ibiúna, no rio Sorocaba, pode ser observada na Figura 12 (A e B).


**Figura 12** – Estação de amostragem S5 – Ibiúna no rio Sorocaba, localizada na zona rural de Ibiúna (A e B)

As amostragens de águas pluviais foram realizadas na estação P1 – Sorocaba, descrita abaixo.

# P1 - Sorocaba

A estação de amostragem de águas pluviais P1 – Sorocaba foi instalada próxima à zona urbana de Sorocaba, nos fundos de uma chácara situada na Rua Santa Alves de Almeida nº 29 (Lat. 23º26'48"S, Long. 47º29'44"O) (Figura 13).



Figura 13 – Estação de amostragem P1 - Sorocaba: pluviômetro para coleta de água de chuva

O referido local foi escolhido tendo em vista a presença diária de uma pessoa para a coleta e armazenamento das amostras e por estar na porção central da bacia de drenagem, que se mostrou adequado e representativo para a bacia de drenagem, de acordo com estudos preliminares de séries históricas de precipitação dos últimos 25 anos de quatro estações meteorológicas distribuídas ao longo da bacia de drenagem. Foram elas: estação E4-050 – Laranjal Paulista (Lat. 23°02'S, Long. 47°51'O) e estação E4-026 – Bairro Sarapuí (Lat. 23°24'S, Long. 47°46'O), ambas sob controle do Departamento de Águas e Energia Elétrica – Centro Tecnológico de Hidráulica e Recursos Hídricos - DAEE/CTH (DAEE/CTH, 2010), estação A713 –

Sorocaba (Lat. 23°25'32"S, Long. 47°35'07"O), sob controle do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET, 2010), e estação RI - Reservatório de Itupararanga (Lat. 23°36'45"S, Long. 47°23'49"O), sob controle da Companhia Brasileira de Alumínio (CBA, 2010), conforme pode ser observado na Figura 1.

# 4 MATERIAL E MÉTODOS

O desenvolvimento metodológico proposto neste estudo se mostrou em consonância com o estabelecido no projeto "Balanço da erosão na bacia do rio Sorocaba (SP): aspectos dinâmicos da hidrogeoquímica fluvial, processos e modelos de alteração de rochas" (FAPESP 2008/57104-4), salvaguardadas as modificações e ampliações necessárias para atender ao objetivo do presente estudo.

# 4.1 Materiais e Equipamentos Utilizados

Para o desenvolvimento do presente estudo foram utilizados diversos equipamentos e materiais, sendo os principais abaixo relacionados.

- Amostrador pontual de estágio simples para águas fluviais
- Balde graduado de polietileno de 20 L
- Bombona de polipropileno de 30 L
- Corda com 40 m
- Cromatógrafo iônico Dionex ICS-90
- Difratômetro de raios-X Philips PW 1877
- Espectrômetro de emissão ótica com plasma induzido de argônio acoplado indutivamente - ICP-OES Optima 3000 DV.
- Espectrômetro de Massa acoplado a um cromatógrafo gasoso Analisador Automático de Carbono e Nitrogênio ANCA-GSL Sercon Hidra 20-20
- Estufa de secagem com circulação forçada de ar Maconi MA037
- Evaporador rotativo sob vácuo Marconi MA120
- Frascos de polietileno (100, 500 e 1000 mL)
- Freezer horizontal Reubly CHDA 41
- Medidor digital de condutividade e temperatura portátil Digimed DM4
- Medidor digital de fluxo do tipo Micromolinete Global Water FP 101
- Filtros de membrana de vibra de vidro 0,3 0,6 45 μm Millipore
- Filtros de membrana ha em ésteres de celulose 0,45 µm e 47 mm Millipore

- Medidor digital de fluxo do tipo Micromolinete Global Water FP 101
- Medidor digital de oxigênio dissolvido portátil Digimed DM4
- Medidor digital de pH portátil Digimed DM2
- Microbureta de 2 mL Gilmont, para a microtitulação de Gran
- Mufla (para fusão alcalina a 1000°C)
- N<sub>2</sub>, gás inerte Air Liquide.
- Pluviômetro convencional de aço inox
- Sais e ácidos utilizados no preparo de soluções e padrões para cromatografia iônica (sais: NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>; CaCl<sub>2</sub>; LiCl; NaF; NaNO<sub>2</sub>; NaBr; NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; NaCl; KCl; NaHCO<sub>3</sub>; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; MgCl<sub>2</sub> e NaCH<sub>3</sub>COO; e os ácidos: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; HNO<sub>3</sub>; HCl; CH<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S; C<sub>16</sub>H<sub>37</sub>NO)
- Sais utilizados para extração total pelo método da fusão alcalina: Metaborato de Lítio Anidro – LiBO<sub>2</sub>; Tetraborato de Lítio– Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.
- Sistema de filtração manual à vácuo (47 mm)
- Trenas de 5 e de 20 m.
- Vidraria convencional de laboratório

# 4.2 Protocolo de Amostragem

As amostragens de águas fluviais e sedimentos em suspensão foram realizadas no período de março de 2009 a setembro de 2010, em 18 excursões às cinco estações de amostragem definidas ao longo da bacia de drenagem do rio Sorocaba. As amostras foram coletadas no eixo principal da corrente e nas margens direita e esquerda do rio, a 1,5 m de profundidade, utilizando um amostrador pontual de estágio simples adaptado por Mortatti (1995) para rios de médio porte, sendo compostas posteriormente para maior representatividade de cada estação (Figura 14). As amostras foram classificadas em dois tipos, brutas e preservadas (1 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado por litro de amostra), para atender ao protocolo analítico estabelecido. Todas as amostras, duas alíquotas de 500 mL de amostra bruta e uma alíquota de 1 L de amostra preservada, foram armazenadas em frascos de polietileno, devidamente identificados, e mantidas sob refrigeração a 4º C até

serem processadas as análises químicas e a quantificação do sedimento fino em suspensão.



**Figura 14** – Coleta de amostra de águas fluviais e sedimentos em suspensão: Lançamento do amostrador (A), coleta da amostra (B), retirada do amostrador (C), transferência para frasco de armazenagem (D)

Também foram coletadas 200 mL de águas fluviais, a cada excursão nas respectivas estações de amostragem, para a análise de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO<sub>5,20</sub>). A amostragem foi realizada com a introdução de um frasco de vidro de 200 mL no interior de um copo de PVC de 1 L e o conjunto lançado próximo ao eixo da corrente. Após completar o volume, o frasco foi fechado, sem bolhas de ar, e armazenados sob refrigeração até o processamento em laboratório.

Para determinar a composição química dos sedimentos em suspensão transportados pelo rio Sorocaba, foram coletados 30 L de amostra bruta de águas fluviais nas estações de amostragem S1 – Laranjal Paulista e S2 – Tatuí, utilizando um balde graduado de polietileno (20 L) até completar o volume estabelecido, sendo cada amostra armazenada em bombona de polipropileno de 30 L e encaminhada para processamento em laboratório (Figura 15).



**Figura 15 –** Coleta de 30 L de amostra bruta de águas fluviais: Coleta da amostra (A e B) e transferência para a bombona (C)

As águas pluviais foram amostradas a cada evento de chuva, com base diária, na estação de amostragem P1 – Sorocaba, acondicionadas em frascos de polietileno de 100 mL e mantidas sob refrigeração a 4º C até serem analisadas.

Os dados necessários para o cálculo da vazão instantânea (m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) foram obtidos a cada excursão nas respectivas estações de amostragem: área úmida da seção transversal do canal (m<sup>2</sup>) e velocidade média do fluxo de água que passou por essa seção (m s<sup>-1</sup>). A área úmida da seção transversal foi determinada a partir de dados tipo ordenadas, largura do canal e profundidade, obtidos por batimetria, com o auxílio de uma trena e uma corda com lastro (Figura 16 A). Estes dados permitiram simular a morfologia do leito do canal e calcular a área da seção úmida, ambos com o auxílio do software WinXPRO 3.0 (USDA, 2005), conforme Figura 16 B. A velocidade média do fluxo de água foi estabelecida a partir da média dos valores observados a 20% e 60% da altura da lâmina d'água, medidos nas margens esquerda e direita e no eixo da corrente com a utilização do Micromolinete Digital Global Water FP 101 (Figura 16 C).



Micromolinete digital



**Figura 16** – Obtenção de dados para determinação da vazão: Batimetria (A), determinação da área úmida da seção transversal (B) e medida de velocidade média do fluxo de água com a utilização do Micromolinete digital (C)

# 4.3 Preparo e Análise das Amostras

# 4.3.1. Águas fluviais

Todas as amostras de águas fluviais passaram por processo de filtração manual à vácuo (Figura 17 A), sendo utilizado filtros de membrana celulose 0,45  $\mu$ m (47 mm) para amostras brutas e filtros de fibra de vidro (0,3 – 0,6  $\mu$ m) para amostras preservadas.

As amostras brutas foram analisadas quimicamente para os íons maiores Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e NO<sub>2</sub><sup>-</sup> por cromatografia iônica

(IC), utilizando o equipamento Dionex ICS-90 (Figura 17 B). O manual de operação do equipamento estabelece que o limite teórico de detecção para os íons analisados é de 0,0001 mg L<sup>-1</sup> (DIONEX CORPORATION, 2004), representando a menor concentração do íon em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada. A partir de testes realizados com a diluição sucessiva dos padrões de calibração utilizados e da observação dos resultados obtidos, o limite de detecção estabelecido para as amostras analisadas foi de 0,001 mg L<sup>-1</sup>. O limite de quantificação, que representa a menor concentração da substância em exame que pode ser medida, encontra-se estabelecido na literatura como sendo a razão 10:1 em relação ao limite de detecção (RIBANI et al., 2004). Desta forma, a partir do limite de detecção estabelecido, adotou-se como limite de quantificação, para as amostras analisadas, a concentração de 0,01 mg L<sup>-1</sup>.

Ainda para as amostras brutas, foi determinada a concentração de  $HCO_3^-$ , representado pela alcalinidade, de acordo com o método da micro-titulação de Gran (EDMOND, 1970), onde 25 mL de amostra de água bruta foram titulados com baixos volumes de HCI 0,1 N padronizado (Figura 17 C). Após medir o pH inicial da amostra, foi acrescentado 1 µL de titulante por vez utilizando uma microbureta Gilmont (2 mL), com monitoramento constante do pH, registrando o volume de titulante utilizado até atingir pH 4,5 e os quatro valores subsequentes de pH para cada µL de HCI acrescentado. Os valores de pH e volume foram inseridos na função de Gran (Equação 1):

$$F_2 = |anti \log(\alpha - pH)| \times (V_0 + v) \tag{1}$$

onde  $\alpha$  é uma constante igual a 5,  $V_0$  é o volume inicial da amostra (mL) e v representa o volume do titulante (mL).

Quando se usa como titulante o HCI 0,1 N padronizado, *v* não excede 5% de  $V_0$  e a soma ( $V_0 + v$ ) da Equação 1 é desprezível. Os valores obtidos na função de Gran para cada valor de pH são correlacionados linearmente com os respectivos volumes utilizados na titulação e a razão entre os coeficientes linear e angular da reta de correlação define o volume de ácido equivalente ( $V_{eq}$ ). Assim, é possível

calcular a concentração da alcalinidade (*Alc*) a partir da Equação 2, sendo os resultados obtidos em meq L<sup>-1</sup> convertidos para mg L<sup>-1</sup>.

$$Alc = \frac{(N \times 10^6 \times V_{eq})}{V_0} \tag{2}$$

Os teores de alcalinidade foram determinados para as amostras que apresentaram valores de pH superiores a 5, tendo em vista que abaixo desse valor o carbono inorgânico dissolvido encontra-se na forma de CO<sub>2</sub> dissolvido (STUMM; MORGAN, 1981).

As amostras preservadas foram analisadas quimicamente em termos de Si, Al, Fe, Mn, Cu, Cr, Zn, Ni, Cd e Pb por espectrometria de emissão ótica com plasma induzido de argônio acoplado indutivamente, utilizando o equipamento ICP-OES Optima 3000 DV (Figura 17 D). Para as espécies químicas determinadas, foram utilizados os seguintes limites de detecção, apresentados entre parêntesis e expressos em mg L<sup>-1</sup>: Si (0,020), Al (0,020), Fe (0,020), Mn (0,002), Cu (0,005), Cr (0,010), Zn (0,020), Ni (0,005), Cd (0,005) e Pb (0,050).

Estas amostras também foram analisadas em termos de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Nitrogênio Orgânico Dissolvido (NOD). Após processo de concentração de amostra em evaporador rotativo sob vácuo modelo Marconi MA120 (Figura 17 E), o COD e o NOD foram determinados por cromatografia gasosa, utilizando um Analisador Automático de Carbono e Nitrogênio modelo ANCA-GSL Sercon Hidra 20-20 (Figura 17 F).



**Figura 17** – Sistema de filtração manual à vácuo (A), Cromatógrafo Iônico DIONEX ICS 90 (B), Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Induzido de Argônio Acoplado Indutivamente ICP-OES Optima 3000 DV (C), Micro-titulação de Gran (D), evaporador rotativo sob vácuo marca Marconi MA 120 (E), analisador automático de Carbono e Nitrogênio modelo ANCA-GSL Sercon Hidra 20-20 (F)

Os parâmetros físico-químicos associados à qualidade da água foram medidos em campo, imediatamente após as coletas, conforme ilustrado na Figura 18, utilizando equipamentos digitais portáteis para pH (Digimed DM2), oxigênio dissolvido (Digimed DM4) e condutividade elétrica e temperatura (Digimed DM4).



Figura 18 - Medição dos parâmetros físico-químicos em campo (A, B e C)

# 4.3.2 Águas pluviais

As amostras de águas pluviais, após processo de filtração em membrana celulose 0,45  $\mu$ m (47 mm), também foram analisadas em termos de cátions e ânions principais dissolvidos, por cromatografia iônica utilizando-se o equipamento Dionex ICS-90, e de HCO<sub>3</sub>, por micro-titulação de Gran, conforme descrito anteriormente.

Para efeito de normalização dos resultados, foram consideradas somente as amostras referentes a precipitações superiores a 5 mm, pois proporcionaram volume adequado para a realização das análises químicas previstas.

### 4.3.3 Sedimentos finos em suspensão

Os sedimentos finos em suspensão (FSS) presentes no rio Sorocaba foram avaliados de forma quantitativa e qualitativa, a cada excursão e para as cinco estações de amostragem, em termos de concentração de FSS e composição química e isotópica.

Para a análise quantitativa foram filtrados 300 mL de amostras compostas de águas fluviais brutas, coletadas a cada excursão nas respectivas estações de amostragem, por processo manual à vácuo, utilizando filtros de membrana de celulose 0,45 µm e 47 mm de diâmetro pré-pesados, após secagem em estufa com circulação forçada de ar (Marconi MA037) a 60°C até peso constante. Após a filtragem, o conjunto filtro + sedimento foi seco em estufa a 60°C por 24 h, mantido em dessecador com sílica gel para estabilização por 48h e novamente pesado. A Figura 19 ilustra as principais etapas desse processo.



Figura 19 – Gravimetria: estufa (A), pré-pesagem do filtro (B), filtragem (C), filtro + sedimentos secos (D e E)

A composição química e isotópica do Carbono Orgânico Particulado (COP) e Nitrogênio Orgânico Particulado (NOP) presentes nos sedimentos em suspensão transportados pelo rio Sorocaba foram determinadas por espectrometria de massas acoplado com um sistema de cromatografia gasosa, utilizando um Analisador Automático de Carbono e Nitrogênio modelo ANCA-GSL Sercon Hidra 20-20 (Figura 17 F). As demais espécies químicas de interesse geoquímico presentes nos sedimentos finos em suspensão foram determinadas por espectrometria de emissão ótica com plasma induzido de argônio acoplado indutivamente, utilizando o equipamento ICP-OES Optima 3000 DV (Figura 17 C), após processo de extração total pelo método da fusão alcalina proposto por Samuel, Rouault e Besnus (1985).

A obtenção de amostras de sedimentos em suspensão com massa suficiente para as análises químicas e isotópicas foi realizada por processo de decantação de 30L de amostras fluviais com sedimentos em suspensão, sifonamento da água, secagem do sedimento à 105°C até peso constante, moagem em almofariz de ágata e separação em peneira de nylon 63 μm.

A extração total das principais espécies químicas de interesse foi realizada pelo método da fusão alcalina (SAMUEL; ROUAULT; BESNUS, 1985), o qual consistiu em adicionar a 100 mg de amostra de FSS, previamente calcinada por 30 minutos a 1000°C para eliminar a matéria orgânica, os fundentes tetraborato de Lítio (400 mg) e metaborato de Lítio (200 mg), sendo misturados e homogeneizados em cadinho de platina dopado com 5% de ouro e encaminhados para a fusão em mufla a 1000°C por 30 minutos. Após esfriamento, o material fundido foi solubilizado com a adição de 20 mL de HCI (1M), sob agitação e temperatura (40°C), completando o volume a 50 mL com água milli-Q e armazenados em frascos de polipropileno até serem analisadas quimicamente. As fusões alcalinas, com respeito ao branco dos reagentes químicos, foram realizadas em triplicata visando à correção do branco analítico.

Os limites de determinação do ICP-OES, em mg L<sup>-1</sup>, para as espécies químicas analisadas foram: Si (0,020), AI (0,020), Fe (0,020), Mn (0,002), Cu (0,005), Cr (0,010), Zn (0,020), Ni (0,005), Cd (0,005), Pb (0,050), Co (0,005), Sr (0,002), Sc (0,010), Ca (0,050), Mg (0,050), Na (0,050) e K (0,050). Para controle da qualidade analítica e do processo de extração foi utilizado o material de referência internacional Soil-7 (IAEA).

# 4.3.4 Solos

Foram coletadas amostras dos três principais tipos de solos presentes na bacia de drenagem do rio Sorocaba, conforme descrito no item 3.3, para a determinação da densidade média dos solos, das características mineralógicas e da composição química e isotópica de Carbono Orgânico Particulado (COP) e Nitrogênio Orgânico Particulado (NOP).

A densidade média dos solos foi determinada de acordo com o método "core" (BLAKE; HARTGE, 1986). Para tal, foram coletadas amostras indeformadas de solo, em triplicata, sempre a 10 cm de profundidade, utilizando cilindros metálicos com 75 mm de diâmetro e 50 mm de altura, preservando o volume interno dos mesmos. Após determinação do peso das amostras de solo, previamente secas em estufa a 105 °C até peso constante foi calculada a densidade em função do volume interno do cilindro.

As características mineralógicas dos principais solos da bacia do rio Sorocaba foram determinadas por difração de raios-X com a utilização do equipamento Philips PW 1877, no NUPEGEL/ESALQ/USP. As amostras de solo foram previamente secas em estufa a 105 °C até peso constante, moídas em almofariz de ágata e separadas em peneiras de nylon de 63 μm.

A composição química e isotópica do COP e do NOP foram determinadas para o Argissolo Vermelho (LV) e Latossolo Vermelho (LV), da mesma forma descrita para os sedimentos finos em suspensão (item 4.3.3.)

# 4.4 Aspectos Hidrológicos da Bacia de Drenagem do Rio Sorocaba

Os principais aspectos hidrológicos da bacia de drenagem do rio Sorocaba foram avaliados em termos da caracterização dos regimes pluviométrico e fluviométrico, cálculo das vazões nas respectivas estações de amostragem e a determinação do escoamento superficial rápido.

# 4.4.1 Caracterização dos regimes pluviométrico e fluviométrico

A caracterização dos regimes anuais pluviométrico e fluviométrico da bacia do rio Sorocaba foi realizada utilizando as bases de dados diários da série histórica de 1984 a 2008, fornecidas pelo DAEE/CTH (2009), para as estações E4-019 – Iperó (23°20'S, 47°41'O) e 4E-001 – Entre Rios (23°01'S, 47°48'O), respectivamente. Foram calculadas a precipitação mensal acumulada e a vazão média mensal para

cada um dos 25 anos das séries históricas e, posteriormente, as médias mensais para o período.

A escolha dessas estações levou em consideração a disponibilidade de dados confiáveis para o período estabelecido e suas respectivas localizações, consideradas representativas no contexto da área de drenagem, estando a estação pluviométrica E4-019 – Iperó localizada na porção média da bacia de drenagem e a estação fluviométrica 4E-001 – Entre Rios, próxima à foz do rio Sorocaba, considerada como integradora de todos os processo que ocorrem na bacia de drenagem.

### 4.4.2 Determinação do escoamento superficial rápido

O estudo fluviométrico do rio Sorocaba foi aprofundado com a análise da separação do hidrograma de cheia em um modelo de dois reservatórios, com ênfase na separação do escoamento superficial rápido e a análise de sua variabilidade temporal, com o emprego de filtros numéricos auto-recursivos de 1ª ordem. Este modelo de dois reservatórios pode ser entendido como a soma de dois componentes principais: o escoamento superficial rápido e o escoamento de base ou subterrâneo (PILGRIM; HUFF; STEELE, 1979; HOOPER; SHOEMAKER, 1986; ROBSON; NEAL, 1990).

A separação do hidrograma de cheia em um modelo de dois componentes foi feita de acordo com a metodologia estatística de emprego de filtros numéricos desenvolvida por Hino e Hasebe (1981; 1984). Esta técnica consiste em um processo de separação estatística utilizando um filtro numérico de separação de alta frequência, permitindo somente a passagem dos sinais de baixa frequência, que são associados à componente subterrânea do escoamento total. Esse modelo foi aplicado por Araújo e Dias (1995) para uma série de dados diários de vazão do rio Jangada, afluente do rio Iguaçu no estado do Paraná, e por Mortatti et al. (1997) para dados mensais de vazão do rio Amazonas.

Para a bacia do rio Sorocaba, o modelo de filtro numérico utilizado para a separação do hidrograma de cheia em dois reservatórios principais, considerando uma base de dados anuais, pode ser observado na Equação 3:

$$Qn = \alpha((B \times Qn_{(t-1)}) + A \times Qt)$$
(3)

onde Qn corresponde à vazão do fluxo de base ou subterrâneo filtrado;  $\alpha$  é o fator de ponderação escolhido de modo a evitar os sinais negativos e que está associado, em termos de sensibilidade de cálculo, ao valor de escoamento superficial rápido mínimo igual a zero;  $A \in B$  são constantes expressas de acordo com as Equações 4 e 5:

$$A = \frac{e^{(\frac{1}{Tc})}}{Tc} \tag{4}$$

$$B = \frac{\Delta t}{Tc} \tag{5}$$

onde  $\Delta t$  o intervalo de tempo da base de dados da série de vazão e Tc o tempo de corte da função de separação que representa a constante de tempo do filtro.

O *Tc* pode ser calculado estatisticamente, através da análise de séries temporais de Fourier, com determinação da frequência de corte (*fc*) da série de vazões após análise de periodograma, de acordo com a Equação 6:

$$Tc = \frac{1}{(2\pi \times fc)} \tag{6}$$

Como em um modelo de dois compartimentos o escoamento total representa a soma dos escoamentos superficial rápido e subterrâneo, foi possível adaptar a Equação 3 para a determinação do escoamento superficial rápido (*Qr*) a partir de uma série temporal de dados anuais do escoamento total (*Qt*), de acordo com a Equação 7:

$$Qr = Qt - \alpha((B \times Qn_{(t-1)}) + A \times Qt)$$
<sup>(7)</sup>

De acordo com Mortatti et al. (2004a), tal método permite, de forma bastante simples, separar o hidrograma de cheia num modelo de dois reservatórios, identificando as componentes do escoamento total (Qt): superficial rápido (Qr) e subterrâneo (Qn) e seus respectivos coeficientes Kr e Kn, expressos de acordo com as Equações 8 e 9, respectivamente.

$$Kr = \frac{Qr}{Qt}$$
(8)

$$Kn = \frac{Qn}{Qt} \tag{9}$$

A variabilidade do escoamento superficial rápido ( $\Delta Qr$ ), em base anual, foi calculada de acordo com a Equação 10:

$$\Delta Qr = \frac{(Qra - Qra_{médio})}{Qra_{médio}} \tag{10}$$

onde *Qra* representa o escoamento rápido superficial médio anual e *Qra<sub>médio</sub>* o escoamento rápido superficial médio para o intervalo de anos.

# 4.4.3 Cálculo das vazões nas estações de amostragem

As vazões (m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) foram obtidas a partir do produto entre a área úmida da seção transversal do canal (m<sup>2</sup>) e a velocidade média do fluxo de água que passou por essa seção (m s<sup>-1</sup>), medidas a cada excursão nas respectivas estações de amostragem conforme descrito no item 4.2.

### 4.5 Erosão Mecânica.

Os processos erosivos mecânicos em uma bacia de drenagem tendem a reduzir a espessura dos solos e das rochas, degradando fisicamente suas partículas, as quais são exportadas em suspensão pelos rios, alimentando a

sedimentação oceânica (MORTATTI; PROBST, 1998). O impacto das gotas de chuva libera as partículas de solo que são transportadas pelo escoamento superficial, principal processo associado à erosão hídrica, fazendo com que a carga de material particulado seja carreada para o canal fluvial.

A intensidade da erosão mecânica em uma bacia de drenagem pode ser avaliada através do estudo da dinâmica do FSS, com o monitoramento do fluxo desses sedimentos em conjunto com o conhecimento do seu comportamento em um determinado período de tempo (FERRAZ; MORTATTI, 2002).

### 4.5.1 Dinâmica dos sedimentos finos em suspensão

A quantificação dos sedimentos finos em suspensão (FSS) presente no rio Sorocaba foi realizada para o período de março de 2009 a setembro de 2010, por excursão e estação de amostragem, utilizando o método gravimétrico, de acordo com a Equação 11, a partir do procedimento descrito no item 4.3.3 para a análise quantitativa do FSS.

$$C_{FSS} = \frac{m_f - m_i}{V} \tag{11}$$

onde  $C_{FSS}$  é a concentração de FSS (mg L<sup>-1</sup>);  $m_f$  a massa final do filtro (mg);  $m_i$  a massa inicial filtro (mg) e *V* o volume filtrado (L).

Calculou-se também a concentração média do FSS, obtida com a normalização dos valores de cada concentração pela respectiva vazão e divisão pela soma total das vazões (Equação 12), de acordo com o procedimento estabelecido por Probst (1992), e o respectivo desvio padrão da média normalizada pela vazão (Equação 13).

$$C_{MNQ} = \frac{\Sigma(Q_i \times C_i)}{\Sigma Q_i} \tag{12}$$

86

onde,  $C_{MNQ}$  é a concentração média de FSS normalizado pela vazão (mg L<sup>-1</sup>);  $Q_i$  a vazão medida no dia de amostragem (m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>);  $C_i$  a concentração de FSS para o dia de amostragem (mg L<sup>-1</sup>) e  $\Sigma Q_i$  o somatório das vazões medidas nos dias de amostragens (m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>).

$$DP_{MNQ} = \sqrt{\frac{\Sigma(C_i \times C_{MNQ})^2 \times Q_i}{\Sigma Q_i - 1}}$$
(13)

onde,  $DP_{MNQ}$  é o desvio padrão da  $C_{MNQ}$  (mg L<sup>-1</sup>).

### 4.5.1.1 Relação concentração de sedimentos finos em suspensão x vazão

A maioria dos rios do mundo apresenta um aumento da concentração de sedimentos em suspensão conforme aumenta a vazão (PROBST, 1986). O relacionamento entre a concentração de FSS e a vazão tradicionalmente se dá através de um modelo de potência, expresso pela Equação 14 (PROBST, 1983), onde *a* e *b* variam de uma bacia de drenagem para outra, devido às características físicas das respectivas áreas de contribuição, associadas a possíveis regimes hidrológicos e climáticos diferenciados e uso e ocupação dos solos ao longo da bacia de drenagem (MEYBECK, 1984).

$$C_{FSS} = a \times Q^b \tag{14}$$

O expoente *b* relaciona a evolução da concentração de FSS em função da variação das vazões, sendo mais comum apresentar um valor positivo, onde o aumento da vazão acarreta o aumento da concentração de FSS e vice versa.

# 4.5.1.2 Transporte fluvial de sedimentos finos em suspensão

Para uma melhor compreensão da dinâmica do FSS ao longo do rio Sorocaba foi avaliado o transporte total (*T*) médio anual durante o período de estudo, por

estação de amostragem, utilizando o método estocástico desenvolvido por Probst, Amiotte-Suchet e Tardy (1992), conforme Equação 15, e empregada por Messaïtfa (1997) na bacia do rio III, Mortatti e Probst (2003) na bacia do rio Amazonas, e Mortatti et al. (2008) na bacia do rio Tietê.

$$T = C_{MNQ} \times \bar{Q} \times f \tag{15}$$

onde  $C_{MNQ}$  é a concentração média do sedimento fino em suspensão (mg L<sup>-1</sup>) normalizada pela vazão, de acordo com a Equação 12;  $\overline{Q}$  é a vazão média do período estudado, considerando sua representatividade ao longo da hidrógrafa; e o fator *f* corresponde à correção da massa e do tempo no cálculo do transporte fluvial médio, sendo igual a 31,536 para resultado em toneladas por ano.

O transporte fluvial específico médio anual ( $T_E$ ), definido como o transporte fluvial total por unidade de área da bacia de drenagem (t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>), foi calculado de acordo com a Equação 16:

$$T_E = T \times A^{-1} \tag{16}$$

onde A é a área de drenagem a montante da estação de amostragem considerada, em km<sup>2</sup>.

# 4.5.2 Estimativa da carga sólida do escoamento superficial rápido

O escoamento superficial rápido é o principal processo associado à erosão mecânica, sendo que o impacto das gotas de chuva libera as partículas de solo, as quais são transportadas pelo escoamento superficial. A erosão do solo e os consequentes impactos na produtividade agrícola, na qualidade da água e no assoreamento de cursos e reservatórios de água tornam-se a pauta de discussões e preocupações ambientais (PRUSKI; RODRIGUES; SILVA, 2001). A carga de material particulado chega ao canal fluvial pelo escoamento superficial rápido ao longo da bacia de drenagem, sendo em seguida diluído pelas águas fluviais dos

escoamentos hipodérmicos e subterrâneos, cujas concentrações de materiais em suspensão são consideradas desprezíveis. Dessa forma, o relacionamento responsável pela erosão mecânica pode ser descrito conforme a Equação 17 (PROBST; SIGHA, 1989).

$$Ct \times Qt = Cr \times Qr \tag{17}$$

onde *Ct* é a concentração de sedimentos finos em suspensão transportado fluvialmente pelo escoamento total *Qt* e *Cr* é a concentração de material particulado transportado fluvialmente pelo escoamento superficial rápido *Qr*.

A carga de material particulado associada ao escoamento superficial rápido foi estimada para foz do rio Sorocaba, estação de amostragem S1 – Laranjal Paulista, considerando o modelo de correlação linear entre os escoamentos total e superficial, obtidos a partir da separação do hidrograma de cheia, e as concentrações de FSS e respectivas vazões observadas durante o período de estudo.

### 4.5.3 Composição mineralógica dos sedimentos em suspensão

A caracterização da composição mineralógica dos sedimentos em suspensão foi realizada por difração de raios-X, conforme descrito no item 4.3.4, utilizando amostras coletadas ao longo da bacia do rio Sorocaba, nas cinco estações de amostragem.

# 4.5.4 Composição química e isotópica do Carbono Orgânico Particulado (COP) e Nitrogênio Orgânico Particulado (NOP) presentes nos sedimentos finos em suspensão e nos principais solos da bacia de drenagem

As análises de COP e NOP presentes nas amostras de FSS coletadas durante o período de estudo junto à foz do rio Sorocaba, estação S1 – Laranjal

Paulista, e em duas amostragens próximo às nascentes, estação S5 - Ibiúna, uma no período seco e outra no período chuvoso, foram realizadas diretamente em um espectrômetro de massas acoplado com um sistema de cromatografia gasosa, ANCA-GSL, conforme item 4.3.3, sendo as concentrações expressas em percentual.

Este material também foi analisado isotopicamente em termos de  $\delta^{15}$ NOP e  $\delta^{13}$ COP, por meio da combustão direta no ANCA-SL. A razão isotópica de um elemento é expressa pela relação entre o isótopo mais raro e o isótopo mais abundante, sendo para o carbono e o nitrogênio representadas por <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C e <sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N, respectivamente. Nos processos de produção de sedimentos em suspensão ao longo da bacia de drenagem podem ocorrer o fracionamento isotópico, isto é, a discriminação de um isótopo em detrimento de outro, alterando a razão isotópica no processo. Como as variações naturais da razão dos isótopos estáveis são pequenas, é utilizada a notação 'delta' ( $\delta$ ) que expressa o desvio relativo do valor obtido em uma determinada amostra em comparação a um padrão internacional, em partes por mil (<sup>o</sup>/<sub>oo</sub>), calculadas de acordo com a Equação 18:

$$\delta X \left( {^{0}} / {_{00}} \right) = \{ [R_{amostra} / R_{padrão}] - 1 \} \times 1000$$
(18)

onde X representa o <sup>13</sup>C ou <sup>15</sup>N e R a relação <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ou <sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N na amostra e no padrão.

Os padrões de referência internacional utilizados foram o *Pee Dee Belemnite* (PDB) para as análises de carbono e o N<sub>2</sub> atmosférico para as de nitrogênio.

# 4.5.4.1 Origem da matéria orgânica presente nos sedimentos finos em suspensão

A caracterização isotópica ( $\delta^{13}$ C) e a razão carbono/nitrogênio (C/N) do material orgânico presente nas amostras de FSS analisadas foram comparadas com parâmetros de referências (*end-members*) para investigar a possível origem dos sedimentos fluviais do rio Sorocaba. Os parâmetros de referência utilizados foram

obtidos na literatura (KENDALL; SILVA; KELLY, 2001; KRUSCHE et al., 2002; EVANGELISTA, 2003) e são apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7** – Parâmetros de referência (*end-members*) de Carbono Orgânico Particulado (COP), Nitrogênio Orgânico Particulado (NOP) e relação C/N para plantas C3 e C4, fitoplâncton e esgoto doméstico obtidos na literatura

Parâmetros de Referência (end members)						
		COP		NOP		C (N)
		%	$\delta^{13}$ C	%	$\delta^{15}$ N	C/N
	C3	47,60	-27,50	2,10		22,67
1	C4	44,60	-13,30	1,20		37,17
	Fitoplancton	26,00	-29,30	4,80		5,42
	C3		-22 a -32		3 a 7	15 a 50
2	C4		-9 a -16		3 a 7	15 a 50
	Fitoplancton		-24 a -42		20 a -15	5 a 8
3	Esgoto doméstico		-23,30			9,8

<sup>1</sup> Krusche et al., 2002; <sup>2</sup> Kendall, Silva e Kelly, 2001; <sup>3</sup> Evangelista, 2003

# 4.5.5 Composição química dos sedimentos finos em suspensão

A caracterização química do FSS junto à foz do rio Sorocaba, estação S1 – Laranjal Paulista, em termos de Si, Al, Fe, Mn, Cu, Co, Cr, Zn, Ni, Pb, Sr, Sc, Ca, Mg, Na e K, permitiu avaliar possíveis efeitos sazonais em função do regime hidrológico e, quando expressa em termos de óxidos principais, possibilitou investigar o grau de alteração de rochas na bacia de drenagem.

Segundo Leleyter (1998), durante o processo de alteração de rochas em bacias de drenagem, a evolução de minerais primários para minerais secundários está associada a um enriquecimento relativo em Al e Fe e um empobrecimento em Si. O aumento nas concentrações de  $Al_2O_3$  e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em detrimento de SiO<sub>2</sub> fornece uma indicação do grau de alteração das rochas em uma bacia de drenagem, expressa pelo índice *R*, de acordo com a Equação 19:

$$R = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$
(19)

Outro parâmetro de importância que também expressa o processo de alteração de rochas em uma bacia de drenagem é o índice de maturidade química (*ChM*) estabelecido por Konta (1985), o qual relaciona o Al com as bases catiônicas, de acordo com a Equação 20:

$$ChM = \frac{Al_2 O_3 (\%)}{(Na_2 O + MgO + CaO)(\%)}$$
(20)

De forma complementar, foram calculados os teores de matéria orgânica presentes no FSS, considerando as concentrações de COP (item 4.5.4) multiplicadas pelo fator 1,72. Este fator é normalmente utilizado em virtude de ser admitido que, na composição média do húmus, o carbono participa com 58% (SANTOS; CAMARGO, 1999).

# 4.5.6 Transporte dos principais metais pesados e demais espécies químicas de interesse presentes nos sedimentos finos em suspensão

O transporte específico ( $T_E$ ) dos principais metais pesados e demais espécies químicas de interesse presentes no FSS, relacionados no item 4.5.5., foi calculado para cada excursão de amostragem, utilizando o método estocástico descrito no item 4.5.1.2., considerando a contribuição da concentração da espécie química ( $C_M$ ) na carga de FSS transportada pelo rio e a área da bacia de drenagem (A), conforme a Equação 21:

$$T_E = C_M \times C_{FSS} \times Q \times f \times A^{-1} \tag{21}$$

onde  $C_M$  é a concentração da espécie química (µg g<sup>-1</sup>),  $C_{FSS}$  a concentração do FSS (mg L<sup>-1</sup>) e Q a vazão (m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) no dia de amostragem; o fator *f* corresponde à correção da massa e do tempo no cálculo do transporte específico do metal pesado presente na carga particulada fluvial, sendo igual a 0,864 para resultado em g km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, e *A* a área da bacia de drenagem a montante da estação de amostragem (km<sup>2</sup>).

# 4.5.7 Determinação do índice de geo-acumulação e classes de poluição para os principais metais pesados na bacia do rio Sorocaba

De acordo com Salomons e Förstner (1984), a distribuição e quantificação de metais pesados em sedimentos fluviais normalmente são baseadas nas concentrações obtidas a partir de extrações totais e comparadas com a caracterização do fundo geoquímico natural.

O relacionamento entre a concentração de um determinado metal pesado e o fundo geoquímico natural, observado em uma área sem qualquer influência antrópica, estabelece o índice de geo-acumulação, introduzido por Müller (1979) e expresso na Equação 22. Tal relacionamento foi utilizado para classificar o grau de poluição dos metais presentes no FSS, desde ausente até muito forte.

$$I_{geo} = \frac{\log_2[Me]_{sed}}{1,5[Me]_{FN}}$$
(22)

onde [*Me*]<sub>sed</sub> representa a concentração do metal pesado nos sedimentos finos em suspensão e [*Me*]<sub>FN</sub> representa a concentração do metal pesado relativo ao fundo geoquímico natural.

A literatura estabelece valores mundiais de referência para o fundo geoquímico natural a partir de várias matrizes, tais como: as concentrações médias globais de metais pesados em sedimentos fluviais superficiais (MARTIN; MEYBECK, 1979), a abundância média de metais na crosta terrestre (TAYLOR; MACLENNAN, 1981) e a média das concentrações das rochas sedimentares, chamados de folhelhos médios ou *shale* (TUREKIAN; WEDEPOHL, 1961).

Entretanto, esses valores de referência apresentam variações de um local para outro e podem não representar de forma consistente a concentração natural de metais em uma determinada área de estudo. Dessa forma, são adotados parâmetros de referência locais ou regionais que, para bacias de drenagem, podem ser obtidos por meio de testemunhos de sedimentos fluviais antigos, anteriores ao período industrial, ou então, de testemunhos coletados próximos às nascentes dos ambientes aquáticos em estudo, desde que a região se mostre preservada e não tenha sido atingidos pela ação antrópica (MOZETO et al., 2003)

No presente trabalho foi determinado o índice de geo-acumulação e avaliada as classes de poluição para os metais pesados Cu, Co, Cr, Zn, Cd, Ni e Pb presentes no FSS junto à foz do rio Sorocaba, estação S1 – Laranjal Paulista, por excursão de amostragem ao longo do período estudado, sendo avaliada também sua sazonalidade. Foram utilizados os valores regionais de fundo geoquímico natural determinados por Favaro et al. (2004) e Lopes (2010) para a bacia do Médio Tietê. São eles: Cu (14), Co (12), Cr (40), Zn (50), Cd (4), Ni (28) e Pb (30), todos expressos em  $\mu$ g g<sup>-1</sup>. Para as classes de poluição foram considerados os seguintes intervalos de I<sub>geo</sub>: menor que 0 = ausente; de 0 a 1 = ausente/moderado; de 1 a 2 = moderado; de 2 a 3 = moderado/forte; de 3 a 4 = forte; de 4 a 5 = forte/muito forte; e, maior que 5 = muito forte.

#### 4.5.8 Degradação física específica ou taxa de erosão mecânica

O grau de degradação física de uma bacia de drenagem, que indica de uma forma geral o quanto é perdido de solo nessa área estudada, pode ser expresso em função do transporte específico de FSS e da densidade média dos solos dessas regiões, conforme descrito por Mortatti, Victória e Tardy (1997a), Boeglin e Probst (1998) e Bortoletto Júnior (1999), de acordo com a Equação 23:

$$EM = F_{FSS} \times d^{-1} \tag{23}$$

onde, *EM* é erosão mecânica (m Ma<sup>-1</sup>);  $F_{FSS}$  é o fluxo do FSS em termos de transporte específico (t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) e *d* é a densidade média dos solos (t m<sup>-3</sup>) da bacia de drenagem.

O grau de degradação física da bacia do rio Sorocaba foi calculado para as estações S1- Laranjal Paulista, junto à foz, e S5 – Ibiúna, próximo às nascentes.

### 4.6 Caracterização Hidroquímica Fluvial

### 4.6.1 Parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos pH, condutividade elétrica (CE) e temperatura (T) foram medidos em campo, a cada excursão e nas respectivas estações de amostragem, imediatamente após a coleta da amostra, conforme item 4.3.1.

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5,20</sub>) das águas do rio Sorocaba foi determinada em laboratório, por excursão e estação de amostragem, de acordo com o método de ensaio padronizado L5.120 (CETESB, 1991). Tal método consiste na diferença entre as concentrações de oxigênio dissolvido observadas no início e no fim de um período de incubação de 200 mL de amostra fluvial (bruta) sem diluição por 5 dias, a  $20 \pm 1^{\circ}$ C e no escuro.

A distribuição temporal dos parâmetros físico-químicos foi avaliada por estação de amostragem, procurando identificar possíveis efeitos sazonais, sendo os parâmetros condutividade elétrica e demanda bioquímica de oxigênio também avaliados em relação à distribuição espacial. A concentração média de DBO<sub>5,20</sub> foi utilizada para classificar as águas do rio Sorocaba, por estação de amostragem, de acordo com a Resolução CONAMA 357/2005 (CONAMA, 2005).

#### 4.6.2 Principais espécies químicas dissolvidas

As concentrações das principais espécies químicas dissolvidas nas águas do rio Sorocaba, a cada excursão em suas respectivas estações de amostragem, foram expressas em mg L<sup>-1</sup>,  $\mu$ eq L<sup>-1</sup> e  $\mu$ M L<sup>-1</sup>, sendo as concentrações médias normalizadas pela vazão e os respectivos desvios padrão calculadas de acordo com as Equações 12 e 13, anteriormente definidas no item 4.5.1.

A partir dos resultados analíticos obtidos para os íons majoritários dissolvidos foi possível caracterizar a composição química das águas do rio Sorocaba por estação de amostragem, considerando a distribuição percentual dessas espécies químicas ( $X_i$ ) em relação ao total de sólidos dissolvidos (TDS), calculada em base molar, conforme estabelecido por Peray (1998) e descrito na Equação 24; bem como verificar o balanço entre as cargas catiônicas ( $\Sigma^+$ ) e aniônicas ( $\Sigma$ ), dentro de um

pressuposto equilíbrio iônico para águas naturais expressa pela razão  $(\Sigma^+)/(\Sigma')$ , e respectiva variabilidade das amostras em relação a esse equilíbrio, calculadas em termos percentuais de acordo com a Equação 25 (PROBST, 1992; MORTATTI; PROBST, 1998).

$$X_i(\%) = \left(\frac{X_i}{TDS}\right) \times 100 \tag{24}$$

$$\Delta = \left[2 \times \frac{(\Sigma^{+} - \Sigma^{-})}{(\Sigma^{+} + \Sigma^{-})}\right] \times 100$$
(25)

O estudo foi aprofundado com a avaliação das distribuições temporal e espacial para cada espécie química dissolvida de interesse e do total de sólidos dissolvidos e das respectivas vazões, para as cinco estações de amostragem ao longo do período estudado.

# 4.6.3 Modelo hidroquímico Concentração x Vazão

Um dos parâmetros importantes na caracterização hidroquímica fluvial consiste na avaliação da variação das concentrações das principais espécies químicas dissolvidas em função das respectivas vazões, pois em condições naturais, a composição química das águas fluviais não é constante, mas varia ao longo do tempo em função do regime hidrológico e da atividade biológica (MEYBECK, 1986).

O estudo das relações concentração x vazão e a modelagem dessas relações permitem identificar possíveis origens das espécies químicas e caracterizar os mecanismos susceptíveis de influenciar ou de controlar o comportamento das espécies dissolvidas nas águas fluviais (HALL, 1970; 1971). De acordo com Probst et al. (1992) e Mortatti (1995), o relacionamento concentração x vazão pode ser duplamente modelado, considerando a evolução das concentrações e respectivas vazões observadas no dia da amostragem através de um ajuste de regressão de potência e sua comparação com a respectiva curva de diluição teórica, calculada para cada espécie química de interesse, permitindo identificar os aportes pontuais e os difusos.

A curva de diluição teórica apresenta a situação de diluição de uma espécie química em cada estágio da hidrógrafa, quanto maiores forem os valores de vazão, menores serão os valores de concentração e vice-versa. A Equação 26 ilustra seu cálculo, conforme proposto por Kattan e Probst (1986):

$$C_i = \frac{C_{max} \times Q_{min}}{Q_i} \tag{26}$$

onde  $C_i$  é a concentração da espécie química na curva de diluição;  $C_{max}$  é a concentração máxima observada da espécie química;  $Q_{min}$  é a vazão mínima observada e  $Q_i$  é a vazão do dia de amostragem.

No presente estudo, o modelo concentração x vazão com respectiva curva de diluição teórica foi desenvolvido para cada espécie química dissolvida de interesse, nas respectivas estações de amostragem.

### 4.6.4 Matriz dos coeficientes de correlação linear simples

Os principais fatores que controlam a composição química das águas de um rio podem ser estudados através da análise de correlações lineares simples entre as diferentes espécies químicas dissolvidas na carga fluvial. De acordo com Meybeck (1970), as relações existentes entre as espécies químicas em uma determinada bacia de drenagem, podem não ser as mesmas para outras bacias, pois essas relações dependem de fatores como: superfície da bacia, condições climáticas e hidrológicas e naturezas pedológicas, geomorfológicas e geológicas da região em estudo, assim como da cobertura vegetal e da intensidade das atividades antrópicas.

No presente trabalho foram correlacionados entre si a condutividade elétrica e as concentrações molares de SiO<sub>2</sub>, cátions e ânions principais e TDS, observadas durante o período de estudo, e sintetizadas em matrizes de correlação linear simples por estação de amostragem, onde foram destacados os coeficientes com alto grau de significância (p < 0,001).

### 4.6.5 Diagramas ternários aplicados às águas fluviais

A caracterização hidroquímica fluvial pode ser complementada através da disposição das concentrações de determinadas espécies químicas em diagramas ternários. Tais diagramas são aplicações gráficas que indicam a porcentagem de uma determinada amostra com respeito às espécies químicas situadas nos vértices do triângulo.

