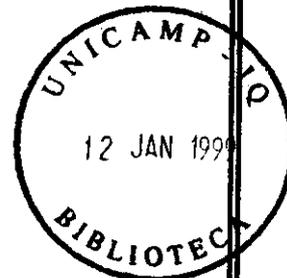


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO NA ÁREA DE QUÍMICA ANALÍTICA
FERNANDA VASCONCELOS DE ALMEIDA

DETERMINAÇÃO DO FLUXO DE DIÓXIDO DE CARBONO
NA INTERFACE ÁGUAS NATURAIS/ATMOSFERA
UTILIZANDO UM EQUIPAMENTO PORTÁTIL
FIA/CONDUTOMÉTRICO

ORIENTADOR: WILSON DE FIGUEIREDO JARDIM

SETEMBRO/1998

0000000000

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Wilson Jardim por ter me dado a oportunidade de ingressar na área de química ambiental e também pela orientação nesse trabalho.

Aos amigos, Tuca, Pedro, Ivo, Célio, Jarbas e Mozeto que muito me ajudaram no desenvolver deste trabalho.

Aos amigos de laboratório, Cleidiane, Eduardo, Marcelo, Cris, Martha, Roberta, Carminha, Claudia, Margarete, Soraya, Raquel Sofia, Raquel Nogueira, Giane, Pina, Ileana, Rosana, Henrique, Renato, Emerson, Saliba, Pilar, Ismael, Paulo, pela convivência sempre agradável.

Ao Adriano, pela maravilhosa companhia.

A Angela, Gilson e Gilsinho, minha família muito querida.

Ao Instituto de Química de UNICAMP, professores e funcionários, pelo apoio demonstrado.

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um procedimento analítico para a determinação em campo de CO₂ total, livre e atmosférico, em matrizes ambientais, sendo aplicado em reservatórios naturais no estudo do fluxo de CO₂ na superfície água/atmosfera. O método analítico utilizado é a Análise por Injeção em Fluxo com detecção condutométrica (FIA/condutométrico). O mesmo é baseado na difusão do CO₂ através de uma membrana de Teflon para um fluxo de água desionizada, gerando um gradiente de condutividade proporcional à concentração de CO₂ na amostra. O sistema FIA/condutométrico é portátil e robusto, permitindo a determinação simples e direta do CO₂ atmosférico e da especiação do carbono inorgânico aquoso.

Para que as amostras fossem analisadas "in loco" e de forma a sofrerem manipulações mínimas, também foi proposto um novo método de coleta em campo. Este método consiste na amostragem da atmosfera a diferentes alturas, utilizando uma base de alumínio presa a uma bóia. As amostras da coluna d'água também foram coletadas a diferentes profundidades, utilizando uma garrafa de Kemmerer. Todas as amostras foram coletadas e armazenadas em seringas plásticas de 60 mL.

As coletas realizadas nos lagos marginais da Bacia do Rio Amazonas teve como objetivo avaliar as vantagens do método proposto para a especiação do carbono inorgânico frente às medidas de alcalinidade, técnica tradicionalmente utilizada para este fim, bem como a caracterização desses reservatórios quanto ao fluxo de CO₂ na superfície água/atmosfera. Esses lagos se caracterizaram como fontes de CO₂ para atmosfera, apresentando valores de fluxo de 1429, 2488 e 3227 $\mu\text{molCO}_2/\text{m}^2\text{h}$ para o Lago do Calado, Cristalino e Tupé, respectivamente.

A amostragem realizada na Lagoa do Óleo, várzea do Rio Mogi-Guaçu, teve como objetivo avaliar a influência do ciclo hidrológico na variação do fluxo de CO₂ na superfície água/atmosfera. Este reservatório se comportou como fonte de CO₂ para a atmosfera em todas as coletas, enquanto os maiores valores foram obtidos para a estação quente e chuvosa, associados aos maiores valores de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$. O fluxo médio anual de CO₂ para esta lagoa foi de $18,2 \pm 10,4 \text{ molCO}_2/\text{m}^2\text{ano}$.