No estudo da bacia de drenagem do rio Sorocaba, tais diagramas ternários foram construídos a partir das concentrações molares dos cátions Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup> e dos ânions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> observadas nas estações de amostragem S1 – Laranjal Paulista e S5 – Ibiúna. A disposição da nuvem de pontos obtida permitiu verificar quais foram os cátions e ânions mais significativos existentes nessas águas fluviais e forneceram as principais características minerais das mesmas.

## 4.6.6 Transporte fluvial das principais espécies químicas dissolvidas

O transporte fluvial das principais espécies químicas dissolvidas na bacia do rio Sorocaba, nas respectivas estações de amostragem, foi calculado utilizando os métodos estocástico e determinístico.

O método estocástico, proposto por Probst (1992) e Mortatti et al. (1997), permite o cálculo do transporte fluvial para uma determinada espécie química, de uma forma global, envolvendo as concentrações normalizadas pelas vazões e as vazões diárias do período de amostragem, conforme descrito na Equação 27:

$$T_{S} = \frac{\Sigma(Q_{i} \times C_{i})}{\Sigma Q_{i}} \times \bar{Q} \times f$$
(27)

onde  $T_S$  é o transporte fluvial da espécie química (kg d<sup>-1</sup>), determinado pela método estocástico,  $Q_i$  é a vazão medida no dia da amostragem (m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>);  $C_i$  a concentração medida para cada dia de amostragem (mg L<sup>-1</sup>) e  $\sum Q_i$  é a somatória das vazões dos dias de amostragem;  $\overline{Q}$  é a vazão média diária para o período total de amostragem e o fator *f* corresponde à correção da massa e do tempo no cálculo do transporte fluvial, correspondendo a 86,4 para resultados em kg d<sup>-1</sup>.

Já o método determinístico tem por base os modelos gerados pelo relacionamento concentração x vazão para as principais espécies químicas, apresentando como limitação a necessidade das concentrações fluviais das diferentes espécies químicas apresentarem uma boa correlação com a vazão (MESSAÏTFA, 1997). Normalmente tal relacionamento com a vazão segue o modelo de potência para a maioria das espécies químicas, expresso de acordo com a Equação 28, de tal forma que estas se ajustam às curvas de potência.

$$C = a Q^b \tag{28}$$

onde *C* é a concentração de determinada espécie química (mg L<sup>-1</sup>); *a* é uma constante da função; Q é a vazão fluvial para uma determinada concentração da espécie química estudada (m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) e *b* é o coeficiente de diluição.

O cálculo do transporte fluvial da carga dissolvida ( $T_D$ , em kg d<sup>-1</sup>), de acordo com o método determinístico, foi realizado a partir da integração da função do modelo de potência (Equação 28), considerando os limites de concentração e vazão observados durante o período de estudo, conforme pode ser verificado na Equação 29.

$$T_D = \left[ \int_{Q_{min}}^{Q_{max}} a \, Q^b \, dQ \, - C_{min} (Q_{max} - Q_{min}) \right] f \tag{29}$$

onde  $C_{min}$  é a menor concentração observada no período de estudo,  $Q_{max}$  e  $Q_{min}$  representam a maior e a menor vazão observadas no período em estudo, respectivamente, e *f* o fator de correção da massa e do tempo no cálculo do transporte fluvial, sendo igual a 86,4 para resultados em kg d<sup>-1</sup>.

O transporte fluvial específico ( $T_E$ , em kg km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) foi calculado por espécie química e estação de amostragem, considerando o transporte total e a área de drenagem de cada estação (A, em km<sup>2</sup>), conforme a Equação 30.

$$T_E = \frac{T}{A} \tag{30}$$

Tal procedimento foi utilizado para os métodos estocástico ( $T_{SE}$ ) e determinístico ( $T_{DE}$ ).

# 4.6.7 Composição química e isotópica do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Nitrogênio Orgânico Dissolvido (NOD)

As análises do carbono e nitrogênio orgânicos dissolvidos nas águas do rio Sorocaba, nas cinco estações de amostragem, foram realizadas com a utilização de um espectrômetro de massas acoplado com um sistema de cromatografia gasosa, ANCA-SL após concentração de amostras preservadas, conforme item 4.3.1., sendo as concentrações expressas em percentual e, posteriormente, convertidas para mg L<sup>-1</sup> utilizando a Equação 31.

$$C = C_p \times \frac{v_f}{v_i} \times f \tag{31}$$

onde *C* é a concentração de COD e NOD em mg L<sup>-1</sup>,  $C_p$  a concentração percentual de COD e NOD,  $V_f$  o volume final de amostra após processo de concentração,  $V_i$  o volume inicial de amostra encaminhada para concentração e *f* o fator de correção de massa e volume, correspondendo a 10<sup>-4</sup> para resultados em mg L<sup>-1</sup>.

As amostras também foram analisadas isotopicamente, em termos de  $\delta^{15}$ NOD e  $\delta^{13}$ COD, conforme descrito no item 4.3.1., sendo as razões isotópicas de carbono e nitrogênio determinadas de acordo com a Equação 18 (item 4.5.4)

Os resultados obtidos a cada excursão por estação de amostragem foram avaliados a partir das distribuições temporais das concentrações de COD e NOD e suas respectivas concentrações isotópicas, procurando identificar suas possíveis origens.

### 4.6.8 Outras espécies químicas dissolvidas de interesse

As concentrações de Al, Fe, Mn e Sr e de alguns elementos potencialmente tóxicos (Cu, Cr, Zn, Ni, Cd e Pb) dissolvidos nas águas do rio Sorocaba, a cada excursão em sua respectivas estações de amostragem, foram determinadas por espectrometria de emissão ótica com plasma induzido de argônio acoplado indutivamente e expressas em mg L<sup>-1</sup>, sendo as concentrações médias normalizadas pela vazão e os respectivos desvios padrão calculadas de acordo com as Equações 12 e 13, anteriormente definidas no item 4.5.1.. Os resultados foram avaliados em termos de evolução temporal e espacial.

## 4.7 Aportes Atmosféricos Totais

A influência dos aportes atmosféricos totais na carga dissolvida presente no rio Sorocaba foi estimada através das análises dos cátions e ânions principais dissolvidos nas águas pluviais coletadas na estação de amostragem P1 - Sorocaba a cada evento de chuva na bacia de drenagem, no período de maio de 2009 a abril de 2010.

A caracterização química das águas pluviais permitiu estabelecer o modelo hidroquímico concentração x precipitação e investigar a relação entre as concentrações médias e os volumes precipitados, agrupados em classes de precipitação. As concentrações molares dos íons Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> foram relacionadas com o Cl<sup>-</sup>, devido ao seu caráter conservativo no ambiente, procurando distinguir as contribuições marinhas das terrestres (STALLARD; EDMOND, 1981; MEYBECK, 1984; LEAL et al., 2004).

Os aportes atmosféricos, caracterizados pelo transporte pluvial de solutos, total ( $T_P$ , em kg a<sup>-1</sup>) e específico ( $T_{PE}$ , em kg a<sup>-1</sup> km<sup>-2</sup>), foram quantificados de acordo com o método estocástico, descrito por Probst (1992) e Mortatti, Victoria e Tardy (1997a), utilizando as Equações 32 e 33.

$$T_P = \frac{\Sigma(P_i \times C_i)}{\Sigma P_i} \times P_P \times A$$
(32)

onde  $P_i$  é a precipitação medida no dia da amostragem (mm);  $C_i$  a concentração determinada para cada dia de amostragem (mg L<sup>-1</sup>),  $\Sigma P_i$  é a somatória das precipitações dos dias de amostragem (mm);  $P_P$  é a precipitação total para o período de amostragem (mm) e *A* corresponde à área da bacia de drenagem estudada (km<sup>2</sup>).

$$T_{PE} = \frac{T_P}{A} \tag{33}$$

A contribuição dos aportes atmosféricos ( $C_{ApAtm}$ ) totais na carga dissolvida do rio Sorocaba, em termos das principais espécies de interesse hidrogeoquímico, foi calculada em função dos transportes pluvial ( $T_P$ ) e fluvial ( $T_D$ ) e expressos em porcentagem, conforme Equação 34.

$$C_{ApAtm} = \frac{T_P}{T_D} \times 100 \tag{34}$$

# 4.8 Aportes Antrópicos

A avaliação da poluição fluvial, principalmente as associadas aos esgotos domésticos, tem um papel muito importante no estudo hidrogeoquímico de bacias de drenagem, pois sem a sua correção, bem como das contribuições atmosféricas totais, não seria possível identificar na carga dissolvida fluvial as espécies químicas provenientes dos processos erosivos de alteração de rochas que ocorrem na bacia de drenagem (MORTATTI; PROBST; TARDY, 1994).

A estimativa da contribuição antrópica na carga fluvial considerou a caracterização química e quantificação da carga *per capita* de efluentes brutos lançadas sem tratamento prévio nos corpos d'água realizadas por Mortatti et al. (2008) e Mortatti, Vendramini e Oliveira (2012)<sup>5</sup> para as bacias dos rios Tietê e

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> MORTATTI, J.; VENDRAMINI, D.; OLIVEIRA, H. Avaliação da poluição doméstica fluvial na zona urbana do município de Piracicaba (SP). **Revista Ambiente e Água**, Taubaté, 2012. (no prelo).

Piracicaba, respectivamente, corrigindo apenas o número atual de habitantes para a bacia de drenagem do rio Sorocaba.

O método proposto pelos autores envolveu as cargas *per capita* das principais espécies químicas dissolvidas oriundas do aporte de efluentes domésticos sem prévio tratamento. O estudo foi conduzido em uma comunidade urbana de 1500 habitantes que coletava os efluentes gerados em uma caixa de inspeção (local da amostragem), a partir da qual era encaminhada para tratamento e descarte no rio.

# 4.9 Erosão Química

### 4.9.1 Consumo do CO<sub>2</sub> Atmosférico/Solo pelo processo de alteração de rochas

Após as correções dos aportes atmosféricos totais e antrópicos sobre o transporte fluvial das principais espécies dissolvidas, foi desenvolvido e aplicado um modelo geoquímico de estimativa de consumo de  $CO_2$  atmosférico/solo durante o processo de alteração de rochas na bacia de drenagem do rio Sorocaba. O modelo geoquímico utilizado foi uma adaptação do modelo MEGA desenvolvido por Amiotte-Suchet e Probst (1993), considerando as modificações propostas por Probst, Mortatti e Tardy (1994), Mortatti (1995) e Mortatti, Victória e Tardy (1997a), e tiveram como base as clássicas reações de alteração de rochas, silicatos e carbonatos, associadas ao  $HCO_3^-$  e cátions liberados em solução durante o processo erosivo químico.

De acordo com o modelo, para a reação de alteração dos silicatos, 100% do HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> liberado em solução têm origem no CO<sub>2</sub> atmosférico/solo, enquanto que para a alteração de carbonatos, somente 50% do HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> liberado em solução tem origem no CO<sub>2</sub> atmosférico/solo, sendo a outra metade oriunda da dissolução do próprio carbonato. As reações de alteração da albita (NaAlSiO<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) e da calcita(CaCO<sub>3</sub>) exemplificam esses processos para silicatos e carbonatos, respectivamente, conforme pode ser observado nas Equações 35 e 36:

$$2NaAISiO_{3}O_{8} + 2CO_{2} + 3H_{2}O \rightarrow AI_{2}Si_{2}O_{5}(OH)_{4} + 2Na^{+} + 2HCO_{3} + 4SiO_{2}$$
(35)

103

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^{-}$$
(36)

O cálculo do transporte do CO<sub>2</sub> atmosférico/solo consumido durante o processo de alteração de rochas envolveu a caracterização das espécies químicas em solução, no sentido de reconstituir suas origens mineralógicas. A Figura 20 apresenta o fluxograma base do modelo utilizado na bacia do rio Sorocaba e as principais espécies químicas envolvidas nos processos de alteração de carbonatos e silicatos.



Figura 20 – Fluxograma do modelo hidrogeoquímico utilizado no estudo da alteração de silicatos e carbonatos em bacias de drenagem (Modificado do modelo MEGA de Amiotte-Suchet, 1995)

O modelo de alteração de rochas proposto teve seu desenvolvimento fundamentado nas seguintes considerações:

- Os íons Cl<sup>-</sup> dissolvidos na água do rio se apresentam preferencialmente na forma de NaCl, oriundos da dissolução de rochas evaporíticas, quando da sua ocorrência na bacia de drenagem, ou de soluções concentradas que formam filmes salinos em sedimentos, de possível origem antrópica. Uma mesma quantidade de Na<sup>+</sup> é gerada simultaneamente.
- Após a correção do Na<sup>+</sup> associado ao Cl<sup>-</sup>, o Na<sup>+</sup> residual tem sua origem na hidrólise dos minerais silicatados sódicos, principalmente a albita (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>).
- Os íons K<sup>+</sup> são provenientes da hidrólise dos minerais silicatados potássicos, como os feldspatos potássicos (KAISiO<sub>3</sub>O<sub>8</sub>).

- Da mesma maneira, o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> residual é atribuído à alteração da gipsita (CaSO<sub>4</sub>), quando for o caso, e da oxidação do S da pirita (FeS<sub>2</sub>). Na alteração da gipsita uma quantidade equivalente de Ca<sup>2+</sup> é gerada simultaneamente.
- O Ca<sup>2+</sup> residual pode ser atribuído à dissolução de carbonatos como a calcita (CaCO<sub>3</sub>) e a dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), quando da ocorrência de carbonatos na bacia de drenagem, bem como a partir dos minerais silicatados cálcicos, como a anortita (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>).
- O Mg<sup>2+</sup> residual pode ser atribuído à dissolução da dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), como também a partir de minerais silicatados magnesianos, como a olivina (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>).

O modelo geoquímico proposto possibilitou estimar qual parte do HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> presente nas águas do rio Sorocaba foi oriunda do CO<sub>2</sub> atmosférico/solo e qual parte foi proveniente da dissolução de carbonatos.

A porcentagem do CO<sub>2</sub> atmosférico/solo consumido durante o processo de alteração de rochas na bacia de drenagem do rio Sorocaba foi calculada pelo sequenciamento resolutivo das Equações 37 a 48 (em moles L<sup>-1</sup> ou moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>), que consistiram no detalhamento das equações e condições utilizadas para a operação do modelo geoquímico, conforme estabelecido previamente e de acordo com os procedimentos descritos por Probst, Mortatti e Tardy (1994), Amiotte-Suchet (1995), Mortatti (1995) e Mortatti, Victória e Tardy (1997a).

$[K]_{silicato} = [K]_{rio}$	(37)
	(- )

 $[Na]_{NaCl} = [Cl]_{rio} \tag{38}$ 

 $[Na]_{silicato} = [Na]_{rio} - [Na]_{NaCl}$  (39)

$[Na + K]_{silicato} = [Na]_{silicato} + [K]_{silicato}$	(40)
--	------

$$Rsil = \frac{[Na+K]_{silicato}}{[Ca+Mg]_{silicato}}$$
(41)

$$Rpy = \frac{[SO_4]}{[Na+K+Ca+Mg]_{silicato}}$$
(42)

$$Py = Rpy \times \left( [Na + K - Cl] \right) \times \left( \frac{1}{Rsil + 1} \right)$$
(43)

$$[Ca]_{CaSO_4} = [SO_4] - Py$$
(44)

$$[Ca + Mg]_{carbonato} = [Ca + Mg]_{rio} - [Ca + Mg]_{silicato} - [Ca]_{CaSO_4}$$
(45)

$$[HCO_3]_{carbonato} = [Ca + Mg]_{carbonato} \times 2$$
(46)

$$[HCO_3]_{silicato} = [HCO_3]_{rio} - [HCO_3]_{carbonato}$$
(47)

$$\% CO_2 = \frac{[HCO_3]_{silicato} + [Ca + Mg]_{carbonato}}{[HCO_3]_{rio}} \times 100$$
(48)

onde  $[X]_a$  representa a concentração do elemento X na matriz a.

A Figura 21 apresenta o diagrama esquemático de interligação existente entre as equações do modelo hidrogeoquímico de estimativa do consumo de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo durante o processo de alteração de rochas na bacia de drenagem do rio Sorocaba, ilustrando o lugar de cada parâmetro e o cálculo em que cada um participa.


**Figura 21** – Fluxograma de interligação entre as equações do modelo de alteração de rochas proposto para a estimativa do consumo de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo na bacia do rio Sorocaba no presente estudo

Os valores *Rsil* e *Rpy* nas águas de drenagem corresponderam respectivamente às razões molares para os silicatos (Equação 41) e para a pirita (Equação 42), sendo utilizados os valores 3,5 e 0,02 respectivamente, os quais estão de acordo com as concentrações de Na, K, Ca e Mg observadas por Sardinha (2007) para os principais granitos da bacia do Alto Rio Sorocaba. Tais valores podem variar de um tipo de rocha à outra, conforme estabelecido na literatura (STALLARD; EDMOND, 1983; MEYBECK, 1986; PROBST; MORTATTI; TARDY, 1994; AMIOTTE-SUCHET, 1995; MORTATTI, 1995; MORTATTI, VICTORIA; TARDY, 1997a).

#### 4.9.2 Quantificação da erosão química total

A origem da composição química da carga dissolvida fluvial pode estar relacionada a três fontes principais: uma relativa ao intemperismo de rochas que está ocorrendo no perfil rochoso da bacia; uma segunda, relativa à entrada de espécies químicas através dos aportes atmosféricos, e outra, mais relacionada com a atividade antrópica que pode estar ocorrendo na bacia, principalmente nos casos de poluição pontual crônica.

Dessa forma, a erosão química na bacia do rio Sorocaba foi estimada a partir do transporte total da carga dissolvida, representado pelo transporte total de TDS, (soma dos transportes dos cátions e ânions maiores e do SiO<sub>2</sub>), corrigidos dos aportes atmosféricos (íons e CO<sub>2</sub>) e antrópicos (PROBST, 1992; MORTATTI, 1995), de acordo com a Equação 49:

$$EQ = T_{(TDS)rio} - T_{(TDS)ions} - (k \times T_{HCO_3})$$
(49)

onde *E*Q representa a erosão química total, expressa em t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>;  $T_{(TDS)rio}$  é o transporte fluvial de material dissolvido;  $T_{(TDS)fons}$  é o transporte dos aportes atmosféricos mais a contribuição antrópica; *k* é o fator que corresponde ao CO<sub>2</sub> atmosférico/solo consumido durante o intemperismo;  $T_{HCO_3}$  é o transporte de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> fluvial.

A erosão química total (*EQt*) para a bacia de drenagem do rio Sorocaba também foi calculada considerando os transportes fluviais das espécies químicas em solução exclusivamente oriundas dos processos de alteração de silicatos e carbonatos, determinados de acordo com o modelo geoquímico proposto. Para tanto foi utilizada a Equação 50, com resultados em t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>:

$$EQ_{t} = [Na + K + Ca + Mg]_{sil} + [Ca + Mg]_{carb} + [HCO_{3}]_{diss \ carb} + [SiO_{2}] + [SO_{4}]_{pir} + [Cl]$$
(50)

#### 4.9.3 Taxa de alteração de Silicatos e Carbonatos

A taxa de alteração dos silicatos, conhecida como degradação química do perfil rochoso dos silicatos, foi calculada para a bacia do rio Sorocaba considerando o transporte específico fluvial da sílica dissolvida, corrigidos os aportes atmosféricos e antrópicos, e o relacionamento da composição de SiO<sub>2</sub> da rocha matriz e do

saprólito (rocha degradada com neoformação de caulinita e quartzo residual), corrigido da percentagem de silicatos na bacia de drenagem, de acordo com Boeglin e Probst (1998), segundo a Equação 51:

$$WR_{sil} = \frac{T_{SiO_2}}{(S_o - S_S)} \tag{51}$$

onde  $WR_{sil}$  é a taxa de alteração dos silicatos (m Ma<sup>-1</sup>),  $T_{SiO_2}$  é o transporte específico fluvial de SiO<sub>2</sub> dissolvido (t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>),  $S_o$  é a composição de SiO<sub>2</sub> da rocha matriz (t m<sup>-3</sup>) e  $S_S$  é a composição de SiO<sub>2</sub> do saprólito (t m<sup>-3</sup>).

A taxa de alteração de carbonatos foi calculada considerando os transportes específicos de Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> oriundos exclusivamente das alterações dos carbonatos e a densidade média dos solos da bacia de drenagem do rio Sorocaba, de acordo com o procedimento descrito por Mortatti (1995), utilizando a Equação 52:

$$WR_{carb} = \frac{T_{(Ca+Mg)carb}}{d}$$
(52)

onde  $WR_{carb}$  é a taxa de alteração dos carbonatos (m Ma<sup>-1</sup>),  $T_{(Ca + Mg)carb}$  é o transporte específico fluvial de Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> dissolvido (t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) e *d* é a densidade do solo (t m<sup>-3</sup>).

### 4.9.4 Reconstituição do consumo de CO<sub>2</sub> Atmosférico/Solo

O transporte de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo consumido durante o processo de alteração de rochas na bacia de drenagem do rio Sorocaba, calculado pelo modelo proposto, apresentou uma relação direta com o transporte fluvial e consequentemente com a vazão do rio. Dessa forma, o transporte de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo pode ser reconstituído em função da vazão do rio, tanto para o período de amostragem quanto para uma série histórica anterior.

A reconstituição das flutuações do consumo de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo durante o processo de alteração de rochas na bacia do rio Sorocaba ao longo do tempo foi realizado a partir das séries históricas de vazões médias anuais junto à foz, estação S1 – Laranjal Paulista e o modelo de potência estabelecido entre a concentração de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e as respectivas vazões.

A partir da integração da função do modelo de potência obtido foi possível calcular a variação do fluxo de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> em função da vazão, de forma semelhante ao descrito no item 4.6.6 para determinar o transporte pelo método determinístico, bem como estabelecer o consumo de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo, considerando sua participação percentual no total de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> transportado fluvialmente estimado pelo modelo de alteração de rochas utilizado, com resultados em toneladas por ano.

Esse procedimento também permitiu calcular as taxas de consumo de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo associadas exclusivamente à alteração de silicatos.

#### 4.9.5 Principais vias de intemperismo

Para determinar o tipo de alteração de rochas predominante na bacia de drenagem do rio Sorocaba a partir dos dados geoquímicos das águas fluviais foi utilizada uma versão modificada do índice de alteração de Pedro (1966), equivalente à razão molar dos óxidos de silício e alumínio nos perfis de alteração. Tal versão modificada foi proposta por Tardy (1968; 1971), chamada de índice  $R_E$ , e corresponde à razão molar entre a sílica dissolvida e os cátions resultantes da alteração de silicatos, incluindo o Mg<sup>2+</sup> desses minerais, tais como os anfibolitos, de acordo com a Equação 53:

$$R_E = \frac{3K + 3Na + 2Ca + 1,25Mg - SiO_2}{0,5K + 0,5Na + Ca + 0,75Mg}$$
(53)

Para  $R_E = 0$ , alumínio e ferro são os únicos elementos químicos fixados sob a forma de hidróxidos insolúveis, processo esse conhecido por alitização, com domínio de estabilidade da gibsita. Quando  $R_E = 2$ , o processo de alteração é chamado de monossialitização, com domínio de estabilidade da caulinita. Para  $R_E > 2$ , o mecanismo predominante é o da bissialitização, originando minerais 2:1, como por exemplo, a montmorilonita.

#### 4.9.6 Modelo hidrogeoquímico de erosão química sintetizado

O modelo hidrogeoquímico proposto para determinação da erosão química na bacia do rio Sorocaba, constituído pelo conjunto de equações interligadas apresentadas na Figura 21, foi sintetizado em uma planilha eletrônica que inclui os dados de entrada e os cálculos envolvidos na estimativa da erosão química, desde os transportes fluviais, as correções atmosféricas e antrópicas bem como as taxas de alteração.

#### 4.10 Balanço da Erosão na Bacia do Rio Sorocaba

O balanço de erosão representa a situação erosiva atual em uma bacia de drenagem, onde são comparados os valores da erosão mecânica específica, por meio da taxa de degradação física, com os valores obtidos para a erosão química, de acordo com a taxa de aprofundamento do perfil rochoso. A predominância de um desses tipos de erosão caracterizará se na bacia de drenagem em estudo ocorre a formação de solo (erosão química superior) ou perda de solo (erosão mecânica superior).

O balanço geral da erosão na bacia do rio Sorocaba foi verificado a partir da comparação entre a taxa de perda de solo (erosão mecânica) e a taxa de formação de solo (erosão química), indicando qual o processo erosivo predominante na área estudada.

# **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### 5.1 Aspectos Hidrológicos da Bacia de Drenagem do Rio Sorocaba

#### 5.1.1 Caracterização dos regimes pluviométrico e fluviométrico

A caracterização anual dos regimes pluviométrico e fluviométrico da bacia do rio Sorocaba foi realizada com as séries históricas diárias de 25 anos das estações E4-019 – Iperó e 4E-001 – Entre Rios, respectivamente, conforme descrito no item 4.4.1.. A distribuição das médias mensais de precipitação e de vazão pode ser observada na Figura 22.



Figura 22 – Médias mensais de precipitação (a) e vazão (b) na bacia do rio Sorocaba no período de 1984 a 2008

Foi possível verificar uma precipitação média anual de 1246,3 mm para o período de 1984 a 2008, sendo janeiro o mês mais chuvoso (239,8 mm) e agosto o mais seco (34,8 mm). A vazão média anual para o mesmo período foi de 63,1 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, com maior vazão média mensal em fevereiro (122,1 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) e menor em setembro (37,5 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>). A vazão média anual representou um escoamento de 379,7 mm a<sup>-1</sup>, o que comparado com a precipitação média anual gerou um fator de evapotranspiração (f = P/Q) de 3,28.

#### 5.1.2 Determinação do escoamento superficial rápido

O escoamento total de um rio pode ser entendido como o somatório das contribuições dos escoamentos superficial, sub-superficial e subterrâneo, também

chamados de componentes ou reservatórios. O conhecimento dessas contribuições no escoamento fluvial total tem sido de fundamental importância na compreensão das relações hidrogeoquímicas entre as componentes hidrológicas: precipitação, vazão e evapotranspiração e o material particulado transportado fluvialmente oriundo dos processos erosivos nas bacias de drenagem (MORTATTI et al., 1997).

O escoamento superficial rápido está relacionado diretamente com a recarga pluvial, sendo produzido durante ou imediatamente após a precipitação, levando ainda em consideração os aspectos geomorfológicos e cobertura vegetal da bacia de drenagem. Tal escoamento é responsável direto pelo dinamismo da erosão mecânica em bacias de drenagem, com a desagregação de partículas do solo de sua massa original, o transporte e a eventual deposição dessas partículas ocasionadas pela ação das gotas de chuva e do escoamento superficial da água sobre o solo (CASSOL et al., 2008). Já o escoamento de base ou subterrâneo é responsável por manter a perenidade dos rios nos períodos de estiagem, apresentando uma circulação mais lenta, e se encontra associado ao processo de erosão química, sendo derivado de várias fontes no perfil dos solos mais profundo e dos aquíferos.

A partir dos dados diários de precipitação e vazão do período de 1984 a 2008 para as estações E4-019 – Iperó e 4E-001 – Entre Rios (DAEE/CTH, 2009), foi possível aprofundar o estudo fluviométrico do rio Sorocaba, através da análise da separação do hidrograma de cheia em um modelo de dois reservatórios, superficial e subterrâneo, com ênfase na separação do escoamento superficial rápido e a análise de sua variabilidade temporal, com o emprego de filtros numéricos autorecursivos de 1<sup>a</sup> ordem. A Tabela 8 apresenta os principais resultados da separação do hidrograma de cheia do rio Sorocaba no município de Laranjal Paulista, próximo à foz, para o período de 1984 a 2008, calculados de acordo com o descrito no item 4.4.2., bem como a precipitação total anual observada na estação E4-019 – Iperó e a vazão média anual (estação 4E-001 – Entre Rios).

Tempo	Р	Qt	Qr	Qn	Kr	Kn	∆Qr
(ano)	(mm)	(m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	(m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	(m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )			
1984	1001,20	50,35	20,79	29,56	0,4128	0,5872	-0,11
1985	883,60	35,43	11,51	23,92	0,3248	0,6752	-0,50
1986	1498,50	40,27	13,60	26,68	0,3376	0,6624	-0,41
1987	1379,40	82,98	32,17	50,81	0,3877	0,6123	0,38
1988	1284,60	70,92	27,27	43,64	0,3846	0,6154	0,17
1989	1489,20	94,77	35,32	59,45	0,3727	0,6273	0,52
1990	1145,10	57,88	19,74	38,14	0,3410	0,6590	-0,15
1991	1868,50	96,89	36,02	60,87	0,3718	0,6282	0,55
1992	1233,20	56,87	18,60	38,26	0,3272	0,6728	-0,20
1993	1335,30	73,81	25,54	48,26	0,3461	0,6539	0,10
1994	952,90	38,51	14,15	24,36	0,3675	0,6325	-0,39
1995	1441,10	83,14	33,02	50,12	0,3972	0,6028	0,42
1996	1465,40	64,72	25,62	39,09	0,3959	0,6041	0,10
1997	1315,30	80,16	33,86	46,30	0,4224	0,5776	0,46
1998	1321,70	81,40	30,80	50,59	0,3784	0,6216	0,33
1999	1008,50	78,24	32,15	46,09	0,4109	0,5891	0,38
2000	1189,50	44,39	18,57	25,82	0,4183	0,5817	-0,20
2001	1264,40	54,30	22,70	31,60	0,4180	0,5820	-0,02
2002	1209,90	60,88	23,24	37,64	0,3817	0,6183	0,00
2003	1149,40	51,46	20,14	31,32	0,3914	0,6086	-0,13
2004	1076,00	52,60	21,50	31,11	0,4087	0,5913	-0,08
2005	1193,70	59,35	22,83	36,51	0,3847	0,6153	-0,02
2006	1199,10	53,18	20,55	32,63	0,3864	0,6136	-0,12
2007	1121,20	58,19	21,66	36,53	0,3722	0,6278	-0,07
2008	1131,70	56,33	20,80	35,53	0,3693	0,6307	-0,10
Média	1246,34	63,08	24,09	38,99	0,3804	0,6196	

**Tabela 8** – Resultados hidrológicos para a bacia do rio Sorocaba obtidos com a aplicação do modelo de separação do hidrograma de cheia em dois reservatórios com emprego de filtros numéricos auto-recursivos de 1ª ordem, para o período de 1984 a 2008

onde *P* é a precipitação total anual, *Qt* o escoamento total, *Qr* o escoamento superficial rápido, *Qn* o escoamento subterrâneo, *Kr* e *Kn* os respectivos coeficientes de escoamento e  $\Delta Qr$  a variabilidade do escoamento superficial rápido, todos em termos médios anuais.

Foi possível verificar que o escoamento superficial rápido médio anual para o período de 25 anos estudado foi de 24,09 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, o que representou 38,04% do escoamento total (Kr = 0,3804), sendo considerado próximo aos valores obtidos por Mortatti et al. (2004a) para os rios Tietê (30,4%) e Piracicaba (27,4%) para o período de 1976 a 1997, integrantes da mesma grande bacia de drenagem. Tais valores são típicos de bacias com predomínio agrícola, onde o manejo do solo interfere diretamente nos processos erosivos mecânicos. Cabe destacar que neste mesmo período a contribuição média da água subterrânea foi de 61,96%.

O ano de 1985 apresentou os menores valores de precipitação (883,6 mm), com reflexos na vazão média total (35,43 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) e na contribuição do escoamento superficial rápido na vazão total (32,48%), enquanto que os maiores índices pluviométricos foram observados em 1991, com precipitação anual de 1868,5 mm e vazão total média de 96,89 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. Entretanto, neste ano de maior pluviosidade, a contribuição do escoamento superficial rápido foi de 37,18% e a subterrânea de 62,82%, próximos às médias observadas para os 25 anos estudados, sendo que a maior contribuição do escoamento superficial rápido foi verificada em 1997, quando representou 42,24% da vazão total.

A Figura 23 ilustra a separação do hidrograma do rio Sorocaba com a utilização de filtros numéricos auto-recursivos de 1<sup>a</sup> ordem, com destaque para as contribuições dos escoamentos superficial rápido e subterrâneo, que somados representam o escoamento total.



**Figura 23** – Separação do hidrograma do rio Sorocaba nos dois compartimentos do escoamento total (Qt): escoamento superficial rápido (Qr) e subterrâneo (Qn), e variação da precipitação anual (P), para o período de 1984 a 2008

A variação das contribuições dos dois compartimentos para o escoamento total ao longo dos 25 anos estudados se mostrou associada ao regime pluviométrico, com maior contribuição do escoamento superficial rápido nos períodos de maior pluviosidade, como pode ser observado no período de 1984 a 2000. A partir de 2000 foi verificado que a precipitação não apresentou grandes variações, oscilando entre 1076 e 1264 mm, refletindo em uma tendência de estabilidade das vazões médias anuais e da contribuição de suas componentes. O relacionamento entre os escoamentos total e superficial rápido para a bacia do rio Sorocaba permitiu estabelecer um modelo de correlação linear altamente significativo (p < 0,01) entre as variáveis, conforme pode ser verificado na Figura 24.



Figura 24 – Correlação linear entre escoamento fluvial total (Qt) e escoamento superficial rápido (Qr)

A avaliação temporal da variabilidade do escoamento superficial rápido ( $\Delta$ Qr), calculada de acordo com a Equação 10 descrita no item 4.4.2., permitiu evidenciar sua importância no estudo dos processos erosivos mecânicos na bacia do rio Sorocaba (Figura 25). Os valores positivos observados foram associados aos períodos de maior potencial erosivo e tais situações se mostraram diretamente dependentes dos mecanismos de recarga do sistema fluvial pela precipitação, estando em consonância com o descrito por Mortatti et al. (2004a) para as bacias dos rios Tietê e Piracicaba.



**Figura 25** – Variabilidade anual do escoamento superficial rápido ( $\Delta$ Qr) e da precipitação (P) durante o período de 1984 a 2008

#### 5.1.3 Cálculo das vazões nas estações de amostragem

As vazões utilizadas no presente estudo foram obtidas para cada estação de amostragem por meio de medidas diretas realizadas durante as excursões de coleta, de acordo com o procedimento descrito no item 4.2 e calculadas conforme descrito no item 4.4.3.

As Tabelas 9 a 13 apresentam, a título de exemplo, as medidas de campo obtidas para as cinco estações de amostragem em duas excursões, uma no período seco (17/06/2009) e outra no período chuvoso (10/11/2009): largura e profundidade do canal, ordenadas utilizadas para o cálculo da área da seção transversal úmida com o emprego do software WinXPRO 3.0 (USDA, 2005), conforme ilustrado nas Figuras 26 a 35; e das velocidades médias observadas na margem esquerda (V1), eixo da corrente (V2) e margem direita (V3) e a velocidade média do fluxo de água do rio Sorocaba em cada estação na data de amostragem. A vazão calculada correspondeu ao produto entre a área da seção úmida e a velocidade média do fluxo de água. Foi possível observar pequenas alterações na morfologia do canal ao longo do período de estudo, em todas as estações de amostragem, que foram consideradas nos cálculos das vazões para cada excursão.

							Estação	S1 - Lara	nial Pau	lista						
							Lotayao	Período	Seco	lota						
		Largura	ME			Batimetria			мр	Área da			Veloc	idade		Vazão
Data		do canal	0m	2m	5m	15m	26m	31m	34m	seção		V1	V2	V3	V média	Q
		(m)			Р	rofundidad	le			(m²)		(m s⁻¹)	(m s⁻¹)	(m s <sup>-1</sup> )	(m s⁻¹)	(m³ s⁻¹)
17/06/2009		34,00	0,00	-1,33	-1,61	-1,61	-1,84	-1,62	0,00	51,89		0,72	0,75	0,70	0,72	37,47
							P	eríodo Cl	nuvoso							
	Largura	ME				Batimetria				MD	Área da		Veloc	idade		Vazão
Data	do canal	0m	1m	3m	6m	16m	27m	32m	35m	40m	seção	V1	V2	V3	V média	Q
	(m)				F	Profundida	de				(m²)	(m s⁻¹)	(m s⁻¹)	(m s <sup>-1</sup> )	(m s <sup>-1</sup> )	(m³ s⁻¹)
10/11/2009	40,00	0,00	-1,80	-2,45	-3,62	-2,85	-3,51	-3,01	-1,52	0,00	108,48	1,58	1,63	1,50	1,57	170,01

**Tabela 9** – Dados de campo: Batimetria, Área da seção, Velocidade do fluxo de água (margem esquerda V1, eixo central do canal V2 e margem direita V3), Velocidade média e Vazão calculada para a estação de amostragem S1 – Laranjal Paulista, para uma excursão no período seco (17/06/2009) e uma no período chuvoso (10/11/2009)

🙀 WinXSPRO Version 3.0 - sde15.rup	🖅 🕶 🚺 WinXSPRO Version 3.0 - [S1E4.out]
Discussion of the second secon	Plan Edit Toolbox Options View Window Help
Anticipa Res         Control C	Ann And And And And And And And And And
C Motion         Constraint           2 Motion         Constraint         Sector Bondary 11         Sector Bondary 12         Sector	State         Resistance Method:         Thorne and Zevenbergen           Jate         D84:         1.000 mm           D1         D94:         1.000 mm           STACE         ASEA         PEDIM WIDTH R         DHYD           STACE         4SEC         ANEA         PEDIM WIDTH R         DHYD           1.00         T         24.52         31.55         31.18         0.78         0.79           1.04         T         SLOPE         1.04         1         SLOPE         1.00           1.04         T         SLOPE         1.04         34.0000         1.05         34.0000           STAGE         ALPER         FROUDE         1.00         1.00.1000000         105.48921         1.28

**Figura 26** – Seção transversal do canal considerada para a estação de amostragem S1 – Laranjal Paulista, para a excursão no período seco (17/06/2009) e respectiva área (software WinXPRO 3.0)



**Figura 27 –** Seção transversal do canal considerada para a estação de amostragem S1 – Laranjal Paulista, para a excursão no período chuvoso (10/11/2009) e respectiva área (software WinXPRO 3.0)

**Tabela 10** – Dados de campo: Batimetria, Área da seção, Velocidade do fluxo de água (margem esquerda V1, eixo central do canal V2 e margem direita V3), Velocidade média e Vazão calculada para a estação de amostragem S2 – Tatuí, para uma excursão no período seco (17/06/2009) e uma no período chuvoso (10/11/2009)

							E٤	stação S2 Período	2 - Tatuí Seco						
	Largura	MF			Batimetria	ı		MD	Área da			Veloc	idade		Vazão
Data	do canal	0m	4m	10m	17m	26m	29m	33m	seção		V1	V2	V3	V média	Q
	(m)			Р	rofundidad	de			(m²)		(m s⁻¹)	(m s⁻¹)	(m s⁻¹)	(m s⁻¹)	(m³ s⁻¹)
17/06/2009	33,00	0,00	-0,49	-1,55	-1,90	-1,85	-1,54	0,00	44,21		0,66	0,68	0,62	0,65	28,77
							P	eríodo C	huvoso						
	Largura	MF			Batin	netria			MD	Área da		Veloc	idade		Vazão
Data	do canal	0m	2m	6m	12m	19m	28m	31m	35m	seção	V1	V2	V3	V média	Q
	(m)				Profun	didade				(m²)	(m s⁻¹)	(m s⁻¹)	(m s <sup>-1</sup> )	(m s⁻¹)	(m³ s⁻¹)
10/11/2009	35,00	0,00	-1,77	-2,50	-3,33	-3,73	-3,68	-3,20	0,00	102,57	1,07	1,12	1,03	1,07	110,03



**Figura 28 –** Seção transversal do canal considerada para a estação de amostragem S2 – Tatuí, para a excursão no período seco (17/06/2009) e respectiva área (software WinXPRO 3.0)



**Figura 29 –** Seção transversal do canal considerada para a estação de amostragem S2 – Tatuí, para a excursão no período chuvoso (10/11/2009) e respectiva área (software WinXPRO 3.0)

**Tabela 11 –** Dados de campo: Batimetria, Área da seção, Velocidade do fluxo de água (margem esquerda V1, eixo central do canal V2 e margem direita V3), Velocidade média e Vazão calculada para a estação de amostragem S3 – Itavuvú, para uma excursão no período seco (17/06/2009) e uma no período chuvoso (10/11/2009)

							Est	ação S3 - Período \$	ltavuvú Seco							
		Largura	MF			Batimetria			MD	Área da			Veloc	idade		Vazão
Data		do canal	0m	3m	7m	10m	14m	16m	17m	seção		V1	V2	V3	Vmédia	Q
		(m)			Р	rofundidad	е			(m²)		(m s <sup>-1</sup> )	(m s⁻¹)	(m s⁻¹)	(m s⁻¹)	(m³ s⁻¹)
17/06/2009		17,00	0,00	-1,60	-1,59	-1,26	-0,97	-0,60	0,00	19,38		1,20	1,24	1,07	1,17	22,67
							P	eríodo Ch	uvoso							
	Largura	MF				Batimetria				MD	Área da		Veloc	idade		Vazão
Data	do canal	0m	2m	5m	9m	12m	16m	18m	19m	21m	seção	V1	V2	V3	V média	Q
	(m)				F	Profundidad	le				(m²)	(m s <sup>-1</sup> )	(m³ s⁻¹)			
10/11/2009	21,00	0,00	-3,05	-4,09	-4,57	-3,78	-3,90	-3,20	-2,94	0,00	72,07	1,11	1,15	1,09	1,12	80,56



**Figura 30 –** Seção transversal do canal considerada para a estação de amostragem S3 – Itavuvú, para a excursão no período seco (17/06/2009) e respectiva área (software WinXPRO 3.0)



**Figura 31 –** Seção transversal do canal considerada para a estação de amostragem S3 – Itavuvú, para a excursão no período chuvoso (10/11/2009) e respectiva área (software WinXPRO 3.0)

**Tabela 12** – Dados de campo: Batimetria, Área da seção, Velocidade do fluxo de água (margem esquerda V1, eixo central do canal V2 e margem direita V3), Velocidade média e Vazão calculada para a estação de amostragem S4 – Votorantim, para uma excursão no período seco (17/06/2009) e uma no período chuvoso (10/11/2009)

						Esta	ção S4 - V Período	/otorantim Seco					
	Largura	ME		Batimetria	1	MD	Área da			Veloc	idade		Vazão
Data	do canal (m)	0m	1,4m	4,4m	8,4m	9,4m	seção (m²)		V1 (m s <sup>-1</sup> )	V2 (m s <sup>-1</sup> )	V3 (m.s <sup>-1</sup> )	Vmédia (m.s⁻¹)	Q (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )
17/06/2009	9.40	0.00	-0 75	-0 55	-0.47	0.00	4 75		0.35	0.38	0.31	0.35	1.64
	-, -	.,	-, -	-,	- ,	P	eríodo C	huvoso	- /	.,	- , -	.,	7-
	Largura	MF		Batin	netria		MD	Área da		Veloc	idade		Vazão
Data	do canal	0m	1m	2,4m	5,4m	9,4m	10,4m	seção	V1	V2	V3	V média	Q
	(m)			Profur	didade			(m²)	(m s <sup>-1</sup> )	(m s⁻¹)	(m s <sup>-1</sup> )	(m s <sup>-1</sup> )	(m³ s⁻¹)
10/11/2009	10,40	0,00	-1,22	-1,37	-1,02	-1,07	0,00	10,72	0,53	0,57	0,51	0,54	5,77



**Figura 32 –** Seção transversal do canal considerada para a estação de amostragem S4 – Votorantim, para a excursão no período seco (17/06/2009) e respectiva área (software WinXPRO 3.0)



**Figura 33 –** Seção transversal do canal considerada para a estação de amostragem S4 – Votorantim, para a excursão no período chuvoso (10/11/2009) e respectiva área (software WinXPRO 3.0)

**Tabela 13 –** Dados de campo: Batimetria, Área da seção, Velocidade do fluxo de água (margem esquerda V1, eixo central do canal V2 e margem direita V3), Velocidade média e Vazão calculada para a estação de amostragem S5 – Ibiúna, para uma excursão no período seco (17/06/2009) e uma no período chuvoso (10/11/2009)

							Es	tação S5 Período	- Ibiúna Seco							
		Largura	MF			Batimetria	I .		MD	Área da			Veloc	idade		Vazão
Data		do canal	0m	2m	5m	7m	9m	12m	14m	seção		V1	V2	V3	V média	Q
		(m)			Р	rofundidad	de			(m²)		(m s <sup>-1</sup> )	(m s <sup>-1</sup> )	(m s⁻¹)	(m s <sup>-1</sup> )	(m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )
17/06/2009		14,00	0,00	-1,38	-1,78	-1,91	-2,28	-2,08	0,00	22,62		0,23	0,28	0,25	0,25	5,79
							P	eríodo Ch	uvoso							
	Largura	МЕ				Batimetria	ı			MD	Área da		Veloc	idade		Vazão
Data	do canal	0m	2,5m	5m	7m	10m	12m	14m	17m	19m	seção	V1	V2	V3	V média	Q
	(m)				F	rofundida	de				(m²)	(m s⁻¹)	(m s⁻¹)	(m s⁻¹)	(m s <sup>-1</sup> )	(m³ s⁻¹)
10/11/2009	19,00	0,00	-0,94	-0,94	-2,45	-2,44	-2,69	-2,60	-2,95	0,00	35,94	0,70	0,78	0,73	0,74	26,51

📷 MAXSHO Vectors 1.0 - pHelSup	WinXSPRO Version 3.0 - [S5E4.out]						
Par Edit Tariba Option View Webe Hep DG 및 X 다음 등 과 선근 S M	I Plan Edit Toolbox Options View Window Help						
Andlage file         Intelligence         Intelligence<	C:\Usera\afernandes\Desktop\WinXFO Sorocaba\S5E4.out Input File: C:\Usera\afernandes\Desktop\WinXFO Sorocaba\S5E4.sEC Run Date: C:\Usera\afernandes\Desktop\WinXFO Sorocaba\S5E4.SEC Cross Section Number: Bydraulics Cross Section Number: 06/18/09 Subsections/Dividing positions A / 4.27/						
1 Address (and loss (and l	Resistance Method:         Thorne and Zevenbergen           D84:         1.000 mm           Unadjusted horizontal distances used           STAGE #SEC         AREA           (m)         (ag m) (m) (m) (m) (m) (m) (m/m)           (m)         (ag m) (m) (m) (m) (m) (m/m)           2.00         T           14.51         15.22         1.50						
	STAGE         ALPHA         FROUDE         FROUDE						

**Figura 34 –** Seção transversal do canal considerada para a estação de amostragem S5 – Ibiúna, para a excursão no período seco (17/06/2009) e respectiva área (software WinXPRO 3.0)



**Figura 35 –** Seção transversal do canal considerada para a estação de amostragem S5 – Ibiúna, para a excursão no período chuvoso (10/11/2009) e respectiva área (software WinXPRO 3.0)

A Tabela 14 apresenta as vazões obtidas para as cinco estações de amostragem nas 18 excursões realizadas ao longo do período de estudo, de acordo com o procedimento descrito anteriormente.