Finalmente, a Lagoa do Taquaral, na cidade de Campinas, foi escolhida como um outro local de coleta, devido ao seu alto grau de eutrofização. Este reservatório se comportou como um absorvedor de CO₂ (o fluxo médio de CO₂ foi de $-242 \pm 38 \mu\text{molCO}_2/\text{m}^2\text{h}$), mostrando uma relação estreita entre a invasão deste gás e a atividade fotossintética na lagoa.

ABSTRACT

An analytical procedure was developed for field determination of TCO₂ (total CO₂), H₂CO₃* (free CO₂) and atmospheric CO₂, in environmental samples, and applied in the study of CO₂ flux across the air-water surface of natural reservoirs. The analytical method used was Flow Injection Analysis with conductometric detector. The method is based on the diffusion of the CO₂ through a membrane of Teflon in a flow of deionized water, generating a gradient of conductivity proportional to the concentration of CO₂ in the sample. The FIA system is portable and robust, allowing the direct determination of the CO₂ in both gaseous and aqueous matrices.

A new sampling method was also proposed, so that the samples were analyzed "in loco" in a way to suffer minimum manipulation. The method consists in sampling the atmosphere at different heights, using a floating of aluminum rod. The aqueous samples were also collected at different depths, using a Kemmerer bottle. All samples were collected and stored in plastic syringes of 60 mL.

Sampling was carried in the marginal lakes of Rio Amazonas, in terms to evaluate the advantages of the proposed FIA method for the speciation of inorganic carbon *versus* alkalimetric titrations, a traditional procedure used for this purpose. The flux of CO₂ across the air-water surface was also investigated. Amazonian lakes were characterized as sources of CO₂ in respect to atmosphere, with flux values of 1429, 2488 and 3227 molCO₂/m²h for the Lago do Calado, Cristalino and Tupé, respectively.

Sampling accomplished in the Lagoa do Óleo was aimed to evaluate the influence of the hydrological cycle in the flux of CO₂ across the air-water surface. This reservoir behave as a source of CO₂ to the atmosphere, with the highest values of flux obtained in summer (wet season), which was associated to high values of pCO₂^{atm}. The annual average flux of CO₂ for this lake was of 18.2 ± 10.4 molCO₂/m²ano.

Finally, the Lagoa do Taquaral, in the city of Campinas, was selected as another sampling reservoir, due to it's high levels of eutrophication. This reservoir showed to be a sink for CO₂ (the averaged flux of CO₂ was of -242 ± 38 molCO₂/m²h), showing a direct relationship between the invasion of CO₂ and the photosynthetic activity in the lake.

ÍNDICE		pág.
1.	INTRODUÇÃO	01
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	01
2.1.	Termodinâmica X cinética de ecossistemas aquáticos	02
2.2.	O CO ₂ no ciclo do carbono	03
2.3.	O efeito estufa	04
2.4.	A reatividade do CO ₂ na coluna d'água	05
2.5.	Métodos de determinação de CO ₂ aquoso e gasoso	06
2.5.1.	Titulação alcalimétrica	07
2.5.2.	Sistemas de análise em fluxo	09
3.	SISTEMA FIA-CONDUTOMÉTRICO	11
3.1.	Instrumentos e materiais para o sistema FIA/conducométrico	14
3.2.	Sensibilidade analítica	14
3.3.	Vazão dos fluidos	15
3.4.	A cela de difusão	16
3.5.	Curva de calibração	17
3.6.	Características analíticas do sistema FIA/conducométrico para a análise de amostras gasosas	19
3.7.	Características analíticas do sistema FIA/conducométrico para a análise de amostras líquidas (TCO ₂ e H ₂ CO ₃ *)	20
3.8.	Sistema FIA X alcalinidade para a especiação do CO ₂	21
3.8.1.	Amostra de água de chuva	24
4.	COLETA EM CAMPO	24
4.1.	Materiais de coleta e equipamentos de campo	25
4.2.	Equipamentos utilizados em laboratório	26
4.3.	Preparo das soluções padrões	26
4.4.	Coleta e injeção das amostras e dos padrões	27
5.	FLUXO DE CO₂ NA INTERFACE ÁGUA-ATMOSFERA	29