		Vazão	) (m³ s⁻¹)		
Data	S1 - Laranjal Paulista	S2 Tatuí	S3 Itavuvú	S4 Votorantim	S5 Ibiúna
10/3/2009	51,50	37,38	28,80	3,93	7,98
7/4/2009	59,30	42,16	32,21	4,05	9,20
12/5/2009	46,83	34,51	26,76	2,30	7,25
17/6/2009	37,47	28,77	22,67	1,64	5,79
21/7/2009	43,71	32,60	25,40	1,81	6,76
25/8/2009	123,23	81,35	60,13	2,78	19,20
22/9/2009	99,84	67,01	49,92	5,00	15,54
10/11/2009	170,01	110,03	80,56	5,77	26,51
12/12/2009	363,35	228,58	165,01	13,89	56,75
15/1/2010	279,15	176,95	128,24	25,16	43,58
20/1/2010	366,47	230,49	166,38	19,07	57,24
23/2/2010	184,04	118,64	86,69	14,58	28,71
30/3/2010	151,30	98,56	72,39	6,19	23,58
27/4/2010	107,64	71,79	53,32	4,60	16,76
27/5/2010	70,21	48,85	36,98	3,16	10,91
24/6/2010	42,15	31,64	24,72	3,10	6,52
27/7/2010	54,62	39,29	30,16	5,47	8,47
1/9/2010	26,56	22,08	17,91	2,89	4,08
Q médio	126,52	83,37	61,57	6,97	19,71

**Tabela 14 –** Vazões (Q, em m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) do rio Sorocaba nas estações de amostragem, por excursão ao longo do período de estudo e respectivas vazões médias.

A distribuição temporal das vazões, por estação de amostragem nas datas de coleta, permitiu verificar uma similaridade em termos de evolução e que a programação das 18 excursões de amostragem contemplou as quatro fases sazonais da drenagem do rio Sorocaba, isto é, os períodos de seca, de subida das águas, de cheia e de descida das águas (Figura 36).



**Figura 36 –** Distribuição temporal da vazão (Q), em m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, para as estações de amostragem S1 – Laranjal Paulista, S2- Tatuí, S3 – Itavuvú, S4 – Votorantim e S5 – Ibiúna, considerando os volumes observados nos dias de coleta de amostras de águas fluviais

Essa representatividade em relação à sazonalidade da drenagem do rio Sorocaba durante o período de estudo foi confirmada com a distribuição temporal das vazões diárias da estação fluviométrica 4E-004 Americana Velha, para o período de 01 de março de 2009 a 01 de setembro de 2010 (DAEE/CTH, 2010) e das vazões observadas para as 18 excursões junto à estação de amostragem S2 – Tatuí (Figura 37), ambas no mesmo local.



**Figura 37** – Distribuição temporal da vazão diária (Q, em m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) para a estação fluviométrica 4E-004 Americana Velha, em Tatuí, e das datas de coleta de amostras de águas fluviais na estação S2 – Tatuí, para o período de 01/03/2009 a 01/10/2010

A distribuição temporal das vazões diárias representou o hidrograma do rio Sorocaba durante o período de estudo e permitiu verificar que as 18 excursões realizadas à estação S2 – Tatuí abrangeram praticamente toda a hidrógrafa do rio Sorocaba, sendo as excursões 1 a 5 e 16 a 18 relacionadas ao período de seca, 6 a 8 ao de subida de águas, 9 a 11 ao período de cheia e de 12 a 15 ao período de vazante do rio Sorocaba.

Outro fato importante a ser observado foi que a vazão média do rio Sorocaba para os dias de amostragem (83,37 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) foi similar à vazão média obtida com os dados diários da estação fluviométrica 4E-004 Americana Velha (81,55 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>), atestando essa representatividade.

#### 5.2 Erosão Mecânica

A erosão mecânica está associada aos processos de degradação física do solo ou de sua perda (TARDY, 1986) e pode ser avaliada através do estudo da dinâmica dos sedimentos finos em suspensão (FSS) em um determinado período de tempo. A partir da quantificação do FSS foi possível estabelecer sua distribuição temporal e o modelo de correlação bilogarítmica com a vazão, bem como calcular os transportes, total e específico, por estação de amostragem, e estimar a carga sólida do escoamento superficial rápido junto à foz do rio Sorocaba, estação S1 – Laranjal Paulista, que permitiram um melhor entendimento dos processos de erosão mecânica que ocorrem na bacia de drenagem. Foi possível aprofundar o estudo com a determinação da composição química e mineralógica dos sedimentos finos em suspensão, o que permitiu calcular o grau de alteração de rochas e o índice de maturidade química, ambos associados aos processos de intemperismo que ocorrem na bacia.

#### 5.2.1 Dinâmica dos sedimentos finos em suspensão

Os processos de produção e deposição de sedimentos em uma bacia de drenagem são fenômenos naturais que tem seus efeitos potencializados devido à ação humana (SIVIERO; COIADO, 1999). A composição desses sedimentos é uma mistura complexa de partículas orgânicas e inorgânicas originárias de diversas fontes, tais como: material erodido de solos e rochas, esgotos domésticos e industriais, deposições atmosféricas, entre outros (DEGENS; KEMPE; RICHEY, 1990); sendo o sedimento fino em suspensão transportado fluvialmente caracterizado como as partículas menores que 63 µm (WALLING; MOOREHEAD, 1989).

As concentrações de FSS foram quantificadas por estação e excursão de amostragem ao longo do período de estudo, de acordo com a Equação 11 descrita no item 4.5.1, e podem ser observadas na Tabela 15, que também apresenta as respectivas vazões, as concentrações médias de FSS normalizadas pela vazão e seus desvios padrão, calculadas de acordo com as equações 12 e 13 do item 4.5.1.

Tabela '	15 – C	oncentrag	ções do	s sedimentos	s finos	s em suspe	ens	ião (FSS,	mg	L <sup>-</sup> ') e vazões	(Q,
m³ s⁻¹)	para	a bacia	do ric	Sorocaba,	por	excursão	е	estação	de	amostragem	, e
concent o períod	rações o estu	médias ( dado	de FSS	normalizada	is pel	a vazão e	res	spectivos	desv	vios padrão p	ara

SEDIMENTOS FINOS EM SUSPENSÃO											
	Estaç	ão S1	Estaç	ão S2	Estaç	ão S3	Estaç	ão S4	Estaç	ão S5	
	Laranjal	Paulista	Та	tuí	ltav	uvú	Votor	antim	lbiu	úna	
Dete	Q	FSS									
Dala	(m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	(mg L <sup>-1</sup> )	(m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	(mg L <sup>-1</sup> )	(m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	(mg L <sup>-1</sup> )	(m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	(mg L <sup>-1</sup> )	(m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	(mg L <sup>-1</sup> )	
10/3/2009	51,50	16,33	37,38	17,00	28,80	43,17	3,93	35,33	7,98	16,00	
7/4/2009	59,30	20,67	42,16	17,50	32,21	27,00	4,05	20,67	9,20	26,17	
12/5/2009	46,83	25,33	34,51	19,17	26,76	27,33	2,30	11,83	7,25	15,50	
17/6/2009	37,47	14,33	28,77	19,50	22,67	40,17	1,64	21,50	5,79	11,17	
21/7/2009	43,71	46,50	32,60	31,00	25,40	62,83	1,81	10,83	6,76	9,50	
25/8/2009	123,23	54,33	81,35	70,33	60,13	40,00	2,78	10,33	19,20	13,33	
22/9/2009	99,84	45,33	67,01	50,83	49,92	49,67	5,00	8,50	15,54	21,67	
10/11/2009	170,01	145,00	110,03	215,33	80,56	92,83	5,77	15,83	26,51	28,17	
12/12/2009	363,35	87,17	228,58	74,00	165,01	29,00	13,89	13,67	56,75	18,50	
15/1/2010	279,15	47,67	176,95	33,67	128,24	18,00	25,16	13,33	43,58	16,67	
20/1/2010	366,47	101,50	230,49	66,33	166,38	48,50	19,07	29,50	57,24	65,00	
23/2/2010	184,04	37,83	118,64	25,83	86,69	18,83	14,58	13,67	28,71	11,50	
30/3/2010	151,30	178,00	98,56	66,67	72,39	117,67	6,19	33,67	23,58	20,83	
27/4/2010	107,64	51,00	71,79	41,67	53,32	41,00	4,60	15,33	16,76	9,33	
27/5/2010	70,21	22,67	48,85	18,33	36,98	32,50	3,16	14,17	10,91	9,00	
24/6/2010	42,15	14,50	31,64	11,83	24,72	27,17	3,10	17,67	6,52	15,83	
27/7/2010	54,62	28,83	39,29	18,33	30,16	40,67	5,47	13,67	8,47	13,50	
1/9/2010	26,56	17,67	22,08	13,83	17,91	19,50	2,89	19,33	4,08	15,17	
C <sub>MNQ</sub>		73,55		59,65		43,91		18,05		24,80	
DP <sub>MNQ</sub>		44,96		48,75		27,20		7,69		18,32	

De uma forma geral, as concentrações de FSS aumentaram da região das nascentes em direção à foz, sendo verificada a influência do Reservatório de ltupararanga no controle das concentrações de FSS observadas na estação de amostragem S4 – Votorantim, que chegou a um valor máximo de 35,33 mg L<sup>-1</sup> na excursão de 10/03/2009, durante o período de seca.

As concentrações de FSS observadas junto à foz, estação S1 – Laranjal Paulista, não seguiram as distribuições das vazões nos períodos de cheia, evidenciando a ocorrência dos processos de remobilização e sedimentação bastante rápidos, sendo a concentração máxima de 178,00 mg L<sup>-1</sup> verificada durante o período de vazante do rio, na excursão de 30/03/2010. Esse padrão também pôde ser observado nas demais estações de amostragem, com o pico de concentração de FSS ocorrendo em datas distintas entre as estações de amostragem.

A Figura 38 ilustra a distribuição temporal das concentrações de FSS e respectivas vazões para as cinco estações de amostragem durante o período de estudo. Foi possível verificar que as concentrações mínimas e máximas de FSS nas estações de amostragem ao longo do rio Sorocaba não ocorreram na mesma data

de coleta, o que pode estar relacionado a fatores como a distribuição das chuvas ao longo da bacia de drenagem e a diversidade de usos e ocupações do solo, entre outros. Cabe destacar que as variabilidades temporais das concentrações de FSS se mostraram ora em fase ora fora de fase com as respectivas vazões observadas, característico dos processos dinâmicos de remobilização e sedimentação em rios de pequeno a médio porte (PROBST, 1986; MORTATTI; PROBST; BORTOLETTO JUNIOR, 2003).



**Figura 38** – Variabilidade temporal da concentração dos sedimentos finos em suspensão (FSS, mg L<sup>-1</sup>) na bacia do rio Sorocaba, por estação de amostragem, e respectivas vazões (Q, m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>), desde as nascentes (S5 – Ibiúna) até a foz (S1 – Laranjal Paulista), no período estudado

#### 5.2.1.1 Relação concentração de sedimentos finos em suspensão x vazão

O comportamento das concentrações dos sedimentos finos em suspensão em função das respectivas vazões para cada estação de amostragem ao longo do rio Sorocaba foi avaliado através de um modelo de correlação bilogarítmica (curvas de potência), conforme descrito no item 4.5.1.1 e apresentado na Figura 39.



**Figura 39** – Correlação bilogarítmica entre as concentrações dos sedimentos finos em suspensão (FSS, mg L<sup>-1</sup>) e respectivas vazões (Q, m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) para as estações de amostragem ao longo do rio Sorocaba: S1 – Laranjal Paulista, S2 – Tatuí, S3 – Itavuvú, S4 – Votorantim e S5 – Ibiúna, para o período estudado

Os modelos de correlação bilogarítmica entre as concentrações de FSS e as vazões estabelecidas para as estações de amostragem mais a jusante, S1 – Laranjal Paulista e S2 – Tatuí, apresentaram semelhanças ao estabelecido na

literatura para rios de mesmo porte como, por exemplo, o Garone na França (PROBST; BAZERBACHI, 1986), Senegal na África (KATTAN; GAC; PROBST, 1987) e Tietê e Piracicaba no Brasil (BORTOLETTO JUNIOR, 2004).

Os expoentes dos modelos bilogarítmicos foram similares para as estações S1 - Laranjal Paulista (0,7431) e S2 – Tatuí (0,7523), representando um mesmo sistema de distribuição. Já para a estação S5 – Ibiúna, junto às nascentes (0,2824), o expoente foi bastante inferior em comparação às estações próximas à foz, evidenciando um padrão de distribuição diferente. Os modelos obtidos para as estações S3 – Itavuvú e S4 – Votorantim não se mostraram significativos, uma vez que a dinâmica do FSS se mostrou mais influenciada pelas cidades de Sorocaba e Votorantim e do reservatório de Itupararanga, respectivamente, do que pelas variações da vazão.

Quanto mais elevado o expoente maior a taxa de sedimento fino em suspensão transportado fluvialmente, sendo observado junto à foz do rio Sorocaba, estação S1 – Laranjal Paulista, um expoente duas vezes menor que os observados por Bortoletto Júnior (2004) para os rios Tietê, em Tietê (1,7788), e Piracicaba, em Artêmis (1,4954). Cabe destacar que os coeficientes de correlação dos modelos estabelecidos para os rios Sorocaba (r = 0,7747), Tietê (r = 0,9333) e Piracicaba (r = 0,9154) se mostraram significativos a 1%.

#### 5.2.1.2 Transporte fluvial de sedimentos finos em suspensão

O transporte de material em suspensão avaliado em um determinado local de uma bacia de drenagem em um momento específico é resultado do conjunto dos mecanismos de erosão e sedimentação que ocorrem à montante desse local; sendo os sedimentos mais grosseiros transportados de maneira mais lenta e permanecendo no local por mais tempo, enquanto que os sedimentos finos, pelo contrário, movem-se rio abaixo, assumindo velocidade semelhante à das águas de escoamento (BORTOLETTO JUNIOR, 2004).

A Tabela 16 apresenta os resultados dos transportes médios anuais, totais (T) e específicos ( $T_E$ ) de FSS, calculados para as cinco estações de amostragem ao longo do rio Sorocaba, de acordo com as Equações 15 e 16 descritas no item 4.5.1.2.

TRANSPORTE DE SEDIMENTOS FINOS EM SUSPENSÃO											
Estação de amostragem	Área (km²)	Q médio (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	T (t a⁻¹)	T <sub>E</sub> (t km <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup> )							
S1 - Laranjal Paulista	5269	126,52	293461	55,70							
S2 - Tatuí	3942	83,37	156825	39,78							
S3 - Itavuvú	1607	61,57	85257	53,05							
S4 - Votorantim	1040	6,97	3966	3,81							
S5 - Ibiúna	680	19,71	15420	22,68							

**Tabela 16** – Transporte médio anual de sedimentos finos em suspensão, total (T) e específico ( $T_E$ ), ao longo do rio Sorocaba, nas cinco estações de amostragem, para o período de estudo

Foi possível verificar um aumento do transporte total de montante à jusante na bacia de drenagem do rio Sorocaba, com valores de 15420 t a<sup>-1</sup> para a estação S5 – Ibiúna, próximo às nascentes, até 293461 t a<sup>-1</sup> para a estação S1 – Laranjal Paulista, próximo à foz; sem considerar a estação S4 – Votorantim, onde foi observada a menor carga de FSS transportada na bacia de drenagem, da ordem de 3966 t a<sup>-1</sup>, que pode ser justificada pela proximidade ao Reservatório de Itupararanga, aproximadamente 15 km a montante da estação de amostragem, que controla a vazão do rio Sorocaba e retém grande parte do FSS originado na área de contribuição à montante da barragem.

Em termos de transporte específico, a contribuição do rio Sorocaba para o canal principal do rio Tietê, avaliada junto à estação S1 – Laranjal Paulista, foi de 55,70 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, o que configura a erosão mecânica na bacia de drenagem estudada. Essa carga específica foi semelhante às observadas por Bortoletto Junior (2004) no próprio rio Tietê, em Tietê (59,60 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>), e no rio Piracicaba, em Artêmis (55,50 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>). Ainda a título de comparação, a erosão mecânica observada para o rio Sorocaba em sua foz foi quatro vezes maior à verificada para o rio Congo em Brazzaville - África, de 12,97 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup> (NKOUNKOU; PROBST, 1987), e cerca de três vezes menor do que a do rio Amazonas, em Óbidos, que foi de 170,83 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup> (MORTATTI; PROBST; TARDY, 1994), já considerando as suas respectivas áreas de drenagem.

Meybeck et al. (2003) propuseram uma classificação da erosão mecânica para os rios do mundo considerando o transporte específico de FSS: muito baixa (< 3,65 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>), baixa (de 3,65 a 18,25 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>), média (de 18,25 a 73 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>),

alta (de 73 a 365 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>), muito alta (de 365 a 1825 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) e extremamente alta (> 1825 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>). O transporte específico de FSS observado na estação S1 – Laranjal Paulista (55,70 t km<sup>-2</sup> a <sup>-1</sup>) permitiu classificar a erosão mecânica do rio Sorocaba como sendo média. Os rios Chena – EUA e Chaudiere – França também receberam a mesma classificação e podem ser considerados semelhantes ao Rio Sorocaba em termos de erosão mecânica, com transportes específicos de FSS (54,75 e 56,58 t km<sup>-2</sup> a <sup>-1</sup>, respectivamente) e áreas de drenagem (5125 e 5805 km<sup>2</sup>, respectivamente) de mesma magnitude que o rio Sorocaba.

A Figura 40 ilustra a distribuição espacial da erosão mecânica, em termos do transporte médio específico anual, e das vazões médias ao longo do rio Sorocaba, nas estações de amostragem S1 – Laranjal Paulista, S2 – Tatuí, S3 – Itavuvú, S4 – Votorantim e S5 – Ibiúna.



**Figura 40** – Distribuição espacial da erosão mecânica, em termos do transporte médio específico anual de sedimentos finos em suspensão ( $T_E$ ), e da vazão média ( $Q_M$ ) ao longo da bacia do rio Sorocaba, para as estações de amostragem S1 – Laranjal Paulista, S2 – Tatuí, S3 – Itavuvú, S4 – Votorantim e S5 – Ibiúna, no período de estudo

Foi possível verificar o aumento do transporte médio específico anual em função do aumento da vazão, considerando as respectivas áreas de drenagem, com uma tendência positiva entre as estações S5 – Ibiúna e S1 – Laranjal Paulista.

Cabe destacar o aumento expressivo da carga específica de FSS observado para a estação S3 – Itavuvú, com valor próximo ao observado para a estação S1 – Laranjal Paulista, o que pode estar associado principalmente à ocorrência de processos erosivos nos municípios de Sorocaba e Votorantim relacionados ao uso e ocupação do solo (IPT, 2006b) e à contribuição do rio Pirajibú, um tributário não engajado que conflui no rio Sorocaba à montante da estação S3 – Itavuvú. Essa contribuição foi da ordem de 222,71 t d<sup>-1</sup>, em relação à estação S4 – Votorantim.

Da mesma forma, foi avaliada a contribuição dos tributários da margem esquerda do rio Sorocaba entre as estações de amostragem S3 – Itavuvú e S2 – Tatuí (196,08 t d<sup>-1</sup>) e entre S2 – Tatuí e S1 – Laranjal Paulista (374,35 t d<sup>-1</sup>), evidenciando para este último trecho a influência do uso e ocupação do solo e do manejo das áreas agrícolas, predominante na região conforme pode ser observado na Figura 6 apresentada no item 3.2.2..

#### 5.2.2 Estimativa da carga sólida do escoamento superficial rápido

A carga sólida do escoamento superficial rápido, associada à erosão mecânica, foi estimada de acordo com o descrito no item 4.5.2., considerando o modelo de correlação linear altamente significativo (p < 0,01) entre os escoamentos total e superficial (Figura 41), obtidos a partir da separação do hidrograma de cheia em dois reservatórios com aplicação de filtros numéricos auto-recursivos de 1ª ordem utilizando dados diários de vazão do período de 1952 a 2008 da estação fluviométrica 4E-001 – Entre Rios (DAEE/CTH, 2009), junto à foz do rio Sorocaba, conforme descrito no item 4.4.2., e as concentrações de FSS observadas durante o período de estudo para a estação de amostragem S1 – Laranjal Paulista, localizada 7 km a montante da estação 4E-001 – Entre Rios.



Figura 41 – Correlação linear entre escoamento fluvial total (Qt) e escoamento superficial rápido (Qr)

A concentração do material particulado transportado fluvialmente pelo escoamento superficial rápido (Cr) foi calculada com a utilização da Equação 17 (item 4.5.2.), onde a variável Qr foi substituída pela função obtida no modelo de correlação apresentado na Figura 41, conforme apresentado na Equação 54.

$$Cr = \frac{Ct \times Qt}{0.5105 \ Qt - 0.4642} \tag{54}$$

A Tabela 17 apresenta as concentrações de material particulado (Cr) calculadas em função das vazões (Qt) e das concentrações de FSS observadas durante o período de amostragem junto à estação S1 – Laranjal Paulista.

Foi possível verificar que para o período que antecedeu a subida das águas (março a julho de 2009) e também para o período após a recessão (maio a setembro de 2010), considerados como secos, as concentrações médias de Cr foram similares, com valores de 49,22 e 41,82 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente; enquanto que para o período de cheia (dezembro de 2009 a janeiro de 2010) a concentração média de Cr foi de 154,72 mg L<sup>-1</sup>. A maior concentração de Cr foi verificada durante o período de descida das águas, com valor de 350,79 mg L<sup>-1</sup>, e refletiu a influência da precipitação, pois a coleta de amostra ocorreu após dois dias consecutivos de chuva na bacia de drenagem, com um total de 39,3 mm acumulados. A concentração média de Cr estimada para o período de estudo, calculada considerando a vazão média da estação S1 – Laranjal Paulista (Tabela 14) e a concentração média de FSS normalizada pela vazão (Tabela 15), foi de 145,12 mg L<sup>-1</sup>.

**Tabela 17** – Concentração de material particulado (Cr) junto à estação S1 – Laranjal Paulista, durante o período de estudo, calculada em função da vazão (Qt) e da concentração de FSS ( $C_{FSS}$ )

Estimativa da Carga Sólida do

Escoamento Superficial Rápido										
Data	Qt (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	C <sub>FSS</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Cr (mg L⁻¹)							
10/3/2009	51,50	16,33	32,57							
7/4/2009	59,30	20,67	41,11							
12/5/2009	46,83	25,33	50,61							
17/6/2009	37,47	14,33	28,78							
21/7/2009	43,71	46,50	93,02							
25/8/2009	123,23	54,33	107,22							
22/9/2009	99,84	45,33	89,62							
10/11/2009	170,01	145,00	285,56							
12/12/2009	363,35	87,17	171,18							
15/1/2010	279,15	47,67	93,68							
20/1/2010	366,47	101,50	199,32							
23/2/2010	184,04	37,83	74,48							
30/3/2010	151,30	178,00	350,79							
27/4/2010	107,64	51,00	100,75							
27/5/2010	70,21	22,67	44,98							
24/6/2010	42,15	14,50	29,03							
27/7/2010	54,62	28,83	57,44							
1/9/2010	26,56	17,67	35,83							

A concentração média de Cr verificada para o rio Sorocaba se mostrou superior à do rio Lena - Rússia (90 mg L<sup>-1</sup>) e inferior à do rio Ubangui – Congo (290 mg L<sup>-1</sup>) (PROBST; SIGHA, 1989), resguardando-se as características peculiares de cada bacia de drenagem. Cabe destacar que os resultados obtidos para o rio Sorocaba contrariaram em parte os observados na literatura (GAC, 1980; PROBST; BAZERBACHI, 1986; PROBST; SIGHA, 1989), os quais reportaram que a concentração de Cr é constante ao longo do hidrograma de cheia com valores em torno de 1000 mg L<sup>-1</sup>.

#### 5.2.3 Composição mineralógica dos sedimentos em suspensão

A composição mineralógica dos sedimentos em suspensão, obtida de acordo com o descrito no item 4.5.3., foi similar ao longo de toda a bacia de drenagem. Para

as frações finas (< 63  $\mu$ m) foi observado o predomínio de quartzo, caulinita e magnetita, com presenças significativas de ilita e muscovita; já para as frações maiores que 63  $\mu$ m o predomínio foi de quartzo, feldspatos potássicos e plagioclásios, confirmando os resultados apresentados por Sardinha (2007) para o Alto Sorocaba e semelhantes aos obtidos por Silva et al. (2002) e Bortoletto Junior (2004) na bacia do Médio Tietê.

# 5.2.4 Composição química e isotópica do Carbono Orgânico Particulado (COP) e Nitrogênio Orgânico Particulado (NOP) presentes nos sedimentos finos em suspensão e nos principais solos da bacia de drenagem

Os ecossistemas aquáticos são ambientes deposicionais que apresentam em seus sedimentos fluviais registros dos processos que ocorrem *in situ* e em sua bacia de drenagem (AMORIN et al., 2009). A origem deste material sedimentar pode ser natural, correspondente a própria formação litológica e deposição de material orgânico provenientes de detritos vegetais que vivem próximos ao corpo hídrico, bem como de origem antrópica, relacionada à deposição de efluentes industriais, domésticos e agrícolas (CAMPAGNOLI, 1999). Essas diferentes fontes de sedimentos fluviais podem ser investigadas através da caracterização isotópica do carbono e nitrogênio orgânicos presentes na carga particulada em suspensão (KENDALL; SILVA; KELLY, 2001; KRUSCHE et al., 2002; KENDALL; DOCTOR, 2003).

Os diferentes processos químicos e metabólicos que ocorrem no ambiente produzem razões distintas desses isótopos, como por exemplo, o fracionamento isotópico do carbono característico dos ciclos fotossintéticos das plantas C3 e C4 e suas diferentes estratégias de obtenção de nitrogênio, que pode ser fixado diretamente da atmosfera (plantas fixadoras de N) ou então assimilados na forma de amônio/nitrato e que envolvem processos como a volatilização, nitrificação e desnitrificação (plantas não fixadoras de N). Cabe destacar também que a composição isotópica de C e N observada na matéria orgânica do solo reflete o tipo de vegetação predominante na região. Dessa forma, a avaliação isotópica e elementar do C e N presentes na matéria orgânica em um determinado ecossistema

pode prover uma chave indicativa de origem dos mesmos (MORTATTI; PROBST, 1998; KENDALL; SILVA; KELLY, 2001).

A Tabela 18 apresenta a composição química (concentração em %) e isotópica (°/<sub>oo</sub>) de Carbono Orgânico Particulado (COP) e Nitrogênio Orgânico Particulado (NOP) e a relação C/N para as amostras de FSS coletadas junto à foz do rio Sorocaba, estação S1 – Laranjal Paulista, durante o período estudado, e próximo às nascentes, estação S5 – Ibiúna, em duas datas de amostragem, uma no período seco e outra no período chuvoso, bem como para as duas principais classes de solo presentes na bacia de drenagem, Argissolo Vermelho (PV) e Latossolo Vermelho (LV).

Foi possível verificar que o COP presente no FSS junto à foz do rio Sorocaba, estação S1 – Laranjal Paulista, apresentou uma variação na concentração de 5,62% no período seco até 2,30% no período chuvoso, bem como nas respectivas assinaturas isotópicas, de -25,45 e -22,20 °/<sub>oo</sub>; enquanto que para o NOP, a variação observada foi de 0,69% no período seco a 0,22% no período chuvoso, com sinais isotópicos de 16,59 e 9,77 °/<sub>oo</sub>, respectivamente. Os resultados observados para a estação S5 – Ibiúna, próximo às nascentes, foram similares tanto para as concentrações de COP e NOP como também para as respectivas assinaturas isotópicas, evidenciando uma influência sazonal na distribuição dessas espécies químicas no período estudado. A razão C/N, que expressa o grau de degradação da matéria orgânica, apresentou uma variação entre 8,11 e 10,98, junto à foz do rio Sorocaba, o que indicou uma degradação importante desse material nos sedimentos finos em suspensão, o mesmo sendo observado para a região das nascentes.

**Tabela 18** – Composição química (concentração em %) e isotópica (°/<sub>oo</sub>) de Carbono Orgânico Particulado (COP) e Nitrogênio Orgânico Particulado (NOP) presentes nos sedimentos finos em suspensão junto à foz do rio Sorocaba, estação S1 – Laranjal Paulista, durante o período estudado, e próximo às nascentes, estação S5 – Ibiúna, e para as classes de solo Argissolo Vermelho (PV) e Latossolo Vermelho (LV), predominantes na bacia de drenagem

S1 - Laranjal Paulista										
Data de	С	OP	NO	OP	C /N					
amostragem	%	δ <sup>13</sup> C	%	$\delta^{15}$ N	C/N					
10/3/2009	4,01	-23,45	0,43	10,62	9,25					
7/4/2009	3,84	-23,16	0,43	13,57	8,94					
12/5/2009	3,64	-22,88	0,39	14,92	9,30					
17/6/2009	4,78	-22,85	0,51	12,72	9,37					
21/7/2009	3,57	-22,45	0,37	11,99	9,66					
25/8/2009	3,39	-23,10	0,34	9,59	9,94					
22/9/2009	3,43	-23,40	0,34	9,54	10,14					
10/11/2009	2,30	-22,13	0,22	9,77	10,29					
12/12/2009	2,79	-22,58	0,25	8,64	10,98					
15/1/2010	2,72	-22,62	0,26	8,27	10,29					
20/1/2010	2,36	-22,20	0,23	8,02	10,11					
23/2/2010	2,53	-24,03	0,24	8,44	10,63					
30/3/2010	2,46	-22,83	0,23	7,87	10,57					
27/4/2010	3,11	-23,74	0,31	9,15	9,95					
27/5/2010	3,84	-23,27	0,41	12,16	9,28					
24/6/2010	4,60	-22,93	0,52	12,71	8,82					
27/7/2010	4,07	-23,30	0,44	11,25	9,31					
1/9/2010	5,62	-25,45	0,69	16,59	8,11					
Média	3,50		0,37		9,72					
DP	0,92		0,13		0,73					
		S5 - Ibiú	ina							
Data de	С	OP	N	NOP						
amostragem	%	δ <sup>13</sup> C	%	$\delta^{15}$ N						
20/1/2010	4,02	-24,59	0,43	6,36	9,44					
1/9/2010	9/2010 5,33 -24,87		0,55	10,97	9,69					

	C	OP	N	OP	<b>C</b> (1)	
	%	δ <sup>13</sup> C	%	$\delta^{15}$ N	C/N	
PV	6,50	-14,10	0,20	6,20	32,50	
LV	5,80	-13,00	0,21	6,10	27,62	

Já para as duas principais classes de solo presentes na bacia de drenagem, as concentrações médias observadas de COP foram de 6,50% para o Argissolo Vermelho (AV) e 5,80% para o Latossolo Vermelho (LV), com respectivos sinais isotópicos de  $\delta^{13}$ C de -14,10 e -13,00°/<sub>00</sub>, indicando a associação desse material orgânico com as plantas C4, relacionadas com as áreas de pastagens / campos antrópicos que predominam ao longo da bacia de drenagem e dos canaviais presentes principalmente na sub-bacia do Baixo Sorocaba, conforme descrito no item 3.4.. A razão C/N se mostrou variável de 27,62 a 32,50, já esperado para solos com baixa degradação de matéria orgânica.

# 5.2.4.1 Origem da matéria orgânica presente nos sedimentos finos em suspensão

A Figura 42 ilustra o relacionamento entre  $\delta^{13}$ C e a razão C/N das amostras dos sedimentos finos em suspensão para as estações S1 – Laranjal Paulista, junto à foz do rio Sorocaba, e S5 – Ibiúna, próximo às nascentes, com os parâmetros de referência obtidos na literatura para plantas C3 e C4 e fitoplâncton (KENDALL; SILVA; KELLY, 2001; KRUSCHE et al., 2002) e esgoto doméstico (EVANGELISTA, 2003), constantes na Tabela 7 do item 4.5.4.1., incluindo os dois principais solos da bacia de drenagem, Argissolo Vermelho (LV) e Latossolo Vermelho (LV), procurando evidenciar a possível origem dos sedimentos presentes no rio Sorocaba.



**Figura 42** – Relacionamento entre  $\delta^{13}$ C e razão C/N dos sedimentos finos em suspensão (FSS) para as estações S1 – Laranjal Paulista, junto à foz do rio Sorocaba, e S5 – Ibiúna, próximo às nascentes, e os parâmetros de referência para plantas C3 e C4 e fitoplâncton (KENDALL; SILVA; KELLY, 2001; KRUSCHE et al., 2002) e esgoto doméstico (EVANGELISTA, 2003), incluindo os dois principais solos presentes na bacia de drenagem, Argissolo Vermelho (PV) e Latossolo Vermelho (LV), sendo destacada a caracterização da distribuição das amostras de FSS nos períodos seco, chuvoso e final da estiagem

Foi possível verificar tanto para estação S1 – Laranjal Paulista, junto à foz, quanto para a estação S5 – Ibiúna, próximo às nascentes, uma estreita associação da matéria orgânica presente no FSS com o parâmetro de referência planta C3, visto que a variação de  $\delta^{13}$ C das amostras de FSS se manteve na faixa entre -22 e -26‰, podendo ser associado à vegetação ciliar da área estudada e sem mostrar relação direta com os principais solos da bacia de drenagem, associados às plantas C4. No entanto, uma melhor observação da evolução das concentrações de  $\delta^{13}$ C, da estação S5 - Ibiúna no sentido da foz, estação S1 – Laranjal Paulista, indicou um relacionamento com a atividade antrópica, principalmente esgotos domésticos, que apresentam assinatura isotópica de  $\delta^{13}$ C de -23,30‰ e razão C/N de 9,80 (EVANGELISTA, 2003).

Resultados semelhantes foram relatados por Krusche et al. (2002) para a matéria orgânica presente no FSS transportado pela bacia do rio Piracicaba, em Piracicaba (SP), com valores de  $\delta^{13}$ C de -26,2 ‰ e razão C/N de 9,2; bem como aos observados por Moraes (2011) para os sedimentos de fundo no exutório da bacia do Alto Rio Tietê, no reservatório de Pirapora no município de bom Jesus de Pirapora (SP), com  $\delta^{13}$ C de -23,36 ± 0,54 ‰ e razão C/N de 10,5 ± 1,2 obtidos para um perfil de 23 cm de profundidade (analisado a cada centímetro) e que foram relacionados aos efluentes domésticos oriundos da região metropolitana de São Paulo.

A pequena variação na distribuição do relacionamento entre o  $\delta^{13}$ C e a razão C/N, observada no destaque da Figura 42, indicou a influência sazonal, uma vez que a carga em suspensão se relacionou com a vazão. Para o período de águas baixas observou-se materiais mais ricos em carbono orgânico e durante o período de cheia esse material se mostrou mais pobre. Segundo Mortatti e Probst (1998), durante o período de cheia, a matéria orgânica está mais associada à erosão de solos e, dessa forma, com a carga de sedimentos mais rica em matéria orgânica; e durante os períodos de águas baixas, a matéria orgânica está ligada à neoformação, oriunda da produção fitoplanctônica, como observado para a amostragem de S1 – Laranjal Paulista efetuada no final da estiagem, ou introduzidas diretamente no rio como poluição doméstica, o que foi considerado como sendo o mais provável.

## 5.2.5 Composição química dos sedimentos finos em suspensão

A composição química das amostras de FSS coletadas na estação S1 – Laranjal Paulista, junto à foz da bacia de drenagem do rio Sorocaba, foi determinada por ICP-OES após extração total por fusão alcalina, de acordo com o descrito no item 4.3.3, sendo os resultados apresentados na Tabela 19. Para controle da qualidade analítica e do processo de extração foi utilizado o material de referência internacional Soil-7 (IAEA), sendo obtidos os seguintes percentuais médios de recuperação para extração e análise em triplicata: Si (91,7%), Al (90,1%), Fe (107,3%), Mn (101,2%), Cu (94,1%), Co (95,3%), Cr (92,3%), Zn (103,0%), Ni (97,4%), Pb (107,1%), Sr (105,4%), Sc (98,2%), Ca (92,3%), Mg (89,7%), Na (89,2%) e K (91,0%).

**Tabela 19** – Concentrações das principais espécies químicas nos sedimentos finos em suspensão junto à foz do rio Sorocaba, estação S1 – Laranjal Paulista, durante o período estudado, com suas respectivas médias e desvios padrão

S1 - Laranjal Paulista																		
	Data	Si	AI	Fe	Mn	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	Sr	Sc	Ca	Mg	Na	к
	bula								(щ	g g <sup>-1</sup> )								
1	10/03/2009	192557,75	104191,63	76334,75	4185,07	54,61	19,50	48,56	618,78	16,32	25,37	75,99	74,82	13,26	5957,70	5203,12	3265,86	17063,13
(	07/04/2009	213701,96	118790,63	81403,16	3780,68	41,72	22,26	60,38	653,10	18,30	29,75	64,54	71,22	16,76	5264,76	5363,58	2943,34	17818,32
1	12/05/2009	215041,13	102875,92	61589,86	3029,40	32,00	20,21	82,64	299,43	12,41	39,87	169,68	65,73	13,21	5085,80	4967,02	2819,52	16802,23
1	17/06/2009	196766,87	103196,94	72290,47	3071,94	28,22	14,57	59,01	375,21	14,55	40,03	43,55	66,71	12,35	5025,34	4489,24	2858,36	16766,39
2	21/07/2009	208377,54	124246,08	59161,98	2402,04	29,59	15,48	54,63	336,87	10,74	25,73	45,56	61,62	13,58	3949,98	4858,57	2791,21	19122,52
2	25/08/2009	223338,12	113369,68	53118,65	1748,39	32,56	18,18	61,01	357,79	10,75	25,10	42,10	60,51	14,13	4001,37	4895,79	2380,01	18400,47
2	22/09/2009	201853,26	107222,21	54346,43	2380,07	30,95	18,17	67,72	284,41	11,61	28,32	42,44	59,08	13,23	4065,02	4683,86	2308,61	17164,57
1	10/11/2009	229742,54	99169,35	46384,96	1270,06	27,15	10,87	49,87	163,97	6,91	12,97	43,64	60,89	13,03	3638,16	5317,93	2429,09	16886,99
1	12/12/2009	228709,45	103999,82	49185,93	1711,80	23,46	19,87	56,87	190,34	6,98	18,93	41,69	61,33	13,34	3712,65	4927,80	2500,96	17743,61
1	15/01/2010	241303,04	112991,59	59914,63	2613,97	28,43	14,46	52,43	253,90	11,36	21,37	48,48	77,32	14,28	4840,62	6290,76	2774,68	20433,03
2	20/01/2010	232222,75	114926,43	54649,94	1598,28	29,49	16,95	58,48	207,08	13,07	24,64	29,53	74,36	15,17	3893,73	5828,86	2070,12	17978,55
2	23/02/2010	248675,20	105859,27	59082,30	3840,49	28,17	18,79	57,41	185,99	9,91	25,39	33,78	73,95	14,12	4588,79	5105,59	2743,94	20298,64
3	30/03/2010	264212,55	114348,23	51713,89	1576,80	27,99	20,76	54,32	179,54	9,02	25,87	19,58	63,33	14,95	4029,37	5185,40	2433,60	19731,61
2	27/04/2010	235821,80	120536,05	65063,50	3717,05	30,02	16,70	73,73	431,96	15,26	28,55	51,40	73,22	15,28	4812,56	5271,25	2553,24	21460,68
2	27/05/2010	243275,34	121281,00	81323,58	3980,75	36,16	22,63	137,75	877,90	15,86	32,84	377,59	82,14	15,41	5431,09	5452,23	2924,53	22261,92
2	24/06/2010	217152,07	121949,15	95752,05	5340,79	57,88	20,21	72,46	581,72	18,82	33,68	68,65	89,11	15,85	6622,50	5194,57	2597,13	19498,95
2	27/07/2010	223356,49	128219,59	71691,10	4124,07	36,94	13,07	74,53	534,41	14,54	31,75	58,49	78,18	14,98	5361,27	5188,34	2544,65	21409,09
(	01/09/2010	270872,83	87453,30	59132,62	5657,74	38,63	18,33	62,08	572,67	11,19	30,85	58,39	80,69	12,29	7746,84	4799,25	3403,09	17022,96
	CM	227054,48	111368,16	64007,77	3112,74	34,11	17,83	65,77	394,72	12,65	27,83	/3,06	/0,79	14,18	4890,42	5167,95	2685,66	18/70,20
	DP	21539,78	10404,50	13208,34	1303,38	9,24	3,18	20,22	203,53	3,48	6,69	82,37	8,80	1,25	1088,84	416,92	331,50	1811,37

Dentre as espécies maiores foi possível observar a seguinte ordem decrescente de importância Si > Al > Fe, com expressiva concentração média de Si (227054,48  $\mu$ g g<sup>-1</sup>), duas vezes superior à de Al (113368,16  $\mu$ g g<sup>-1</sup>) e três vezes e meia à de Fe (64007,77  $\mu$ g g<sup>-1</sup>). Em termos dos alcalinos e alcalinos terrosos, verificou-se o predomínio de K, com uma concentração média de 18770,20  $\mu$ g g<sup>-1</sup>, seguido por Mg (5167,65  $\mu$ g g<sup>-1</sup>), Ca (4890,42  $\mu$ g g<sup>-1</sup>) e Na (2685,66  $\mu$ g g<sup>-1</sup>). Para os principais metais, Zn e Pb foram os mais representativos com 394,72 e 73,06  $\mu$ g g<sup>-1</sup>, respectivamente.

De forma geral, foi possível observar uma tendência sazonal, com menores concentrações durante o período chuvoso; exceto para o Sc, que apresentou pouca variação nas concentrações durante o período estudado, com um valor médio de 14,18 µg g<sup>-1</sup>.

A caracterização química em termos de óxidos principais presentes no FSS junto à foz do rio Sorocaba, estação S1 – Laranjal Paulista, pode ser observada na Tabela 20, que também apresenta os teores de matéria orgânica, determinados conforme descrito no item 4.5.5., e as respectivas médias e desvios padrão para o período de estudo.

**Tabela 20** – Caracterização química dos sedimentos finos em suspensão em termos de óxidos principais e matéria orgânica, junto à foz do rio Sorocaba, estação de amostragem S1 – Laranjal Paulista, por excursão de amostragem e respectivas médias e desvios padrão para o período estudado

Sedimentos Finos em Suspensão											
Estação S1 - Laranjal Paulista											
Concentração (%)											
Data	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	M.Org		
10/3/2009	41,22	19,69	9,82	0,54	0,83	0,86	0,44	2,06	6,88		
7/4/2009	45,74	22,45	10,47	0,49	0,74	0,89	0,40	2,15	6,57		
12/5/2009	46,03	19,44	7,92	0,39	0,71	0,82	0,38	2,02	6,21		
17/6/2009	42,12	19,50	9,30	0,40	0,70	0,74	0,39	2,02	8,15		
21/7/2009	44,60	23,48	7,61	0,31	0,55	0,81	0,38	2,30	6,09		
25/8/2009	47,80	21,43	6,83	0,23	0,56	0,81	0,32	2,22	5,76		
22/9/2009	43,20	20,26	6,99	0,31	0,57	0,78	0,31	2,07	5,81		
10/11/2009	49,17	18,74	5,97	0,16	0,51	0,88	0,33	2,03	3,89		
12/12/2009	48,95	19,65	6,33	0,22	0,52	0,82	0,34	2,14	4,71		
15/1/2010	51,65	21,35	7,71	0,34	0,68	1,04	0,37	2,46	4,59		
20/1/2010	49,71	21,72	7,03	0,21	0,54	0,97	0,28	2,17	4,06		
23/2/2010	53,23	20,01	7,60	0,50	0,64	0,85	0,37	2,45	4,39		
30/3/2010	56,55	21,61	6,65	0,20	0,56	0,86	0,33	2,38	4,27		
27/4/2010	50,48	22,78	8,37	0,48	0,67	0,87	0,34	2,59	5,40		
27/5/2010	52,07	22,92	10,46	0,51	0,76	0,90	0,39	2,68	6,69		
24/6/2010	46,48	23,05	12,32	0,69	0,93	0,86	0,35	2,35	8,05		
27/7/2010	47,81	24,23	9,22	0,53	0,75	0,86	0,34	2,58	7,12		
1/9/2010	57,98	16,53	7,61	0,73	1,08	0,80	0,46	2,05	9,87		
% <sub>Média</sub>	48,60	21,05	8,23	0,40	0,68	0,86	0,36	2,26	6,03		
DP	4,61	1,97	1,70	0,17	0,15	0,07	0,04	0,22	1,62		

Foi possível observar um predomínio de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ao longo do período estudado, com porcentagens médias de 48,60 ± 4,61; 21,05 ± 1,97 e 8,23 ± 1,70%, respectivamente. Entre os demais óxidos, o K<sub>2</sub>O foi o que apresentou

uma concentração mais significativa, com média de 2,26 ± 0,22%. A presença de solos vermelhos lateríticos na bacia de drenagem do rio Sorocaba pode justificar as elevadas concentrações de Fe observadas e atribuídas à presença de óxido de Fe na carga de sedimentos finos em suspensão. Tal ocorrência também foi verificada por Mortatti et al. (2002) na bacia do rio Piracicaba.

Não foi verificada uma sazonalidade expressiva nas concentrações dos óxidos estudados. Os desvios padrão observados na Tabela 20, no geral em torno de 10% das concentrações médias, foram relacionados a uma possível variação de fontes de origem ao longo do período de amostragem, tais como partículas de solo, efluentes urbanos, erosão de margem e remobilização de sedimentos de fundo, entre outros. Cabe ainda destacar que os maiores desvios padrão foram observados para os óxidos que apresentaram as menores concentrações, como Mn e Ca.

Já as concentrações de matéria orgânica apresentaram uma pequena variabilidade sazonal durante o período estudado, possivelmente associada à diluição da carga orgânica proveniente dos aportes antrópicos no período chuvoso, principalmente esgotos domésticos, bem como aos processos de remobilização e maior intensidade da erosão mecânica nesse mesmo período.

O grau de alteração das rochas na bacia de drenagem do rio Sorocaba foi verificado com base no índice R, descrito na Equação 19 do item 4.5.5 e que corresponde ao relacionamento entre as concentrações dos óxidos de Si, Al e Fe. Quanto mais baixo o valor do índice R, maior o processo de alteração de rochas na bacia de drenagem (LELEYTER, 1998). Para a bacia do rio Sorocaba o índice R calculado foi de 1,7, indicativo de um processo de alteração de rochas bastante intenso na área estudada. Situação semelhante foi observada por Mortatti et al. (2002) para a bacia do rio Piracicaba, onde o índice R foi de 1,8. Já para a maioria das bacias de drenagem da Patagônia (Argentina) e do rio Garone (França), Leleyter e Probst (1999) observaram índices R entre 4 e 5, correspondentes a um processo de alteração de rochas menos intenso.

Também foi utilizado o índice de maturidade química (ChM) para avaliar o processo de alteração de rochas na bacia do rio Sorocaba, junto à foz, estação S1 – Laranjal Paulista. Calculado de acordo com a Equação 20 descrita no item 4.5.5., o índice ChM obtido foi de 11,1, valor semelhante ao obtido por Mortatti e Probst (2010) para a bacia do rio Piracicaba, que foi de 10,4; sendo que quanto mais uma rocha sofre alterações, mais ela se torna madura e maior será o índice ChM
(KONTA, 1985). Dessa forma, o índice de maturidade química obtido corroborou o elevado grau de alteração de rochas na bacia do rio Sorocaba determinado pelo índice R apresentado anteriormente, o mesmo ocorrendo com a bacia do rio Piracicaba.

# 5.2.6 Transporte dos principais metais pesados e demais espécies químicas de interesse presentes nos sedimentos finos em suspensão

O transporte específico dos principais metais pesados e demais espécies químicas de interesse presentes no FSS junto à foz do rio Sorocaba foi calculado considerando as concentrações de FSS por excursão de amostragem e respectivas vazões observadas para a estação S1 – Laranjal Paulista (Tabela 15) e as concentrações das espécies químicas de interesse presentes no FSS (Tabela 19), utilizando a Equação 21 descrita no item 4.5.6.. A Tabela 21 apresenta os resultados obtidos, em g km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>.

**Tabela 21** – Transporte específico dos principais metais pesados e demais espécies químicas presentes nos sedimentos finos em suspensão junto à foz do rio Sorocaba, estação S1 – Laranjal Paulista, por excursão de amostragem, com suas respectivas médias e desvios padrão para o período estudado

	S1 - Laranjal Paulista																
Data	Si	AI	Fe	Mn	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb	Sr	Sc	Ca	Mg	Na	к
Data								(g km	<sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )								
10/03/2009	2656,21	1437,26	1052,99	57,73	0,75	0,27	0,67	8,54	0,23	0,35	1,05	1,03	0,18	82,18	71,77	45,05	235,38
07/04/2009	4294,58	2387,23	1635,89	75,98	0,84	0,45	1,21	13,12	0,37	0,60	1,30	1,43	0,34	105,80	107,79	59,15	358,08
12/05/2009	4183,02	2001,16	1198,06	58,93	0,62	0,39	1,61	5,82	0,24	0,78	3,30	1,28	0,26	98,93	96,62	54,85	326,84
17/06/2009	1732,92	908,85	636,66	27,05	0,25	0,13	0,52	3,30	0,13	0,35	0,38	0,59	0,11	44,26	39,54	25,17	147,66
21/07/2009	6944,63	4140,77	1971,70	80,05	0,99	0,52	1,82	11,23	0,36	0,86	1,52	2,05	0,45	131,64	161,92	93,02	637,30
25/08/2009	24520,40	12446,91	5831,92	191,96	3,58	2,00	6,70	39,28	1,18	2,76	4,62	6,64	1,55	439,31	537,51	261,30	2020,20
22/09/2009	14981,16	7957,82	4033,49	176,64	2,30	1,35	5,03	21,11	0,86	2,10	3,15	4,38	0,98	301,70	347,63	171,34	1273,92
10/11/2009	92866,54	40086,24	18749,73	513,38	10,98	4,40	20,16	66,28	2,79	5,24	17,64	24,61	5,27	1470,62	2149,61	981,89	6826,06
12/12/2009	118780,53	54012,43	25544,77	889,03	12,19	10,32	29,54	98,85	3,62	9,83	21,65	31,85	6,93	1928,17	2559,26	1298,88	9215,17
15/01/2010	52650,29	24653,81	13072,87	570,35	6,20	3,15	11,44	55,40	2,48	4,66	10,58	16,87	3,11	1056,18	1372,59	605,41	4458,32
20/01/2010	141642,89	70098,69	33333,40	974,86	17,99	10,34	35,67	126,31	7,97	15,03	18,01	45,35	9,25	2374,96	3555,28	1262,66	10965,91
23/02/2010	28392,58	12086,52	6745,74	438,49	3,22	2,15	6,55	21,24	1,13	2,90	3,86	8,44	1,61	523,93	582,93	313,29	2317,60
30/03/2010	116680,40	50497,97	22837,66	696,34	12,36	9,17	23,99	79,29	3,98	11,42	8,65	27,97	6,60	1779,43	2289,95	1074,72	8713,79
27/04/2010	21228,21	10850,42	5856,89	334,60	2,70	1,50	6,64	38,88	1,37	2,57	4,63	6,59	1,38	433,22	474,51	229,84	1931,85
27/05/2010	6348,49	3164,94	2122,21	103,88	0,94	0,59	3,59	22,91	0,41	0,86	9,85	2,14	0,40	141,73	142,28	76,32	580,94
24/06/2010	2176,28	1222,17	959,62	53,53	0,58	0,20	0,73	5,83	0,19	0,34	0,69	0,89	0,16	66,37	52,06	26,03	195,42
27/07/2010	5768,07	3311,21	1851,39	106,50	0,95	0,34	1,92	13,80	0,38	0,82	1,51	2,02	0,39	138,45	133,99	65,71	552,88
01/09/2010	2084,17	672,89	454,98	43,53	0,30	0,14	0,48	4,41	0,09	0,24	0,45	0,62	0,09	59,61	36,93	26,18	130,98
Тем	35996.19	16774.29	8216.11	299.60	4.32	2.63	8.79	35.31	1.54	3.43	6.27	10.27	2.17	620.92	817.34	370.60	2827.13
DP	47352,48	21782,19	10120,58	308,47	5,36	3,56	10,98	36,11	2,02	4,35	6,72	13,38	2,85	755,51	1084,23	458,44	3596,80

Como esperado, as maiores contribuições foram de Si, AI e Fe, seguidas pelos alcalinos e alcalinos terrosos K, Mg, Ca e Na. Foi possível observar uma sazonalidade no transporte específico ao longo do período de estudo, que se mostrou mais influenciada pela variabilidade temporal das concentrações de FSS do

que pelas variações das concentrações das espécies químicas presentes nos sedimentos transportados.

Entre os metais pesados analisados foi possível verificar o elevado transporte específico de Zn, com um valor médio de 35,31 g km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> e variação sazonal de 3,30 a 126,31 g km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, entre o período seco e chuvoso, respectivamente. Tal transporte específico de Zn se mostrou inferior ao verificado por Mortatti e Probst (2010) na bacia de drenagem do rio Piracicaba, que foi da ordem de 77,26 g km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Os demais metais pesados de interesse apresentaram o mesmo efeito sazonal no transporte específico ao longo do período de estudo, sendo verificada a seguinte ordem decrescente em termos de transportes específicos médios: Cr > Pb > Cu > Ni > Co > Cd, variando entre 8,79 g km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (Cr) e 1,54 g km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (Cd).

# 5.2.7 Determinação do índice de geo-acumulação e classes de poluição para os principais metais pesados na bacia do rio Sorocaba

O índice de geo-acumulação (I<sub>geo</sub>) estabelecido por Müller (1979) foi utilizado para avaliar as classes de poluição dos metais pesados Cu, Co, Cr, Zn, Cd, Ni e Pb, presentes nos sedimentos finos em suspensão junto à foz do rio Sorocaba, estação S1 – Laranjal Paulista.

A Tabela 22 apresenta o I<sub>geo</sub> para os principais metais pesados presentes no FSS junto à foz do rio Sorocaba, estação S1 – Laranjal Paulista, por excursão de amostragem ao longo do período de estudo, calculado de acordo com a Equação 22, item 4.5.7., bem como suas respectivas médias para a bacia de drenagem e para os períodos seco e chuvoso.

**Tabela 22** – Índices de geo-acumulação ( $I_{geo}$ ) para os principais metais pesados presentes nos sedimentos finos em suspensão junto à foz do rio Sorocaba, estação S1 – Laranjal Paulista, durante o período estudado, com suas respectivas médias para a bacia de drenagem e períodos seco e chuvoso

S1 - Laranjal Paulista												
	Cu	Со	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb					
Data				I <sub>geo</sub>								
10/03/2009	1,38	0,12	-0,31	3,04	1,44	-0,73	0,76					
07/04/2009	0,99	0,31	0,01	3,12	1,61	-0,50	0,52					
12/05/2009	0,61	0,17	0,46	2,00	1,05	-0,08	1,91					
17/06/2009	0,43	-0,31	-0,02	2,32	1,28	-0,07	-0,05					
21/07/2009	0,49	-0,22	-0,14	2,17	0,84	-0,71	0,02					
25/08/2009	0,63	0,01	0,02	2,25	0,84	-0,74	-0,10					
22/09/2009	0,56	0,01	0,17	1,92	0,95	-0,57	-0,08					
10/11/2009	0,37	-0,73	-0,27	1,13	0,20	-1,70	-0,04					
12/12/2009	0,16	0,14	-0,08	1,34	0,22	-1,15	-0,11					
15/01/2010	0,44	-0,32	-0,19	1,76	0,92	-0,98	0,11					
20/01/2010	0,49	-0,09	-0,04	1,47	1,12	-0,77	-0,61					
23/02/2010	0,42	0,06	-0,06	1,31	0,72	-0,73	-0,41					
30/03/2010	0,41	0,21	-0,14	1,26	0,59	-0,70	-1,20					
27/04/2010	0,52	-0,11	0,30	2,53	1,35	-0,56	0,19					
27/05/2010	0,78	0,33	1,20	3,55	1,40	-0,35	3,07					
24/06/2010	1,46	0,17	0,27	2,96	1,65	-0,32	0,61					
27/07/2010	0,81	-0,46	0,31	2,83	1,28	-0,40	0,38					
01/09/2010	0,88	0,03	0,05	2,93	0,90	-0,45	0,38					
Média	0,66	-0,04	0,09	2,22	1,02	-0,64	0,30					
P. Seco	0,85	0,01	0,19	2,72	1,23	-0,43	0,75					
P. Chuvoso	0,34	0,28	0,35	0,74	0,42	0,38	0,94					

A partir dos valores médios de I<sub>geo</sub> para a bacia de drenagem e para os períodos seco e chuvoso foi possível verificar o enquadramento nas classes de poluição estabelecidas no item 4.5.7., conforme apresentado na Tabela 23.

			S1 - L	aranial Pa	aulista		
	Cu	Co	Cr	Zn	Cd	Ni	Pb
				I geo			
P. Seco	0-1	0-1	0-1	2-3	1-2	<0	0-1
P. Chuvoso	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1
Média	0-1	<0	0-1	2-3	1-2	<0	0-1
Classes	<0	ausente			3-4	forte	
de	0-1	ausente/n	ioderada		4-5	forte/mui	toforte
Poluição	1-2	moderada	ı		>5	muito for	te
-	2-3	moderada	a/forte				

**Tabela 23** – Enquadramento do I<sub>geo</sub> dos principais metais pesados presentes nos sedimentos finos em suspensão junto à foz do rio Sorocaba, estação S1 – Laranjal Paulista, nas classes de poluição, para a média da bacia de drenagem e períodos seco e chuvoso.

Os baixos valores de l<sub>geo</sub> observados para a média da bacia de drenagem indicaram a ausência e ausência/moderada poluição para a maioria dos metais pesados estudados, com o Co e Ni na classe de poluição <0 e Cu, Cr e Pb na classe de 0-1. As exceções foram o Zn, que se mostrou dentro da classe de poluição evidenciando moderada/forte (I<sub>aeo</sub> 2-3), uma possível influência dos aportes antrópicos ao longo da bacia de drenagem; e o Cd, classificado como de moderada poluição ( $I_{geo}$  1-2), que pode ter sua origem associada aos fertilizantes e defensivos utilizados nas áreas agrícolas bem como aos efluentes industriais gerados ao longo da bacia de drenagem. Classificação semelhante foi verificada para o período seco.

Já para o período chuvoso, os metais pesados estudados se mostraram dentro da classe de poluição ausente/moderada ( $I_{geo}$  0-1), possivelmente relacionados à influência dos processos de remobilização fluvial de sedimentos bem como à contribuição dos processos erosivos mecânicos ao longo da bacia de drenagem, onde o carreamento de sedimentos para os corpos d'água, principalmente partículas do solo, proporcionaram um aumento da quantidade de sedimentos em suspensão com concentrações de metais muito próximas às observadas para o fundo geoquímico natural regional.

Mortatti e Probst (2010) avaliaram o  $I_{geo}$  para a bacia do rio Piracicaba durante o período de cheia e, diferentemente do observado para a bacia do rio Sorocaba, verificaram uma poluição moderada/forte para Zn ( $I_{geo}$  2-3) e uma poluição moderada de para Cr e Ni ( $I_{geo}$  1-2).

De forma complementar, foi estabelecida a correlação linear entre as concentrações dos principais metais pesados e das respectivas frações geoquímicas de ocorrência nos sedimentos finos em suspensão, sendo os coeficientes significativos (p < 0,01) destacados na matriz apresentada na Tabela 24.

Foi possível verificar que Cu, Zn e Cd se mostraram preferencialmente associados aos óxidos de Fe e Mn, indicando um comportamento geoquímico similar; sendo que o Zn também se mostrou associado à matéria orgânica presente no FSS. O Ni se mostrou essencialmente relacionado com a matéria orgânica e o Co, Cr e Pb não apresentaram correlação significativa com as principais frações geoquímicas do FSS. De acordo com a literatura, alterações nas condições de óxido-redução do FSS poderiam disponibilizar esses metais pesados na coluna d'água, causando possíveis problemas de toxicidade (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1991; GAIERO et al., 1997; TESSIE; CAMPBELL, 1987). Destaca-se que nenhuma correlação significativa com Al foi observada para os metais estudados.

**Tabela 24** – Matriz de correlação linear entre as concentrações dos metais pesados estudados e das principais frações geoquímicas (matéria orgânica, Fe, Mn e Al) presentes nos sedimentos finos em suspensão junto à foz do rio Sorocaba, estação de amostragem S1 – Laranjal Paulista, durante o período estudado, sendo destacados os coeficientes significativos (p < 0,01).

	Sedimentos Finos em Suspensão												
Correl.	Estação S1 - Laranjal Paulista												
(p < 0,01)	Cu	Cu Co Cr Zn Cd				Ni	Pb						
M. Org.	0,584	0,166	0,244	0,690	0,541	<u>0,676</u>	0,213						
Fe	<u>0,794</u>	0,367	0,430	<u>0,804</u>	<u>0,922</u>	0,589	0,410						
Mn	<u>0,705</u>	0,285	0,318	<u>0,730</u>	<u>0,658</u>	0,543	0,271						
AI	0,155	0,056	0,322	0,279	0,457	0,118	0,163						

As correlações entre os metais e as frações geoquímicas observadas para a bacia do rio Sorocaba se mostraram diferentes das estabelecidas para a bacia do rio Piracicaba, onde Mortatti e Probst (2010) puderam verificar relações significativas de Cr, Cu e Co com a matéria orgânica e de Cu, Ni e Pb com os óxidos de Fe.

#### 5.2.8 Degradação física específica ou taxa de erosão mecânica

O grau de degradação física da bacia do rio Sorocaba foi calculado de acordo com a Equação 23 descrita no item 4.5.8., para as estações S1 – Laranjal Paulista, junto à foz, e S5 – Ibiúna, próximo às nascentes, considerando os transportes específicos médios anuais de FSS apresentados na Tabela 16 e a densidade média dos solos, que foi determinada para as três principais classes de solos presentes na bacia de drenagem, de acordo com o procedimento descrito no item 4.3.4., sendo de 1,24 ± 0,02 t m<sup>-3</sup> para a região das nascentes, onde há o predomínio de Latossolo Vermelho-Amarelo, de 1,65 ± 0,01 t m<sup>-3</sup> na porção média da bacia, com predomino de Argissolo Vermelho, e de 1,53 ± 0,01 t m<sup>-3</sup> na porção mais próxima à foz, com predomino de Latossolo Vermelho. A partir desses resultados foi possível estimar a densidade média dos solos da bacia de drenagem do rio Sorocaba, que foi de 1,47 ± 0,01 t m<sup>-3</sup>; valor esse considerado similar aos apresentados por Brasil (1983) para a densidade média do saprólito na bacia do Médio Tietê (1,47 t m<sup>-3</sup>) e por Bortoletto Junior (2004) para a densidade média dos solos das solos das bacias dos rios Tietê (1,4 t m<sup>-3</sup>).

A taxa de erosão mecânica obtida junto à foz, estação S1 – Laranjal Paulista, foi de 37,88 m Ma<sup>-1</sup>, valor este que representou a redução da espessura do solo na bacia de drenagem do rio Sorocaba. Já para a região das nascentes, S5 – Ibiúna, essa taxa foi de 18,35 m Ma<sup>-1</sup>, indicando que o grau de degradação física específica aumentou em duas vezes, das nascentes para a foz.

Em comparação a outras bacias de drenagem, a taxa de erosão mecânica para a bacia do rio Sorocaba se mostrou semelhante aos resultados observados por Bortoletto Junior (2004) para as bacias dos rios Tietê (42,6 m Ma<sup>-1</sup>) e Piracicaba (37,0 m Ma<sup>-1</sup>). Entretanto, foi superior às verificadas por Nkounkou e Probst (1987) para a bacia do rio Congo (7,4 m Ma<sup>-1</sup>) e por Boeglin e Probst (1988) para a bacia do Niger, com taxas de 2,4 a 3,4 m Ma<sup>-1</sup>, ambas na África, bem como às taxas apresentadas por Mortatti, Probst e Ferreira (1992) para as bacias dos rios Jiparaná e Jamari, em Rondônia, que foram da ordem de 6,5 m Ma<sup>-1</sup>.

As diferenças observadas podem ser associadas, em maior ou menor grau, aos processos de uso e ocupação do solo ao longo das bacias de drenagem, destacando-se o manejo de solos agricultáveis, onde os processos de erosão mecânica são mais intensos do que em áreas naturais.

### 5.3 Caracterização Hidroquímica Fluvial

A caracterização hidroquímica fluvial foi essencial e considerada como o primeiro passo para estimar a erosão química na bacia do rio Sorocaba, sendo avaliados os parâmetros físico-químicos pH, condutividade elétrica, demanda bioquímica de oxigênio e temperatura, bem como as vazões observadas ao longo da bacia de drenagem, nas cinco estações de amostragem. As concentrações das espécies químicas dissolvidas foram estudadas através da modelagem de suas distribuições temporal e espacial, das relações concentração x vazão e das matrizes dos coeficientes de correlação linear simples. Após essa caracterização, foram calculados os transportes fluviais da carga dissolvida para cada estação de amostragem, sendo os mesmos utilizados na determinação das taxas de erosão química na bacia de drenagem.

Adicionalmente, a caracterização hidroquímica fluvial contemplou a avaliação das concentrações químicas e isotópicas do carbono e nitrogênio orgânicos dissolvidos e dos principais metais dissolvidos presentes nas águas do rio Sorocaba.

### 5.3.1 Parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos pH, condutividade elétrica (CE), demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5,20</sub>) e temperatura (T), obtidos a cada excursão nas cinco estações de amostragem ao longo do rio Sorocaba e suas respectivas médias ponderadas pela vazão e desvios padrão, calculadas de acordo com as equações 12 e 13 descritas no item 4.5.1., podem ser observados nas Tabelas 25 a 29, que também apresentam as medidas de vazão (Qt). Para o parâmetro pH, os cálculos foram efetuados considerando as respectivas concentrações de H<sup>+</sup>.

Parâmetros Físico-Químicos - Rio Sorocaba												
	Estaçã	ăo S1 - L	aranjal Pauli	sta								
	Qt		CE	DBO <sub>5,20</sub>	Т							
Data	(m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	pН	(µS cm⁻¹)	mg $L^{-1}$ O <sub>2</sub>	(°C)							
10/03/2009	51,50	7,4	145,2	8,0	26,9							
07/04/2009	59,30	7,9	159,5	12,0	24,3							
12/05/2009	46,83	7,0	162,2	3,3	21,6							
17/06/2009	37,47	6,9	143,2	1,3	15,6							
21/07/2009	43,71	6,9	123,9	3,0	16,9							
25/08/2009	123,23	6,9	109,0	2,0	16,9							
22/09/2009	99,84	7,1	121,8	2,0	20,3							
10/11/2009	170,01	6,9	108,1	2,0	26,4							
12/12/2009	363,35	6,9	76,0	1,6	25,7							
15/01/2010	279,15	7,1	91,7	1,8	28,8							
20/01/2010	366,47	7,1	79,7	1,8	33,0							
23/02/2010	184,04	7,1	99,6	2,5	29,0							
30/03/2010	151,30	7,3	87,1	3,1	26,8							
27/04/2010	107,64	7,1	103,6	0,2	25,7							
27/05/2010	70,21	7,1	128,6	1,1	22,2							
24/06/2010	42,15	7,3	149,1	2,0	21,1							
27/07/2010	54,62	7,0	134,5	1,0	22,4							
01/09/2010	26,56	7,4	172,7	2,0	25,1							
C <sub>MNQ</sub>	126,52	7,0	101,7	2,3	26,2							
DPMNQ	108,62	0,3	25,0	1,9	4,5							

**Tabela 25** – Principais parâmetros físico-químicos e medidas de vazões para a estação S1 – Laranjal Paulista, próximo à foz da bacia de drenagem, com respectivas médias ponderadas pela vazão (C<sub>MNQ</sub>) e desvios padrão (DP<sub>MNQ</sub>)

**Tabela 26** – Principais parâmetros físico-químicos e medidas de vazões para a estação S2 – Tatuí, com respectivas médias ponderadas pela vazão (C<sub>MNQ</sub>) e desvios padrão (DP<sub>MNQ</sub>)

Parâmetros Físico-Químicos - Rio Sorocaba Estação S2 - TatuÍ												
	Qt	2	CE	DBO <sub>5.20</sub>	т							
Data	(m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	pН	(µS cm <sup>-1</sup> )	mg $L^{-1} O_2$	(°C)							
10/03/2009	37,38	7,2	150,1	8,6	27,6							
07/04/2009	42,16	7,4	147,6	12,5	24,3							
12/05/2009	34,51	6,9	139,6	5,4	21,4							
17/06/2009	28,77	6,8	136,9	1,5	16,7							
21/07/2009	32,60	6,9	141,8	4,2	17,0							
25/08/2009	81,35	6,9	108,6	2,8	16,5							
22/09/2009	67,01	6,9	110,9	2,8	19,5							
10/11/2009	110,03	6,7	82,2	2,8	26,3							
12/12/2009	228,58	6,5	70,9	4,1	26,2							
15/01/2010	176,95	6,6	92,0	2,1	26,0							
20/01/2010	230,49	6,6	73,7	2,0	27,5							
23/02/2010	118,64	6,8	98,1	3,3	25,0							
30/03/2010	98,56	6,8	89,5	3,2	26,8							
27/04/2010	71,79	6,9	99,0	1,2	25,5							
27/05/2010	48,85	6,8	115,0	2,3	22,0							
24/06/2010	31,64	6,9	128,0	1,4	20,3							
27/07/2010	39,29	6,8	122,6	2,7	21,9							
01/09/2010	22,08	7,1	166,5	2,0	23,5							
C <sub>MNQ</sub>	83,37	6,7	97,1	3,2	24,5							
DPMNQ	66,60	0,2	24,6	2,0	3,3							

Parâmetros Físico-Químicos - Rio Sorocaba											
Data	Qt (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	pH	CE (µS cm <sup>-1</sup> )	DBO <sub>5,20</sub> mg L <sup>-1</sup> O <sub>2</sub>	Т (°С)						
10/03/2009	28,80	7,0	165,7	8,2	26,7						
07/04/2009	32,21	7,3	177,8	11,3	25,0						
12/05/2009	26,76	6,9	161,5	5,5	22,6						
17/06/2009	22,67	6,8	180,6	2,7	17,7						
21/07/2009	25,40	6,7	194,4	4,5	19,3						
25/08/2009	60,13	6,9	154,6	3,4	17,6						
22/09/2009	49,92	6,7	134,7	3,4	19,3						
10/11/2009	80,56	6,5	106,4	3,4	25,4						
12/12/2009	165,01	6,6	124,7	4,5	26,6						
15/01/2010	128,24	6,7	115,5	2,5	27,0						
20/01/2010	166,38	6,8	115,5	1,2	28,0						
23/02/2010	86,69	6,6	123,6	3,8	25,0						
30/03/2010	72,39	7,0	98,9	4,0	27,1						
27/04/2010	53,32	6,8	127,0	1,7	26,3						
27/05/2010	36,98	6,7	132,8	2,5	22,4						
24/06/2010	24,72	6,8	169,1	3,3	22,3						
27/07/2010	30,16	6,7	137,0	4,0	21,4						
01/09/2010	17,91	6,9	169,4	3,5	25,4						
C <sub>MNQ</sub>	61,57	6,7	129,9	3,5	25,0						
DP <sub>MNQ</sub>	47,45	0,2	23,1	1,9	3,1						

**Tabela 27** – Principais parâmetros físico-químicos e medidas de vazões para a estação S3 – Itavuvú, com respectivas médias ponderadas pela vazão (C<sub>MNQ</sub>) e desvios padrão (DP<sub>MNQ</sub>)

**Tabela 28** – Principais parâmetros físico-químicos e medidas de vazões para a estação S4 – Votorantim, com respectivas médias ponderadas pela vazão (C<sub>MNQ</sub>) e desvios padrão (DP<sub>MNQ</sub>)

Parâmetros Físico-Químicos - Rio Sorocaba Estação S4 - Votorantim												
	Qt		CE	DBO <sub>5,20</sub>	Т							
Data	(m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	рН	(µS cm⁻¹)	mg $L^{-1}$ O <sub>2</sub>	(°C)							
10/03/2009	3,93	7,7	121,9	9,0	26,8							
07/04/2009	4,05	7,9	125,1	12,0	25,7							
12/05/2009	2,30	7,5	109,6	5,9	22,2							
17/06/2009	1,64	7,4	200,0	4,6	17,7							
21/07/2009	1,81	7,3	112,2	3,4	18,0							
25/08/2009	2,78	7,3	138,3	3,3	17,9							
22/09/2009	5,00	7,5	89,9	3,3	18,9							
10/11/2009	5,77	7,7	128,7	3,3	25,8							
12/12/2009	13,89	7,7	91,4	2,0	25,3							
15/01/2010	25,16	7,5	87,1	3,3	25,1							
20/01/2010	19,07	7,5	107,1	2,0	27,0							
23/02/2010	14,58	7,4	79,0	3,7	26,4							
30/03/2010	6,19	7,4	81,3	1,3	27,6							
27/04/2010	4,60	7,6	80,8	3,0	26,1							
27/05/2010	3,16	7,5	129,9	1,6	22,6							
24/06/2010	3,10	7,4	151,1	3,0	21,9							
27/07/2010	5,47	7,4	83,3	3,6	21,2							
01/09/2010	2,89	7,7	165,4	3,0	24,2							
C <sub>MNQ</sub>	6,97	7,5	101,2	3,4	24,8							
DP <sub>MNQ</sub>	6,67	0,2	24,0	2,1	2,6							

**Tabela 29** – Principais parâmetros físico-químicos e medidas de vazões para a estação S5 – Ibiúna, próximo às nascentes, com respectivas médias ponderadas pela vazão ( $C_{MNQ}$ ) e desvios padrão ( $DP_{MNQ}$ )

Parâmetros Físico-Químicos - Rio Sorocaba Estação S5 - Ibiúna												
	Qt		CE	DBO <sub>5,20</sub>	т							
Data	(m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	pН	(µS cm⁻¹)	mg $L^{-1}$ O <sub>2</sub>	(°C)							
10/03/2009	7,98	6,6	88,7	0,5	22,7							
07/04/2009	9,20	6,9	89,3	0,7	20,5							
12/05/2009	7,25	6,3	84,2	0,1	18,1							
17/06/2009	5,79	6,5	90,0	0,1	14,3							
21/07/2009	6,76	6,7	90,7	1,8	14,2							
25/08/2009	19,20	6,5	71,3	1,4	14,9							
22/09/2009	15,54	6,5	85,0	1,4	16,6							
10/11/2009	26,51	6,3	71,6	1,4	23,2							
12/12/2009	56,75	6,4	64,8	3,2	22,8							
15/01/2010	43,58	6,6	68,1	1,0	23,2							
20/01/2010	57,24	6,5	57,9	1,6	24,3							
23/02/2010	28,71	6,4	87,8	1,2	22,7							
30/03/2010	23,59	6,4	72,0	2,1	24,0							
27/04/2010	16,76	6,5	72,9	1,0	22,9							
27/05/2010	10,91	6,6	74,9	2,0	19,1							
24/06/2010	6,52	6,7	74,8	1,7	17,3							
27/07/2010	8,47	6,5	84,7	2,1	19,2							
01/09/2010	4,08	6,8	150,1	2,0	20,1							
C <sub>MNQ</sub>	19,71	6,5	73,0	1,7	21,7							
DP <sub>MNQ</sub>	16,99	0,2	13,1	0,8	3,0							

Foi possível observar junto à foz do rio Sorocaba, estação S1 – Laranjal Paulista, uma concentração média para o pH das águas amostradas dentro da neutralidade, de 7,0 ± 0,3. Já a condutividade elétrica média foi de 101,7 ± 25,0  $\mu$ S cm<sup>-1</sup>, com variabilidade sazonal expressiva, sendo o valor mínimo de 76,00  $\mu$ S cm<sup>-1</sup> observado durante o período chuvoso e o valor máximo de 172,7  $\mu$ S cm<sup>-1</sup> durante o período seco, este último considerado acima do limite superior esperado para águas naturais, de 100  $\mu$ S cm<sup>-1</sup>, de acordo com Hermes e Silva (2004). A concentração média de DBO<sub>5,20</sub> foi de 2,3 ± 1,8 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub> e a temperatura das águas, com média de 26,2 ± 4,5 °C, apresentou variação sazonal expressiva, com valor mínimo de 15,6 °C observado no período seco (inverno) e máximo de 33,0 °C no período chuvoso (verão).

Para a estação S2 – Tatuí verificou-se um pH médio de 6,7 ± 0,2 e uma condutividade elétrica média de 97,1 ± 24,6  $\mu$ S cm<sup>-1</sup>, ambos na mesma ordem de grandeza da estação S1 – Laranjal Paulista. A concentração de DBO<sub>5,20</sub> se mostrou um pouco superior à estação anterior, com média de 3,2 ± 2,0 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>. A temperatura média da água nessa estação de amostragem foi de 24,5 ± 3,3 °C.

O pH médio observado para a estação S3 – Itavuvú foi de 6,7 ± 0,2, também considerado próximo à neutralidade, entretanto a condutividade elétrica média (129,9 ± 23,1  $\mu$ S cm<sup>-1</sup>) foi superior à verificada nas estações anteriores, fato esse também ocorrido com a concentração de DBO<sub>5,20</sub> (3,5 ± 1,9 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>). A temperatura média da água foi de 25,0 ± 3,1 °C. Na estação S4 – Votorantim foi observado o maior valor médio de pH (7,5 ± 0,2), enquanto que a condutividade elétrica média foi semelhante às estações S1 – Laranjal Paulista e S2 – Tatuí, com valor de 101,2 ± 24,0  $\mu$ S cm<sup>-1</sup>. A DBO<sub>5,20</sub> e a temperatura média foram similares ao verificado nas estações à jusante, com concentração média de 3,4 ± 2,1 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub> e temperatura média das águas de 24,8 ± 2,6 °C.

Para a estação S5 – Ibiúna, próximo as nascentes, o pH médio foi de 6,5 ± 0,2, ligeiramente inferior ao observado por Sardinha et al. (2008) para a bacia do Alto Sorocaba, que apresentou valores de 7,5 para o período chuvoso e 7,1 para o período seco. Já a condutividade elétrica média (73,0 ± 13,1  $\mu$ S cm<sup>-1</sup>) e a concentração média de DBO<sub>5,20</sub> (1,7 ± 0,8 mg L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>) se mostraram bem inferiores ao observado nas quatro estações de amostragem a jusante, fato esse já esperado para a região das nascentes, onde a influência antrópica ainda não é tão expressiva. A temperatura média da água nessa estação de amostragem foi de 21,7 ± 3,0 °C.

No contexto da bacia do Médio Tietê, os parâmetros pH e condutividade elétrica observados para a foz do rio Sorocaba, estação S1 – Laranjal Paulista, foram comparados com os apresentados por Bortoletto Junior (2004) para os rios Tietê, no município de Tietê, e Piracicaba, no município de Artêmis. Foi possível verificar que a variação do pH se mostrou semelhante entre os três rios: Sorocaba (6,9 a 7,9), Tietê (6,9 a 7,5) e Piracicaba (6,8 e 7,4); já para a condutividade elétrica, os maiores valores foram verificados para o rio Tietê, de 254 a 697  $\mu$ S cm<sup>-1</sup>; sendo que o rio Piracicaba apresentou valores intermediários, de 111 a 455  $\mu$ S cm<sup>-1</sup>, e o Sorocaba os menores valores, de 76,00 a 172,70  $\mu$ S cm<sup>-1</sup>.

O estudo dos parâmetros físico-químicos condutividade elétrica e demanda bioquímica de oxigênio obtidos nas cinco estações de amostragem, foi aprofundado com a análise da distribuição espacial dos valores médios nos períodos seco e chuvoso, da relação condutividade elétrica x vazão e com a classificação das águas do rio Sorocaba de acordo com a resolução CONAMA 357/2005, considerando as concentrações de DBO<sub>5,20</sub>. A Figura 43 ilustra a distribuição espacial da condutividade elétrica média ao longo da bacia do rio Sorocaba, durante os períodos seco e chuvoso, para cada estação de amostragem, a qual expressa a evolução da carga iônica dissolvida.



**Figura 43** – Variabilidade espacial da condutividade elétrica média na bacia do rio Sorocaba, da região das nascentes (estação S5 – Ibiúna) até a foz (estação S1 – Laranjal Paulista), durante os períodos seco e chuvoso

A distribuição espacial da condutividade elétrica média permitiu verificar um aumento da região das nascentes, S5 – Ibiúna, até a estação S3 – Itavuvú, localizada a jusante da região de maior pressão urbana da bacia de drenagem, com as cidades de Sorocaba e Votorantim. Após essa estação de amostragem a condutividade elétrica média diminuiu, apresentando uma tendência de estabilidade até a foz, na estação S1 – Laranjal Paulista. Tal variabilidade foi verificada tanto no período seco quanto no chuvoso.

Ainda em relação à condutividade elétrica, foi possível avaliar sua variabilidade em função da vazão do rio Sorocaba durante o período estudado, por estação de amostragem, conforme apresentado na Figura 44. O relacionamento condutividade x vazão permitiu o ajuste de modelos de potência, clássicos para rios de médio porte (PROBST; BAZERBACHI, 1986; MORTATTI; PROBST, 1998; MORTATTI; PROBST; BORTOLETTO JUNIOR, 2003). Tais modelos se mostraram significativos (p < 0,01) em todas as estações de amostragem, sendo considerados similares quanto ao coeficiente de potência (diluição) expresso pela variável *b* na função *Cond* =  $a Q^b$ , variando entre 0,19 e 0,33. No entanto, tais valores foram inferiores aos observados por Bortoletto Junior (2004) para os rios Tietê e Piracicaba, da ordem de 0,5. Conforme o observado, quanto maior o valor desse

coeficiente, maior será a variabilidade da condutividade elétrica em função da vazão de um determinado rio.



**Figura 44** – Variação da condutividade elétrica em função da vazão do rio Sorocaba e respectivos modelos de potência, por estação de amostragem durante o período estudado

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5,20</sub>), que expressa a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica por decomposição microbiana aeróbia para uma forma inorgânica estável (MAIER, 1978), foi utilizada como referência para a classificar as águas do rio Sorocaba conforme estabelecido pela Resolução CONAMA 357/2005 (CONAMA, 2005). A Figura 45 ilustra a distribuição espacial da concentração média de DBO<sub>5,20</sub> ao longo da bacia do rio Sorocaba, durante os períodos seco e chuvoso, para cada estação de amostragem.



**Figura 45** – Variabilidade espacial da concentração média de DBO<sub>5,20</sub> na bacia do rio Sorocaba, da nascente até a foz, durante os períodos seco e chuvoso

Foi possível observar uma distinção sazonal na evolução espacial das concentrações de DBO<sub>5,20</sub>, sendo mais intensa durante o período seco em comparação com o período chuvoso, exceto para a estação S5 – Ibiúna, próximo às nascentes, onde as concentrações de DBO<sub>5,20</sub> se mostraram baixas e similares nos dois períodos.

Para as estações S4 – Votorantim e S3 – Itavuvú foram observadas elevadas concentrações de DBO<sub>5,20</sub> médio para o período seco, evidenciando a influência antrópica urbana nesses dois pontos da bacia de drenagem. Já para o período chuvoso, as concentrações médias de DBO<sub>5,20</sub> não apresentaram variações significativas entre as cinco estações de amostragem, principalmente devido ao efeito de diluição promovido pelo aumento das vazões do rio Sorocaba nesse período.

De forma geral, as águas do rio Sorocaba foram classificadas como sendo de classe 2 (DBO < 5), que de acordo com a Resolução CONAMA 357/2005, são águas destinadas ao abastecimento doméstico após tratamento convencional, bem como a proteção das comunidades aquáticas, recreação, irrigação de hortaliças. Entretanto, no período chuvoso, as concentrações médias de DBO<sub>5,20</sub> observadas para as estações de amostragem S3 – Itavuvú e S4 – Itavuvú indicaram uma transição de rio classe 2 para rio classe 3 (DBO <10) e, de acordo com a referida Resolução, essas águas podem ser utilizadas somente para irrigação de culturas arbóreas, forrageiras e à dessedentação de animais. Essa transição pode estar relacionada a um possível aumento do consumo de  $O_2$  dissolvido pela atividade microbiana na degradação da matéria orgânica oriunda principalmente de esgotos domésticos provenientes das cidades de Votorantim e Sorocaba. Apesar de 98% dos esgotos produzidos nestas cidades estarem conectados à rede coletora, somente 55% recebe algum tipo de tratamento antes de ser despejado no rio Sorocaba e seus afluentes (CETESB, 2008).

Tais resultados confirmaram estudos anteriores realizados na bacia do rio Sorocaba, que já classificaram suas águas como sendo de classe 2 (ARINE, 2000; SARDINHA et al., 2008) e indicaram a ocorrência do aumento no consumo O<sub>2</sub> pela atividade microbiana após o município de Sorocaba (SMITH; PETRERE JÚNIOR, 2000), realçando a influência antrópica na qualidade da água do rio Sorocaba.

#### 5.3.2 Principais espécies químicas dissolvidas

As concentrações de SiO<sub>2</sub>, cátions e ânions majoritários e total de sólidos dissolvidos (TDS = SiO<sub>2</sub> + cátions + ânions), em mg L<sup>-1</sup>, presentes nas águas do rio Sorocaba, por excursão nas respectivas estações de amostragem podem ser observadas nas Tabelas 30 a 34, consideradas como os principais dados para a análise hidrogeoquímica do rio Sorocaba. As concentrações abaixo do limite de determinação foram consideradas como "LD" e as concentrações médias normalizadas pela vazão e os respectivos desvios padrão foram calculados de acordo com as Equações 12 e 13, descritas no item 4.5.1..

**Tabela 30** – Resultados hidroquímicos referentes à estação S1 - Laranjal Paulista: vazão (Qt), em m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>; e concentrações de SiO<sub>2</sub>, íons majoritários e Total de Sólidos Dissolvidos (TDS), com suas respectivas médias normalizadas pela vazão (C<sub>MNQ</sub>) e desvios padrão das médias normalizadas pela vazão (DP<sub>MNQ</sub>), em mg L<sup>-1</sup>, para o período de estudo

	Estação S1 - Laranjal Paulista												
	Ot					С	oncentra	ção (mg L	-1)				
Data	(m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	SiO <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na⁺	K⁺	$\mathrm{NH_4}^+$	HCO3 <sup>-</sup>	Cľ	SO42-	NO <sub>3</sub> -	PO4 <sup>3-</sup>	TDS
10/3/2009	51,50	32,00	16,52	1,37	20,58	1,82	0,11	56,86	13,58	7,54	9,46	0,69	160,53
7/4/2009	59,30	30,00	16,15	1,28	21,22	1,79	0,12	53,83	14,92	9,86	11,23	0,46	160,85
12/5/2009	46,83	30,00	15,03	1,17	25,27	1,80	0,10	58,72	15,97	9,50	11,13	0,32	168,99
17/6/2009	37,47	35,90	16,87	1,52	27,18	1,82	0,12	47,52	17,20	9,95	10,55	0,60	169,22
21/7/2009	43,71	31,00	16,36	1,47	23,67	1,70	0,12	42,00	16,30	9,10	8,88	0,47	151,07
25/8/2009	123,23	14,12	11,75	1,08	10,61	1,45	0,06	34,66	8,48	5,05	2,74	0,15	90,15
22/9/2009	99,84	17,50	13,54	1,05	11,16	1,47	0,04	42,30	8,54	5,36	3,26	0,12	104,33
10/11/2009	170,01	11,89	10,80	1,00	10,20	1,40	0,05	34,40	8,19	5,40	2,78	LD	86,11
12/12/2009	363,35	10,43	8,40	0,84	5,70	1,00	0,03	26,73	4,20	4,80	0,93	0,09	63,15
15/1/2010	279,15	11,96	10,30	0,86	8,19	1,05	LD	37,00	5,24	3,16	1,09	0,05	78,90
20/1/2010	366,47	10,44	8,50	0,82	6,03	1,10	0,03	30,95	4,33	3,23	0,96	LD	66,39
23/2/2010	184,04	12,45	10,50	1,20	7,70	1,70	LD	39,20	5,87	3,36	3,96	LD	85,94
30/3/2010	151,30	11,49	11,11	1,25	7,70	1,70	LD	31,94	5,95	4,40	4,50	0,22	80,25
27/4/2010	107,64	12,21	13,35	1,30	9,14	1,80	LD	40,28	7,02	5,04	5,98	0,11	96,23
27/5/2010	70,21	22,00	13,26	1,40	14,92	1,90	LD	41,08	11,27	6,22	8,25	0,33	120,61
24/6/2010	42,15	29,00	13,69	1,90	18,83	2,10	LD	46,34	12,23	10,34	10,14	0,37	144,94
27/7/2010	54,62	35,00	13,50	1,60	16,23	2,35	LD	38,37	12,53	8,40	9,24	0,41	137,63
1/9/2010	26,56	29,00	17,20	2,10	25,65	2,35	LD	58,00	17,98	12,34	14,85	0,69	180,16
C <sub>MNQ</sub>		15,28	11,10	1,07	10,21	1,42	0,03	36,48	7,36	5,08	3,75	0,14	91,91
DPMNQ		7,53	2,54	0,27	5,64	0,38	0,03	7,92	3,74	2,14	3,45	0,18	31,88

**Tabela 31** – Resultados hidroquímicos referentes à estação S2 - Tatuí: vazão (Qt), em m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>; e concentrações de SiO<sub>2</sub>, íons majoritários e Total de Sólidos Dissolvidos (TDS), com suas respectivas médias normalizadas pela vazão (C<sub>MNQ</sub>) e desvios padrão das médias normalizadas pela vazão (DP<sub>MNQ</sub>), em mg L<sup>-1</sup>, para o período de estudo

Estação S2 - Tatuí													
	Qt					С	oncentra	ção (mg L	<sup>.1</sup> )				
Data	(m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	SiO <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na⁺	K⁺	$\mathrm{NH_4}^+$	HCO3 <sup>-</sup>	Cl	SO42-	NO <sub>3</sub> -	PO43-	TDS
10/3/2009	37,38	22,00	16,25	1,09	17,14	1,92	1,20	33,80	17,00	6,40	3,70	0,34	120,84
7/4/2009	42,16	20,00	14,65	0,96	16,58	1,71	1,12	53,83	14,50	8,35	3,56	0,19	135,44
12/5/2009	34,51	31,51	15,11	1,00	14,75	1,84	1,37	52,55	16,00	7,40	3,44	0,15	145,13
17/6/2009	28,77	34,00	17,92	1,32	19,15	2,26	1,60	51,31	18,90	7,74	4,82	0,13	159,15
21/7/2009	32,60	28,00	16,90	1,02	15,92	1,90	1,41	45,05	15,20	6,56	3,10	0,16	135,22
25/8/2009	81,35	13,72	9,20	0,90	10,59	1,70	0,54	36,03	7,86	4,47	2,06	LD	87,07
22/9/2009	67,01	13,66	10,40	0,97	11,41	1,83	0,33	38,59	8,62	4,82	2,29	0,04	92,96
10/11/2009	110,03	14,00	9,00	0,86	6,38	1,65	0,29	35,21	4,26	4,08	1,53	0,07	77,34
12/12/2009	228,58	9,91	5,69	0,80	5,64	1,47	0,02	25,77	3,63	2,71	0,66	0,02	56,31
15/1/2010	176,95	11,14	9,00	0,85	7,99	1,65	LD	36,77	5,09	2,78	1,13	0,02	76,42
20/1/2010	230,49	9,53	6,80	0,87	5,61	1,70	0,05	30,26	4,40	2,37	0,87	LD	62,47
23/2/2010	118,64	11,70	10,40	0,92	7,22	1,75	LD	38,00	5,48	2,72	1,45	LD	79,64
30/3/2010	98,56	11,58	11,70	1,00	8,03	1,90	LD	36,20	6,28	4,40	3,40	0,16	84,64
27/4/2010	71,79	12,07	13,41	1,10	8,65	2,00	LD	37,99	7,50	5,28	4,00	0,06	92,06
27/5/2010	48,85	16,00	13,08	1,10	10,94	2,10	0,50	39,86	8,64	5,99	5,38	0,19	103,78
24/6/2010	31,64	28,00	15,00	1,40	13,82	2,30	0,81	43,41	10,75	9,25	5,61	0,21	130,55
27/7/2010	39,29	30,00	14,00	1,30	11,68	2,23	0,70	39,20	10,86	6,71	5,01	0,27	121,97
1/9/2010	22,08	32,00	19,00	1,50	17,70	2,17	2,28	54,47	15,24	9,51	4,54	0,50	158,90
C <sub>MNQ</sub>		14,39	10,09	0,95	8,89	1,76	0,31	35,93	7,06	4,18	2,14	0,07	85,79
DP <sub>MNQ</sub>		6,69	3,50	0,15	3,71	0,21	0,50	7,11	4,00	1,94	1,50	0,10	27,24

**Tabela 32** – Resultados hidroquímicos referentes à estação S3 - Itavuvú: vazão (Qt), em m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>; e concentrações de SiO<sub>2</sub>, íons majoritários e Total de Sólidos Dissolvidos (TDS), com suas respectivas médias normalizadas pela vazão (C<sub>MNQ</sub>) e desvios padrão das médias normalizadas pela vazão (DP<sub>MNQ</sub>), em mg L<sup>-1</sup>, para o período de estudo

Estação S3 - Itavuvú													
	Qt	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )											
Data	(m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	SiO <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na⁺	K⁺	$\mathrm{NH_4}^+$	HCO3 <sup>-</sup>	Cl	SO42-	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO4 <sup>3-</sup>	TDS
10/3/2009	28,80	16,00	16,44	0,91	17,96	2,02	1,94	53,78	17,40	11,69	1,91	0,22	140,27
7/4/2009	32,21	19,44	17,00	1,02	23,60	2,08	2,70	58,00	21,38	10,50	1,78	0,24	157,75
12/5/2009	26,76	19,00	15,10	1,00	20,87	2,05	2,58	63,25	19,70	9,78	1,76	0,35	155,45
17/6/2009	22,67	25,00	17,45	1,12	24,86	2,45	3,73	64,08	21,75	11,42	1,62	0,32	173,82
21/7/2009	25,40	20,00	17,93	1,10	27,00	2,58	3,22	68,59	24,76	12,00	1,51	0,33	179,01
25/8/2009	60,13	10,90	13,07	0,97	13,90	2,17	1,28	46,76	13,27	9,03	1,42	0,06	112,82
22/9/2009	49,92	10,43	11,90	0,91	14,55	2,01	0,79	41,44	12,28	7,50	1,20	0,08	103,08
10/11/2009	80,56	9,38	10,26	0,83	11,91	2,00	0,55	37,85	7,60	7,05	0,82	0,09	88,33
12/12/2009	165,01	9,19	8,78	0,80	9,12	1,85	0,27	39,56	8,20	7,00	0,80	LD	85,57
15/1/2010	128,24	9,35	8,80	0,65	11,00	1,60	0,44	38,35	8,62	4,29	1,36	LD	84,46
20/1/2010	166,38	9,48	9,00	0,60	11,00	1,70	0,16	39,77	6,55	6,90	1,30	LD	86,46
23/2/2010	86,69	10,59	11,80	0,80	10,73	1,90	0,20	42,44	9,01	5,37	1,80	LD	94,64
30/3/2010	72,39	7,74	14,90	1,00	9,00	2,30	0,53	38,46	6,69	5,97	1,90	0,22	88,71
27/4/2010	53,32	10,79	14,94	1,10	13,29	2,35	0,69	44,88	12,05	9,17	2,00	0,31	111,57
27/5/2010	36,98	15,26	12,95	1,30	14,47	2,40	0,97	40,63	13,12	6,34	2,29	0,32	110,05
24/6/2010	24,72	22,50	15,21	1,30	22,12	2,40	2,30	58,45	19,20	11,91	2,49	0,29	158,18
27/7/2010	30,16	20,00	14,90	1,25	13,95	2,23	1,59	44,10	13,30	8,19	2,05	0,92	122,46
1/9/2010	17,91	25,00	18,00	1,40	19,06	2,60	3,80	60,46	19,30	12,00	2,10	0,74	164,47
C <sub>MNQ</sub>		11,84	11,80	0,87	13,07	1,99	0,87	43,77	10,85	7,41	1,46	0,13	104,08
DP <sub>MNO</sub>		4.52	3.04	0.21	4.51	0.28	0.95	7.98	4.82	2.12	0.46	0.20	27.10