5.1. A importância biogeoquímica do fluxo de CO ₂ na interface água-atmosfera	29
5.2. A Lei de Henry	31
5.3. Fatores físico-químicos que influenciam o fluxo de CO ₂	32
5.4. A lei de Fick	34
5.5. A velocidade de transferência gasosa	35
5.5.1. Equações empíricas da literatura para o cálculo de <i>K</i>	36
5.5.2. Equação empírica utilizada para o cálculo do fluxo de CO ₂	38
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
6.1. A bacia do Rio Amazonas	40
6.1.1. Lagos da bacia do Rio Amazonas	41
6.1.2. Fluxo de CO ₂ na interface dos lagos da bacia do Rio Amazonas.	47
6.2. A Estação Ecológica do Jataí	48
6.2.1. A Lagoa do Óleo	50
6.2.2. Especiação do CO ₂ e valores de fluxo na interface água/atmosfera	51
6.2.3. Gradiente de pCO ₂ ^{atm} na Lagoa do Óleo	55
6.2.4. Taxa fotossintética da Lagoa do Óleo	57
6.3. A Lagoa do Taquaral	61
7. CONCLUSÕES	62
8. REFERÊNCIAS	64

LEGENDA DAS TABELAS

pág.

- **Tabela 1:** Valores de TCO_2 , em $\mu\text{mol/L}$, obtidos para as amostras do Rio Negro e Solimões, por titulação Gran alcalimétrica. 22
- **Tabela 2:** Especificação do carbono inorgânico em uma amostra de água de chuva de Manaus pelo método FIA/contutométrico e pela titulação alcalimétrica. Valores de H_2CO_3^* e TCO_2 , em $\mu\text{mol/L}$. 24
- **Tabela 3:** Fluxo de CO_2 referentes aos três modelos empíricos aplicados à Lagoa do Óleo, em Julho de 1997 ($\mu\text{mol/m}^2\text{h}$). 38
- **Tabela 4:** Valores de H_2CO_3^* e de TCO_2 , em $\mu\text{mol/L}$, referentes aos lagos da bacia do Rio Amazonas. 43
- **Tabela 5:** Dados de pH, oxigênio dissolvido (OD), em mg/L, carbono orgânico dissolvido (COD), em mgC/L, do **Lago do Calado**, em maio de 1997. 46
- **Tabela 6:** Dados de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$, em μatm , para as amostras referentes a campanha do Amazonas, em maio de 1997. 47
- **Tabela 7:** Valores de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ e $p\text{CO}_2^{\text{aq}}$, em μatm ; pH e Fluxo, em $\mu\text{mol/m}^2\text{h}$, referentes aos lagos da bacia do rio Amazonas 48
- **Tabela 8:** Valores de TCO_2 , em $\mu\text{mol/L}$; $p\text{CO}_2^{\text{aq}}$ e $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$, em μatm , e fluxo, em $\mu\text{mol/m}^2\text{h}$, referentes às amostras da superfície da Lagoa do Óleo em Julho de 1997 51
- **Tabela 9:** Valores de TCO_2 , em $\mu\text{mol/L}$; $p\text{CO}_2^{\text{aq}}$ e $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$, em μatm , e fluxo, em $\mu\text{mol/m}^2\text{h}$, referentes às amostras da Lagoa do Óleo em Outubro de 1997. 52
- **Tabela 10:** Valores de TCO_2 , em $\mu\text{mol/L}$; $p\text{CO}_2^{\text{aq}}$ e $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$, em μatm , e fluxo, em $\mu\text{mol/m}^2\text{h}$, referentes às amostras da Lagoa do Óleo em Março de 1998. 53
- **Tabela 11:** Valores de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$, em μatm , para as amostras da atmosfera acima da Lagoa do Óleo, em Julho de 1997. 56
- **Tabela 12:** Dados de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$, em μatm , para as amostras da atmosfera acima da Lagoa do Óleo, em outubro de 1997. 56
- **Tabela 13:** Dados de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$, em μatm , para as amostras da atmosfera acima da Lagoa do Óleo, em março de 1998. 56

- **Tabela 14:** Valores de H_2CO_3^* , OD, AOU e PACO_2 , em $\mu\text{mol/L}$, e a razão entre eles para as amostras da Lagoa do Óleo, em julho de 1997 (**estação fria e seca**). 58
- **Tabela 15:** Valores de H_2CO_3^* , OD, AOU e PACO_2 , em $\mu\text{mol/L}$, e a razão entre eles para as amostras da Lagoa do Óleo em outubro de 1997 (**fim da estação fria e seca**). 58
- **Tabela 16:** Valores de H_2CO_3^* , OD, AOU e PACO_2 , em $\mu\text{mol/L}$, e a razão entre eles para as amostras da Lagoa do Óleo em março de 1998 (**estação quente e chuvosa**). 59
- **Tabela 17:** Valores de pH; Temperatura, em $^\circ\text{C}$; TCO_2 , em $\mu\text{mol/L}$; $p\text{CO}_2^{\text{aq}}$, em μatm ; OD, em mg/L ; $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$, em μatm ; e fluxo, em $\mu\text{mol/m}^2\text{h}$, para as amostras da Lagoa do Taquaral. 61
- **Tabela 18:** Valores de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$, em μatm , nas três coletas para as amostras da Lagoa do Taquaral. 62

LEGENDA DAS FIGURAS

pág.

- **Figura 1:** O ciclo do carbono e suas influências antrópicas. 03
- **Figura 2:** Sistema de fluxo usado para a determinação de CO₂ livre, total e gasoso. 13
- **Figura 3:** Altura do fiagrama, para amostras e padrões gasosos, em função da vazão nominal do sistema FIA/conduutométrico. 16
- **Figura 4:** Detalhes das celas de difusão. 17
- **Figura 5:** (a) Curva de calibração de H₂CO₃^{*}, referente às amostras do Lago do Calado; (b) picos de calibração de H₂CO₃^{*}, em triplicatas. 18
- **Figura 6:** Variação da concentração de padrões de CO₂ gasoso quando estocados. 20
- **Figura 7:** Valores de TCO₂, em μmol/L, via FIA e Alcalinidade (Alc), referentes às amostras da campanha do Amazonas, em maio de 1997. 23
- **Figura 8:** Valores de H₂CO₃^{*}, em μmol/L, via FIA e Alcalinidade (Alc), referentes às amostras da campanha do Amazonas, em maio de 1997. 23
- **Figura 9:** Descrição dos processos químicos responsáveis pelo movimento de compostos químicos (no caso CO₂) através das 4 regiões, considerando uma interface água-atmosfera intacta, isto é sem bolhas ou aerossóis. 32
- **Figura 10:** Mapa da localização da Bacia do Rio Amazonas e seus principais tributários. 42
- **Figura 11:** Gradiente de pCO₂^{atm} e pCO₂^{aq}, em μatm, para os Lagos Tupé, Cristalino e do Calado. 44
- **Figura 12:** Gradiente das propriedades químicas medidas na coluna d'água do Lago Tupé. 45
- **Figura 13:** Gradiente das propriedades químicas medidas na coluna d'água do Lago Cristalino. 46
- **Figura 14:** Mapa da área de estudo mostrando o conjunto de corpos d'água encontrado na Reserva Ecológica de Jataí. 49
- **Figura 15:** Médias mensais da precipitação e da vazão do Rio Mogi-Guaçu de 1972 a 1990. 50

- Figura 16: Níveis de supersaturação de CO ₂ , em μatm , na Lagoa do Óleo, em Julho de 1997.	52
- Figura 17: Gradiente das pressões parciais de CO ₂ entre a atmosfera ($p\text{CO}_2^{\text{atm}}$) e a coluna d'água ($p\text{CO}_2^{\text{aq}}$), referente à coleta de outubro de 1997.	53
- Figura 18: Gradiente das pressões parciais de CO ₂ entre a atmosfera ($p\text{CO}_2^{\text{atm}}$) e a coluna d'água ($p\text{CO}_2^{\text{aq}}$), referente à coleta de março de 1998.	54
- Figura 19: Médias dos valores de fluxo calculados para as três coletas realizadas na Lagoa do Óleo.	55
- Figura 20: Médias dos valores de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ calculadas para as coletas realizadas na Lagoa do Óleo.	57

LEGENDA DA FOTO

Foto 1: Fotos do sistema montado para a amostragem da atmosfera a diferentes alturas. As fotos foram tiradas durante uma coleta na Lagoa do Óleo.	28
---	----

1. INTRODUÇÃO

No presente trabalho um sistema FIA com detecção condutométrica foi otimizado para uma maior aplicabilidade em campo, onde simplicidade, robustez e velocidade analítica são características fundamentais, com a finalidade de se fazer a especiação do CO₂ da coluna d'água e, simultaneamente, determinar a pressão parcial de CO₂ atmosférico.