**Tabela 33** – Resultados hidroquímicos referentes à estação S4 - Votorantim: vazão (Qt), em m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>; e concentrações de SiO<sub>2</sub>, íons majoritários e Total de Sólidos Dissolvidos (TDS), com suas respectivas médias normalizadas pela vazão (C<sub>MNQ</sub>) e desvios padrão das médias normalizadas pela vazão (DP<sub>MNQ</sub>), em mg L<sup>-1</sup>, para o período de estudo

Estação S4 - Votorantim														
	Ot	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )												
Data	(m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	SiO <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na⁺	K*	$\mathrm{NH_4}^+$	HCO3 <sup>-</sup>	Cl	SO42-	NO <sub>3</sub> -	PO4 <sup>3-</sup>	TDS	
10/3/2009	3,93	7,34	12,09	0,68	14,56	1,57	0,39	50,00	15,41	3,44	0,66	0,18	106,31	
7/4/2009	4,05	9,25	12,64	0,72	13,94	1,54	0,25	45,00	15,40	4,03	0,73	0,07	103,57	
12/5/2009	2,30	9,29	14,20	0,72	15,60	1,61	0,58	53,00	18,00	5,80	0,89	0,12	119,81	
17/6/2009	1,64	11,95	14,45	0,91	22,35	2,30	1,15	66,57	25,00	9,45	1,15	0,25	155,52	
21/7/2009	1,81	10,50	14,27	0,88	20,00	1,81	0,75	58,00	19,00	6,60	0,90	0,15	132,85	
25/8/2009	2,78	9,61	13,80	0,73	17,00	1,65	1,36	54,00	17,50	5,02	0,66	0,15	121,48	
22/9/2009	5,00	7,62	11,17	0,66	8,32	1,60	0,11	40,00	9,27	2,02	0,18	0,06	81,00	
10/11/2009	5,77	6,50	11,60	0,71	11,00	1,62	0,30	42,00	13,42	3,10	0,38	0,05	90,68	
12/12/2009	13,89	6,64	9,65	0,57	7,60	1,20	0,22	32,71	7,68	2,92	0,20	0,08	69,44	
15/1/2010	25,16	7,20	9,00	0,45	7,62	1,35	0,22	33,50	6,94	2,09	0,17	0,02	68,55	
20/1/2010	19,07	7,66	9,50	0,55	8,36	1,40	0,33	39,21	7,97	2,09	0,28	0,06	77,41	
23/2/2010	14,58	7,99	10,20	0,60	5,16	1,50	LD	32,15	6,94	2,10	0,21	0,07	66,91	
30/3/2010	6,19	8,15	13,32	0,70	5,23	1,75	0,15	34,63	10,00	3,31	0,75	0,18	78,17	
27/4/2010	4,60	8,07	11,92	0,84	6,02	1,80	0,36	34,99	8,07	2,51	0,37	0,04	74,98	
27/5/2010	3,16	8,58	11,58	0,85	16,68	1,80	0,78	41,64	18,90	5,42	0,43	0,22	106,86	
24/6/2010	3,10	8,52	11,93	0,90	21,32	1,90	0,68	45,12	23,83	8,41	0,41	0,23	123,26	
27/7/2010	5,47	7,94	9,14	0,80	6,11	1,78	0,47	32,71	7,75	2,43	0,14	0,20	69,45	
1/9/2010	2,89	8,42	11,01	0,90	25,63	1,87	LD	43,37	26,06	8,97	0,47	0,28	126,98	
C <sub>MNQ</sub>		7,76	10,57	0,63	9,51	1,52	0,30	38,06	10,34	3,11	0,34	0,09	82,23	
DP <sub>MNQ</sub>		0,94	1,60	0,14	4,85	0,22	0,26	7,03	5,13	1,78	0,23	0,07	20,15	

**Tabela 34** – Resultados hidroquímicos referentes à estação S5 - Ibiúna: vazão (Qt), em m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>; e concentrações de SiO<sub>2</sub>, íons majoritários e Total de Sólidos Dissolvidos (TDS), com suas respectivas médias normalizadas pela vazão (C<sub>MNQ</sub>) e desvios padrão das médias normalizadas pela vazão (DP<sub>MNQ</sub>), em mg L<sup>-1</sup>, para o período estudo

Estação S5 - Ibiúna														
	Qt		Concentração (mg L <sup>-1</sup> )											
Data	(m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	SiO <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na⁺	K⁺	$\mathrm{NH_4}^+$	HCO3 <sup>-</sup>	Cl	SO4 <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO43-	TDS	
10/3/2009	7,98	11,00	11,22	0,63	7,90	1,64	0,71	41,00	8,32	1,80	1,54	0,05	85,82	
7/4/2009	9,20	11,93	10,50	0,65	9,04	1,97	0,04	40,00	10,70	1,70	2,14	0,05	88,71	
12/5/2009	7,25	12,90	11,00	0,60	10,14	1,80	0,86	39,00	11,63	1,76	2,29	0,06	92,04	
17/6/2009	5,79	15,00	11,00	0,70	11,55	1,95	0,60	45,00	14,79	2,14	2,59	0,09	105,40	
21/7/2009	6,76	12,00	10,00	0,61	10,54	2,09	0,40	38,00	12,17	2,26	1,11	0,04	89,22	
25/8/2009	19,20	10,03	7,10	0,40	6,90	1,50	0,02	25,00	8,65	1,62	0,45	0,03	61,69	
22/9/2009	15,54	10,54	8,00	0,50	7,32	1,66	0,01	30,00	7,74	1,04	0,80	0,06	67,65	
10/11/2009	26,51	8,95	7,00	0,30	6,80	1,53	LD	27,69	7,30	0,89	0,15	0,04	60,64	
12/12/2009	56,75	7,23	6,18	0,34	4,80	1,41	0,01	23,40	4,98	0,95	0,07	0,04	49,40	
15/1/2010	43,58	7,91	6,80	0,39	6,45	1,60	LD	27,46	6,34	0,81	0,18	0,04	57,97	
20/1/2010	57,24	6,70	6,20	0,35	4,06	1,35	0,01	22,50	4,11	0,93	0,10	0,02	46,34	
23/2/2010	28,71	9,17	8,20	0,40	6,46	1,70	LD	29,00	8,09	0,75	0,17	0,05	63,99	
30/3/2010	23,59	8,08	9,22	0,60	7,16	1,80	LD	25,56	8,37	0,76	0,26	LD	61,81	
27/4/2010	16,76	8,63	9,01	0,65	6,69	1,90	LD	23,66	9,75	1,43	1,08	0,05	62,84	
27/5/2010	10,91	9,08	8,00	0,75	8,62	2,10	LD	32,00	11,42	0,95	1,89	0,16	74,95	
24/6/2010	6,52	10,16	9,10	0,76	8,14	2,07	LD	40,00	10,98	1,32	2,71	0,17	85,41	
27/7/2010	8,47	9,94	9,00	0,70	10,09	1,82	LD	38,00	14,43	1,45	2,94	LD	88,37	
1/9/2010	4,08	12,00	10,00	0,80	16,00	2,20	LD	45,00	20,00	2,50	4,16	LD	112,66	
0		9 70	764	0.46	6 59	1.60	0.06	28.00	7.50	1.00	0.62	0.04	62.20	
		0,70	1,04	0,46	0,58	1,62	0,06	∠0,00 5.00	00, i	1,09	0,63	0,04	02,39 15.01	
D' MNQ		1,78	1,51	0,14	∠,06	0,23	0,18	5,99	3,00	0,40	0,88	0,03	15,01	

De uma maneira geral, as concentrações médias obtidas para a maioria das espécies químicas estudadas, bem como para o Total de Sólidos Dissolvidos (TDS), evoluíram da região das nascentes, estação S5 – Ibiúna, até a porção média da bacia de drenagem, estação S3 – Itavuvú, a jusante das cidades de Sorocaba e Votorantim; após essa estação, verificou-se uma diminuição na concentração do TDS em direção à foz, estação S1 – Laranjal Paulista, confirmando o já verificado na distribuição espacial da condutividade elétrica.

A Figura 46 apresenta a distribuição percentual das principais espécies químicas da carga fluvial dissolvida em relação ao TDS, em base molar (PERAY, 1998), para as estações de amostragem S1 – Laranjal Paulista, S2 – Tatuí, S3 – Itavuvú, S4 – Votorantim e S5 – Ibiúna, estabelecida conforme descrito no item 4.6.2.



Figura 46 – Distribuição percentual das principais espécies químicas presentes nas amostras de águas fluviais, para a bacia do rio Sorocaba em suas respectivas estações de amostragem, durante o período estudado

Um predomínio de  $HCO_3^-$  e Na<sup>+</sup> foi verificado ao longo de toda a bacia de drenagem, destacando-se as respectivas participações junto à foz, estação S1 – Laranjal Paulista (30,22 e 22,43%), e para a região das nascentes, S5 – Ibiúna (33,26 e 20,73%). Também foi observado que o Cl<sup>-</sup> teve sua participação diminuída da região das nascentes em direção à foz e que para o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ocorreu um

aumento das nascentes até a estação S3 – Itavuvú, decrescendo a seguir, até chegar à foz, evidenciando um possível efeito antrópico da mancha urbana de Sorocaba e Votorantim. O  $NO_3^-$  e  $Mg^{2+}$  apresentaram aumento na participação em direção à foz, enquanto que  $Ca^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$  e SiO<sub>2</sub> se mostraram pouco variáveis ao longo da bacia do rio Sorocaba.

Em comparação às bacias dos rios Tietê e Piracicaba (BORTOLETTO JÚNIOR, 2004), a presença de  $HCO_3^-$  junto à foz do rio Sorocaba (30,22%) se mostrou inferior à observada para o rio Tietê (40,40%) e da mesma ordem de grandeza que a do rio Piracicaba (30,20%), enquanto que para o Na<sup>+</sup>, a ocorrência no rio Sorocaba (22,43%) foi superior às verificadas nos rios Tietê (14,00%) e Piracicaba (16,10%). A participação de SiO<sub>2</sub> no TDS junto à foz do rio Sorocaba (12,87%) também se mostrou superior às observadas para os rios Tietê (3,80%) e Piracicaba (7,20%), indicando um processo de alteração de rochas mais acentuado na bacia do Sorocaba, principalmente de silicatos.

O balanço de cargas e a variabilidade iônica para as principais espécies químicas dissolvidas ao longo da bacia do rio Sorocaba, por estação de amostragem, foram estabelecidos de acordo com o item 4.6.2., sendo consideradas as concentrações de cátions e ânions principais em  $\mu$ eq L<sup>-1</sup> (PROBST, 1992), conforme podem ser observados nas Figuras 47 a 51.



**Figura 47** – Balanço de cargas e variabilidade iônica relativos às principais espécies químicas dissolvidas no rio Sorocaba junto à foz, estação S1 – Laranjal Paulista, para o período de estudo



**Figura 48** – Balanço de cargas e variabilidade iônica relativos às principais espécies químicas dissolvidas no rio Sorocaba para a estação S2 – Tatuí, para o período de estudo



**Figura 49** – Balanço de cargas e variabilidade iônica relativos às principais espécies químicas dissolvidas no rio Sorocaba para a estação S3 – Itavuvú, para o período de estudo



Figura 50 – Balanço de cargas e variabilidade iônica relativos às principais espécies químicas dissolvidas no rio Sorocaba para a estação S4 – Votorantim, para o período de estudo



Figura 51 – Balanço de cargas e variabilidade iônica relativos às principais espécies químicas dissolvidas no rio Sorocaba próximo às nascentes, estação S5 – Ibiúna, para o período de estudo

Foi possível observar um déficit de cargas aniônicas para as estações de amostragem mais à jusante da bacia de drenagem, S1 – Laranjal Paulista, S2 – Tatuí e S3 – Itavuvú, o que é comum no caso de amostras pouco concentradas, com variabilidades iônicas entre 10 e 20%.

A ausência dessas cargas aniônicas pode ser atribuída à presença de ânions orgânicos dissolvidos (carbono orgânico dissolvido), na ordem de 5,35 μeq por mg de C, conforme estabelecido por Drever (1997 citado por TARDY et al., 2005)<sup>6</sup>, e que não foram contabilizados no presente estudo. Tal déficit também foi relatado para outras bacias de drenagem, das quais podem ser destacadas a título exemplo, as dos rios Níger (BOEGLIN; PROBST, 1996), Congo e Ubangui (PROBST et al., 1992) no continente africano, bem como a do rio Amazonas no Brasil (TARDY et al., 2005).

Para as estações de amostragem S4 – Votorantim e S5 – Ibiúna foi verificado um equilíbrio entre as cargas iônicas, com variabilidade iônica de  $\pm$  10%.

A distribuição temporal das concentrações das espécies químicas dissolvidas de interesse e do TDS em função das vazões instantâneas foi avaliada por estação de amostragem e apresentados nas Figuras 52 a 56.

A análise das variabilidades temporais das concentrações dos cátions principais e SiO<sub>2</sub> junto à foz do rio Sorocaba, estação S1 – Laranjal Paulista, indicou

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> DREVER, J.I. **The geochemistry of natural waters**. 3. ed. New Jersey: Prentice-Hall, Upper Saddle River, 1997.

comportamentos similares para as espécies químicas estudadas, que se mostraram em oposição de fase com respeito à evolução das vazões durante o período estudado. O mesmo padrão de distribuição pôde ser observado para os ânions principais e o TDS, com concentrações elevadas durante o período de seca e baixas concentrações durante o período de cheia, evidenciando a influência dos processos de diluição associados ao regime hídrico da recarga (Figura 52).



**Figura 52** – Variabilidade temporal das concentrações (C) de SiO<sub>2</sub>, cátions e ânions principais, do total de sólidos dissolvidos (TDS) e das respectivas vazões (Q) junto à foz do rio Sorocaba, estação S1 – Laranjal Paulista, no período de estudo

Para a estação S2 – Tatuí foi verificado o mesmo padrão de distribuição da estação S1 – Laranjal Paulista, sendo que para os cátions principais a exceção foi o K<sup>+</sup>, que se mostrou pouco variável durante o período de estudo e indicou a possível ocorrência de aportes difusos ao longo da bacia de drenagem relacionados principalmente aos processos de alteração de rochas silicatadas. Em termos de ânions principais e TDS, a distribuição temporal das concentrações também se mostrou influenciada pela sazonalidade dos processos de diluição fluvial (Figura 53).



**Figura 53** – Variabilidade temporal das concentrações (C) de SiO<sub>2</sub>, cátions e ânions principais, do total de sólidos dissolvidos (TDS) e respectivas vazões (Q) para o rio Sorocaba na estação S2 - Tatuí, no período de estudo

A variabilidade temporal das concentrações das principais espécies químicas dissolvidas e do TDS observadas para as estações de amostragem S3 – Itavuvú, S4 – Votorantim e S5 – Ibiúna apresentaram a mesma tendência de oposição de fase à evolução das vazões durante o período estudado, conforme discutido anteriormente

e verificado nas Figuras 54 a 56. As concentrações de K<sup>+</sup> também se mostraram pouco variáveis, reforçando sua relação com os aportes difusos ao longo de toda a bacia de drenagem, mesmo para a estação S4 – Votorantim, cujas vazões foram as mais baixas observadas entre as cinco estações de amostragem.

No entanto, quando se verificou a amplitude entre as concentrações máximas e mínimas das espécies químicas nas respectivas estações de amostragem, foi possível observar que NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> apresentaram as maiores defasagens, em comparação com o intervalo de vazões máxima e mínima, indicando a possibilidade de aporte pontual de origem antrópica na bacia de drenagem, sendo exceção a região das nascentes, estação S5 – Ibiúna, onde as amplitudes de defasagem entre as concentrações máxima e mínima foram baixas.



**Figura 54** – Variabilidade temporal das concentrações (C) de SiO<sub>2</sub>, cátions e ânions principais, do total de sólidos dissolvidos (TDS) e respectivas vazões (Q) para o rio Sorocaba na estação S3 - Itavuvú, no período de estudo



**Figura 55** – Variabilidade temporal das concentrações (C) de SiO<sub>2</sub>, cátions e ânions principais, do total de sólidos dissolvidos (TDS) e respectivas vazões (Q) para o rio Sorocaba na estação S4 - Votorantim, no período de estudo



**Figura 56** – Variabilidade temporal das concentrações (C) de SiO<sub>2</sub>, cátions e ânions principais, do total de sólidos dissolvidos (TDS) e respectivas vazões (Q) para o rio Sorocaba próximo às nascentes, estação S5 - Ibiúna, no período de estudo

A concentração média das principais espécies químicas dissolvidas e do TDS também foram avaliadas em termos de sua distribuição espacial ao longo da bacia de drenagem do rio Sorocaba, da nascente até a foz, considerando também as vazões médias observadas para as cinco estações de amostragem (Figura 57).



**Figura 57** – Distribuição espacial da concentração média normalizada pela vazão ( $C_{MNQ}$ ), com respectivo desvio padrão, para SiO<sub>2</sub>, cátions e ânions majoritários e total de sólidos dissolvidos (TDS) presentes nas amostras e da vazão média ( $Q_M$ ), calculadas para as estações de amostragem S1 – Laranjal Paulista, S2 – Tatuí, S3 – Itavuvú, S4 – Votorantim e S5 – Ibiúna, para o período estudado

As evoluções espaciais das concentrações médias de SiO<sub>2</sub>, Ca<sup>2+</sup> e K<sup>+</sup> ao longo do rio Sorocaba indicaram comportamentos similares, não variando significativamente em direção à foz e apresentando uma taxa de distribuição aparentemente constante. Já as evoluções espaciais das concentrações médias de Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, também indicaram comportamentos similares dessas espécies químicas, não variando significativamente em direção à foz, mas com um aumento de concentração média na estação S3 – Itavuvú, longo após a mancha urbana das cidades de Sorocaba e Votorantim.

Para o Mg<sup>2+</sup> foi observado um pequeno aumento em sua distribuição, aparentemente linear da região das nascentes (S5 – Ibiúna) até a foz (S1 – Laranjal Paulista), com uma taxa constante estimada de 0,004 mg L<sup>-1</sup> km<sup>-1</sup>; e as

concentrações médias de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> evoluíram positivamente ao longo da bacia de drenagem. A distribuição das concentrações de TDS seguiu a maioria das espécies químicas analisadas, não variando significativamente em direção à foz, mas com um aumento de concentração média na estação S3.

Ao analisar as vazões médias ao longo do rio Sorocaba, desde a região das nascentes até a foz, foi possível verificar uma evolução crescente, dentro de um alinhamento entre as estações S5 – Ibiúna e S1- Laranjal Paulista, sem considerar a vazão média da estação S4 – Votorantim que se mostrou sob influência do Reservatório de Itupararanga, conforme pode observado na Figura 57, no gráfico que ilustra a evolução espacial do SiO<sub>2</sub>. Esse alinhamento correspondeu ao ajuste de um modelo linear entre as quatro estações de amostragem consideradas, cujo coeficiente angular da função indicou uma evolução da vazão média a uma taxa de 0,61 m<sup>3</sup> km<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> durante o período estudado, considerando os 207 km entre as estações S1 – Laranjal Paulista e S5 - Ibiúna. Apenas a título de comparação, Ferreira et al. (1988) verificaram para o rio Madeira, em 1000 km de extensão, uma taxa de evolução da vazão média de 42 m<sup>3</sup> km<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

## 5.3.3 Modelo hidroquímico Concentração x Vazão

A partir das concentrações das espécies químicas dissolvidas de interesse e do TDS, determinadas ao longo da bacia do rio Sorocaba, desde a nascente até a foz, e das respectivas vazões (Tabelas 30 a 34), foram estabelecidas as relações concentração x vazão e suas respectivas regressões de potência.

Além de avaliar a distribuição das concentrações em função do aumento das vazões, os modelos hidroquímicos estabelecidos foram comparados às curvas de diluição teórica, estabelecidas de acordo com a Equação 26 do item 4.6.3., procurando identificar as possíveis origens dos aportes dessas espécies químicas.

Os aportes pontuais se caracterizam pela proximidade ou mesmo sobreposição das curvas de regressão e de diluição teórica, sendo relacionados principalmente à origem antrópica, como por exemplo, o lançamento de esgotos domésticos; já para os aportes difusos se observa um evidente distanciamento entre essas curvas e são associados à origem natural, como os processos de alteração de rochas na bacia de drenagem (MORTATTI et al., 2008).

Para a estação S1 – Laranjal Paulista, que representou o exutório da bacia de drenagem do rio Sorocaba no presente estudo, as relações concentração x vazão para as principais espécies químicas dissolvidas se mostraram, de maneira geral, decrescentes e influenciadas pela diluição fluvial, sendo altamente significantes os ajustes de potência propostos, conforme pode ser observado na Figura 58.



**Figura 58** – Relação concentração x vazão para as principais espécies químicas dissolvidas no rio Sorocaba na estação S1 – Laranjal Paulista, junto à foz, com as respectivas regressões de potência e curvas de diluição teórica, durante o período estudado

Foi possível observar que o SiO<sub>2</sub>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e TDS apresentaram curvas de distribuição de concentração distantes das respectivas curvas de diluição

teórica, indicando possíveis aportes difusos. Para Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> as curvas de distribuição das concentrações se mostraram muito próximas às curvas de diluição teóricas calculadas, indicando aportes pontuais. Destaca-se que tanto o  $PO_4^{3^-}$  quanto as espécies nitrogenadas NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> podem ter suas origens relacionadas às contribuições antrópicas, principalmente efluentes domésticos e fertilizantes utilizados periodicamente nas áreas agrícolas (BORTOLETTO JUNIOR, 2004; CONCEIÇÃO et al., 2010).

A Figura 59 ilustra o relacionamento concentração x vazão para as principais espécies químicas dissolvidas no rio Sorocaba na estação S2 – Tatuí. Foi verificada uma semelhança em relação à estação S1 – Laranjal Paulista, tanto na evolução decrescente dos modelos de potência ajustados que indicaram a influência da diluição fluvial quanto em relação às origens difusa e pontual das espécies químicas estudadas.



Figura 59 – Relação concentração x vazão para as principais espécies químicas dissolvidas no rio Sorocaba na estação S2 – Tatuí, com as respectivas regressões de potência e curvas de diluição teórica, durante o período estudado

Comportamento similar também foi observado para a estação S3 – Itavuvú, tanto da evolução decrescente da relação concentração x vazão quanto às espécies químicas de origens pontuais e difusas, conforme pode ser observado na Figura 60. A exceção foi o NO<sub>3</sub>, que apresentou uma distribuição da relação concentração x vazão bastante variável, ficando no limite da significância do modelo de regressão ajustado.



**Figura 60** – Relação concentração x vazão para as principais espécies químicas dissolvidas no rio Sorocaba na estação S3 – Itavuvú, com as respectivas regressões de potência e curvas de diluição teórica, durante o período estudado

Para a estação S4 – Votorantim, as espécies químicas SiO<sub>2</sub>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e TDS apresentaram curvas de distribuição de concentração separadas das respectivas curvas de diluição teórica, indicando possíveis aportes difusos, enquanto que para Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> as curvas de distribuição das concentrações foram muito próximas às curvas de diluição teóricas calculadas, indicando origens pontuais. O SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> foram associados aos aportes antrópicos, principalmente da área urbana do municio de Votorantim (Figura 61).



**Figura 61** – Relação concentração x vazão para as principais espécies químicas dissolvidas no rio Sorocaba na estação S4 – Votorantim, com as respectivas regressões de potência e curvas de diluição teórica, durante o período estudado

A Figura 62 ilustra o relacionamento concentração x vazão para as principais espécies químicas dissolvidas no rio Sorocaba próximo às nascentes, estação S5 – Ibiúna. Com exceção das espécies nitrogenadas  $NH_4^+$  e  $NO_3^-$  e também do  $PO_4^{3^-}$ , de possíveis origens pontuais com afinidade antrópica, as demais espécies químicas se mostraram principalmente associadas aos aportes difusos. Os modelos de potência ajustados se mostraram significativos para as espécies químicas estudadas, indicando a influência dos processos de diluição fluvial, em maior ou menor grau.



**Figura 62** – Relação concentração x vazão para as principais espécies químicas dissolvidas no rio Sorocaba na estação S5 – Ibiúna, próximo às nascentes, com as respectivas regressões de potência e curvas de diluição teórica, durante o período estudado

Os coeficientes de diluição dos modelos de potência ajustados para as principais espécies químicas dissolvidas no rio Sorocaba junto à foz, estação S1 – Laranjal Paulista, em relação às vazões medidas, mostraram-se similares aos coeficientes obtidos por Bortoletto Junior (2004) para o rio Tietê, no município de Tietê, principalmente em relação ao Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup>; e para o rio Piracicaba, no município de Artêmis, principalmente em relação ao Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e TDS, conforme pode ser observado na Tabela 35, confirmando para esses casos a mesma associação aos aportes difusos e pontuais.

**Tabela 35** – Comparação dos coeficientes de diluição dos modelos de potência ajustados para as principais espécies químicas dissolvidas entre à foz do rio Sorocaba, estação de amostragem S1 – Laranjal Paulista, e os rios Tietê e Piracicaba

Coeficientes de Diluição										
	<b>Sorocaba</b> <sup>a</sup> (S1 - Laranjal Paulista)	Tietê <sup>b</sup>	Piracicaba <sup>b</sup>							
SiO <sub>2</sub>	-0,552	-0,400	-0,159							
Ca <sup>2+</sup>	-0,267	-0,263	-0,319							
Mg <sup>2+</sup>	-0,289	-0,331	-0,173							
Na⁺	-0,625	-0,582	-0,578							
K*	-0,267	-0,397	-0,232							
$NH_4^+$	-0,649	-1,346	-1,418							
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,234	-0,726	-0,446							
CI	-0,585	-0,513	-0,369							
SO42-	-0,497	-0,234	-0,522							
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-1,061	-	-							
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-0,981	-2,181	-1,140							
TDS	-0,420	-0,590	-0,433							

<sup>a</sup> Presente estudo

<sup>b</sup> Bortoletto Junior (2004)

## 5.3.4 Matriz dos coeficientes de correlação linear simples

As matrizes dos coeficientes de correlação linear simples foram construídas considerando os parâmetros descritos no item 4.6.4, para as cinco estações de amostragem ao longo da bacia do rio Sorocaba, conforme pode ser observado nas Tabelas 36 a 40. Os coeficientes de correlação apresentados mostraram a tendência desses ajustes, sendo os coeficientes sublinhados os que apresentaram níveis de significância para p < 0,001.

Correl.	el. S1 - Laranjal Paulista											
(p < 0,001)	Cond	SiO <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na⁺	K⁺	$NH_4^+$	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cľ	SO42-	NO <sub>3</sub>	PO4 <sup>3-</sup>
TDS	<u>0,955</u>	0,942	<u>0,947</u>	<u>0,749</u>	<u>0,979</u>	<u>0,747</u>	<u>0,942</u>	<u>0,902</u>	0,978	<u>0,935</u>	<u>0,957</u>	<u>0,886</u>
PO4 <sup>3-</sup>	<u>0,777</u>	<u>0,855</u>	<u>0,858</u>	<u>0,738</u>	<u>0,858</u>	0,687	<u>0,872</u>	<u>0,730</u>	<u>0,871</u>	<u>0,825</u>	<u>0,865</u>	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<u>0,930</u>	<u>0,877</u>	<u>0,897</u>	<u>0,853</u>	<u>0,913</u>	<u>0,861</u>	<u>0,949</u>	<u>0,855</u>	<u>0,928</u>	<u>0,934</u>		
SO42-	<u>0,912</u>	<u>0,881</u>	<u>0,852</u>	<u>0,813</u>	0,928	<u>0,740</u>	<u>0,924</u>	<u>0,772</u>	<u>0,938</u>			
Cľ	<u>0,920</u>	<u>0,924</u>	<u>0,937</u>	<u>0,726</u>	<u>0,989</u>	<u>0,708</u>	<u>0,957</u>	<u>0,827</u>				
HCO₃ <sup>-</sup>	<u>0,921</u>	<u>0,748</u>	<u>0,862</u>	0,589	<u>0,846</u>	0,617	0,795					
NH₄ <sup>+</sup>	<u>0,836</u>	<u>0,947</u>	<u>0,925</u>	<u>0,932</u>	<u>0,942</u>	<u>0,920</u>						
K⁺	<u>0,762</u>	<u>0,723</u>	<u>0,713</u>	<u>0,911</u>	0,651							
Na⁺	<u>0,906</u>	<u>0,922</u>	<u>0,923</u>	0,691								
Mg <sup>2+</sup>	<u>0,736</u>	0,703	<u>0,716</u>									
Ca <sup>2+</sup>	<u>0,886</u>	0,865										
SiO <sub>2</sub>	<u>0,861</u>											

**Tabela 36** – Matriz dos coeficientes de correlação linear entre os parâmetros: condutividade elétrica, concentrações molares de SiO<sub>2</sub>, cátions e ânions principais e TDS, observados para o período de estudo junto à foz do rio Sorocaba, estação de amostragem S1 – Laranjal Paulista

**Tabela 37** – Matriz dos coeficientes de correlação linear entre os parâmetros: condutividade elétrica, concentrações molares de SiO<sub>2</sub>, cátions e ânions principais e TDS, observados para o período de estudo na estação de amostragem S2 – Tatuí

Correl.	S2 - Tatuí											
(p < 0,001)	Cond	SiO <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na⁺	K⁺	$NH_4^+$	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cľ	SO4 <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO4 3-
TDS	<u>0,937</u>	<u>0,939</u>	<u>0,949</u>	<u>0,760</u>	<u>0,948</u>	0,699	<u>0,923</u>	<u>0,891</u>	<u>0,940</u>	<u>0,932</u>	<u>0,756</u>	0,662
PO4 <sup>3-</sup>	<u>0,767</u>	0,615	<u>0,731</u>	<u>0,732</u>	0,636	0,565	0,720	0,458	0,587	<u>0,721</u>	0,609	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,674	0,699	<u>0,807</u>	<u>0,855</u>	0,666	<u>0,918</u>	0,576	0,584	0,636	<u>0,841</u>		
SO4 <sup>2-</sup>	<u>0,885</u>	<u>0,857</u>	<u>0,886</u>	0,814	<u>0,871</u>	<u>0,731</u>	<u>0,823</u>	<u>0,820</u>	<u>0,821</u>			
Cľ	<u>0,928</u>	<u>0,866</u>	<u>0,903</u>	0,602	<u>0,976</u>	0,559	<u>0,887</u>	<u>0,765</u>				
HCO3 <sup>-</sup>	<u>0,810</u>	<u>0,762</u>	<u>0,800</u>	0,577	<u>0,793</u>	0,503	<u>0,829</u>					
$NH_4^+$	<u>0,912</u>	0,846	<u>0,921</u>	0,676	<u>0,899</u>	0,542						
K⁺	0,575	<u>0,712</u>	<u>0,760</u>	<u>0,937</u>	0,586							
Na⁺	<u>0,958</u>	<u>0,848</u>	<u>0,908</u>	0,654								
Mg <sup>2+</sup>	0,669	<u>0,771</u>	<u>0,792</u>									
Ca <sup>2+</sup>	<u>0,918</u>	<u>0,857</u>										
SiO <sub>2</sub>	<u>0,829</u>											
**Tabela 38** – Matriz dos coeficientes de correlação linear entre os parâmetros: condutividade elétrica, concentrações molares de SiO<sub>2</sub>, cátions e ânions principais e TDS, observados para o período de estudo na estação de amostragem S3 – Itavuvú

Correl.						S3 - It	avuvú					
(p < 0,001)	Cond	SiO <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na⁺	K⁺	$NH_4^+$	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cľ	SO4 <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO4 3-
TDS	<u>0,950</u>	<u>0,923</u>	<u>0,876</u>	0,640	<u>0,964</u>	0,678	<u>0,967</u>	<u>0,976</u>	<u>0,983</u>	<u>0,909</u>	0,457	0,330
PO4 <sup>3-</sup>	0,168	0,600	0,461	<u>0,722</u>	0,115	0,450	0,406	0,218	0,229	0,214	0,512	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,330	0,544	0,616	<u>0,731</u>	0,337	0,578	0,381	0,350	0,407	0,365		
SO4 <sup>2-</sup>	<u>0,890</u>	0,803	<u>0,819</u>	0,584	0,852	0,649	<u>0,867</u>	<u>0,884</u>	0,877			
Cľ	<u>0,973</u>	<u>0,876</u>	<u>0,839</u>	0,597	<u>0,976</u>	0,628	<u>0,934</u>	<u>0,959</u>				
HCO3 <sup>-</sup>	<u>0,939</u>	<u>0,853</u>	<u>0,814</u>	0,503	<u>0,948</u>	0,587	<u>0,937</u>					
NH₄⁺	<u>0,902</u>	0,932	<u>0,853</u>	0,641	<u>0,909</u>	0,674						
K⁺	0,553	0,658	<u>0,809</u>	<u>0,900</u>	0,581							
Na⁺	<u>0,942</u>	0,849	0,784	0,515								
Mg <sup>2+</sup>	0,515	<u>0,736</u>	<u>0,738</u>									
Ca <sup>2+</sup>	<u>0,772</u>	<u>0,786</u>										
SiO <sub>2</sub>	<u>0,839</u>											

**Tabela 39** – Matriz dos coeficientes de correlação linear entre os parâmetros: condutividade elétrica, concentrações molares de SiO<sub>2</sub>, cátions e ânions principais e TDS, observados para o período de estudo na estação de amostragem S4 – Votorantim

Correl.						S4 - Vot	orantim					
(p < 0,001)	Cond	SiO <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na⁺	K⁺	$NH_4^+$	HCO <sub>3</sub> ⁻	Cľ	SO4 <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO4 <sup>3-</sup>
TDS	<u>0,872</u>	<u>0,796</u>	<u>0,755</u>	<u>0,701</u>	<u>0,939</u>	0,693	<u>0,783</u>	<u>0,926</u>	<u>0,946</u>	<u>0,914</u>	<u>0,799</u>	0,662
PO4 <sup>3-</sup>	0,652	0,482	0,337	<u>0,728</u>	0,706	<u>0,716</u>	0,601	0,446	<u>0,764</u>	<u>0,781</u>	0,425	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,569	0,807	<u>0,918</u>	0,486	0,589	0,567	0,534	0,853	0,647	0,633		
SO4 <sup>2-</sup>	<u>0,861</u>	0,702	0,570	<u>0,762</u>	<u>0,936</u>	<u>0,732</u>	<u>0,729</u>	<u>0,716</u>	<u>0,961</u>			
Cľ	<u>0,897</u>	0,644	0,611	<u>0,754</u>	<u>0,976</u>	0,692	<u>0,730</u>	<u>0,762</u>				
HCO3 <sup>-</sup>	<u>0,752</u>	<u>0,808</u>	<u>0,804</u>	0,515	<u>0,772</u>	0,578	<u>0,742</u>					
$NH_4^+$	<u>0,716</u>	<u>0,739</u>	0,561	<u>0,570</u>	<u>0,756</u>	0,587						
K⁺	0,648	<u>0,712</u>	0,567	0,876	0,594							
Na⁺	<u>0,884</u>	0,623	0,535	0,683								
Mg <sup>2+</sup>	0,595	0,609	0,550									
Ca <sup>2+</sup>	0,465	<u>0,747</u>										
SiO <sub>2</sub>	0,592											

Correl.						S5 - I	biúna					
(p < 0,001)	Cond	SiO <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na⁺	K⁺	$NH_4^+$	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cľ	SO4 <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO4 3-
TDS	<u>0,782</u>	<u>0,883</u>	<u>0,844</u>	<u>0,801</u>	<u>0,934</u>	<u>0,775</u>	0,735	<u>0,965</u>	<u>0,909</u>	<u>0,838</u>	<u>0,907</u>	0,439
PO4 <sup>3-</sup>	0,123	0,211	0,247	<u>0,731</u>	0,386	0,683	0,607	0,447	0,534	0,008	0,698	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<u>0,723</u>	0,672	0,672	<u>0,865</u>	<u>0,867</u>	<u>0,758</u>	0,704	<u>0,861</u>	<u>0,906</u>	<u>0,709</u>		
SO4 <sup>2-</sup>	<u>0,708</u>	<u>0,810</u>	<u>0,717</u>	0,586	<u>0,811</u>	0,566	0,653	<u>0,765</u>	<u>0,765</u>			
Cľ	<u>0,825</u>	<u>0,710</u>	0,655	<u>0,808</u>	<u>0,966</u>	<u>0,822</u>	0,606	<u>0,791</u>				
HCO3 <sup>-</sup>	0,699	<u>0,856</u>	<u>0,825</u>	<u>0,738</u>	<u>0,837</u>	0,690	0,745					
NH₄ <sup>+</sup>	0,561	0,660	0,800	0,678	0,667	0,450						
K⁺	0,617	0,572	0,659	<u>0,891</u>	<u>0,776</u>							
Na⁺	<u>0,888</u>	0,768	0,688	<u>0,736</u>								
Mg <sup>2+</sup>	0,558	0,565	<u>0,742</u>									
Ca <sup>2+</sup>	0,557	0,821										
SiO <sub>2</sub>	0,593							-				

**Tabela 40** – Matriz dos coeficientes de correlação linear entre os parâmetros: condutividade elétrica, concentrações molares de SiO<sub>2</sub>, cátions e ânions principais e TDS, observados para o período de estudo na estação de amostragem S5 – Ibiúna

De forma geral, foi verificada uma diminuição da quantidade de correlações lineares significativas observadas da junto à foz do rio Sorocaba, estação S1 – Laranjal Paulista, em direção a região das nascentes, S5 – Ibiúna.

Foi possível observar para as cinco estações de amostragem coeficientes de correlação linear significativos entre o TDS e a condutividade elétrica, o mesmo ocorrendo entre o TDS e as espécies químicas estudadas, com algumas exceções nas estações S2 – Tatuí e S4 – Votorantim (K<sup>+</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), estação S3 – Itavuvú (K<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) e estação S5 – Ibiúna (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>).

Foram verificadas também correlações significativas entre as espécies químicas estudadas. Os coeficientes de correlação significativos que permitiram indicar possíveis relações hidrogeoquímicas associadas aos processos de intemperismo e às influências antrópicas foram destacados em negrito, inferidas a partir de discussões na literatura sobre origem e presença na carga fluvial dissolvida.

Ao longo de toda a bacia do rio Sorocaba foi verificada correlações significativas entre  $HCO_3^-$  e SiO<sub>2</sub>, associadas preferencialmente ao processo de intemperismo de rochas silicatadas (PROBST, 1986; MEYBECK, 1987). O mesmo ocorrendo para as correlações do  $HCO_3^-$  com Na<sup>+</sup> e Ca<sup>2+</sup> e do Cl<sup>-</sup> com Na<sup>+</sup>, indicativo da alteração de minerais em rochas sedimentares e solos cultivados, com a possível presença de filmes salinos (MEYBECK, 1987).

Possíveis influências agrícolas puderam ser inferidas pela significância das correlações observadas entre  $SO_4^{2^-}$  e  $Ca^{2^+}$ , principalmente relacionadas com a reforma de áreas de cana-de-açúcar na porção inferior da bacia de drenagem (estações S1 – Laranjal Paulista, S2 – Tatuí e S3 – Itavuvú), com o emprego de gesso agrícola (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) e o calcário dolomítico (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sup>2</sup>) para a correção do solo (FERNANDES, 2008). Destacam-se também as correlações entre Cl<sup>-</sup> e K<sup>+</sup> e de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> com Ca<sup>2+</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> verificadas nas estações S1 – Laranjal Paulista e S5 – Ibiúna bem como a de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> com Ca<sup>2+</sup> em S1 – Laranjal Paulista, S2 – Tatuí, S3 – Itavuvú e S5 – Ibiúna, que podem ter uma associação com o uso de fertilizantes (FERNANDES, 2008).

Junto à foz, estação S1 – Laranjal Paulista, foi verificado um significativo coeficiente entre NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, o que pode estar relacionado aos processos de mineralização do N ao longo da bacia de drenagem, provenientes tanto de atividades agrícolas (FERNANDES, 2008) quanto de efluentes urbanos (MORTATTI; VENDRAMINI; OLIVEIRA, 2012). Situação parecida ocorreu com a correlação entre SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Ca<sup>2+</sup> nas estações S1 – Laranjal Paulista, S2 – Tatuí, S3 – Itavuvú e S5 – Ibiúna, indicativo de degradação da matéria orgânica presente no rio, que pode ter sua origem associada tanto ao lançamento de esgotos domésticos, principalmente na estação S3 – Itavuvú, que recebe as contribuições das cidades de Sorocaba e Votorantim, quanto de áreas naturais, como em S5 – Ibiúna (MEYBECK, 1987; MORTATTI; VENDRAMINI; OLIVEIRA, 2012).

## 5.3.5 Diagramas ternários aplicados às águas fluviais

Conforme descrito no item 5.6.5., os diagramas ternários foram obtidos a partir das concentrações molares dos cátions Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>e Ca<sup>2+</sup> e dos ânions  $HCO_3^{-}$ , Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, verificadas nas estações S1 - Laranjal Paulista e S5 – Ibiúna ao longo do período de estudo, sendo apresentados na Figura 63.



**Figura 63** – Diagramas ternários de cátions e ânions dissolvidos nas águas do rio Sorocaba junto às nascentes (S5 - Ibiúna) e foz (S1 – Laranjal Paulista), para o período de estudo

Foi possível observar uma distribuição similar das nuvens de pontos das estações de amostragem S1 – Laranjal Paulista e S5 – Ibiúna. Dentre os cátions, a espécie química que se mostrou mais importante foi o Na<sup>+</sup>, com distribuição entre 50 e 70%, uma vez que a contribuição do K<sup>+</sup> foi baixa em ambas as estações. Já para os cátions que representam os outros dois vértices do diagrama, o Ca<sup>2+</sup> apresentou valores entre 20 e 40%, enquanto que para o Mg<sup>2+</sup> a ocorrência foi menor que 10%. Em termos de ânions, a espécie predominante foi o HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, com valores entre 50 e 80%, seguido pelo Cl<sup>-</sup> (20 a 40%). Apesar de a participação do SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ter se mostrado menor que 10%, foi verificado que as concentrações mais expressivas ocorreram junto à foz.

Dessa forma, as características minerais das águas de drenagem da bacia do Sorocaba permitiram classificá-la como sódico-bicarbonatadas, similar às bacias dos rios Tietê e Piracicaba (BORTOLETTO JUNIOR, 2004). Entretanto, considerando somente a região do Alto Sorocaba, representada pela estação S5 – Ibiúna, os resultados obtidos se mostraram diferentes em relação ao verificado por Sardinha et al. (2008), principalmente para a contribuição de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, que para os referidos autores foi próxima de 50%.

#### 5.3.6 Transporte fluvial das principais espécies químicas dissolvidas

O transporte fluvial das espécies químicas dissolvidas nas águas da bacia de drenagem do rio Sorocaba, total e específico, foram calculados por estação de amostragem, de acordo com os métodos estocástico e determinístico descritos no item 4.6.6, sendo os respectivos resultados apresentados nas Tabelas 41 e 42.

**Tabela 41** – Transporte Fluvial Total ( $T_s$ , em kg d<sup>-1</sup>) e Específico ( $T_{se}$ , em kg km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) calculados pelo método estocástico para as principais espécies químicas dissolvidas no rio Sorocaba, nas respectivas estações de amostragem, para o período estudado

		Transporte d	las Espécies	Químicas Diss	solvidas no R	io Sorocaba p	or Estação	de Amostrage	m	
				Mé	etodo Estocás	stico				
Fenécies	S1 - Laran	jal Paulista	S2 - Tatuí		S3 -	ltavuvu	S4- Vo	otorantim	S5 -	biúna
	T <sub>D</sub>	T <sub>DE</sub>	Ts	T <sub>SE</sub>						
44	(kg d <sup>-1</sup> )	(kg km <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	(kg d <sup>-1</sup> )	(kg km <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	(kg d <sup>-1</sup> )	(kg km <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	(kg d <sup>-1</sup> )	(kg km <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	(kg d <sup>-1</sup> )	(kg km <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )
SiO2	166997,19	31,69	103671,05	26,30	62978,04	39,19	4671,18	4,49	14823,28	21,80
Ca <sup>2+</sup>	121391,98	23,04	72682,46	18,44	62795,30	39,08	6360,10	6,12	13021,48	19,15
Mg <sup>2+</sup>	11749,26	2,23	6826,47	1,73	4648,06	2,89	378,15	0,36	778,26	1,14
Na⁺	111604,32	21,18	64001,65	16,24	69536,08	43,27	5725,68	5,51	11204,74	16,48
K⁺	15485,01	2,94	12694,10	3,22	10580,80	6,58	911,93	0,88	2762,73	4,06
$NH_4^+$	331,55	0,06	2268,37	0,58	4641,76	2,89	180,62	0,17	97,74	0,14
HCO3	398733,40	75,68	258823,28	65,66	232864,53	144,91	22905,45	22,02	47693,81	70,14
Cl	80430,20	15,26	50887,00	12,91	57721,93	35,92	6224,19	5,98	12883,70	18,95
SO4 <sup>2-</sup>	55487,05	10,53	30105,94	7,64	39441,71	24,54	1874,24	1,80	1864,54	2,74
NO <sub>3</sub>	41008,08	7,78	15448,75	3,92	7743,79	4,82	204,62	0,20	1068,44	1,57
PO4 <sup>3-</sup>	1541,03	0,29	529,09	0,13	699,35	0,44	54,39	0,05	71,79	0,11
TDS	1004759,07	190,69	617938,16	156,76	553651,35	344,52	49490,55	47,59	106270,52	156,28

**Tabela 42** – Transporte Fluvial Total ( $T_D$ , em kg d<sup>-1</sup>) e Específico ( $T_{DE}$ , em kg km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) calculado pelo método determinístico para as principais espécies químicas dissolvidas no rio Sorocaba, nas respectivas estações de amostragem, para o período estudado

		Transporte d	las Espécies (	Químicas Diss	olvidas no R	io Sorocaba p	or Estação	de Amostragei	m	
				Méte	odo Determin	ístico				
Famésias	S1 - Laran	jal Paulista	jal Paulista S2 - Ta		Tatuí S3 - Itavuvú			otorantim	S5 - Ibiúna	
Especies	T <sub>D</sub>	T <sub>DE</sub>								
quinicas	(kg d <sup>-1</sup> )	(kg km <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	(kg d <sup>-1</sup> )	(kg km <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	(kg d <sup>-1</sup> )	(kg km <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	(kg d <sup>-1</sup> )	(kg km <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	(kg d <sup>-1</sup> )	(kg km <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )
SiO <sub>2</sub>	133312,01	25,30	77607,52	19,69	45530,71	28,33	1952,57	1,88	9374,47	13,79
Ca <sup>2+</sup>	80738,98	15,32	75412,74	19,13	36297,96	22,59	2594,32	2,49	6955,88	10,23
Mg <sup>2+</sup>	7454,35	1,41	2561,35	0,65	3334,49	2,07	322,55	0,31	704,94	1,04
Na⁺	127754,39	24,25	53893,21	13,67	46141,79	28,71	5899,85	5,67	11483,46	16,89
κ⁺	12327,55	2,34	5160,60	1,31	4847,33	3,02	570,06	0,55	1264,50	1,86
$NH_4^+$	807,93	0,15	5093,42	1,29	7360,81	4,58	314,49	0,30	245,37	0,36
HCO3	284360,83	53,97	175371,37	44,49	64216,19	39,96	7629,46	7,34	24446,04	35,95
Cl	90736,43	17,22	55836,33	14,16	48272,15	30,04	4448,08	4,28	15673,47	23,05
SO42-	53180,66	10,09	30379,18	7,71	35946,49	22,37	1321,80	1,27	1438,17	2,11
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	76077,53	14,44	23642,25	6,00	7689,33	4,78	10077,69	9,69	2233,54	3,28
PO4 <sup>3-</sup>	3239,59	0,61	944,32	0,24	899,29	0,56	2919,52	2,81	102,62	0,15
TDS	841792.90	159.76	504399.59	127.96	216148.88	134.50	19857.54	19.09	74171.43	109.08

De uma forma geral, os resultados de transporte fluvial obtidos pelos dois métodos se mostraram similares para a maioria das espécies químicas, nas cinco estações de amostragem. A exceção foi o HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, para o qual foram verificados valores distintos de transporte total em todas as estações de amostragem, sendo os calculados pelo método estocástico superiores aos do determinístico. Apesar desta distinção, foi possível verificar a importante participação do HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> na carga fluvial transportada ao longo do rio Sorocaba, desde as nascentes até a foz, seguido pelos transportes de SiO<sub>2</sub>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Cl<sup>-</sup>, que apresentaram ordem decrescente de importância específicas para cada estação de amostragem estudada.