Os valores calculados de CO₂ nas fases gasosa e aquosa foram utilizados para o cálculo do fluxo de CO₂ na interface água/atmosfera de reservatórios naturais brasileiros, através de equações empíricas utilizadas na literatura, com o objetivo de avaliar o comportamento desses reservatórios quanto ao fluxo deste gás.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Vários estudos estão sendo desenvolvidos para se conhecer as potenciais fontes e sumidouros de CO₂ do planeta, pois a absorção de CO₂ pelas águas interiores pode influenciar bastante o ecossistema aquático (Keeling, 1965; Emerson, 1975; Ben-Yaakov e Guterman, 1984; Cole *et ali*, 1994; Portielje e Lijklema, 1995 ; Wanninkhof *et ali*, 1996). Apesar dos reservatórios naturais (lagos e lagoas) cobrirem apenas 2% da área superficial continental e o volume total ser uma pequena fração da hidrosfera global (< 0,01%) eles estão fortemente expostos aos efeitos das atividades antrópicas. Lerman e Stumm (1989) descrevem que se esses corpos d'água se comportassem como absorvedores de parte do CO₂ atmosférico emitido nos últimos 20 anos, a concentração média de carbono inorgânico dissolvido poderia aumentar para cerca de 20 mgC/L, caracterizando um valor cerca de 2-3 vezes maior que a concentração média anual.

A característica das águas naturais de se comportarem como fonte ou sumidouro de CO₂ depende não só das características físico-químicas do sistema CO₂ e água (difusão e reação deste gás na água), como também do pH, da produção primária dos microorganismos através do consumo de CO₂ pela fotossíntese e da decomposição e respiração de microorganismos gerando CO₂. A complexidade desses processos, apresentando cinéticas bastantes distintas resulta em corpos d'água supersaturados ou insaturados em relação à concentração do gás na atmosfera, isto é, condições de não-equilíbrio.

2.1. Termodinâmica X cinética de ecossistemas aquáticos

A caracterização de sistemas aquáticos é normalmente realizada através da utilização de modelos termodinâmicos, cinéticos ou ambos ao mesmo tempo. A diferença básica entre modelos termodinâmicos e cinéticos é o estado estacionário (do inglês, *stationary state*), a condição que não varia com o tempo. O estado estacionário para o modelo termodinâmico é o equilíbrio. Ele requer que o sistema seja fechado, isto é, sem troca de material com os arredores. A massa total do sistema é considerada fixa, mas as frações molares podem variar com reações e processos internos.

Para o modelo cinético, o estado estacionário é definido como o estado constante (do inglês, *steady state*). Por exemplo, um sistema que está alcançando o equilíbrio através de várias reações químicas consecutivas, o estado constante pode ser especificado como um estado em que a taxa de variação na concentração de um ou mais intermediário é desprezível (Phillips, 1991). Para sistemas em que calor e massa estão sendo transportados na camada limítrofe de duas fases (superfície água/atmosfera, por exemplo), o estado constante pode ser especificado como um estado em que a taxa de variação dos valores das funções de estado, tais como concentração ou temperatura é desprezível. Este modelo requer que o sistema seja aberto ou contínuo de forma que exista troca de material com os arredores, podendo as frações molares dos componentes variar através de fluxos e reações.

Os modelos termodinâmicos são modelos mais simples pois requerem menos informações, ainda que bastante precisos quando utilizados dentro dos seus limites apropriados. Por outro lado, quando se fala na caracterização de sistemas aquáticos, normalmente se utiliza a terminologia de estado constante (*steady state*), porém são utilizadas as constantes de equilíbrio de qualquer modelo termodinâmico tradicional. Através da utilização das equações termodinâmicas é possível caracterizar o sistema quanto à distância do equilíbrio que ele se encontra e quais são as forças motoras de reação do sistema, assumindo um estado constante. Por outro lado, o estudo da variação do sistema com a temperatura e pressão, por exemplo, ajuda a prever a alteração que este sistema sofreria frente a mudanças nos vários parâmetros termodinâmicos.

No presente trabalho, a termodinâmica é usada como uma ferramenta para avaliar resultados e, principalmente para caracterizar, de forma relativa, o

comportamento de diversos reservatórios quanto ao fluxo de CO₂ na superfície com a atmosfera, assumindo condições de "steady state".

2.2. O CO₂ no ciclo do carbono

O carbono é encontrado sob a forma sólida, líquida e gasosa e pode estar livre ou combinado com outros elementos (nitrogênio, fósforo, enxofre, hidrogênio e oxigênio) no chamado ciclo do carbono. A maior parte do estoque de carbono encontra-se nas rochas, tanto na forma de carbonato (CO₃²⁻), como de carbono orgânico disperso em rochas sedimentares. Todas as outras fontes de carbono combinadas (atmosfera, biota, combustíveis fósseis, solo e compostos dissolvidos) compreendem menos que 1% do total (O'Neill, 1985) sendo este o elemento chave para a vida na terra.

O CO₂ é de importância crucial em vários processos que se desenvolvem na terra: participa, por exemplo, da fotossíntese, como fonte de carbono para a formação das plantas terrestres e marinhas; da manutenção das características alcalinas da água do mar e da composição das carapaças e esqueletos de animais e plantas aquáticas. O CO₂ liberado antropicamente entra no ciclo natural do carbono, participando dos diversos processos que se desenvolvem neste ciclo (figura 1).

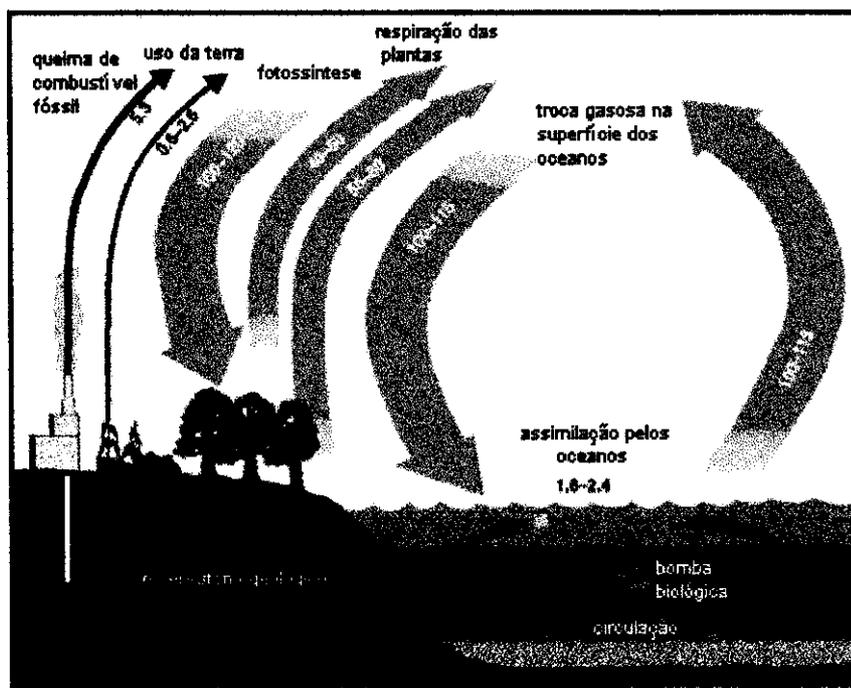


Figura 1: O ciclo do carbono e suas influências antrópicas.

Embora tendo se mantido constante por muito tempo, a concentração atmosférica global de CO₂ tem aumentado muito desde o século passado, principalmente devido à queima de combustíveis fósseis, que teve um aumento significativo como consequência do desenvolvimento industrial acelerado e da explosão demográfica das grandes cidades. Além disso outras fontes também significativas são o desflorestamento e o cultivo da terra. Segundo estudos de um grupo canadense (Sellers *et al*, 1995), a concentração global de CO₂ cresceu de 315 ppmv em 1958 para 356 ppmv nos dias de hoje e, devido a este crescimento indiscriminado a contribuição do CO₂ antrópico para o aumento do Efeito Estufa se tornou um tema de grande importância em toda a comunidade científica.