Ainda em termos comparativos, foi possível observar junto à foz do rio Sorocaba, integrador da bacia de drenagem, estação S1 – Laranjal Paulista, um transporte total de TDS de  $1,00 \times 10^6$  kg d<sup>-1</sup>, de acordo com o método estocástico, e de  $0,84 \times 10^6$  kg d<sup>-1</sup>, pelo método determinístico, enquanto que próximo às nascentes, estação S5 – Ibiúna, essas cargas foram de  $0,11 \times 10^6$  kg d<sup>-1</sup> e de  $0,07 \times 10^6$  kg d<sup>-1</sup>, respectivamente, representando uma evolução da carga dissolvida transportada das nascentes até a foz da ordem de 10 vezes, o que reforçou a importância do estudo dessa carga dissolvida ao longo da bacia de drenagem

Embora os resultados obtidos pelos dois métodos empregados no cálculo do transporte das cargas dissolvidas tenham se mostrado bastante próximos, o método estocástico aparentemente superestimou o transporte total, conforme pode ser observado na Figura 64. Cabe destacar que tal método depende da representatividade da vazão média ao longo da hidrógrafa e ainda considera de uma mesma maneira os períodos de seca, subida de água, cheia e vazante do rio.



**Figura 64** – Comparação entre os transportes fluviais totais calculados de acordo com os métodos estocástico ( $T_s$ ) e determinístico ( $T_D$ ) para as principais espécies químicas dissolvidas, individualizado por estação de amostragem (S1 – Laranjal Paulista, S2 – Tatuí, S3 – Itavuvú, S4 – Votorantim e S5 - Ibiúna), para o período estudado

Dessa forma, a avaliação das distribuições espaciais do transporte total e específico por espécie química foi realizada considerando os resultados obtidos com a utilização do método determinístico, conforme ilustrado na Figura 65. Foi possível verificar uma evolução nos transportes totais das espécies químicas dissolvidas analisadas, da estação S5 - Ibiúna para a estação S1 – Laranjal Paulista. As exceções foram o NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, que apresentou uma diminuição em sua carga transportada após a estação S3 – Itavuvú, e do NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, que apresentaram uma diminuição nas respectivas cargas junto às estações S2- Tatuí e S3 – Itavuvú. Tais ocorrências podem estar associadas às transformações do N mineral ao longo da bacia de drenagem e ao efeito de diluição relacionado ao aumento de vazão a jusante da estação S4 – Votorantim.



**Figura 65** – Distribuição espacial do Transporte Total ( $T_D$ ) e do Transporte Específico ( $T_{DE}$ ), calculados pelo método determinístico, para SiO<sub>2</sub>, cátions e ânions majoritários e total de sólidos dissolvidos (TDS) para a bacia do rio Sorocaba, nas estações de amostragem S1 – Laranjal Paulista, S2 – Tatuí, S3 – Itavuvú, S4 – Votorantim e S5 – Ibiúna, para o período estudado

A distribuição espacial do transporte específico, o qual considera a área de influência de cada ponto de amostragem da bacia de drenagem, apresentou uma diminuição entre as estações de amostragem S5 – Ibiúna e S4 – Votorantim, devido à presença do Reservatório de Itupararanga, que regula a vazão e interfere na dinâmica da carga dissolvida observada na estação S4 – Votorantim. As exceções foram o  $NO_3^-$  e  $PO_4^{3-}$ , que apresentaram um aumento do transporte especifico possivelmente relacionado ao aporte de esgoto doméstico *in natura* a montante da estação, já na área urbana de Votorantim.

A influência urbana nos transportes específicos fluviais, principalmente entre as estações S4 - Votorantim e S3 – Itavuvú, ficou evidenciada na distribuição espacial da maioria das espécies químicas analisadas, como por exemplo, os maiores transportes específicos observados para o SiO<sub>2</sub> (28,33 kg km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>), para os

cátions Na<sup>+</sup> (28,71 kg km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) e Ca<sup>2+</sup> (22,59 kg km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) e para os ânions  $HCO_3^-$  (39,96 kg km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>), Cl<sup>-</sup> (30,04 kg km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (22,37 kg km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>).

O total de SiO<sub>2</sub> transportado fluvialmente junto a foz do rio Sorocaba, estação S1 – Laranjal Paulista, foi de 133,3.10<sup>3</sup> kg d<sup>-1</sup>, enquanto que para os cátions, o Na<sup>+</sup> foi o que apresentou o maior fluxo (127,7.10<sup>3</sup> kg d<sup>-1</sup>) seguido pelo Ca<sup>2+</sup> (80,7.10<sup>3</sup> kg d<sup>-1</sup>), K<sup>+</sup> (12,3.10<sup>3</sup> kg d<sup>-1</sup>), Mg<sup>2+</sup> (7,4.10<sup>3</sup> kg d<sup>-1</sup>) e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (0,8.10<sup>3</sup> kg d<sup>-1</sup>). Já para os ânions, destacou-se o maior fluxo observado para o HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (284,4.10<sup>3</sup> kg d<sup>-1</sup>), seguido pelo Cl<sup>-</sup> (90,7.10<sup>3</sup> kg d<sup>-1</sup>), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (76,1.10<sup>3</sup> kg d<sup>-1</sup>), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (53,2.10<sup>3</sup> kg d<sup>-1</sup>) e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (3,2.10<sup>3</sup> kg d<sup>-1</sup>).

Os resultados de transporte específico (T<sub>DE</sub>) obtidos para a foz do rio Sorocaba, estação S1 – Laranjal Paulista, foram comparados com os verificados para os rios Tietê e Piracicaba, nos municípios de Tietê e Artêmis, respectivamente (BORTOLETTO JUNIOR, 2004), conforme pode ser observado na Tabela 43. Cabe ressaltar que a estação de amostragem no rio Tietê localizou-se a montante da confluência dos tributários Sorocaba e Piracicaba.

	Transpo	orte das Esp	pécies Quír	nicas Dis	solvidas r	nos rios S	orocaba, T	ietê e Pirac	cicaba		
Método Determinístico T <sub>DE</sub> (kg km <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )											
Rio	SiO2	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na⁺	κ⁺	$NH_4^+$	HCO3	Cl	504 <sup>2-</sup>	PO4 <sup>3-</sup>	TDS
Sorocaba <sup>1</sup>	25,30	15,32	1,41	24,25	2,34	0,15	53,97	17,22	10,09	0,61	159,76
Tietê <sup>2</sup>	15,07	26,58	5,21	53,42	13,70	13,42	152,60	61,10	38,90	2,19	385,21
Piracicaba <sup>2</sup>	12,05	10,68	3,84	25,48	4,66	1,10	48,49	23,01	30,14	0,27	161,10

**Tabela 43** – Transporte Específico (T<sub>E</sub>) observados para os rios Sorocaba, Tietê e Piracicaba e porcentual de contribuição para o rio Tietê

(1) Dados referentes à estação de amostragem S1 – Laranjal Paulista, próximo à foz do rio Sorocaba.

(2) Bortoletto Junior (2004), referente aos rios Tietê e Piracicaba, nos municípios de Tietê e Artemis, respectivamente.

Foi possível verificar que o transporte específico de TDS pelo rio Sorocaba (159,79 kg km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) foi da mesma ordem de grandeza que o do rio Piracicaba (161,10 kg km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) e cerca de 2,4 vezes menor que do rio Tietê (385,21 kg km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>).

Em relação às espécies químicas estudadas, os maiores transportes específicos foram observados para o rio Tietê, com exceção do SiO<sub>2</sub>, que teve uma maior carga específica transportada pelo rio Sorocaba. Para os cátions, os transportes de Mg<sup>2+</sup> e K<sup>+</sup> verificados para o rio Piracicaba foram duas vezes maior

que o do rio Sorocaba, e o de  $NH_4^+$  cerca de sete vezes. Somente o transporte de  $Ca^{2+}$  foi maior no Sorocaba, uma vez e meia maior que o do Piracicaba. Entre os ânions, destacam-se os transportes específicos  $HCO_3^-$  nas três bacias de drenagem, que se mostrou superior aos demais ânions, cátions e SiO<sub>2</sub>. De forma geral, os transportes específicos dos ânions pelo rio Sorocaba correspondeu a um terço da carga transportada pelo rio Tietê. Já em relação ao Piracicaba, observou-se uma alternância, com maiores transportes de Cl<sup>-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> pelo rio Sorocaba e de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pelo rio Piracicaba.

Essas diferenças entre as cargas transportadas podem estar associadas, em parte, às pressões antrópicas que cada bacia esteve sujeita durante os respectivos períodos de estudo, como por exemplo, os aportes de efluentes domésticos sem tratamento prévio relacionados ao número de habitantes de cada bacia, uma vez que a população da bacia do Tietê ( $15 \times 10^6$  habitantes) foi cinco vezes maior que a do Piracicaba ( $3 \times 10^6$  habitantes), conforme apresentado por Bortoleto Junior (2004), e cerca de doze vezes maior que a do Sorocaba ( $1,2 \times 10^6$  habitantes), conforme dados do censo 2010 (IBGE, 2010).

# 5.3.7 Composição química e isotópica do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Nitrogênio Orgânico Dissolvido (NOD)

O estudo das principais espécies químicas dissolvidas nas águas do rio Sorocaba foi aprofundado com a avaliação do Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e do Nitrogênio Orgânico Dissolvido (NOD), considerando suas concentrações e respectivos valores isotópicos por excursão e estação de amostragem, obtidos conforme descrito no item 4.6.7., com suas respectivas médias e desvios padrão normalizados pela vazão, calculadas conforme Equações 12 e 13. Os resultados podem ser observados nas Tabelas 44 a 48.

188

**Tabela 44** – Composição química e isotópica de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Nitrogênio Orgânico Dissolvido (NOD) presentes nas águas do rio Sorocaba junto à sua foz, estação S1 – Laranjal Paulista, por excursão de amostragem e respectivas médias e desvios padrão normalizados pela vazão

C4 Levenial Deviliate								
Data de	SI-Lar C(	anjai Paulis OD	NC	DD				
amostragem	ma L <sup>-1</sup>	δ <sup>13</sup> C	ma L <sup>-1</sup>	δ <sup>15</sup> N				
10/03/2009	8.96	-28.14	3.81	-				
07/04/2009	9,75	-29,84	4,18	-				
12/05/2009	5,67	-26,74	3,53	-				
17/06/2009	6,09	-27,57	3,94	-				
21/07/2009	7,00	-26,07	3,30	-				
25/08/2009	6,28	-25,42	2,84	-				
22/09/2009	9,98	-29,95	4,08	4,90				
10/11/2009	7,91	-28,55	3,19	4,72				
12/12/2009	7,96	-25,35	2,94	4,05				
15/01/2010	8,14	-27,92	2,48	2,78				
20/01/2010	7,79	-27,22	2,26	2,43				
23/02/2010	6,68	-29,36	3,87	1,94				
30/03/2010	6,18	-29,60	3,61	2,33				
27/04/2010	7,87	-25,94	3,39	5,60				
27/05/2010	4,16	-25,40	4,27	12,85				
24/06/2010	3,75	-25,44	4,84	4,95				
27/07/2010	3,07	-24,94	4,10	5,04				
01/09/2010	2,53	-24,30	4,26	7,76				
C <sub>MNQ</sub>	7,32		3,19					
DPMNQ	1,50		0,68					

**Tabela 45** – Composição química e isotópica de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Nitrogênio Orgânico Dissolvido (NOD) presentes nas águas do rio Sorocaba, estação S2 – Tatuí, por excursão de amostragem e respectivas médias e desvios padrão normalizados pela vazão

S2 - Tatuí									
Data de	C	DD	NC	D					
amostragem	mg L <sup>-1</sup>	δ <sup>13</sup> C	mg L <sup>-1</sup>	$\delta^{15}N$					
10/03/2009	9,03	-25,20	4,08	-					
07/04/2009	14,63	-27,28	4,77	-					
12/05/2009	6,77	-26,30	4,41	-					
17/06/2009	5,53	-28,70	5,43	-					
21/07/2009	6,78	-29,71	6,57	-					
25/08/2009	7,12	-26,45	4,00	-					
22/09/2009	7,49	-28,85	3,57	5,78					
10/11/2009	6,47	-27,64	3,23	3,12					
12/12/2009	8,58	-25,55	2,29	6,60					
15/01/2010	8,62	-26,41	2,26	2,95					
20/01/2010	6,85	-27,81	0,88	4,74					
23/02/2010	6,68	-29,42	2,98	2,40					
30/03/2010	5,81	-29,66	3,69	2,08					
27/04/2010	6,58	-25,92	2,87	10,98					
27/05/2010	3,68	-25,63	3,27	9,86					
24/06/2010	3,64	-25,49	4,24	6,56					
27/07/2010	2,92	-25,51	3,86	4,76					
01/09/2010	2,13	-24,52	3,74	10,99					
C <sub>MNQ</sub>	7,14		2,91						
DP <sub>MNQ</sub>	2,00		1,24						

**Tabela 46** – Composição química e isotópica de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Nitrogênio Orgânico Dissolvido (NOD) presentes nas águas do rio Sorocaba, estação S3 – Itavuvú, por excursão de amostragem e respectivas médias e desvios padrão normalizados pela vazão

	S3	<ul> <li>Itavuvú</li> </ul>		
Data de	C	DD	NC	D
amostragem	mg L <sup>-1</sup>	δ <sup>13</sup> C	mg L <sup>-1</sup>	$\delta^{15}N$
10/03/2009	10,18	-27,73	4,38	-
07/04/2009	9,28	-28,62	7,15	-
12/05/2009	6,38	-27,51	4,13	-
17/06/2009	8,22	-28,08	7,51	-
21/07/2009	6,58	-27,31	5,74	-
25/08/2009	6,50	-25,73	4,73	-
22/09/2009	10,44	-30,25	5,11	5,49
10/11/2009	8,25	-27,62	3,56	3,08
12/12/2009	5,52	-27,97	2,40	4,71
15/01/2010	6,69	-27,96	2,42	4,41
20/01/2010	6,40	-27,75	1,57	-
23/02/2010	7,30	-28,05	3,48	3,18
30/03/2010	5,36	-28,93	3,54	4,41
27/04/2010	5,11	-25,78	2,80	9,75
27/05/2010	3,97	-26,23	3,22	14,07
24/06/2010	3,77	-25,02	4,62	7,73
27/07/2010	2,92	-25,54	4,10	4,99
01/09/2010	2,94	-25,22	6,46	6,62
C <sub>MNQ</sub>	6,50		3,39	
DP <sub>MNQ</sub>	1,69		1,46	

**Tabela 47** – Composição química e isotópica de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Nitrogênio Orgânico Dissolvido (NOD) presentes nas águas do rio Sorocaba, estação S4 – Votorantim, por excursão de amostragem e respectivas médias e desvios padrão normalizados pela vazão

S4 - Votorantim									
Data de	C	DD	NC	D					
amostragem	mg L <sup>-1</sup>	δ <sup>13</sup> C	mg L <sup>-1</sup>	$\delta^{15}$ N					
10/03/2009	10,90	-28,91	2,52	-					
07/04/2009	11,94	-29,32	4,38	-					
12/05/2009	5,60	-26,86	4,12	-					
17/06/2009	5,58	-25,55	6,23	-					
21/07/2009	6,81	-24,95	3,67	-					
25/08/2009	7,69	-26,59	6,38	-					
22/09/2009	4,45	-30,13	0,38	7,50					
10/11/2009	5,90	-29,19	2,31	3,61					
12/12/2009	5,71	-27,90	2,26	2,97					
15/01/2010	7,06	-28,19	2,20	2,54					
20/01/2010	5,48	-28,30	1,03	4,47					
23/02/2010	5,35	-28,99	2,72	2,26					
30/03/2010	7,51	-28,92	4,11	1,97					
27/04/2010	5,15	-26,06	2,24	5,16					
27/05/2010	5,80	-25,32	5,49	5,28					
24/06/2010	4,17	-25,11	4,49	3,13					
27/07/2010	2,46	-25,89	2,80	3,15					
01/09/2010	4,62	-23,42	2,97	4,02					
C <sub>MNQ</sub>	6,15		2,58						
DPMNQ	1,79		1,31						

**Tabela 48** – Composição química e isotópica de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Nitrogênio Orgânico Dissolvido (NOD) presentes nas águas do rio Sorocaba próximo às nascentes, estação S5 – Ibiúna, por excursão de amostragem e respectivas médias e desvios padrão normalizados pela vazão

S5 - Ibiúna								
Data de	C	DD	NC	D				
amostragem	mg L <sup>-1</sup>	δ <sup>13</sup> C	mg L <sup>-1</sup>	$\delta^{15}N$				
10/03/2009	8,77	-28,28	2,36	-				
07/04/2009	12,25	-28,37	5,03	-				
12/05/2009	6,22	-26,52	4,20	-				
17/06/2009	4,88	-28,70	3,81	-				
21/07/2009	5,85	-26,46	2,18	-				
25/08/2009	6,29	-26,02	2,06	-				
22/09/2009	6,34	-30,62	1,92	3,90				
10/11/2009	11,21	-28,12	3,36	3,36				
12/12/2009	8,79	-28,64	1,82	2,43				
15/01/2010	8,43	-28,14	0,45	2,06				
20/01/2010	6,48	-27,97	2,55	1,33				
23/02/2010	5,90	-28,91	2,60	1,51				
30/03/2010	5,27	-28,49	2,17	1,59				
27/04/2010	5,89	-25,85	3,42	3,46				
27/05/2010	3,62	-26,35	2,17	10,06				
24/06/2010	2,57	-26,81	2,57	6,13				
27/07/2010	1,88	-25,77	3,55	1,14				
01/09/2010	2,69	-25,27	3,55	1,76				
C <sub>MNQ</sub>	7,11		2,33					
DPMNQ	2,23		1,00					

Esses resultados foram sintetizados na forma de distribuições temporais, por estação de amostragem, conforme pode ser observado na Figura 66.

De forma geral, as médias das concentrações de COD observadas nas cinco estações de amostragem foram consideradas muito próximas, com valores entre 6,15 e 7,32 mg L<sup>-1</sup>, sendo que as distribuições temporais das concentrações de COD ilustraram uma maior variabilidade entre as excursões 1 e 13 e uma tendência de diminuição a partir da excursão 14, após o período de vazante do rio Sorocaba. Os teores isotópicos do  $\delta^{13}$ C observados ao longo da bacia de drenagem se mostraram entre -31 e -22 °/<sub>oo</sub>, com destacada variabilidade sazonal, evidenciando possíveis influências antrópicas urbanas, uma vez que durante os períodos secos, excursões de 1 a 6 e de 14 a 18, os valores de  $\delta^{13}$ C evoluíram em direção de -23 °/<sub>oo</sub>, referência isotópica associada aos efluentes domésticos urbanos (MORTATTI et al., 2004a)



**Figura 66** – Evolução temporal das concentrações e valores isotópicos de COD e NOD nas estações de amostragem S1 – Laranjal Paulista, S2 – Tatuí, S3 – Itavuvú, S4 – Votorantim e S5 – Ibiúna, para o período estudado

Situação semelhante foi observada para as concentrações de NOD ao longo da bacia do rio Sorocaba, com médias entre 2,33 e 3,39 mg L<sup>-1</sup> e maior variabilidade nas 13 primeiras excursões. Os valores isotópicos de  $\delta^{15}$ N também se mostraram influenciados sazonalmente, variando de 1 a 4 °/<sub>oo</sub> durante o período chuvoso e de 5 a 12 °/<sub>oo</sub> durante o período seco. A assinatura isotópica de  $\delta^{15}$ N observada para o período seco confirmou a influência antrópica na bacia de drenagem, enquadrando-se na faixa de referência isotópica para excreções humanas e de

animais estabelecidos na literatura, de 5 a 10  $^{\circ}/_{oo}$  (ARAVENA; EVANS; CHERRY, 1993; MORTATTI et al., 2000). No entanto, junto às nascentes do rio Sorocaba, estação S5 – Ibiúna, as concentrações isotópicas de  $\delta^{15}$ N se mostraram associadas com nitrogênio mineral, principalmente de fertilizantes nitrogenados, com valores entre 1 a 3  $^{\circ}/_{oo}$  característicos dessa fonte.

Segundo Vollenweider (1968), as formas dominantes de nitrogênio nos corpos hídricos são as solúveis, passíveis de alterações devido aos processos de nitrificação e volatilização, e a poluição nitrogenada é quase que exclusivamente oriunda dos efluentes domésticos, principalmente esgotos (cerca de 85% na urina), com uma carga média excretada pelo homem estimada em 13,5 g NTD por dia. Dessa forma, os resultados obtidos se mostraram consistentes, tendo em vista haver uma maior pressão antrópica nas porções do Médio e Baixo Sorocaba, a jusante do Reservatório de Itupararanga, tanto pelo lançamento de efluentes domésticos sem tratamento prévio nos rios da bacia de drenagem quanto pela expansão das atividades agrícola e pecuária; enquanto que a estação S5 – Ibiúna, integradora da contribuição do Alto Sorocaba, região mais preservada da bacia de drenagem onde se localizam os maiores remanescentes de vegetação nativa e que concentra menos de 10% da população total da bacia de drenagem (IPT, 2006b; IBGE 2010).

### 5.3.8 Outras espécies químicas dissolvidas de interesse

As concentrações dos principais metais dissolvidos presentes nas águas do rio Sorocaba, nas cinco estações de amostragem, podem ser observadas nas Tabelas 49 a 53, com as respectivas concentrações médias normalizadas pela vazão e desvios padrão, calculados de acordo com as Equações 12 e 13 descritas no item 4.5.1.. Destaca-se que da série de metais analisados, somente o Fe, Al, Mn e Sr apresentaram concentrações significativas ao longo do período estudado, enquanto que para os demais metais selecionados (Cu, Co, Cr, Zn, Cd, Ni e Pb) as concentrações se mostram abaixo do limite de determinação. Os resultados obtidos foram comparados aos apresentados por Bortoletto Junior (2004) para as bacias dos rios Tietê e Piracicaba.

S1 - Laranjal Paulista								
Data	Fe	AI	Mn	Sr				
Data		mg	L <sup>-1</sup>					
10/03/2009	1,79	0,22	0,11	0,08				
07/04/2009	2,72	0,21	0,25	0,06				
12/05/2009	1,01	0,10	0,10	0,07				
17/06/2009	2,56	0,22	0,19	0,07				
21/07/2009	1,44	0,21	0,11	0,06				
25/08/2009	1,82	0,30	0,13	0,07				
22/09/2009	1,99	0,31	0,14	0,07				
10/11/2009	2,55	0,49	0,23	0,06				
12/12/2009	2,04	0,29	0,09	0,04				
15/01/2010	1,74	0,24	0,06	0,05				
20/01/2010	1,85	0,31	0,07	0,05				
23/02/2010	2,08	0,13	0,15	0,06				
30/03/2010	2,69	0,38	0,20	0,05				
27/04/2010	1,31	0,18	0,13	0,06				
27/05/2010	0,86	0,06	0,07	0,06				
24/06/2010	0,68	0,04	0,06	0,06				
27/07/2010	0,88	0,10	0,10	0,05				
01/09/2010	0,48	0,06	0,10	0,06				
C <sub>MNQ</sub>	1,889	0,263	0,119	0,054				
DPMNQ	0.503	0.106	0.054	0.011				

**Tabela 49** – Concentrações dos principais metais dissolvidos nas águas do rio Sorocaba junto à foz, estação S1 – Laranjal Paulista, durante o período estudado, com suas respectivas médias e desvios padrão

**Tabela 50** – Concentrações dos principais metais dissolvidos nas águas do rio Sorocaba na estação S2 – Tatuí, durante o período estudado, com suas respectivas médias e desvios padrão

	S2	2 - Tatuí		
Data	Fe	AI	Mn	Sr
Data		mg	L <sup>-1</sup>	
10/03/2009	1,49	0,14	0,19	0,07
07/04/2009	0,14	0,10	0,05	0,06
12/05/2009	2,78	0,28	0,25	0,05
17/06/2009	1,15	0,10	0,09	0,07
21/07/2009	1,32	0,12	0,14	0,06
25/08/2009	1,60	0,42	0,10	0,06
22/09/2009	1,95	0,29	0,14	0,07
10/11/2009	2,89	0,64	0,17	0,05
12/12/2009	1,82	0,25	0,06	0,03
15/01/2010	1,66	0,21	0,06	0,05
20/01/2010	1,55	0,27	0,05	0,04
23/02/2010	1,77	0,11	0,13	0,05
30/03/2010	1,79	0,20	0,15	0,05
27/04/2010	1,20	0,16	0,13	0,05
27/05/2010	0,79	0,05	0,08	0,05
24/06/2010	0,73	0,03	0,07	0,05
27/07/2010	0,70	0,06	0,07	0,05
01/09/2010	0,58	0,03	0,11	0,06
C <sub>MNQ</sub>	1,635	0,238	0,098	0,050
DP <sub>MNQ</sub>	0,564	0,145	0,050	0,011

**Tabela 51** – Concentrações dos principais metais dissolvidos nas águas do rio Sorocaba na estação S3 – Itavuvú, durante o período estudado, com suas respectivas médias e desvios padrão

	S3 -	- Itavuvú		
Data	Fe	AI	Mn	Sr
Data		mg	L <sup>-1</sup>	
10/03/2009	1,24	0,47	0,18	0,06
07/04/2009	1,73	0,17	0,28	0,08
12/05/2009	0,67	0,14	0,12	0,07
17/06/2009	0,80	0,22	0,11	0,08
21/07/2009	0,59	0,14	0,14	0,07
25/08/2009	0,92	0,26	0,11	0,07
22/09/2009	1,10	0,57	0,14	0,07
10/11/2009	1,50	0,40	0,11	0,05
12/12/2009	0,83	0,18	0,07	0,05
15/01/2010	1,06	0,11	0,09	0,05
20/01/2010	1,03	0,28	0,06	0,05
23/02/2010	1,53	0,10	0,18	0,06
30/03/2010	1,39	0,36	0,23	0,05
27/04/2010	0,88	0,18	0,18	0,06
27/05/2010	0,52	0,13	0,11	0,05
24/06/2010	0,61	0,11	0,16	0,06
27/07/2010	0,61	0,20	0,11	0,05
01/09/2010	0,59	0,09	0,14	0,06
C <sub>MNQ</sub>	1,048	0,233	0,121	0,055
	0,309	0,124	0,056	0,009

**Tabela 52** – Concentrações dos principais metais dissolvidos nas águas do rio Sorocaba na estação S4 – Votorantim, durante o período estudado, com suas respectivas médias e desvios padrão

	S4 - Votorantim											
Data	Fe	AI	Mn	Sr								
Data		mg	L <sup>-1</sup>									
10/03/2009	0,81	0,26	0,20	0,06								
07/04/2009	0,31	0,10	0,13	0,07								
12/05/2009	0,17	0,07	0,07	0,07								
17/06/2009	0,27	0,07	0,09	0,08								
21/07/2009	0,16	0,06	0,06	0,07								
25/08/2009	0,18	0,02	0,07	0,07								
22/09/2009	0,15	0,11	0,07	0,06								
10/11/2009	0,19	0,06	0,10	0,07								
12/12/2009	0,34	0,05	0,08	0,04								
15/01/2010	0,87	0,06	0,15	0,05								
20/01/2010	0,69	0,26	0,12	0,05								
23/02/2010	1,64	0,07	0,19	0,05								
30/03/2010	0,61	0,07	0,13	0,05								
27/04/2010	0,25	0,05	0,07	0,05								
27/05/2010	0,22	0,03	0,08	0,05								
24/06/2010	0,25	0,09	0,06	0,05								
27/07/2010	0,16	0,00	0,05	0,05								
01/09/2010	0,18	0,03	0,06	0,05								
C <sub>MNQ</sub>	0,632	0,097	0,119	0,053								
DP <sub>MNQ</sub>	0,451	0,079	0,046	0,008								

	S5	- Ibiúna		
Data	Fe	AI	Mn	Sr
Dala		mg	L <sup>-1</sup>	
10/03/2009	2,91	0,24	0,12	0,07
07/04/2009	2,22	0,08	0,08	0,07
12/05/2009	1,38	0,08	0,06	0,06
17/06/2009	1,14	0,06	0,05	0,06
21/07/2009	1,32	0,09	0,05	0,06
25/08/2009	1,20	0,12	0,04	0,06
22/09/2009	2,17	0,26	0,06	0,07
10/11/2009	2,19	0,18	0,07	0,06
12/12/2009	1,32	0,14	0,02	0,04
15/01/2010	2,04	0,11	0,05	0,05
20/01/2010	1,33	0,39	0,01	0,04
23/02/2010	2,61	0,04	0,07	0,06
30/03/2010	1,75	0,16	0,06	0,05
27/04/2010	1,33	0,05	0,04	0,05
27/05/2010	1,21	0,05	0,06	0,05
24/06/2010	1,10	0,54	0,05	0,04
27/07/2010	1,52	0,06	0,09	0,05
01/09/2010	1,85	0,19	0,14	0,05
C <sub>MNQ</sub>	1,701	0,173	0,047	0,052
	0 489	0 1 2 3	0.027	0 009

**Tabela 53** – Concentrações dos principais metais dissolvidos nas águas do rio Sorocaba próximo às nascentes, estação S5 – Ibiúna, durante o período estudado, com suas respectivas médias e desvios padrão

Dentre os metais dissolvidos analisados, o Fe foi o que apresentou as maiores concentrações, com variação entre as cinco estações de amostragem e a maior parte dos resultados entre 0,5 e 2,0 mg L<sup>-1</sup>, exceto para a estação S4 – Votorantim, com concentrações geralmente abaixo de 0,5 mg L<sup>-1</sup>. As concentrações de Fe observadas junto à foz do rio Sorocaba, estação S1 – Laranjal Paulista, mostraram-se da mesma ordem de grandeza que as observadas nas bacias dos rios Tietê e Piracicaba (entre 1,0 e 1,5 mg L<sup>-1</sup>). Também foi possível verificar uma variação sazonal nas concentrações de Fe, com tendência de acompanhar a evolução da hidrógrafa ao longo do período estudado, conforme ilustrado na Figura 67.



**Figura 67** – Distribuição temporal da concentração de Fe na carga fluvial dissolvida do rio Sorocaba ao longo do período estudado, nas estações de amostragem S1 – Laranjal Paulista, S2 – Tatuí, S3 – Itavuvú, S4 – Votorantim e S5 – Ibiúna, para o período estudado

Em relação ao AI, verificou-se que a maioria das concentrações estiveram entre 0,1 e 0,3 mg L<sup>-1</sup>, sendo superiores às observadas nas bacias dos rios Tietê e Piracicaba, que ficaram próximas de 0,1 mg L<sup>-1</sup>. Também foi possível observar a ocorrência de picos aleatórios de concentração, em diferentes excursões e estações de amostragem, dentre os quais podem ser destacados para a estação S3 – Itavuvú as excursões 1 (0,47 mg L<sup>-1</sup>) e 7 (0,57 mg L<sup>-1</sup>), para a estação S2 – Tatuí a excursão 8 (0,64 mg L<sup>-1</sup>) e para a estação S5 – Ibiúna a excursão 16 (0,54 mg L<sup>-1</sup>). As concentrações de AI apresentaram variação sazonal ao longo do período estudado, similar à do Fe, conforme pode ser observado na Figura 68.



**Figura 68** – Distribuição temporal da concentração de Al na carga fluvial dissolvida do rio Sorocaba ao longo do período estudado, nas estações de amostragem S1 – Laranjal Paulista, S2 – Tatuí, S3 – Itavuvú, S4 – Votorantim e S5 – Ibiúna, para o período estudado

Já para o Mn, a maioria das concentrações observadas se mostraram entre 0,05 e 0,15 mg L<sup>-1</sup>, semelhantes às observadas nas bacias dos rios Tietê e Piracicaba. Apesar das diferentes concentrações verificadas entre as estações de amostragem bem como ao longo do período de estudo, houve variação sazonal significativa (Figura 69).



**Figura 69** – Distribuição temporal da concentração de Mn na carga fluvial dissolvida do rio Sorocaba ao longo do período estudado, nas estações de amostragem S1 – Laranjal Paulista, S2 – Tatuí, S3 – Itavuvú, S4 – Votorantim e S5 – Ibiúna, para o período estudado

O Sr apresentou um comportamento conservativo, tanto entre as estações de amostragem quanto ao longo do período estudado, com concentrações em torno de 0,06 mg L<sup>-1</sup> (Figura 70). Os resultados obtidos se mostraram da mesma ordem de grandeza dos observados para as bacias dos rios Tietê e Piracicaba, entretanto não apresentaram a dependência em relação à vazão e a consequente tendência de diluição observada para estes outros dois rios.



**Figura 70** – Distribuição temporal da concentração de Sr na carga fluvial dissolvida do rio Sorocaba ao longo do período estudado, nas estações de amostragem S1 – Laranjal Paulista, S2 – Tatuí, S3 – Itavuvú, S4 – Votorantim e S5 – Ibiúna, para o período estudado

A Figura 71 ilustra a distribuição espacial das concentrações médias normalizadas pela vazão de Fe, Al, Mn e Sr, com respectivos desvios padrão, para as cinco estações de amostragem ao longo da bacia do rio Sorocaba, bem como a evolução das vazões médias durante o período estudado.



**Figura 71** – Distribuição espacial da concentração média normalizada pela vazão ( $C_{MNQ}$ ), com respectivo desvio padrão, para Fe, Al, Mn e Sr presentes nas amostras e da vazão média ( $Q_M$ ), calculadas para as estações de amostragem S1 – Laranjal Paulista, S2 – Tatuí, S3 – Itavuvú, S4 – Votorantim e S5 – Ibiúna, para o período estudado

Pode ser verificado que as distribuições de Fe e Al seguiram a evolução das vazões ao longo da bacia de drenagem. O Mn apresentou uma tendência de oposição de fase à vazão, indicando um possível efeito de diluição, com um aumento da concentração média na Estação S4 – Votorantim e decréscimo nas estações de amostragem à jusante, onde a vazão aumentou. O Sr se mostrou pouco variável espacialmente, principalmente em função das baixas concentrações observadas.

As concentrações médias de Fe, Al, Mn e Sr verificadas junto à foz do rio Sorocaba, estação S1 - Laranjal Paulista, foram similares às observadas na região das nascentes, estação S5 – Ibiúna, indicando uma baixa variabilidade das concentrações entre a nascente e a foz. Cabe salientar que para as estações de amostragens S3 - Itavuvú e S4 - Votorantim, as concentrações de Fe nas águas fluviais se mostraram inferiores às observadas nas demais estações.

### 5.4 Aportes Atmosféricos Totais

A influência dos aportes atmosféricos totais na carga dissolvida presente no rio Sorocaba foi estimada através das análises das espécies químicas de interesse nas águas pluviais coletadas a cada evento de chuva na bacia de drenagem, durante o período de maio de 2009 a abril de 2010, conforme descrito no item 4.7.

Nesse período foram registrados 124 eventos de chuva e uma precipitação total de 1795,6 mm, dos quais 84 eventos foram amostrados (68% do total de eventos), que representaram uma precipitação de 1667,4 mm (93% do total precipitado), atestando a representatividade do protocolo de amostragem estabelecido, conforme pode ser observado na Figura 72.



Figura 72 – Distribuição temporal da precipitação diária (P) e dos dias em que foram coletadas amostras de águas pluviais, para o período de estudo

A caracterização hidroquímica dos aportes atmosféricos na bacia do rio Sorocaba foi realizada a partir dos resultados de concentração das principais espécies químicas dissolvidas (mg L<sup>-1</sup>) presentes nas águas de chuva amostradas na bacia de drenagem do rio Sorocaba durante o período estudado, que podem ser observados na Tabela 54. **Tabela 54** – Concentração das principais espécies químicas presentes nas águas de chuva amostradas na bacia do rio Sorocaba, incluindo os totais diários precipitados (P, em mm) e os respectivos desvios padrão, para o período estudado

						PREC	IPITAÇÃ	0						
		_					C	oncentraç	ão (mg L	<sup>-1</sup> )				
Data	рН	P (*****)			Cátions					Ânic	ons			
	-	(mm)	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na⁺	K⁺	NH₄⁺	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CI.	SO4 <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO₄ <sup>3-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	TDS
15/05/2009	5.7	11.7	3.17	0.10	0.34	0.36	1.27	LD	3.82	1.53	2.11	0.09	LD	12.77
16/05/2009	5.3	11.7	0.03	0.02	0.12	0.09	0.27	LD	0.83	0.39	0.58	0.05	LD	2.38
27/05/2009	6.4	9.4	4.24	0.13	0.32	0.35	0.56	1.36	0.67	2.10	2.36	LD	0.04	12.13
10/06/2009	6.4	26.5	2.18	0.05	0.16	0.13	0.33	3.51	0.23	0.91	0.83	LD	0.04	8.37
25/06/2009	67	10.3	8 26	0.19	0.45	0.25	0.16	7 66	0.57	2 33	1 24		0.06	21 16
27/06/2009	6.6	57	4 77	0.11	0.67	0.26	0.41	1 73	1.38	1 23	0.93		0.01	11 47
30/06/2009	6.4	5.6	3.12	0.07	0.33	0.17	0.30	0.34	0.41	0.72	0.54		0.12	6.12
02/07/2009	6.5	16.1	3 15	0.07	0.32	0.17	0.24	1 61	0.39	0.76	0.47		0.10	7 27
11/07/2009	6.5	16.1	2 13	0.07	0.24	0.12	0.36		0.22	0.63	0.57	0.06	0.06	4 45
12/07/2009	6,0	66 1	1 09	0.03	0.34	0.05	0.00		0.31	0.42	0.13	0,00	0.01	2 30
24/07/2009	6.5	18.7	3.66	0,00	0,04	0,00	0,00	2.76	0.22	0,42	0,10	0.01	0.07	2,00
25/07/2009	0,5 5 0	22.5	1 70	0,03	0,20	0,11	0,12	2,70	0,22	0,30	0,70	0,01	0,07	0,00
26/07/2009	5,5	10.0	1,75	0,04	0,10	0,04	0,00		0,03	0,31	0,27	0,01	0,00	2,72
20/07/2009	5,9	19,9	2.10	0,03	0,13	0,04	0,10	2.67	0,12	0,45	0,49	0,03	0,00	2,01
20/07/2009	6.2	14,4 29.6	3,12	0,09	0,29	0,09	0,10	2,07	0,32	0,64	0,54	0,09	0,32	0,20
18/08/2009	0,2	20,0	0.25	0,00	0,19	0,09	0,54	7.66	0,22	1.90	1.25	0,00	0,05	4,00
10/00/2009	0,7	1,1	9,25	0,23	0,42	0,29	0,11	7,00	0,54	1,00	1,20	0,01	0,06	21,02
19/08/2009	0,0	14,7	9,33	0,23	0,56	0,33	0,12	0,00	0,76	1,94	1,31	0,02	0,05	21,21
21/08/2009	6,4	13,3	2,78	0,07	0,12	0,09	0,12	2,67	0,12	0,44	0,25	0,03	0,05	6,73
04/09/2009	6,5	14,2	7,77	0,21	0,42	0,31	0,30	7,55	0,60	1,43	1,21	0,01	0,04	19,85
06/09/2009	6,3	23,2	2,91	0,07	0,11	0,10	0,59	2,67	0,16	0,88	0,70	0,08	0,02	8,29
08/09/2009	5,9	30,2	1,45	0,04	0,06	0,06	0,18	1,07	0,10	0,31	0,44	0,03	0,05	3,79
09/09/2009	5,9	35,2	1,29	0,04	0,08	0,06	0,17	1,84	0,10	0,37	0,47	0,03	0,04	4,50
19/09/2009	6,2	7,1	4,13	0,11	0,23	0,16	0,03	5,13	0,37	0,95	0,52	0,08	0,07	11,78
21/09/2009	6,2	10,8	3,61	0,07	0,18	0,12	0,19	2,37	0,27	0,79	1,26	0,02	0,07	8,95
23/09/2009	5,7	20,2	1,31	0,03	0,23	0,12	0,29	1,10	0,44	0,42	0,31	0,01	0,13	4,39
28/09/2009	6,2	12,6	5,60	0,17	0,47	0,47	1,15	5,11	1,20	2,14	1,60	0,05	LD	17,97
16/10/2009	5,7	15,6	3,67	0,08	0,17	0,17	0,12	4,28	0,25	0,78	0,57	0,16	LD	10,24
18/10/2009	5,8	24,2	3,56	0,07	0,15	0,15	0,14	5,13	0,21	0,69	0,55	0,10	0,10	10,86
19/10/2009	5,7	13,4	3,60	0,08	0,15	0,17	0,13	2,67	0,22	0,74	0,62	0,05	0,26	8,68
22/10/2009	5,5	16,4	1,27	0,04	0,10	0,11	0,45	0,23	0,12	0,60	0,68	0,01	0,24	3,85
25/10/2009	5,6	25,1	2,20	0,05	0,13	0,08	0,14	0,32	0,19	0,47	0,49	0,02	LD	4,09
05/11/2009	6,1	21,6	5,00	0,17	0,28	0,77	0,36	7,25	0,48	0,74	0,61	0,02	LD	15,70
06/11/2009	6,1	14,4	4,89	0,17	0,32	0,67	0,40	7,57	0,53	0,83	0,55	0,04	0,07	16,04
08/11/2009	5,6	32,4	2,72	0,10	0,15	0,27	0,23	4,28	0,24	0,35	0,02	0,04	0,04	8,43
09/11/2009	5,3	13,5	0,68	0,02	0,07	0,08	0,14	0,23	0,10	0,17	0,03	0,05	LD	1,57
21/11/2009	5,9	31,4	1,35	0,04	0,23	0,14	0,52	1,10	0,30	0,62	0,55	0,03	0,15	5,03
23/11/2009	6,2	15,8	2,14	0,07	0,21	0,22	0,82	2,69	0,38	0,85	0,87	0,04	LD	8,28
24/11/2009	6,3	15,8	2,37	0,09	0,31	0,38	0,71	3,07	0,57	1,00	0,80	0,07	0,02	9,38
27/11/2009	6,1	7,4	1,79	0,06	0,11	0,15	0,50	2,37	0,21	0,56	0,56	0,01	0,05	6,37
28/11/2009	6,1	15,2	1,78	0,06	0,14	0,16	0,44	3,21	0,23	0,54	0,50	0,08	0,25	7,38
29/11/2009	5,3	32,8	0,32	0,01	0,07	0,04	0,13	LD	0,05	0,14	0,14	0,09	LD	0,97
01/12/2009	5,3	10,1	0,63	0,02	0,15	0,12	0,50	0,77	0,18	0,56	0,68	0,01	0,08	3,69
03/12/2009	5,8	23,9	0,24	0,01	0,07	0,06	0,63	0,32	0,08	0,31	0,26	0,03	0,07	2,06
07/12/2009	6,0	22,4	2,87	0,07	0,56	0,10	0,36	3,07	0,65	0,94	0,68	0,04	0,03	9,36
08/12/2009	5,5	56,2	0,26	0,01	0,06	0,02	0,11	1,32	0,06	0,03	0,03	LD	LD	1,89
11/12/2009	5,6	11,3	0,92	0,03	0,24	0,07	0,22	0,32	0,20	0,35	0,44	0,05	0,11	2,94
12/12/2009	5,7	14,6	1,36	0,04	0,18	0,08	0,27	0,23	0,50	0,38	0,40	LD	0,05	3,48
17/12/2009	5,7	37,1	1,06	0,04	0,18	0,10	0,19	1,83	0,30	0,54	0,39	0,03	0,01	4,68
18/12/2009	5,7	23,4	0,81	0,02	0,11	0,04	0,11	0,23	0,20	0,31	0,47	0,02	0,06	2,38
25/12/2009	5,8	10,0	0,87	0,02	0,09	0,03	0,09	1,07	0,12	0,27	0,07	0,04	0,06	2,73
27/12/2009	5,7	14,8	0,96	0,02	0,11	0,04	0,16	0,23	0,17	0,21	0,13	0,02	0,08	2,12
28/12/2009	5,7	22,8	0,64	0,01	0,09	0,04	0,19	0,23	0,16	0,17	0,04	0,03	LD	1,59
29/12/2009	5,8	15,3	0,66	0,01	0,08	0,02	0,19	1,07	0,13	0,10	0,03	0,00	0,01	2,30
30/12/2009	5,5	24,1	0,64	0,02	0,06	0,02	0,13	0,23	0,11	0,16	0,01	LD	0,10	1,49
	,	,	,	,			,	,		,	,		,	,

Continua...