As fontes antrópicas de CO₂ aceleram o retorno para a atmosfera do carbono que ainda ficaria retido nas rochas por milhões de anos. Contudo, apesar da quantidade de CO₂ antrópico liberado para a atmosfera ser muito grande (estima-se mais de 7 bilhões de toneladas por ano apenas devido à queima de combustíveis fósseis), isto representa menos de 1% da massa já existente na atmosfera e ainda um aumento de menos de 1/3 deste 1%, ao ano, na concentração final de CO₂ na atmosfera. Estima-se, ainda, uma taxa de crescimento nos níveis de CO₂ atmosférico de 1 ppm por ano, porém apenas uma fração deste gás emitido para a atmosfera permanece lá. Parte deste gás é absorvido pelas plantas, outra é absorvida pelos oceanos e águas interiores e muito é varrido da atmosfera dissolvendo-se na água de chuva (Emsley, 1996).

Com isso, várias discussões estão surgindo no sentido de se conhecer as reais consequências das emissões antrópicas de CO₂ e que proporção deste gás emitido permanece na atmosfera. A transferência de CO₂ para outros compartimentos remove a maioria do carbono da atmosfera liberado antropicamente, porém ainda não está claro onde parte deste carbono está fixada, já que o balanço de massa deste elemento não está completo. Parte deste carbono pode estar sendo consumida devido ao aumento no crescimento de plantas e, especialmente das árvores jovens nas florestas de todo o mundo (processo de fertilização).

2.3. O Efeito Estufa

O CO₂ participa, juntamente com o vapor d'água, o metano e outros gases em menores concentrações (N₂O, O₃ e CFCs), para manter a temperatura da atmosfera

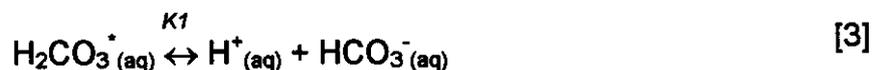
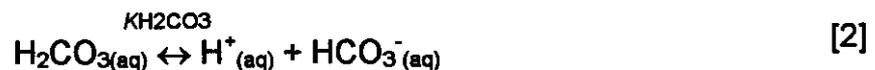
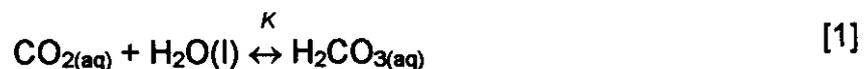
terrestre estável. Esses gases possuem a capacidade de absorver raios infravermelhos que incidem na superfície terrestre, impedindo que parte desta radiação escape de volta para o espaço e, portanto, aquecendo a atmosfera. Este efeito natural é amplamente conhecido como Efeito Estufa, pois o princípio do aprisionamento da radiação é similar ao que acontece nas estufas para o cultivo de plantas.

O aumento na emissão antrópica do CO₂ desequilibra o Efeito Estufa gerando um aquecimento exagerado da superfície terrestre. Este aquecimento desencadeia alterações no nível dos mares e na agricultura, além de provocar modificações climáticas alterando os períodos de chuva, a produtividade oceânica e o derretimento das geleiras continentais.

O aumento na concentração atmosférica dos diversos gases estufa é um tema ainda bastante polêmico. É certo que os gases estufa, principalmente o CO₂, desempenham um papel importante na química atmosférica, e o esclarecimento sobre as fontes e os níveis de emissão, assim como a percentagem que permanece na atmosfera e o quanto do emitido gera variações no clima global, são perguntas ainda sem respostas.

2.4. A reatividade do CO₂ na coluna d'água

O CO₂ reage com a água e, dependendo do pH, diretamente com íons OH⁻, segundo as reações:



sendo que k é a constante de hidratação do CO₂; $K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ é a primeira constante ácida; K_1 é uma constante composta para a protólise de H₂CO₃* refletindo ambas as reações de hidratação e de protólise do ácido carbônico ($K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$); K_2 é a segunda

constante ácida e K' é a constante de reação do CO_2 com íons hidroxila sob altos valores de pH.