PRECIPITAÇÃO														
		Б					С	oncentraç	ão (mg L	<sup>-1</sup> )				
Data	рН	r (mm)			Cátions					Ânie	ons			TDS
		()	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na⁺	K⁺	$NH_4^+$	HCO3 <sup>-</sup>	CI.	SO42-	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO4 <sup>3-</sup>	NO₂ <sup>-</sup>	100
02/01/2010	5,6	12,7	0,50	0,01	0,09	0,04	0,17	LD	0,19	0,10	0,08	LD	0,12	1,29
06/01/2010	5,8	32,1	1,26	0,03	0,17	0,06	0,30	0,23	0,24	0,44	0,54	0,03	LD	3,28
07/01/2010	5,2	11,5	0,67	0,01	0,07	0,03	0,12	LD	0,11	0,25	0,30	LD	0,02	1,57
08/01/2010	5,2	12,2	0,47	0,01	0,05	0,02	0,19	LD	0,09	0,23	0,35	0,05	0,02	1,49
09/01/2010	5,1	19,7	0,50	0,01	0,04	0,02	0,17	LD	0,07	0,24	0,28	LD	LD	1,32
11/01/2010	6,1	5,6	1,67	0,04	0,23	0,14	0,91	2,67	0,35	0,66	0,54	LD	LD	7,21
14/01/2010	5,5	20,8	1,20	0,04	0,13	0,06	0,20	0,23	0,24	0,19	0,26	0,07	LD	2,61
16/01/2010	5,2	50,7	0,59	0,01	0,21	0,07	0,43	LD	0,45	0,36	0,36	LD	LD	2,48
17/01/2010	4,9	29,9	0,45	0,01	0,18	0,06	0,69	LD	0,77	0,41	0,45	LD	LD	3,02
18/01/2010	4,0	28,7	0,41	0,01	0,13	0,03	0,64	LD	4,31	0,42	0,46	LD	LD	6,41
19/01/2010	5,0	26,0	0,45	0,02	0,17	0,04	0,24	LD	0,54	0,31	0,39	0,01	LD	2,17
20/01/2010	5,0	20,4	0,97	0,04	0,20	0,06	0,29	LD	0,78	0,50	0,63	LD	LD	3,46
21/01/2010	5,5	28,8	0,40	LD	0,19	0,17	LD	LD	0,39	0,32	0,68	LD	LD	2,14
22/01/2010	5,7	9,2	0,49	LD	0,17	0,12	LD	LD	0,15	0,36	0,60	LD	LD	1,88
23/01/2010	5,5	21,4	0,33	LD	0,09	0,06	LD	LD	0,18	0,27	0,17	LD	LD	1,10
25/01/2010	5,6	28,6	0,31	LD	0,06	0,06	LD	0,23	LD	0,27	0,20	LD	LD	1,12
28/01/2010	5,7	27,6	0,40	LD	0,07	0,05	LD	0,23	0,14	0,34	0,15	LD	LD	1,38
29/01/2010	5,8	26,1	0,33	LD	0,08	0,06	LD	0,23	0,10	0,14	LD	LD	LD	0,95
30/01/2010	4,3	7,6	0,40	LD	0,08	0,08	LD	LD	2,95	0,09	LD	LD	LD	3,59
31/01/2010	5,0	19,8	0,26	LD	0,08	0,04	LD	LD	0,35	0,14	LD	LD	LD	0,87
01/02/2010	4,8	15,4	0,42	LD	0,08	0,07	LD	LD	0,62	0,39	0,76	LD	LD	2,34
06/02/2010	5,8	10,7	1,57	0,05	0,24	0,27	0,78	0,23	0,58	1,24	2,60	LD	LD	7,56
19/02/2010	6,2	16,6	2,70	0,11	0,17	0,17	LD	2,37	0,31	0,85	1,29	LD	LD	7,97
06/03/2010	6,5	13,3	2,42	0,10	0,18	0,09	LD	1,70	LD	0,80	0,60	0,01	LD	5,89
22/03/2010	6,3	13,3	1,85	0,08	0,09	0,16	LD	2,37	LD	0,37	0,55	0,07	LD	5,53
28/03/2010	6,0	11,8	3,24	0,14	0,21	0,26	LD	4,27	0,22	0,53	0,84	0,03	LD	9,75
29/03/2010	5,3	27,5	0,58	LD	0,07	0,03	LD	LD	0,45	0,12	0,11	LD	LD	1,36
03/04/2010	5,8	39,5	1,11	0,01	0,04	LD	LD	0,74	LD	0,30	0,02	0,14	LD	2,36
04/04/2010	6,0	10,1	1,09	0,02	0,04	LD	LD	1,83	LD	0,21	0,02	LD	LD	3,21
23/04/2010	6,3	15,3	5,23	0,30	0,94	0,40	LD	6,71	1,85	1,08	1,34	0,02	LD	17,86
C <sub>MNP</sub>			1,71	0,05	0,18	0,12	0,30	2,13	0,43	0,51	0,49	0,04	0,07	5,16
DP <sub>MNP</sub>			1,72	0,05	0,14	0,13	0,23	2,09	0,69	0,40	0,43	0,03	0,06	4,59

**Tabela 54** – Concentração das principais espécies químicas presentes nas águas de chuva amostradas na bacia do rio Sorocaba, incluindo os totais diários precipitados (P, em mm) e os respectivos desvios padrão, para o período estudado (Continuação)

A composição química das águas pluviais para a bacia de drenagem do rio Sorocaba se mostrou variável ao longo do período estudado, como verificado para a concentração média de TDS e seu desvio padrão (5,16 ± 4,59 mg L<sup>-1</sup>). Essa variação pode ser associada aos efeitos de diluição e de lavagem da atmosfera, relacionados aos volumes e frequência da precipitação (MOREIRA-NORDEMANN; GIRARDI; RÉ POPPI, 1997).

Dentre os cátions principais, o  $Ca^{2+}$  foi o que apresentou maior concentração média, com 1,71 ± 1,72 mg L<sup>-1</sup>, onde o desvio-padrão indicou a alta variabilidade das concentrações ao longo do período estudado. Os demais cátions analisados apresentaram concentrações médias mais baixas, com valores de 0,30 ± 0,23 mg L<sup>-1</sup>

para NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 0,18 ± 0,14 mg L<sup>-1</sup> para Na<sup>+</sup>, 0,12 ± 0,13 mg L<sup>-1</sup> para K<sup>+</sup> e 0,05 ± 0,05 mg L<sup>-1</sup> para Mg<sup>2+</sup>. Já para os ânions, a maior concentração média observada foi para o HCO<sub>3</sub><sup>-1</sup>, com 2,13 ± 2,09 mg L<sup>-1</sup>, seguido pelo SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (0,51 ± 0,40 mg L<sup>-1</sup>), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (0,49 ± 0,43 mg L<sup>-1</sup>), Cl<sup>-</sup> (0,43 ± 0,69 mg L<sup>-1</sup>), NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (0,07 ± 0,06 mg L<sup>-1</sup>) e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (0,04 ± 0,03 mg L<sup>-1</sup>).

As concentrações médias das espécies químicas dissolvidas nas águas pluviais verificadas para a bacia do rio Sorocaba se mostraram similares às observadas por Mortatti et al. (2008) para as bacias dos rios Tietê (T) e Piracicaba (P), que apresentaram a mesma característica química onde também se destacaram os teores médios de Ca<sup>2+</sup> (T = 0,94 mg L<sup>-1</sup> e P = 1,65 mg L<sup>-1</sup>) e de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (T = 2,31 mg L<sup>-1</sup> e P = 3,36 mg L<sup>-1</sup>), indicando não só a representatividade dessas espécies químicas nas águas pluviais como também uma possível assinatura química para a precipitação nas estações de amostragens dessas três bacias de drenagem, localizadas dentro de um raio de 65 km.

Um aspecto importante a ser discutido está relacionado com a variabilidade das concentrações das principais espécies químicas dissolvidas nas águas de chuva observadas ao longo do período de estudo na bacia do rio Sorocaba, que pode ser estendido a outras bacias de drenagem, uma vez que a base diária de amostragem está sujeita a fatores como quantidade de chuva, temperatura, circulação atmosférica, concentração de poluentes, períodos prolongados de estiagem chuva, lavagem da atmosfera por eventos chuvosos consecutivos, entre outros. Tal situação dificulta a determinação de um modelo concentração x precipitação, que teoricamente deveria seguir um padrão de diluição similar ao observado para a carga dissolvida das águas fluviais.

No entanto, procurou-se verificar a existência de tal padrão, ora chamado de efeito de quantidade de chuva, considerando as classes de precipitação de 5 a 10 mm, 10 a 15 mm, 15 a 20 mm, 20 a 25 mm, 25 a 30 mm e superior a 30 mm e a distribuição das concentrações das espécies químicas estudadas, bem como o ajuste de um modelo de potência entre as médias de cada classe de precipitação, conforme pode ser observado na Figura 73.



**Figura 73** – Efeito de quantidade da precipitação (modelo concentração x precipitação) para as principais espécies químicas dissolvidas na carga pluvial do rio Sorocaba durante o período estudado

Uma primeira avaliação do efeito de quantidade da precipitação permitiu verificar a ocorrência de uma maior variabilidade das concentrações das espécies químicas relacionada aos menores volumes precipitados, principalmente nas duas primeiras classes de precipitação, sendo que essa dispersão diminuiu à medida que aumentou o volume de chuva.

Foi possível ajustar modelos de regressão indicativos de curvas de diluição para as concentrações médias de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e TDS por classe de precipitação. Para o PO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, esse ajuste não foi verificado, dada as baixas concentrações observadas ao longo do período estudado e da

variabilidade observada, independente da classe de precipitação, sendo ainda tais resultados muito próximos ao limite de determinação.

Considerando as concentrações químicas médias, em base molar, foi possível calcular a partição porcentual das principais espécies químicas dissolvidas presentes na carga pluvial em relação ao TDS (Figura 74) e estabelecer as razões íon/Cl<sup>-</sup> para caracterizar a origem das águas de chuva, entre marinha ou terrestre (Figura 75).



**Figura 74** – Distribuição percentual das principais espécies químicas presentes nas amostras de águas pluviais, para a bacia do rio Sorocaba, durante o período estudado

De uma forma geral, como destacado anteriormente, foi observado o predomínio de  $Ca^{2+}$  e  $HCO_3^-$  na carga pluvial dissolvida, com participações de 31,84 e 26,05%, respectivamente. Cabe ressaltar a importante participação dos íons nitrogenados  $NH_4^+$  (12,21%) e  $NO_3^-$  (5,85%), possivelmente associadas às emissões biológicas e à queima de biomassa, principalmente de pastos e cana-de-açúcar (MOREIRA-NORDEMANN; GIRARDI; RÉ POPPI, 1997; LARA et al., 2001; FERNANDES et al., 2012).

O relacionamento das concentrações molares de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> com as de Cl<sup>-</sup> presentes nas águas de chuva da bacia do rio Sorocaba e sua comparação com os valores de referência estabelecidos por Stallard e Edmond (1981) para caracterizar a origem marinha, representados por 0,018 para o Ca<sup>2+</sup>; 0,106 para o Mg<sup>2+</sup>; 0,841 para o Na<sup>+</sup>; 0,017 para o K<sup>+</sup> e 0,127 para o SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, mostraram não haver uma associação com sais cíclicos e aerossóis marinhos e indicaram uma influência predominante dos aportes terrestres locais, como pode ser

observado para o Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e de forma mais acentuada para o Ca<sup>2+</sup>. A razão Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> ilustrou uma aparente deficiência de Na<sup>+</sup>, possivelmente associada a um excesso de K<sup>+</sup> nas razões K<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>, muito comum em regiões agrícolas. Essas características também foram observadas por Bortoletto Junior (2004) para as águas pluviais das bacias de drenagem dos rios Tietê e Piracicaba.



**Figura 75** – Razão molar entre os íons Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e o Cl<sup>-</sup> presentes nas águas pluviais, para a bacia do rio Sorocaba, durante o período estudado, e respectivas curvas de referência para a chuva marinha estabelecidas por Stallard e Edmond (1981)

Os aportes atmosféricos, totais e específicos, foram calculados para cada espécie química utilizando as Equações 32 e 33 descritas no item 4.7 e podem ser observados na Tabela 55.

	Aporte Atm	osférico
	Aporte total	Aporte específico
	(10 <sup>6</sup> kg a <sup>-1</sup> )	(kg km <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup> )
Ca <sup>2+</sup>	16,17	3069,75
Mg <sup>2+</sup>	0,52	97,99
Na⁺	1,66	314,97
K⁺	1,12	212,31
NH₄⁺	2,79	529,80
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	20,18	3829,86
Cľ	4,06	769,96
SO4 <sup>2-</sup>	4,84	918,68
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,61	874,92
PO4 <sup>3-</sup>	0,41	76,88
NO <sub>2</sub>	0,66	125,51
TDS	48,79	9260,26

**Tabela 55** – Aportes atmosféricos totais (10<sup>6</sup> kg a<sup>-1</sup>) e específicos (kg km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) para as principais espécies químicas dissolvidas nas águas pluviais da bacia do rio Sorocaba durante o período estudado

O predomínio dos íons  $HCO_3^-$  e  $Ca^{2+}$  nas cargas pluviais observado na Figura 74 refletiram em aportes totais de 20,18 x  $10^6$  e 16,17 x  $10^6$  kg  $a^{-1}$ , respectivamente, seguidos pelo  $SO_4^{2-}$  (4,84 x  $10^6$  kg  $a^{-1}$ ),  $NO_3^-$  (4,61 x  $10^6$  kg  $a^{-1}$ ),  $CI^-$  (4,06 x  $10^6$  kg  $a^{-1}$ ) e  $NH_4^+$  (2,79 x  $10^6$  kg  $a^{-1}$ ), e em menor quantidade pelo  $NO_2^-$  (0,66 x  $10^6$  kg  $a^{-1}$ ),  $Mg^{2+}$  (0,52 x  $10^6$  kg  $a^{-1}$ ) e  $PO_4^{3-}$  (0,41 x  $10^6$  kg  $a^{-1}$ ).

O aporte total de TDS foi de 48,79 x  $10^6$  kg a<sup>-1</sup>, o que correspondeu a um aporte específico de 9260,26 kg km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, sendo considerado semelhante ao obtido por Bortoletto Junior (2004) para as bacias dos rios Tietê (12600 kg km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) e Piracicaba (8700 kg km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>).

As contribuições dos aportes atmosféricos totais na carga dissolvida do rio Sorocaba, obtidas para as principais espécies de interesse hidrogeoquímico de acordo com a Equação 34 do item 4.7., foram comparadas com as verificadas por Bortoletto Junior (2004) para as bacias dos rios Tietê e Piracicaba (Tabela 56).

As maiores contribuições dos aportes atmosféricos totais na carga dissolvida do rio Sorocaba foram observadas para  $Ca^{2+}$  (54,89%),  $SO_4^{2-}$  (24,94%) e K<sup>+</sup> (24,86%), que se mostraram superiores às verificadas por Bortoletto Júnior (2004) para as bacias do Tietê e Piracicaba.

208

**Tabela 56** – Contribuição dos aportes atmosféricos totais na carga fluvial dissolvida do rio Sorocaba (%) para o período estudado e contribuições dos aportes atmosféricos observadas nas bacias dos rios Tietê e Piracicaba

Contribuição dos Aportes Atmosféricos Totais na Carga Fluvial Dissolvida										
<b>F</b> an é ai a	Trasporte	Aporte	Contribuição							
Especie	Fluvial	Pluvial	Sorocaba <sup>1</sup>	Tietê <sup>2</sup>	Piracicaba <sup>2</sup>					
Quinica	(kg km <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup> ) (	(kg km <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup> )	%	%	%					
Ca <sup>2+</sup>	5593,04	3069,75	54,89	18,9	38,5					
Mg <sup>2+</sup>	516,39	97,99	18,98	15,2	19,5					
Na⁺	8849,94	314,97	3,56	4,0	5,3					
K <sup>+</sup>	853,97	212,31	24,86	13,4	17,2					
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	19698,56	3829,86	19,44	6,7	20,7					
Cľ	6285,59	769,96	12,25	9,4	16,4					
SO4 <sup>2-</sup>	3683,99	918,68	24,94	15,4	18,3					

<sup>a</sup> Presente estudo

<sup>b</sup> Bortoletto Junior, 2004

Para as demais espécies químicas presentes nas águas de chuva da bacia do Sorocaba, as contribuições de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e Mg<sup>2+</sup> foram semelhantes às do rio Piracicaba, próximas a 20%, e se mostraram superiores às do Tietê, principalmente em termos de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. A contribuição pluvial de Cl<sup>-</sup> na bacia do Sorocaba foi de 12,25%, valor intermediário aos verificados nas bacias dos rios Tietê e Piracicaba. Já o Na<sup>+</sup> foi a espécie química que apresentou a menor contribuição nas três bacias de drenagem, com valores próximos a 4%.

Os aportes atmosféricos totais foram utilizados no modelo de alteração de rochas para determinar as concentrações fluviais das espécies químicas oriundas do processo de intemperismo de rochas. Essa correção parte da idéia de que a concentração total das espécies químicas dissolvidas nas águas fluviais do rio Sorocaba não é proveniente somente da alteração das rochas, pois uma parte considerável pode vir através da atmosfera, sendo a maneira mais comum sob a forma de precipitação, conforme destacado por Stallard e Edmond (1981), Probst, Mortatti e Tardy (1994) e Mortatti, Victoria e Tardy (1997a).

### 5.5 Aportes Antrópicos

A estimativa dos aportes antrópicos para as principais espécies químicas de interesse hidrogeoquímico e respectivas contribuições na carga fluvial foram calculadas de acordo com o procedimento apresentado no item 4.8, considerando os aportes *per capita* das principais espécies químicas presentes nos esgotos domésticos sem tratamento prévio lançados nos cursos d'água das bacias do rio Tietê (MORTATTI et al., 2008) e Piracicaba (MORTATTI; VENDRAMINI; OLIVEIRA, 2012) apresentados na Tabela 57, e a população total da bacia de drenagem do rio Sorocaba, de 1.212.376 habitantes (IBGE, 2010). O aporte antrópico para cada espécie química e as respectivas contribuições na carga fluvial dissolvida do rio Sorocaba podem ser verificados na Tabela 58.

**Tabela 57** – Aporte antrópico "per capita" das principais espécies químicas referentes aos efluentes urbanos estimados para a bacia do rio Tietê, em Tietê

	Efluêntes Urbanos: Aporte Antrópico "per capita" <sup>1</sup>										
$(g d^{-1} hab^{-1})$											
SiO <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na⁺	K <sup>+</sup>	HCO3 <sup>-</sup>	СГ	SO4 <sup>2-</sup>				
0,84	7,50	1,30	13,10	2,60	42,00	7,10	12,50				
<sup>1</sup> Mortatti	Mortatti et al., 2008; Mortatti, Vendramini, Oliveira, 2012										

**Tabela 58** – Aportes antrópicos totais para cada espécie química e as respectivas contribuições porcentuais na carga fluvial dissolvida do rio Sorocaba, durante o período estudado

Con	Contribuição dos Aportes Antrópicos na Carga Fluvial Dissolvida										
Espécie	Trasporte Fluvial	Aporte Antrópico	Contribuição								
Quimica	(kg km <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup> )	(kg km <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup> )	%								
SiO <sub>2</sub>	9234,94	70,55	0,76								
Ca <sup>2+</sup>	5593,04	629,89	11,26								
Mg <sup>2+</sup>	516,39	109,18	21,14								
Na <sup>+</sup>	8849,94	1100,20	12,43								
K⁺	853,97	218,36	25,57								
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	19698,56	3527,37	17,91								
Cľ	6285,59	596,29	9,49								
SO4 <sup>2-</sup>	3683,99	1049,81	28,50								

As espécies químicas presentes nos efluentes urbanos que mais contribuíram para a carga fluvial dissolvida na bacia do rio Sorocaba foram  $SO_4^{2^-}$  (28,50%), K<sup>+</sup> (25,57%) e Mg<sup>2+</sup> (21,14%), diferentemente do observado por Mortatti et al. (2008) para a bacia do rio Tietê, onde as contribuições mais importantes foram de Ca<sup>2+</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, com 46,9 e 45,5%, respectivamente.

Da mesma forma que para os aportes atmosféricos totais, também foi necessário considerar no modelo de alteração de rochas utilizado para estimar a erosão química na bacia do rio Sorocaba, as contribuições provenientes das atividades antrópicas que ocorrem na bacia de drenagem, com destaque para o lançamento de esgoto doméstico sem tratamento prévio nos corpos d'água.

#### 5.6 Erosão Química

A partir da caracterização hidroquímica fluvial e das contribuições dos aportes atmosféricos e antrópicos foi possível calcular a erosão química na bacia do rio Sorocaba. O modelo geoquímico utilizado, descrito no item 4.9.1, considerou o consumo de CO<sub>2</sub> atmosféricos/solo pelo processo de alteração de rochas e os fluxos específicos médios das principais espécies químicas dissolvidas oriundas desses processos.

A erosão química foi quantificada em função dos transportes fluviais das espécies químicas em solução, distinguindo-a para os processos de alteração de silicatos e carbonatos. Também foi realizada a reconstituição do consumo de CO<sub>2</sub> atmosféricos/solo durante o processo de alteração de rochas, considerando o período de 1952-2010; bem como avaliado o tipo de alteração de rocha predominante na bacia de drenagem.

# 5.6.1 Consumo do CO<sub>2</sub> Atmosférico/Solo pelo processo de alteração de rochas

A Tabela 59 sintetiza os resultados do consumo do  $CO_2$  atmosféricos/solo pelo processo de alteração de rochas para a bacia do rio Sorocaba a partir do modelo geoquímico descrito no item 4.9.1., descritos na forma de transportes específicos médios anuais de  $HCO_3^-$  total fluvial e seus componentes relacionados

com a alteração de silicatos e carbonatos. Nessa tabela também são apresentados, a título de comparação, os resultados publicados para as bacias dos rios Tietê e Piracicaba (BORTOLETTO JUNIOR, 2004) e para alguns dos principais rios do mundo (AMIOTTE-SUCHET, 1995).

**Tabela 59** – Transportes específicos médios anuais (em  $10^3$  moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> total (THCO<sub>3</sub>), de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo consumido (TCO<sub>2 atm</sub>), fluxo de CO<sub>2</sub> consumido na alteração de silicatos (TCO<sub>2 sil</sub>), fluxo relativo à dissolução de carbonatos (T<sub>diss carb</sub>) e ainda as porcentagens de consumo de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo e dissolução dos carbonatos em função do HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> total fluvial, para a bacia do rio Sorocaba, e para os rios Tietê e Piracicaba (BORTOLETTO JUNIOR, 2004) e principais rios do mundo (AMIOTTE-SUCHET, 1995) descritos na literatura

Rapio	THCO3	TCO <sub>2 atm</sub>	TCO <sub>2 sil</sub>	T <sub>diss carb</sub>	CO <sub>2 atm</sub>	diss carb
Dacia		10 <sup>3</sup> moles		%		
Sorocaba	202	198	194	4	98	2
Tietê	437	384	331	53	88	12
Piracicaba	121	117	113	4	97	3
Amazonas	462	333	204	129	72	28
Colorado	67	67	67	0	100	0
Congo	77	59	40	19	76	24
Danúbio	825	651	477	174	79	21
Ganges-Bramaputra	888	517	146	371	58	42
Huang-ho	999	646	293	353	65	35
Mississippi	366	239	112	127	65	35
Niger	69	50	31	19	72	28
Nilo	121	98	76	22	81	19
Orinoco	219	154	89	65	70	30
Paraná	103	89	76	13	87	13

O transporte de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo consumido durante a erosão química na bacia do rio Sorocaba foi de 198 x 10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, correspondendo a um transporte fluvial total de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> de 202 x 10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos evidenciaram a ocorrência de um processo de alteração de silicatos mais intenso na bacia do rio Sorocaba, com um fluxo de CO<sub>2</sub> consumido na alteração de silicatos (Tco<sub>2 sil</sub>) de 194 x 10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, que representou 98% do total de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo consumido durante o processo de alteração das rochas. Tal fato já era esperado, tendo em vista a predominância de rochas silicatadas associadas às unidades estratigráficas situadas na Província do Paraná, com destaque para o Grupo Itararé, que representa 36% da área da bacia de drenagem e é composto por arenito, tilito, siltito e folhelho. Já a contribuição provinda da dissolução de

carbonatos foi muito baixa ( $T_{CO_2 \text{ carb}} = 4 \times 10^3$  moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>), representando somente 2% do total, uma vez que a bacia do rio Sorocaba praticamente não apresenta carbonatos em sua área de drenagem.

Foi possível verificar uma grande variabilidade dos transportes médios anuais dos rios apresentados na Tabela 59, reflexo das características específicas de cada bacia de drenagem. Os maiores transportes de HCO<sub>3</sub> foram observados para os rios Huang-ho, Ganges-Bramaputra e Danúbio, acima de 800 x 10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, seguidos pelo Amazonas, Tietê e Mississipi, com valores na faixa de 400 x 10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>. Apesar das diferentes contribuições atmosféricas e de alteração de silicatos e carbonatos, foi possível estabelecer algumas comparações com a bacia do rio Sorocaba.

O fluxo de Tco<sub>2 sil</sub> na bacia do rio Sorocaba foi considerado muito próximo ao observado para a do rio Amazonas (204 x10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) e intermediário aos bacias Tietê observados para as dos rios е Piracicaba, com 331 x 10<sup>3</sup> e 113 x 10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, respectivamente. Já a contribuição da dissolução de carbonatos na bacia do rio Sorocaba foi similar à observada para a bacia do rio Piracicaba (4 x  $10^3$  moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>), que também apresenta uma baixa representatividade de carbonatos em sua área de drenagem.

O transporte de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo durante o processo de alteração de rochas na bacia do rio Sorocaba se mostrou intermediário entre os observados para os rios Mississipi ( $Tco_{2 atm} = 239 \times 10^{3}$  moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) e Orinoco ( $Tco_{2 atm} = 154 \times 10^{3}$  moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>). Entretanto, essas duas bacias apresentam rochas carbonatadas em suas áreas de drenagem, refletindo em uma dissolução de carbonatos mais expressiva, com 127 x 10<sup>3</sup> e 65 x 10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, respectivamente.

A distribuição percentual para o consumo de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo e dissolução de carbonatos observada para a bacia do rio Sorocaba foi similar somente à da bacia do rio Piracicaba (97 e 3%, respectivamente). Para os demais rios, essa distribuição evidenciou a importância dos carbonatos em suas respectivas bacias de drenagem.

A Tabela 60 apresenta os transportes específicos médios anuais das principais espécies químicas em solução provenientes do processo de alteração química de silicatos e carbonatos na bacia do rio Sorocaba, de acordo com o modelo geoquímico proposto, e sua comparação com as bacias dos rios Tietê e Piracicaba (BORTOLETTO JUNIOR, 2004) e alguns dos principais rios do mundo, conforme descrito por Amiotte-Suchet (1995).

**Tabela 60** – Fluxos específicos médios anuais para as principais espécies químicas em solução relativos à alteração de silicatos (sil), carbonatos (carb), pirita e NaCl para a bacia do rio Sorocaba, bem como para as bacias dos rios Tietê e Piracicaba (BORTOLETTO JUNIOR, 2004) e alguns dos principais rios do mundo (AMIOTTE-SUCHET, 1995)

	Espécies Químicas (10 <sup>3</sup> moles km <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup> )											
Bacia	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	C	Ca <sup>2+</sup>		Mg <sup>2+</sup>		SO42-	HC	O <sub>3</sub> -		
	sil	sil	sil	carb	sil	carb	NaCl	pirita	sil	carb		
Sorocaba	184	11	44	3	12	1	139	5	194	9		
Tietê	24	71	18	42	44	11	447	24	331	105		
Piracicaba	114	23	1	3	59	1	144	37	113	8		
Amazonas	29	26	41	103	20	26	64	21	204	258		
Colorado	59	4	0	0	33	0	78	19	67	0		
Congo	19	11	4	15	14	4	0	0	40	38		
Danúbio	105	16	172	139	61	35	141	50	477	348		
Ganges-Bramaputra	23	48	37	297	29	74	50	25	146	742		
Huang-ho	193	25	0	283	173	71	134	65	293	706		
Mississippi	43	13	7	102	55	25	119	24	112	254		
Niger	8	2	0	15	7	4	0	0	31	38		
Nilo	28	6	10	18	16	5	38	8	76	44		
Orinoco	20	19	29	52	9	13	13	13	89	130		
Paraná	13	6	14	11	7	3	13	5	76	26		

Foi possível verificar que o transporte específico de Na<sup>+</sup> oriundo exclusivamente da alteração de silicatos na bacia do rio Sorocaba (184 x  $10^3$  moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) se mostrou superior às bacias dos rios Tietê (24 x  $10^3$  moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) e Piracicaba (114 x  $10^3$  moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>), evidenciando uma possível liberação por plagioclásios e albita, em consonância com o destacado por Sardinha et al. (2008) para a região do Alto Sorocaba. Em comparação com os demais rios do mundo, o Sorocaba apresentou um transporte específico de Na<sup>+</sup> próximo ao observado para o rio Huang-ho (rio Amarelo, China), de 193 x  $10^3$  moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>.

O transporte específico de K<sup>+</sup> relacionado com a alteração de silicatos  $(11 \times 10^3 \text{ moles km}^{-2} \text{ a}^{-1})$  foi inferior aos verificados para as bacias dos rios Tietê e Piracicaba, com 71 x 10<sup>3</sup> e 23 x 10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, respectivamente, onde predominam os processos de alteração dos feldspatos potássicos (MORTATTI et al., 2008). Esse transporte foi similar aos observados para os rios Congo  $(11 \times 10^3 \text{ moles km}^{-2} \text{ a}^{-1})$  e Mississipi  $(11 \times 10^3 \text{ moles km}^{-2} \text{ a}^{-1})$ .

O Ca<sup>2+</sup> proveniente da alteração de silicatos mostrou-se mais elevado na bacia do rio Sorocaba (44 x  $10^3$  moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) em comparação com as bacias dos rios Tietê (18 x  $10^3$  moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) e Piracicaba (1 x  $10^3$  moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>); por outro

lado, foi similar ao observado na bacia do rio Amazonas (41 x 10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>), com origem relacionada à alteração de plagioclásios, como a anortita na bacia amazônica (MORTATTI; VICTORIA; TARDY, 1997a). Cabe destacar a importante contribuição da dissolução de carbonatos verificada na bacia do Amazonas (28%), muito superior à observada na do Sorocaba, que foi de apenas 2%.

Em termos de Mg<sup>2+</sup>, o rio Sorocaba apresentou um fluxo de 12 x 10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup> como produto da alteração de silicatos, taxa muito inferior às verificadas para os rios Tietê e Piracicaba, com 44 x 10<sup>3</sup> e 59 x 10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, respectivamente. A presença de dolomitos na bacia do Tietê justifica um maior relacionamento de Mg<sup>2+</sup> com a alteração de carbonatos (11 x 10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>), sendo que o mesmo não existe de forma significativa tanto na bacia do Piracicaba (BORTOLETTO JUNIOR, 2004) quanto na bacia do rio Sorocaba, que apresentaram fluxos de 1 x 10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>. O transporte médio de Mg<sup>2+</sup> associado à alteração de silicatos na bacia do Sorocaba se mostrou próximo e com valor intermediário aos observados para os rios Congo, Nilo, Niger e Paraná, que também apresentaram taxas muito baixas de Mg<sup>2+</sup> relativos à alteração de carbonatos.

O fluxo de Cl<sup>-</sup> foi associado ao NaCl, principalmente provenientes de atividades antrópicas, uma vez que não há ocorrência de rochas evaporíticas na bacia de drenagem estudada. O transporte médio de Cl<sup>-</sup> observado para a bacia do rio Sorocaba (139 x 10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) foi considerado similar aos das bacias de drenagem dos rios Piracicaba, Danúbio, Huang-ho e Mississipi.

O baixo transporte observado para o  $SO_4^{2-}$  foi associado à oxidação da pirita (FeS<sub>2</sub>), com 5 x 10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, sendo a liberação de  $SO_4^{2-}$  em solução, oriundo desse processo, inferior ao observado nos rios Tietê (24 x 10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) e Piracicaba (37 x 10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) e semelhante ao obtido para o rio Paraná (5 x 10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>).

O fluxo específico médio anual para o  $HCO_3^-$  em solução, relativo à alteração de silicatos na bacia de drenagem do rio Sorocaba (194 x 10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>), foi intermediário aos observados para a bacia dos rios Tietê e Piracicaba, conforme já descrito anteriormente, com 331 x 10<sup>3</sup> e 113 x 10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, respectivamente. Entretanto, o fluxo específico médio anual de  $HCO_3^-$  relacionado à dissolução de carbonatos (9 x 10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) se mostrou similar ao verificado na bacia do rio Piracicaba (8 x 10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) e cerca de 11 vezes menor que o observado para a bacia do rio Tietê (105 x 10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>).
A Figura 76 apresenta o relacionamento entre os transportes de  $CO_2$  atmosférico/solo (Log  $T_{CO2 atm}$ ) e a porcentagem de dissolução dos carbonatos para as principais bacias hidrográficas do mundo (PROBST, 1992; MORTATTI; VICTORIA; TARDY, 1997a) e dos rios Tietê, Piracicaba e Corumbataí (BORTOLETTO JUNIOR, 2004). Foram incluídos os valores correspondentes às médias mundiais de regiões de silicatos e carbonatos (MEYBECK, 1987), bem como o obtido no presente estudo para a bacia do rio Sorocaba.



**Figura 76** – Relacionamento entre o transporte específico de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo consumido pela erosão química e a porcentagem de dissolução de carbonatos para as principais bacias hidrográficas do mundo (PROBST, 1992; MORTATTI; VICTORIA; TARDY, 1997a) e dos rios Tietê, Piracicaba e Corumbataí (BORTOLETTO JUNIOR, 2004), incluindo as médias mundiais de regiões de silicatos e carbonatos (MEYBECK, 1987) e a bacia do rio Sorocaba

A contribuição da dissolução de  $CO_3^{2^-}$  para o total mundial de carbonatos (Mundial<sub>carb</sub>) é de 50%, enquanto que para o total mundial para silicatos (Mundial<sub>sil</sub>) é 0%, conforme descrito por inicialmente Garrels e Mackenzie (1971) e desenvolvido por Amiotte-Suchet (1995), estando em consonância com as equações do modelo de alteração de silicatos e carbonatos proposto no presente estudo. Para a média mundial, a contribuição da dissolução dos carbonatos foi de 33%, relacionado ao  $HCO_3^-$  dissolvido em águas fluviais, enquanto que a contribuição do consumo do  $CO_2$  atmosférico/solo foi de 67%.

As bacias hidrográficas do Girou, Mosele e Garonne, todas na França, apresentaram uma taxa de dissolução de carbonatos próxima a 50% (Mundial<sub>carb</sub>), indicando a presença de rochas carbonatadas em suas áreas de drenagem bem como um alto consumo de  $CO_2$  atmosférico/solo nos processos de intemperismo. Por outro lado, as bacias hidrográficas do Senegal e Negro, ambos na África, que possuem apenas silicatos em sua área de drenagem, apresentaram valores de  $HCO_3^-$  dissolvido provindos do consumo de  $CO_2$  atmosférico/solo próximos à média mundial para silicatos (100%).

No contexto da bacia do Médio Tietê, os rios Tietê, Piracicaba, Corumbataí e Sorocaba apresentaram-se acima da linha média mundial, estabelecida a partir do relacionamento entre o transporte específico de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo consumido pela erosão química (Log Tco<sub>2</sub> atm) e a porcentagem de dissolução de carbonatos. As bacias dos rios Sorocaba e Piracicaba se mostraram muito próximas, tanto para o Log Tco<sub>2</sub> atm (5,3 e 5,1, respectivamente) quanto para a dissolução de carbonatos (2,1 e 3,5, respectivamente), enquanto que as bacias dos rios Tietê e Corumbataí encontraram-se plotadas mais à direita, evidenciando uma maior contribuição da dissolução dos carbonatos presentes nessas duas bacias de drenagem (12,1 e 11,0 respectivamente), conforme já discutido anteriormente.

### 5.6.2 Quantificação da erosão química total

A erosão química total para a bacia do rio Sorocaba, quantificada de acordo com a Equação 49 do item 4.9.2, foi de 41,8 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>. Essa taxa de erosão química na bacia estudada foi considerada uma primeira aproximação, sendo considerada superestimada, uma vez que o seu cálculo incluiu os transportes dos íons  $NO_3^-$  e  $NH_4^+$ ,  $PO_4^{3-}$ , Cl<sup>-</sup> e  $SO_4^{2-}$ , provenientes de sais concentrados nos solos.

Dessa forma, a erosão química total também foi calculada em função dos transportes fluviais das espécies químicas em solução oriundas dos processos de alteração de silicatos e carbonatos, conforme Equação 50 descrita no item 4.9.2, após correção dos aportes atmosféricos totais e antrópicos, sendo verificada uma taxa de 24,8 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, a qual correspondeu a 59% da taxa de erosão química calculada anteriormente e representou 45% do total de material dissolvido transportado fluvialmente pelo rio Sorocaba.

Em comparação aos principais rios que compõem a bacia do Médio Tietê, a erosão química observada para o rio Sorocaba se mostrou próxima à do rio Piracicaba (19,6 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) e inferior à do rio Tietê (41,4 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) (BORTOLETTO JUNIOR, 2004); já em relação a outras bacias de drenagem que apresentam características semelhantes de uso e ocupação do solo, a erosão química na bacia do rio Sorocaba se mostrou superior à do rio Congo (África), estimada em 6,5 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup> (NKOUNKOU; PROBST, 1987), e inferior às dos rios Girou (PROBST, 1986) e Garone (PROBST; BAZERBACHI, 1986), ambas na França, com respectivas taxas de erosão química de 58 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup> e 70 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>.

De forma complementar, foi possível estimar a erosão química relacionada ao produto de alteração de rochas silicatadas e carbonatadas na bacia de drenagem do rio Sorocaba.

A erosão química de silicatos na bacia do rio Sorocaba, obtida a partir dos transportes das espécies químicas oriundas do intemperismo dos minerais silicatados (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> e SiO<sub>2</sub>), foi de 15,9 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>. Esse resultado se mostrou intermediário aos obtidos por Mortatti (1995) para o Alto Solimões na estação de Vargem Grande – AM (19,9 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) e para o Baixo Amazonas (12,0 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) e cerca de 1,5 vezes superior à obtida por Bortoletto Júnior (2004) para as bacias dos outros dois rios que junto com o Sorocaba integram o Médio Tietê, rios Tietê (10,1 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) e Piracicaba (10,0 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>).

Já erosão química de carbonatos, calculada a partir dos transportes de Ca<sup>2+</sup> e  $Mg^{2+}$  relacionados à dissolução de carbonatos na bacia do rio Sorocaba, foi de 0,2 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, valor já esperado devido à presença de carbonatos na bacia estudada não ser significativa (< 2%). A erosão de carbonatos obtida foi similar à verificada para a bacia do rio Piracicaba (0,2 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) e cerca de 10 vezes menor que a observada na bacia do rio Tietê (1,9 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) (BORTOLETTO JUNIOR, 2004).

### 5.6.3 Taxa de alteração de Silicatos e Carbonatos

As taxas de alteração de silicatos e carbonatos na bacia do Sorocaba foram calculadas utilizando as Equações 51 e 52 descritas no item 4.9.3, sendo os resultados obtidos comparados aos apresentados por Bortoletto Junior (2004) para as bacias dos rios Tietê e Piracicaba.

A taxa de alteração de silicatos foi determinada considerando o transporte específico fluvial da sílica dissolvida junto à foz do rio Sorocaba, estação S1 – Laranjal Paulista, que foi de 9,2 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, e as concentrações percentuais de sílica na rocha matriz ( $S_0 = 68\%$ ) e no saprólito ( $S_S = 58\%$ ), bem como suas respectivas densidades de 2,65 t m<sup>-3</sup> e 1,47 t m<sup>-3</sup> (BRASIL, 1983; SARDINHA, 2007), resultando em uma taxa média de alteração de silicatos para a bacia de drenagem do rio Sorocaba de 9,4 m Ma<sup>-1</sup>, já corrigida da porcentagem de abundância natural desse tipo de rocha na bacia de drenagem (98%). Tal taxa se mostrou superior às determinadas para as bacias de drenagem dos rios Tietê (5,9 m Ma<sup>-1</sup>) e Piracicaba (4,7 m Ma<sup>-1</sup>).

Para o cálculo da taxa de alteração de carbonatos foram utilizados o transporte específico fluvial de Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> (0,2 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>) e a densidade média dos principais solos da bacia de drenagem do rio Sorocaba (1,47 t m<sup>-3</sup>), determinada de acordo com o procedimento descrito no item 4.3.4. A taxa média de alteração de carbonatos para a bacia de drenagem do rio Sorocaba foi de 5,3 m Ma<sup>-1</sup>, muito próxima à obtida para a bacia do rio Piracicaba (4,5 m Ma<sup>-1</sup>) e cerca de cinco vezes menor à verificada para a bacia do rio Tietê (27,7 m Ma<sup>-1</sup>), onde a presença de carbonatos na bacia de drenagem é mais significativa.

As taxas médias de alteração de rochas na bacia do rio Sorocaba obtidas neste estudo, (silicatos = 9,4 m Ma<sup>-1</sup> e carbonatos = 5,3 m Ma<sup>-1</sup>), mostraram-se coerentes com a calculada por Sardinha (2007) para bacia do Alto Sorocaba, utilizando urânio como traçador natural, a qual apresentou uma velocidade de alteração de rochas de 13,9 m Ma<sup>-1</sup>.

## 5.6.4 Reconstituição do consumo do CO<sub>2</sub> Atmosférico/Solo

A reconstituição das flutuações do consumo de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo durante o processo de alteração de rochas na bacia do rio Sorocaba, foi realizada de acordo com o descrito no item 4.9.4.

Tal reconstituição considerou o modelo hidroquímico de potência obtido a partir da relação concentração x vazão para o HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> na estação S1 – Laranjal Paulista, apresentado na Figura 58 e novamente descrito na Equação 55:

$$HCO_3^- = 118,91 \times Q^{-0,234}$$
 (55)

onde  $HCO_3^-$  corresponde à concentração, determinada em mg L<sup>-1</sup>, e Q é a vazão média do período de amostragem, em m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>.

A variação do fluxo de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> em função da vazão pode ser calculado realizando a integração da Equação 55 com respeito a dQ, conforme expresso na Equação 56:

$$T_{HCO_3^-} = 118,91 \times \int Q^{-0,234} dQ$$
(56)

onde T $_{HCO_3}$  é o transporte médio para o  $HCO_3^-$  (em g s<sup>-1</sup>).

O resultado da Equação 56 gerou a Equação 57, já corrigida dos fatores de conversão para toneladas por ano:

$$T_{HCO_3^-} = 4895,5 \times Q^{-0,766} \tag{57}$$

onde  $T_{HCO_3}$  é o transporte médio para o  $HCO_3^-$  (em t a<sup>-1</sup>).

Considerando que o consumo de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo durante o processo de alteração de rochas na bacia do rio Sorocaba, estimado pelo modelo utilizado, foi de 98% do total de  $HCO_3^-$  transportado fluvialmente, tornou-se necessário corrigir a Equação 57 desse fator para expressar essa taxa de consumo de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo ( $T_{CO_2}$  atm), conforme apresentado na Equação 58, já considerando a conversão de unidades para moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>.

$$T_{CO_2 atm} = 14911,5 \times Q^{-0,766} \tag{58}$$

A Figura 77 ilustra a reconstituição das flutuações interanuais do transporte de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo, consumido durante o processo de erosão química na bacia de drenagem do rio Sorocaba junto à sua foz, na estação de amostragem S1 – Laranjal Paulista, para um período de 59 anos (1952-2010), sendo os dados normalizados pela média interanual.



**Figura 77** – Flutuações interanuais do transporte de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo consumido durante o processo de erosão química na bacia de drenagem do rio Sorocaba junto à sua foz, estação de amostragem S1 – Laranjal Paulista, para o período de 1952 a 2010. Dados normalizados pela média interanual

De uma forma geral, o consumo de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo relacionado aos processos de erosão química na bacia de drenagem do rio Sorocaba se mostrou pouco variável ao longo do tempo, exceto em períodos extremos de chuva e seca, uma vez que o modelo gerado é função da drenagem e representa também os períodos mais chuvosos e secos ocorridos na área estudada. Os valores negativos observados representaram os períodos associados aos baixos consumos de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo, os quais se relacionaram a períodos de baixa erosão química na bacia de drenagem do rio Sorocaba.

Também foi possível reconstituir as taxas de consumo de  $CO_2$  atmosférico/solo relacionadas exclusivamente à alteração de silicatos ( $T_{CO_2sil}$ ) na bacia do rio Sorocaba ao longo do tempo. Da mesma forma como procedido anteriormente para a taxa de consumo de  $CO_2$  atmosférico/solo, a Equação 57 foi corrigida para o fluxo de  $HCO_3^-$  oriundo somente dos silicatos (95,8% do total de

 $HCO_3^-$  transportado fluvialmente), sendo a  $T_{CO_2^{sil}}$  calculada conforme a Equação 59, que já considerou a conversão de unidades para moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>.

$$T_{CO_2 \, sil} = 14591.7 \, \times \, Q^{-0.766} \tag{59}$$

A reconstituição do consumo de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo associado exclusivamente à alteração de silicatos junto a foz do rio Sorocaba, estação S1 – Laranjal Paulista, representando a totalidade da bacia de drenagem, também foi realizada para o período de 1952 a 2010, conforme ilustrado na Figura 78.



**Figura 78** – Flutuações interanuais dos transportes de CO<sub>2</sub> atmosférico/solo consumido durante o processo de erosão química de silicatos na bacia de drenagem do rio Sorocaba, para um período de 59 anos, de 1952 a 2010.

Foi possível verificar que a erosão de silicatos na bacia de drenagem do rio Sorocaba apresentou uma tendência de aumento nos 59 anos avaliados, com uma taxa de 2,7 x  $10^3$  moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>. Essa tendência de aumento também foi observada por Bortoletto Junior (2004) para a bacia do rio Tietê para um período de 37 anos (1965-2002), com uma taxa de 4,0 x  $10^3$  moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, enquanto que para a bacia do rio Piracicaba essa taxa se mostrou constante, sem tendência de aumento ou diminuição ao longo dos 58 anos considerados (1944-2002).

## 5.6.5 Principais vias de intemperismo

O tipo de alteração de rocha predominante na bacia do rio Sorocaba foi determinado utilizando o índice de alteração R<sub>E</sub>, descrito no item 4.9.5, e os dados geoquímicos obtidos para as águas fluviais.

O índice  $R_E$  calculado para a bacia do Sorocaba foi de 3,6 indicando que o processo erosivo já passou do domínio de estabilidade da caulinita e encontra-se no domínio das argilas 2:1, evidenciando ser a bissialitização o mecanismo predominante. Índices semelhantes foram observados para as bacias dos rios Tietê e Piracicaba, com resultados de 3,0 e 3,8 respectivamente (BORTOLETTO JÚNIOR, 2004).

De acordo com Tardy (1969), a dinâmica de evacuação da sílica em regiões tropicais sob temperaturas elevadas, associadas a uma drenagem intensa, favoreceria o domínio de estabilidade da monossialitização, com preferência da formação de caulinita como principal mineral secundário. Nesse sentido, o índice R<sub>E</sub> verificado para a bacia do rio Sorocaba se mostrou elevado, quando o esperado seria próximo a 2.

Entretanto, pode-se afirmar que os solos da bacia de drenagem ainda se encontram em processo de desenvolvimento, comprovado pela taxa de erosão química, principalmente de silicatos, estimada pelo modelo hidrogeoquímico proposto. Aliado a isso, o elevado grau de manejo dessa bacia de drenagem, com extensas áreas cultivadas e com pastagens, que podem estar influenciando a remobilização dos íons maiores em detrimento da sílica.

#### 5.6.6 Modelo hidrogeoquímico de erosão química sintetizado

O conjunto dos procedimentos utilizados para determinar a erosão química na bacia do rio Sorocaba, de acordo com o modelo hidrogeoquímico proposto, foi sintetizado na Figura 79 e consiste na organização dos parâmetros em cinco grupos: dados de entrada, cálculo dos transportes, o processo de alteração química, erosão química e taxa de alteração.

Dados de entrada				Cálculo dos Transportes			
Espécie	T <sub>TOTAL</sub> (moles km <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup> )	% chuva	% poluição	contribuição chuva	contribuição poluição	T <sub>TOTAL</sub> corrigido (moles km <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup> )	T <sub>TOTAL</sub> corrigido (t km <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup> )
Ca <sup>2+</sup>	139826	54,9	11,3	76744	15747	47335	1,9
Mg <sup>2+</sup>	21242	19,0	21,1	4031	4491	12720	0,3
Na <sup>+</sup>	384780	3,6	12,4	13694	47835	323251	7,4
K+	21841	24,9	25,6	5430	5585	10826	0,04
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	322927	19,4	17,9	62785	57826	202317	12,3
Cľ	177309	12,2	9,5	21719	16821	138769	4,9
SO4 2-	38375	24,9	28,5	9570	10936	17870	1,7
SiO <sub>2</sub>	153916		0,8	0	1176	152740	9,2
Q (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	126,5	Mg <sup>2+</sup> / (Ca <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup> ) carb	0,2			TDS (t km <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup> )	37,8
Área (km <sup>2</sup> )	5269	d solo (t m <sup>-3</sup> )	1,47				
Área sil (%)	98	d So (t m <sup>-3</sup> )	2,65				
Área carb (%)	2	d Ss (t m <sup>-3</sup> )	1,4	Alteração Química			
R sil	3,5	% SiO <sub>2</sub> (So)	68		C (µM)	T (moles km <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup> )	[(Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup> ) / (Ca <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup> )]
R pirita	0,02	% SiO <sub>2</sub> (Ss)	58	Na <sup>+</sup> (sil)	244	184482	3,5
				K <sup>+</sup> (sil)	14	10826	
				Ca <sup>2+</sup> (sil)	58	43933	
				Mg <sup>2+</sup> (sil)	16	11869	
	Erosão Química (t km <sup>-2</sup> a <sup>-1</sup> )			Ca <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup> (sil)	74	55802	
	EQ total	24,836		Ca <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup> (carb)	6	4253	T diss carb
	EQ sil	15,877		Ca <sup>2+</sup> (carb)	4	3402	
	EQ carb	0,157		Mg <sup>2+</sup> (carb)	1	851	
	EQ pirita (FeS <sub>2</sub> )	0,482		Ca <sup>2+</sup> (CaSO4) ou SO4 <sup>2-</sup> excesso	17	12848	
	EQ CaSO <sub>4</sub>	0,000		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (pirita)	7	5022	
	EQ NaCl	0,000		SiO <sub>2</sub> corr	202	152740	
				HCO <sub>3</sub> <sup>*</sup> corr	267	202317	
	Taxa de A	Alteração (m Ma <sup>-1</sup> )		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (carb)	11	8505	
	WR sil	9,446		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (sil)	256	193812	T CO <sub>2</sub> sil
	WR carb	5,332		HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (CO <sub>2</sub> )	262	198064	T CO <sub>2</sub> atm total
				% CO <sub>2</sub> atm	97,9	97,9	Re



Cabe destacar que no grupo cálculo dos transportes são consideradas as contribuições dos aportes atmosféricos (chuva) e antrópicos (poluição) para a obtenção do transporte corrigido; e que o grupo alteração química corresponde ao sequenciamento das Equações 37 a 48 sintetizado na Figura 21.

O modelo hidrogeoquímico de erosão química proposto possibilita a obtenção de resultados imediatos para a bacia do rio Sorocaba, como por exemplo, para um conjunto de dados obtidos em período diferente ao do presente trabalho, permitindo uma avaliação comparativa entre eles. Esse modelo também pode ser utilizado para o cálculo dos processos relacionados à erosão química em outras bacias de drenagem.

## 5.7 Balanço da Erosão na Bacia do Rio Sorocaba

O balanço geral da erosão na bacia do rio Sorocaba, envolvendo os processos erosivos mecânicos e químicos, estabelecido para a estação S1 – Laranjal Paulista, mostrou que a taxa de erosão mecânica (37,88 m Ma<sup>-1</sup>) foi cerca de 4 vezes superior à erosão química observada para a taxa de alteração de silicatos (9,4 m Ma<sup>-1</sup>), evidenciando a importância e influência do uso e ocupação do solo nos processos erosivos mecânicos, principalmente pela agricultura e o consequente manejo dos solos.

O balanço de erosão na bacia do rio Tietê indicou que a taxa de degradação física dos solos (42,6 m Ma<sup>-1</sup>) foi cerca de 7 vezes superior à erosão química de silicatos (5,9 m Ma<sup>-1</sup>). Para a bacia do rio Piracicaba o mesmo cenário foi observado, com a erosão mecânica (39,6 m Ma<sup>-1</sup>) cerca de 10 vezes superior à erosão química (3,8 m Ma<sup>-1</sup>) (BORTOLETTO JUNIOR, 2004).

Uma avaliação comparativa entre essas bacias de drenagem que compõem o Médio Tietê permitiu verificar que o balanço de erosão na bacia do rio Sorocaba apresentou um menor desequilíbrio entre as taxas de erosão mecânica e química. Tal fato ocorreu devido à similaridade entre as taxas de erosão mecânica observadas para as bacias do Sorocaba, Tietê e Piracicaba, e à erosão química, principalmente a alteração de silicatos, ter sido mais acentuada na bacia do Sorocaba, cerca de duas vezes maior que as observadas para as bacias do Tietê e Piracicaba, evidenciando dessa forma a ocorrência de processos erosivos químicos distintos entre elas.

# 6 CONCLUSÔES

O estudo das características hidrogeoquímicas da bacia do rio Sorocaba permitiu avaliar os processos erosivos mecânicos e químicos predominantes nesse ecossistema.

A caracterização hidrológica permitiu identificar os principais mecanismos de recarga e descarga na bacia de drenagem, após análise das séries históricas de dados diários. A separação do hidrograma de cheia em um modelo de dois reservatórios utilizando filtros numéricos permitiu determinar o escoamento superficial rápido na bacia do rio Sorocaba, responsável direto pela erosão mecânica, que representou 38,04% do escoamento total e ainda revelou os períodos de maior potencial erosivo para as duas últimas décadas.

A erosão mecânica na bacia do rio Sorocaba foi avaliada através do estudo da dinâmica do FSS, que mostrou a ocorrência dos processos de remobilização e sedimentação característicos dos rios de pequeno a médio porte e permitiu o ajuste de modelos de potência entre as concentrações de FSS e as vazões. O transporte fluvial da carga particulada, que caracterizou a erosão mecânica na bacia de drenagem, aumentou da nascente até foz do rio Sorocaba, variando de 22,68 a 55,70 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>. A carga sólida associada ao escoamento superficial rápido mostrou não ser constante na bacia de drenagem e apresentou um efeito sazonal marcante, variando de 42 mg L<sup>-1</sup> durante o período seco até 155 mg L<sup>-1</sup> durante o período chuvoso, com pico de concentração verificado no período de descida das águas (350 mg L<sup>-1</sup>), em oposição ao inicialmente proposto como hipótese nesse trabalho.

O estudo da carga particulada foi aprofundado com a análise química e isotópica de COP e NOP e com a caracterização do FSS em termos de espécies químicas de interesse geoquímico. A razão C/N indicou um alto grau de degradação da matéria orgânica e a comparação com os parâmetros de referência ( $\delta^{13}$ C) mostrou uma estreita relação da matéria orgânica presente no FSS com o polo característico para os esgotos domésticos, primeiro indicativo da influência antrópica na bacia de drenagem do rio Sorocaba.

A composição química do FSS não apresentou variação sazonal expressiva ao longo do período de estudo e indicou o predomínio dos óxidos de silício, alumínio e ferro. Permitiu ainda verificar um expressivo processo de alteração de rochas expresso tanto pelo índice R (1,7) quanto pelo de maturidade química (11,1). Os principais metais pesados presentes no FSS se mostraram com baixos valores de  $I_{geo}$ , nas classes de poluição ausente e ausente/moderada ( $I_{geo}$  entre < 0 e 0-1); as exceções foram o Zn, na classe moderada/forte ( $I_{geo}$  2-3), e o Cd, classificado como de moderada poluição ( $I_{geo}$  1-2). A correlação com as frações geoquímicas mostrou a associação do Cu, Zn e Cd com os óxidos de Fe e Mn; do Ni e também do Zn com a matéria orgânica.

Dessa forma, a hipótese de influência sazonal sobre a carga particulada se confirmou apenas para a carga de FSS presente no rio Sorocaba, uma vez que a composição química dessa carga foi considerada constante ao longo do período estudado, sendo a pequena variação observada relacionada à mobilidade das espécies químicas.

A taxa de erosão mecânica calculada junto à foz do rio Sorocaba foi de 37,88 m Ma<sup>-1</sup> e para a região das nascentes foi de 18,35 m Ma<sup>-1</sup>, indicando um aumento de duas vezes no grau de degradação física.

A caracterização hidroquímica fluvial, com relação aos principais parâmetros físico-químicos, possibilitou verificar que o pH variou próximo à neutralidade e que, em alguns períodos de amostragem, a condutividade elétrica e DBO se mostraram elevadas, com valores superiores ao esperado para águas naturais, sendo um indicativo da influência antrópica na bacia de drenagem.

As concentrações das espécies químicas dissolvidas indicaram um predomínio diferenciado entre as regiões de nascente e foz, com respeito à ordem de importância no rio, sendo  $HCO_3^- > Na^+ > Ca^{2+} > SiO_2 > Cl^-$  para a foz e  $HCO_3^- > Na^+ > Cl^- > Ca^{2+} > SiO_2$  para a região das nascentes, com o balanço de cargas apresentando um déficit de ânions devido às baixas concentrações verificadas e à não inclusão de componentes orgânicos nos cálculos de equilíbrio iônico, principalmente carbono orgânico dissolvido. A evolução das vazões, da nascente até a foz, apresentou um gradiente de 0,61 m<sup>3</sup> km<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>, não seguido pela maioria das espécies químicas, que se mostraram influenciadas pelas áreas do entorno das estações de amostragem.

As relações concentração x vazão para as cargas dissolvidas se mostraram decrescentes, indicando a influência dos processos de diluição fluvial, confirmando a hipótese proposta, permitindo ainda o ajuste significativo de modelos de potência. A analise comparativa desses modelos de regressão com as respectivas curvas de diluição teórica possibilitou verificar, de forma geral, uma associação do SiO<sub>2</sub>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> aos aportes difusos e do Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> aos aportes pontuais. Em termos de características minerais, as águas do rio Sorocaba foram classificadas como sendo sódico-bicarbonatadas.

Os transportes específicos calculados para as espécies químicas dissolvidas junto à foz do rio Sorocaba permitiram avaliar a contribuição da bacia de drenagem para a calha do Médio Tietê, sendo as mais significativas o HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SiO<sub>2</sub>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> e Ca<sup>2+</sup>.

A presença de outras espécies metálicas na carga dissolvida do rio Sorocaba foi verificada somente para Fe, Al, Mn e Sr, enquanto que para Cu, Co, Cr, Zn, Cd, Ni e Pb as concentrações ficaram abaixo do limite de determinação analítica.

As análises químicas e isotópicas de carbono e nitrogênio orgânicos dissolvidos indicaram pouca variação em suas concentrações ao longo das cinco estações de amostragem. A variação do  $\delta^{15}$ N observado para o Alto Sorocaba, região das nascentes, esteve na faixa de referência isotópica para solos, indicativo de áreas mais preservadas, já para o Médio e Baixo Sorocaba essa variação evidenciou a influência antrópica, principalmente esgotos domésticos e pecuária.

Em relação aos aportes atmosféricos totais, o modelo de efeito de diluição proposto evidenciou a influência das classes de precipitação na composição química das águas de chuva. Destacando-se ainda que a composição química das chuvas foi predominante influenciada pelos aportes terrestres locais.

As maiores contribuições dos aportes atmosféricos totais para a carga dissolvida do rio Sorocaba foram de Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K<sup>+</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, enquanto que para os aportes antrópicos destacaram-se as contribuições de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, principalmente associadas a efluentes urbanos e uso de fertilizantes.

O CO<sub>2</sub> atmosférico/solo consumido durante os processos de alteração de rochas na bacia do rio Sorocaba foi de 198 x 10<sup>3</sup> moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, sendo 98% relacionado à alteração de silicatos e 2% à dissolução de carbonatos.

A erosão química total para a bacia do rio Sorocaba foi de 24,8 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>. Já a erosão de silicatos foi da ordem de 15,9 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, o que correspondeu a uma

taxa de alteração de 9,4 m Ma<sup>-1</sup>, enquanto que a erosão de carbonatos foi de 0,2 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, com taxa de 5,3 m Ma<sup>-1</sup>.

O modelo de reconstituição proposto para o consumo de  $CO_2$  atmosférico/solo relacionado à erosão química na bacia do rio Sorocaba se mostrou pouco variável nos últimos 59 anos, exceto nos períodos extremos de chuva e seca, confirmando a hipótese proposta. Entretanto, o modelo associado exclusivamente à alteração de silicatos permitiu verificar que a erosão de silicatos vem aumentando a uma taxa de 2,7 x  $10^3$  moles km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, no mesmo período.

O índice R<sub>E</sub> obtido (3,6) indicou a mudança de um possível domínio de estabilidade da caulinita para o das argilas 2:1, evidenciando a ocorrência do processo de bissialitização, justificado pela presença de ilita e muscovita nos sedimentos em suspensão.

O balanço geral da erosão na bacia do rio Sorocaba, envolvendo os processos mecânicos e químicos, expressos em termos das taxas de degradação física (perda de solo) e aprofundamento do perfil rochoso (formação de solo), revelou um predomínio da erosão mecânica sobre a erosão química em cerca de 4 vezes, confirmando a hipótese inicialmente formulada sobre essa superioridade.

A caracterização hidrogeoquímica realizada na bacia do rio Sorocaba permitiu um melhor entendimento da dinâmica desse corpo d'água e, adicionalmente, os resultados apresentados poderão ser utilizados como subsídios para o planejamento e o manejo adequado da bacia de drenagem, face às pressões antrópicas a que está sujeita.

# REFERÊNCIAS

AMIOTTE-SUCHET, P. Cycle du carbone, erosion chimique des continents et transferts vers les oceans. 1995. 156 f. Thèse (Doctor) – Centre de Géochimie de la Surface, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1995.

AMIOTTE-SUCHET, P.; PROBST, J.L. Modelling of atmospheric CO<sub>2</sub> consumption by chemical weathering of rocs: application to the Garonne, Congo and Amazon basins. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 107, p. 205-210, 1993.

AMORIN, M.A.; MOREIRA-TURCQ, P.F.; TRUCQ, B.J.; CORDEIRO, R.C. Origem e dinâmica da deposição dos sedimentos superficiais na Várzea do Lago Grande de Curuai, Pará, Brasil. **Acta Amazônica**, Manaus, v. 39, n. 1, p. 165-172, 2009.

ARAUJO, A.A.M.; DIAS, N.L. Separação do hidrograma de cheias através de filtros auto-recursivos. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 11., 1995, Pernambuco. **Anais...** Porto Alegre: Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 1995. p. 267-272.

ARAVENA, R.; EVANS, M.L.; CHERRY, J.A. Stable isotopes of oxygen and nitrogen in source identifications of nitrate from septic systems. **Ground Water**, Dublin, v. 31, p. 180-186, 1993.

ARINE, D.R. Análise de águas de superfície e sedimentos de rios da região de Iperó, SP, por espectrometria de absorção atômica e por ativação neutrônica. 2000. 138 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

BIBIAN, J.P.R. **Caracterização hidrogeoquímica da microbacia de drenagem do córrego Barra Bonita, São Paulo.** 2007. 194 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2000.

BLAKE, G.R.; HARTGE, K.H. Bulk density. In: KLUTE, A. (Ed.). **Method of soil analysis.** Part 1. Physical and mineralogical methods. 2. ed. Madison: ASA; SSSA, 1986. p. 363-375.

BOEGLIN, J.L.; MORTATTI, J.; TARDY, Y. Érosion chimique et mécanique sur le bassin amont du Niger (Guinée, Mali). Bilan géochimique de l'altération en milieu tropical. **Comptes Rendus de l'Academie des Sciences. Serie II**, Paris, v. 325, p. 185-191, 1997.

BOEGLIN, J.I.; PROBST, J.L. Physical and chemical weathering rates and CO<sub>2</sub> consumption in a tropical lateritic environment: the upper Niger basin. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 148, p. 137-156, 1998.

BOEGLIN, J.I.; PROBST, J.L. Transports fluviaux de matières dissoutes et particulaires sur um basin versant em région tropicale: le basin versant Du Niger au cours de La période 1990-1993. **Science Géologique Bulletin**, Strasbourg, v. 49, n. 1-4, p. 25-45, 1996.

BORTOLETTO JUNIOR, M.J. Balanço de alteração e erosão química na bacia hidrográfica do rio Corumbataí. 1999. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1999.

BORTOLETTO JUNIOR, M.J. Características hidrogeoquímicas e processos erosivos mecânicos e químicos nas bacias de drenagem dos rios Tietê e Piracicaba. 2004. 202 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

BORTOLETTO JUNIOR, M.J.; MORTATTI, J.; PROBST, J.L. Erosão química na bacia hidrográfica do rio Corumbataí (SP). **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 16, n. 1, p. 99-111, 2002.

BRASIL. Ministério das Minas e Energia. **Projeto RADAMBRASIL**. Folhas 23/24, Rio de Janeiro, 1983. p. 27-247. (Levantamento de Recursos Naturais, 32).

CAMPAGNOLI, F. **Aplicação do assoreamento na definição de geoindicadores ambientais em áreas urbanas**: exemplo na bacia do Alto Tietê, SP. 1999. 192 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

CANFIELD, D.E. The geochemistry of river particulates from the continental USA: major elements. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, New York, v. 61, n. 16, p. 3349-3365, 1997.

CASSOL, E.A.; ELTZ, F.L.F.; MARTINS, D.; LEMOS, A.M.; LIMA, V.S.; BUENO, A.C. Erosividade, padrões hidrológicos, períodos de retorno e probabilidade de ocorrência das chuvas em São Borja, RS. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 1239-1251, 2008.

CHAKRAPANI, G.J. Factors controlling variations in river sediment loads. **Current Science**, Bangalore, v. 88, n. 4, p. 569-575, 2005.

COMPANHIA BRASILEIRA DE ALUMÍNIO – CBA. Estação Meteorológica na Represa de Itupararanga, Votorantim – SP. **Banco de dados pluviométricos do rio Sorocaba – SP.** [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <mnolasco@cena.usp.br> em 28 ago. 2010.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. Demanda bioquímica de oxigênio (DBO), método da diluição e incubação 20 graus centígrados 5 dias. São Paulo, 1991. 13 p. (Norma Técnica L5.120).

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEMANETO AMBIENTAL – CETESB. Relatório da qualidade das águas Interiores do estado de São Paulo 2007 / CETESB. São Paulo, 2008. 537 p.

CONCEIÇÃO, F.T.; BONOTTO, D.M. Relações hidroquímicas aplicadas na avaliação da qualidade da água e diagnóstico ambiental na bacia do rio Corumbataí (SP). **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 16, n. 1, p. 1-21, 2002.

CONCEIÇÃO, F.T.; SARDINHA, D.S.; SOUZA, A.D.G.; NAVARRO, G.R.B. Anthropogenic influences on annual flux of cations and anions at Meio Stream basin, São Paulo State, Brazil. **Water Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 205, n. 1-4, p. 79-91, 2010.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <<u>http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm>. A</u>cesso em: 08 nov. 2010.

DEGENS, E.T.; KEMPE, S.; RICHEY, J.E. **Biogeochemistry of major world rivers**. Chichester: John Wiley & Sons, 1990. 356 p.

DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA. CENTRO TECNOLÓGICO DE HIDRÁULICA E RECURSOS HÍDRICOS – DAEE/CTH. **Banco de dados fluviométricos do rio Sorocaba – SP – Séries Históricas.** [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <<u>afernandes@cena.usp.br</u>> em 11 mar. 2009.

DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA. CENTRO TECNOLÓGICO DE HIDRÁULICA E RECURSOS HÍDRICOS – DAEE/CTH. **Banco de dados fluviométricos do rio Sorocaba – SP – 2009 e 2010.** [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <<u>afernandes@cena.usp.br</u>> em 16 set. 2010.

DINCER, T.; PAYNE, B.R.; FLORKOWSKI, T.; MARTINEC, J.; TONGIORGI, E. Snowmelt runoff from measurements of Tritium and Oxigen-18. **Water Resources Research**, Washington, DC, v.6, p.110-124, 1970.

DIONEX CORPORATION. **ICS-90** ion chromatography system operator's manual. California: Dionex Corporation, 2004. (Document 031851, rev. 4).

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**, Oxford, v. 17, n. 4, p. 737-750, 1970.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos** 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306 p.

EVANGELISTA, R.A.O. Caracterização química e isotópica de carbono e nitrogênio no estudo hidrogeoquímico de efluentes urbanos. 2003. 139 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

FAVARO, P.C.; FERNANDES, E.A.N.; FERRAZ, E.S.B.; FALÓTICO, M.H.B. Time still to restore the polluted Piracicaba river basin. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapeste, v. 2, p. 217-221, 2004.

FERNANDES, A.M. Comportamento do N inorgânico dissolvido em águas superficiais e sub-superficiais em área com cultivo de cana-de-açúcar. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008. FERNANDES, A.M.; MORTATTI, J.; TRIVELIN, P.C.O.; MORAES, G.M.; BIBIAN, J.P.R. Caracterização química da precipitação total em duas áreas com cultivo de cana de açúcar no estado de São Paulo. **Stab. Açúcar, Álcool e Subprodutos**, Piracicaba, v.30, n. 3, p. 21-25, 2012.

FERNANDES, A.M.; NOLASCO, M.B.; MORTATTI, J. Estimativa do escoamento superficial rápido e sua carga em suspensão com a aplicação do modelo de separação de hidrogramas com filtros numéricos: bacia do rio Sorocaba – SP. **Geociências**, Rio Claro, v. 29, n. 1, p.49-57, 2010.

FERRAZ, F.F.B.; MILDE, L.C.E.; MORTATTI, J. Modelos hidrológicos acoplados a sistemas de informações geográficas: um estudo de caso. **Revista de Ciência e Tecnologia**. Piracicaba, v. 14, n. 23, p. 45-56, Nov. 1999.

FERRAZ, F.F.B.; MORTATTI, J. Avaliação do processo erosivo mecânico em bacia subtropical desenvolvida pela análise de sedimentos finos em suspensão. **Geociências**, São Paulo, v. 21, n. 1-2, p. 113-120, 2002.

FERREIRA, J.R.; DEVOL, A.H.; MARTINELLI, L.A.; FORSBERG, B.R.; VICTORIA, R.L.; RICHEY, J.E.; MORTATTI, J. Chemical compositions of the Madeira River: seasonal trends and total transport. In: DEGENS, E.T. (Ed.). **Transport of carbon and minerals in major world rivers**. Hamburg: Mitteilungen aus dem Geologisch-Paläontologischen, Institut der Universitat Hamburg, 1988. p. 63-75. (SCOPE/UNEP Sonderband, 66).

FRITZ, P.; CHERRY, J.A.; WEYER, K.U.; SKLASH, M.G. Storm runoff analysis using environmental isotopes and major ions. In: IAEA. Interpretation of environmental isotope and hydrochemical data in groundwater hydrology. Vienna, 1976. p.111-131.

GAC, J.Y. Géochimie du basin du lac Tchad. Bilan de l'altération, de la erosion et de la sedimentation. **Travaux et Documents de l'ORSTOM**, Paris, v. 123, p. 1-251, 1980.

GAIERO, D.M.; ROSS, G.R.; DEPETRIS, P.J.; KEMPE, S. Spatial and temporal variability of total non residual heavy metals content in stream sediments from the Suquia river system, Cordoba, Argentina. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 93, p. 303-319, 1997.

GAILLARDET, J.; DUPRÉ, B.; ALLÉGRE, C.J.; NÉGREL, P. Chemical and physical denudation in the Amazon river basin. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 142, p. 141-173, 1997.

GARRELS, R.M.; MACKENZIE, F.T. **Evolution of sedimentary rocks**. New York: Norton, 1971. 397 p.

HALL, F.R. Dissolved solids-discharge relationships. 1. Mixing models. **Water Resources Research**, Washington, DC, v. 6, n. 3, p. 845-850, 1970.

HALL, F.R. Dissolved solids-discharge relationships. 2. Applications to field data. **Water Resources Research**, Washington, DC, v. 7, n. 3, p. 591-601, 1971.

HERMES, L.C.; SILVA, A.S. **Avaliação da qualidade das águas**: manual prático. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2004. 55 p.

HINO, M.; HASEBE, M. Analysis of hydrologic characteristics from runoff data – a hydrologic inverse problem. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 49, p. 287-313, 1981.

HINO, M.; HASEBE, M. Identification and prediction of nonlinear hydrologic systems by the filter-separation Autoregressive (AR) method: extension to hourly hydrologic data. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 68, p. 181-210, 1984.

HOOPER, R.P.; SCHOEMAKER, C.A. A comparison of chemical and isotopic hydrograph separation. **Water Resources Research**, Washington, DC, v. 22, p. 1444-1454, 1986.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Dados do Censo 2010. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 04 nov. 2010. Disponível em: <<u>http://www.ibge.gov.br/censo2010/dados\_divulgados/index.php?uf=35></u>. Acesso em: 03 dez. 2010.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS - IPT. **Plano de Bacia da unidade de gerenciamento de recursos hídricos do Sorocaba e Médio Tietê (UGRHI 10)**. Relatório final. São Paulo: IPT, Centro de Tecnologias Ambientais e Energéticas – CETAE. Laboratório de Recursos Hídricos e Avaliação Geoambiental – LabGeo. 2006a. p. 265-205. (Relatório Técnico nº 91).

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS - IPT. **Relatório Zero da Bacia do Sorocaba e Médio Tietê** – Atualização 2005. São Paulo, 2006b. p. 401-205. (Relatório Técnico nº 80).

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA – INMET. Consulta de dados da estação automática: Sorocaba (SP). (disponível em <a href="http://www.inmet.gov.br/sonabra/maps/automaticas.php">http://www.inmet.gov.br/sonabra/maps/automaticas.php</a>, acesso em 02 set 2010).

JENKINS, A.; PETERS, N.E.; RHODE, A. Hydrology. In: MOLDAN, B.; CERNY, J. **Biogeochemistry of small catchments:** a tool for environmental research. Chichester: John Wiley & Sons, 1994.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 2. ed. London: CRC Press, 1991. 365 p.

KATTAN, Z.; GAC, J.I.; PROBST, J.L. Suspended sediment load and mechanical erosion in the Senegal basin, estimation of the surface runoff concentration and relative contributions of channel and slope erosion. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 92, n. 1-2, p. 59-76, 1987.

KATTAN, Z.; PROBST, J.L. Transport en suspension et en solution par la Moselle en période de crue. In: ACTES DES JOURNÉES D'HYDROLOGIE, "Crues et inondations", Strasbourg, 1986. p. 143-167,

KENDALL, C.; DOCTOR, D.H. Stable isotope applications in hydrologic studies. In: DREVER, J.I. (Ed.). **Surface and ground water, weathering, erosion and soils**. Amsterdam: Elsevier, 2003. p. 319-364. (Treatise on Geochemistry, 5).

KENDALL, C.; SILVA, S.R.; KELLY, V.J. Carbon and nitrogen isotopic composition of particulate organic matter in four large river systems across the United States. **Hydrological Processes**, Chichester, v. 15, p. 1301-1346, 2001.

KONTA, J. Mineralogy and chemical maturity of suspended matter in major world rivers sampled under the SCOPE/UNEP project. In: DEGENS, E.T. (Ed.). **Transport of carbon and minerals in major world rivers. Part 3**. Hamburg: Mitteilungen aus dem Geologisch-Paläontologischen, Institut der Universitat Hamburg, 1985. p. 569-592. (SCOPE/UNEP Sonderband, 58).

KÖPPEN, W.P. **Climatologia: con un estudio de los climas de la tierra**. 1. ed. em Español. México: Fondo de Cultura Economica, 1948. 478 p.

KRUSCHE, A.V.; MARTINELLI, L.A.; VICTORIA, R.L.; BERNARDES, M.; CAMARGO, P.B.; BALLESTER, M.V.; TRUMBORE, S.E. Composition of particulate and dissolved organic matter in a disturbed watershed of southeast Brazil (Piracicaba River basin). **Water Research**. Oxford, v. 36, p. 2743-2752, 2002.

LARA, L.B.L.S.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L.A.; VICTORIA, R.L.; CAMARGO, P.B.; KRUSCHE, A.; AYERS, G.P.; FERRAZ, E.S.B.; BALLESTER, M.V. Chemical compositions of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 35, p. 4937-4945, 2001.

LEAL, T.F.M.; FONTENELE, A.P.G.; PEDROTTI, J.J.; FORNARO, A. Composição iônica majoritária das águas de chuva no centro da cidade de São Paulo. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 6, p. 855-861, 2004.

LELEYTER, L. Spéciation chimique des éléments majeurs, traces et des terres rares dans les matières en suspension et dans les sédiments de fond des cours d'eau : application aux fleuves de Patagonie (Argentine), à la Piracicaba (Brésil), à Sebou (maroc) et à l'III (France). 1998. 297 f. Thèse (Doctor) – Centre de Géochimie de la Surface, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1998.

LELEYTER, L.; PROBST, J.L. A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, London, v. 73, n. 2, p. 109-128, 1999.

LOPES, R.A. Extração sequencial de metais pesados em sedimentos de fundo ao longo do rio Tietê (SP): partição entre as fases lábil e residual. 2010. 179 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010. MAIER, M.H. Considerações sobre características limnológicas de ambientes lóticos. **Boletim do Instituto de Pesca**, São Paulo, v. 5, n. 2, p. 75-90, 1978.

MARTIN, J.M.; MEYBECK, M. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 7, p. 173-206, 1979.

MELLO, W.Z. Variabilidade na composição química da água de chuva durante a precipitação. **Ciência e Cultura**, São Paulo, v. 40, n. 10, p. 1008-1011, 1988.

MESSAÏTFA, A. **Transfert d'eau, des sediments et de polluants associes sur le bassin de l'III**: cas de mercure. 1997. 209 f. Thèse (Doctor) – Centre de Géochimie de la Surface, Université Louis Pasteur Strasbourg, 1997.

MEYBECK, M. **Bilan hydrochimique et géochimique du Lac Léman**. 1970. 245 f. Thèse (Doctor) – C.R.G. Thonon lês Bains, Université dês Sciences, Paris, 1970.

MEYBECK, M. Les fleuves et le cycle géochimique des éléments. 1984. 554 f. Thèse (Sci.) – Université de Paris – Sorbonne VI, Paris, 1984.

MEYBECK, M. Composition chimique des ruisseaux non pollués de France. **Science Géologique Bulletin**, Strasbourg v. 39, n. 1, p. 3-77, 1986.

MEYBECK, M. Global Geochemical Weathering of Surficial Rocks Estimated from River Dissolved Loads. **American Journal of Science**, New Haven, v. 287, p. 401-428, 1987.

MEYBECK, M. La pollution des fleuves. La Recherche, Paris, v. 21, n. 221, p. 608-617, 1990.

MEYBECK, M.; LAROCHE, L.; DÜRR, H.H.; SYVITSKI, J.P.M. Global variability of daily total suspended solids and their fluxes in rivers. **Global and Planetary Change**, Amsterdam, v. 39, p. 65-93, 2003.

MIGLIAVACCA, D.M.; TEIXEIRA, E.C.; MACHADO, A.C.M.; PIRES, M.R. Composição química da precipitação atmosférica no sul do Brasil – estudo preliminar. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 371-379, 2005.

MORAES, G.M. **Distribuição dos metais pesados em sedimentos de fundo na bacia do alto Tietê**; fatores de enriquecimento e classes de poluição. 2011. 157 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

MOREIRA-NORDEMANN, L.M.; GIRARDI, P.; RÉ POPPI, N. Química da precipitação atmosférica na cidade de Campo Grande – MS. **Revista Brasileira de Geofísica**, São Paulo, v. 15, n. 1, p. 35-44, 1997.

MORTATTI, J. **Erosão na Amazônia**: processos, modelos e balanço. 1995. 155 f. Tese (Livre-Docência) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1995.

MORTATTI, J.; BERNARDES, M.C.; PROBST, J.L.; LELEYTER, L. Composição química dos sedimentos fluviais em suspensão na bacia do rio Piracicaba: extração seletiva de elementos traço. **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v.16, n.2, p.123-141, 2002.

MORTATTI, J.; BORTOLETTO JUNIOR, M.J.; MILDE, L.C.E.; PROBST, J.L. Hidrologia dos rios Tietê e Piracicaba: séries temporais de vazão e hidrogramas de cheia. **Revista de Ciência e Tecnologia**, Piracicaba, v. 12, n. 23, p. 55-67, 2004a.

MORTATTI, J.; EVANGELISTA, R.A.O.; BENDASSOLLI, J.A.; TRIVELIN, P.C.O.; MILDE, L.C.E.; SANTANA, A.G.B. Characterization of domestic sewage in riverine system using Carbon-13 and Nitrogen-15 tracers. **Revista de Ciência e Tecnologia**, Piracicaba, v. 11, n. 21, p. 37-44, 2004b.

MORTATTI, J.; HISSLER, C.; PROBST, J.L. Distribuição de metais pesados nos sedimentos de fundo ao longo da bacia do rio Tietê. **Geologia USP. Série Científica**, São Paulo, v. 10, n. 2, p. 3-11, 2010.

MORTATTI, J.; MORAES, J.M.; VICTORIA, R.L.; MARTINELLI, L.A. Hydrograph separation of the Amazon River: a methodological study. **Aquatic Geochemistry**, Heidelberg, v. 3, p. 117-128, 1997.

MORTATTI, J.; PROBST, J.L. Aspectos hidrogeoquímicos da alteração de silicatos na bacia Amazônica. **Geociências**, São Paulo, v. 21, n. 1/2, p. 139-145, 2002.

MORTATTI, J.; PROBST, J.L. Characteristics of heavy metals and their evaluation in suspended sediments from Piracicaba river basin (São Paulo, Brazil). **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 40, p. 375-379, 2010.

MORTATTI, J.; PROBST, J.L. **Hidrogeoquímica de bacias de drenagem**. Piracicaba: CPG/CENA-USP, 1998. 235 p. (Série Didática, 1).

MORTATTI, J.; PROBST, J.L. Silicate rock weathering and atmospheric/soil CO<sub>2</sub> uptake in the Amazon basin estimated from river water geochemistry: seasonal and spatial variations. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 197, p. 177-196, 2003.

MORTATTI, J.; PROBST, J.L.; BORTOLETTO JUNIOR, M.J. Piracicaba river basin: mechanical and chemical erosions. **Geociências**, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 75-81, 2003.

MORTATTI, J.; PROBST, J.L.; FERNANDES, A.M.; MORTATTI, B.C.; OLIVEIRA, H. Influence of discharge on silicate weathering dynamics of the Tiete river basin: major cations and dissolved silica approach. **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 1, p. 15-26, 2008.

MORTATTI, J.; PROBST, J.L.; FERREIRA, J.R. Hydrological and geochemical characteristics of the Jamari and Jiparana river basin (Rondonia, Brazil). **GeoJournal**, Dordrecht, v. 26, n. 3, p. 287-296, 1992.

MORTATTI, J.; PROBST, J.L.; OLIVEIRA, H.; BIBIAN, J.P.R.; FERNANDES, A.M. Fluxo de carbono inorgânico dissolvido no rio Piracicaba (São Paulo): partição e reações de equilíbrio do sistema carbonato. **Geociências**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 429-436, 2006.

MORTATTI, J.; PROBST, J.L.; TARDY, Y. Avaliação do escoamento superficial na Bacia Amazônica através do transporte de material fluvial. **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 8, n. 2, p. 235-243, 1994.

MORTATTI, J.; VICTÓRIA, R.L.; TARDY, Y. Balanço de alteração e erosão química na bacia amazônica. **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v.11, n.1, p.2-13, 1997a.

MORTATTI, J.; VICTÓRIA, R.L.; TARDY, Y. Hidrogeoquímica da bacia amazônica. In: SEMANA DE GEOQUÍMICA, 10., CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LINGUA PORTUGUESA 4., 1997, Braga. **Actas...** Braga: Universidade do Minho, 1997b. p. 575-578.

MOZETO, A.A.; SILVERIO, P.F.; DE PAULA, F.C.F.; BEVILACQUA, J.E.; PATELLA, E.; JARDIM, W.R. Weakly-bound metals and total nutrient concentrations of bulk sediments from some reservoirs in São Paulo state, SE, Brazil. In: MUNAWAR, M. (Ed.). **Sediment quality assessment and management:** insight and progress. Leiden, NE: Backhuys Publishing, 2003. p. 221-239.

MÜLLER, G. Schwermetalle in the sedimenten dês rheins-veränderungen seit. **Umschau**, Frankfurt, v. 79, p. 133-149, 1979.

NKOUNKOU R.R.; PROBST J.L. **Hydrology and geochemistry of the Congo River system**. Hamburg: Mitteilungen aus dem Geologisch-Paläontologischen, Institut der Universitat Hamburg, 1987. p. 483-508. (SCOPE/UNEP Sonderband, 64).

OLIVEIRA, J.B. **Solos do estado de São Paulo**: descrição das classes registradas no mapa pedológico, por João Bertoldo de Oliveira. Campinas: Instituto Agronômico, 1999. 112 p. (Boletim Científico, 45).

OLIVEIRA, J.B.; CAMARGO, M.N.; ROSSI, M.; CALDERANO FILHO, B. **Mapa pedológico do Estado de São Paulo**: legenda expandida. Campinas: Instituto Agronômico; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 64 p. mapa.

PEDRO, G. Essais sur la caractérisation géochimique des différents processus zonaux résultant de l'altération de roches superficielles (cycle aluminosillicique). **Comptes Rendus de l'Academie de Science**, Paris, v. 262, p. 1821-1831, 1966.

PERAY, N. **Composition chimique des eaux e l'III à Strasbourg**: variations saisonnières des flux de matières et bilan de l'erosion chimique. Strasbourg: ULP, Centre de Géochimie de la Surface, 1998. (Report).

PERROTA, M.M.; SALVADOR, E.D.; LOPES, R.C.; D'AGOSTINHO, L.Z.; PERUFFO, N.; GOMES, S.D.; SACHS, L.L.B.; MEIRA, V.T.; GARCIA, M.G.M.; LACERDA FILHO, J.V. **Mapa geológico do estado de São Paulo.** escala 1:750.000. São Paulo: Programa Geologia do Brasil – PGB, CPRM, 2005.

PILGRIM, D.H.; HUFF, D.D.; STEELE, T.D. Use of specific conductance and contact time relations for separating flow components in storm runoff. **Water Resources Research**, Washington, DC, v. 15, n. 2, p. 329-339, 1979.

PINDER, G.F.; JONES, J.F. Determination of the ground water component of peak discharge from the chemistry of total runoff. **Water Resources Research**, Washington, DC, v.5, n.2, p.438-455, 1969.

PROBST, J.L. **Hydrologie du bassin de la Garonne.** Modèles de mélanges. Bilan de l'erosion. Exportation des phosphates et des nitrates. 1983. 148 f. Thèse (Doctor) - Université Paul Sabatier, Toulouse, 1983.

PROBST, J.L. Dissolved and suspended matter transported by the Girou river (France): mechanical e chemical erosion rates in a calcareous molasse basin. **Hydrological Sciences Journal**, Oxford, v. 31, p. 61-79, 1986.

PROBST, J.L. **Géochimie et hydrologie de l'érosion continentale**. Mécanisms, bilan global actuel et fluctuations au cours des 500 derniers millions d'annés. Strasbourg: Université Louis Pasteur, Institut de Géologie, 1992. 161 p. (Sciences Géologiques Mémoire, 94).

PROBST, J.L.; BAZERBACHI, A. Transports en solution et en suspension par la Garonne supérieure. **Science Géologique Bulletin**, Strasbourg, v. 39, p. 79-98, 1986.

PROBST, J.L.; SIGHA, N. Estimation de l'écoulement superficiel et de as charge en suspension sur quelques grands bassins fluviaux du monde. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences**, Paris, v. 309, n. 4, p. 357-363, 1989.

PROBST, J.L.; AMIOTTE-SUCHET, P.; TARDY, Y. Global continental erosion and fluctuations of atmospheric CO<sub>2</sub> consumed during the last 100 years. In: KHARAKA, Y.K.; MAEST, A.S. **Water-rock interaction**. Rotterdam: A.A. Balkema, 1992. p. 483-486.

PROBST, J.L.; MORTATTI, J.; TARDY, Y. Carbon river fluxes and global weathering CO<sub>2</sub> consumption in the Congo and Amazon River basins. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 9, p. 1-13, 1994.

PROBST, J.L.; NKOUNKOU, R.R; KREMPP, G.; BRICQUET, J.P.; THIÉBAUX, J.P.; OLIVRY, J.C. Dissolved major elements exported by the Congo and the Ubangui rivers during the period 1987-1989. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 135, p. 237-157, 1992.

PRUSKI, F.F.; RODRIGUES, L.N.; SILVA, D.D. Modelo hidrológico para estimativa do escoamento superficial em áreas agrícolas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 5, n. 2, p. 301-307, 2001.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F.; MELO, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

ROBSON, A.; NEAL, C. Hydrograph separation using chemical techniques: an application to catchments in mid-Wales. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 116, p. 345-363, 1990.

ROSS, J.L.S.; MOROZ, I.C. **Mapa geomorfológico do estado de São Paulo**. São Paulo: Laboratório de Geomorfologia, Depto Geografia, FFLCH-USP, Laboratório de Cartografia Geotécnica – Geologia Aplicada - IPT, FAPESP, 1997. 63 p. (Mapas e Relatórios).

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. **Metals in the hydrocycle**. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 349 p.

SAMUEL, J.; ROUAULT, R.; BESNUS, Y. Analyse multiémentaire standardisée des matériaux géologiques en spectrométrie d'émission par plasma a couplage inductif. **Analysis**, Oxford, v. 13, p. 312-317, 1985.

SANTOS, G.A.; CAMARGO F.A.O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo:** ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre: Gênesis, 1999. 508 p.

SARDINHA, D.S. **Avaliação do intemperismo químico e influências antropogênicas na bacia do Alto Sorocaba (SP)**. 2007. 103 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Rio Claro, 2007.

SARDINHA, D.S.; CONCEIÇÃO, F.T.; BONOTTO, D.M.; SALLES, M.H.D.; ANGELUCCI, V.A. Avaliação de balanço anual de cátions e ânions na bacia do Alto Sorocaba (SP). **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 38, n. 4, p. 730-740, 2008.

SILVA, D.M.L.; OMETTO, J.P.H.B.; LOBO, G.A.; PAULA LIMA, W.; SCARANELLO, M.A.; MAZZI, E.; ROCHA, H.R. Can land use changes alter carbon, nitrogen and major ion transport in subtropical Brazilian streams? **Scientia Agricola** Piracicaba, v. 64, n. 4, p. 317-324, 2007.

SILVA, G.M.P. **Diagnóstico ambiental da bacia do rio Corumbata**í: um estudo analítico. Rio Claro: Centro de Estudos Ambientais, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", 1994. (Relatório).

SILVA, I.S.; ABATE, G.; LICHTIG, J.; MASINI, J.C. Heavy metal distribution in recent sediments of the Tietê-Pinheiros River system in São Paulo state, Brazil. **Applied Geochemistry**, New York, v. 17, n. 2, p. 105-116, 2002.

SIVIERO, M.R.L.; COIADO, E.M. A produção de sedimentos a montante de uma seção do rio Atibaia associada à descarga sólida transportada. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 13., 1999, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: SBRH, 1999. 1 CD-ROM.

SMITH, W.S.; PETRERE JUNIOR, M. Caracterização limnológica da bacia de drenagem do rio Sorocaba, São Paulo, Brasil. **Acta Limnologica Brasiliensisia**, Rio Claro, v. 12, p. 15-27, 2000.

SMITH, W.S.; SALMAZZI, B.A.; POSSOMATO, H.M.; OLIVEIRA, L.C.A.; ALMEIDA, M.A.G.; PUPO, R.H.; TAVARES, T.A. A bacia do rio Sorocaba: caracterização e principais impactos. **Revista Científica do IMAPES**, Sorocaba, v. 3, n. 3, p. 51-57, 2005.

STALLARD, R.F.; EDMOND, J.M. Geochemistry of the Amazon Basin. 1. Precipitation chemistry and marine contribution to the dissolved load at the time of peak discharge. **Journal of Geophysical Research**. **Serie C**, Washington, DC, v. 86, n. 10, p. 9844-9858, 1981.

STALLARD, R.F.; EDMOND, J.M. Geochemistry of the Amazon Basin. 2. The influence of the geology and weathering environment on the dissolved load. **Journal of Geophysical Research. Serie C**, Washington, DC, v. 88, n. 14, p. 9671-9688, 1983.

STALLARD, R.F.; EDMOND, J.M. Geochemistry of the Amazon Basin. 3. Weathering chemistry and limits to dissolved inputs. **Journal of Geophysical Research. Serie C**, Washington, DC, v. 92, n. 8, p. 8293-8302, 1987.

STUMM, R.F.; MORGAN, J.J. **Aquatic chemistry:** an introduction emphasizing chemical equilibria in natural water waters. New York: John Wiley & Sons, 1981. 780 p.

TARDY, Y. Une méthode de détermination des types d'altération actuels par l'étude des eaux en pays granitiques et gneissiques. **Comptes Rendus de l'Academie des Sciences. Serie D**, Paris, v.267, p.579-582, 1968.

TARDY, Y. **Geochimie des alterations.** Etudes des arènes et dês eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. Strasbourg: Service de la Carte Géologique d'Alsace et Lorraine, 1969. 199 p. (Mémorie, 31).

TARDY, Y. Characterization of the principal weathering types by the geochemistry of waters from some European and African crystalline massifs. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 7, p. 253-271, 1971.

TARDY, Y. Le cycle de l'eau; climats, paléoclimats et géochimie globale. Paris: Masson, 1986. 338 p.

TARDY, Y. Erosion. Encyclopedia Universalis, Paris, v. 8, p. 615-627, 1990.

TARDY, Y.; BUSTILLO, V.; ROQUIM, C.; MORTATTI, J.; VICTORIA, R. The Amazon. Bio-geochemistry applied to river basin management. Part I. Hydroclimatology, hydrograph separation, mass transfer balances, stable isotopes, and modelling. **Applied Geochemistry**, Aberystwyth, v. 20, p. 1746-1829, 2005.

TAYLOR, R.; MACLENNAN, S.M. The composition and the evolution of the continental crust: rare earth element evidence from sedimentary rocks. **Philosophical Transactions of Royal Society of London. Series A,** London, v. 301, n. 1461, p. 381-399, 1981.

TESSIE, A.; CAMPBELL, P.G.C. Partitioning of trace metals in sediments: relationship with bioavailability. **Hydrobiology**, Sofia, v. 149, p. 43-52, 1987.

TUREKIAN, K.K.; WEDEPOHL, K.H. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. **Geological Society of American Bulletin**, New York, v. 72, p. 175-192, 1961.

USDA. Stream Systems Technology Center. **WinXPRO 3.0**. Fort Collins, 2005. Disponível em: <u>www.stream.fs.fed.us</u>. Acesso em: 18 mar. 2009.

VENDRAMINI, D. Aspectos hidrogeoquímicos de uma microbacia reflorestada com *Eucalypthus grandis* no município de Angatuba - São Paulo. 2009. 195 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

VOLLENWEIDER, R.A. Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and flowing waters, with particular reference to phosphorus and nitrogen as factor in eutrophication. Paris: OECD, 1968. 182 p. (Technical Report, PAS/CSI/68, 27).

WALLING, D.E.; FANG, D. Recent trends in the suspended sediment loads of the world's rivers. **Global and Planetary Change**, Amsterdam, v. 39, p. 111-126, 2003.

WALLING D.E.; MOOREHEAD P.W. The particle size characteristics of fluvial suspended sediment: an overview. **Hydrobiology**, Sofia, v. 177, p. 125-149, 1989.