As equações 6 e 7 mostram a dependência das constantes termodinâmicas com a temperatura (Helder, 1988):

$$\ln K_1 = -14554,21 T^{-1} + 290,9097 - 45,0575 \ln T \quad [6]$$

$$\ln K_2 = -11843,79 T^{-1} + 207,6548 - 33,6485 \ln T \quad [7]$$

Assim o carbono inorgânico pode ocorrer no ambiente aquático em três formas principais: carbono inorgânico livre ($\text{H}_2\text{CO}_3^* = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$), íons bicarbonato (HCO_3^-) e carbonato (CO_3^{2-}). Estas formas estão fundamentalmente relacionadas com o pH do meio. Em pH abaixo de 6,3 (pK_1) predomina H_2CO_3^* , entre pH 6,3 e 10,25 (pK_2) predomina o íon HCO_3^- , e a partir de pH 10,25 o íon dominante é o CO_3^{2-} (Stumm e Morgan, 1996).

2.5. Métodos de determinação de CO_2 aquoso e gasoso

Os métodos tradicionais de determinação e especiação das formas do carbono inorgânico em solução e do CO_2 na atmosfera envolvem quase sempre a perturbação da amostra. Para uma melhor caracterização do carbono inorgânico medido, ele é separado em três formas principais: carbono inorgânico total, TCO_2 ; carbono inorgânico dissolvido, CID; e carbono inorgânico livre, $[\text{H}_2\text{CO}_3^*_{(\text{aq})}]$, (equações 8, 9, 10). O CID é um parâmetro operacional e, de um modo geral, ele é determinado após a filtração da amostra.

$$\text{TCO}_2 = [\text{H}_2\text{CO}_3^*_{(\text{aq})}] + [\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}] + [\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}] \quad [8]$$

+ Σ (formas particuladas de carbono inorgânico)

$$\text{CID} = [\text{H}_2\text{CO}_3^*_{(\text{aq})}] + [\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}] + [\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}] \quad [9]$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*_{(\text{aq})}] = [\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}] + [\text{CO}_{2(\text{aq})}] \quad [10]$$

Para a análise de H_2CO_3^* , um método bastante utilizado é o equilíbrio em "headspace", que consiste em equilibrar um volume conhecido de amostra líquida com um volume também conhecido de atmosfera num frasco fechado e posterior análise da atmosfera por cromatografia gasosa ou infravermelho. O CO_2 gasoso gerado é quantificado e o H_2CO_3^* é calculado pela constante de solubilidade do gás (Hope *et al.*, 1996). Por outro lado, para a análise de TCO_2 por este método, a

amostra é acidificada, convertendo todas as formas de carbono inorgânico para H_2CO_3^* , e mais uma vez o CO_2 gasoso é levado ao detetor (Goyet e Snover, 1993).

Um outro método bastante usual para a especiação das formas inorgânicas do CO_2 é a titulação alcalimétrica. Neste método, uma alíquota da amostra é titulada com uma solução de ácido forte até o valor de pH correspondente ao da solução de ácido carbônico. A especiação é feita através do valor de alcalinidade e de pH da amostra, juntamente com as constantes de equilíbrio termodinâmico (Hope *et ali*, 1996; Butler e Mackey, 1992). Este método, juntamente com o equilíbrio em "headspace" são considerados métodos perturbativos, necessitando alterar o equilíbrio da amostras para se determinar TCO_2 e H_2CO_3^* .

A partir dos anos 80, novos métodos simples e precisos de determinação "*in loco*" de H_2CO_3^* e TCO_2 têm sido propostos utilizando sensores e sistemas de separação sem perturbação da amostra (Symanski *et ali*, 1983; Che e Ilberger, 1994). Em vários trabalhos os sensores utilizados são condutométricos, potenciométricos ou mesmo coulométricos.

Neste trabalho, o método analítico utilizado para a determinação de TCO_2 , H_2CO_3^* e $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ é a Análise por Injeção em Fluxo (FIA) com detecção condutométrica. Este método é não-perturbativo para a determinação de H_2CO_3^* e $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ uma vez que o equilíbrio da amostra não é alterado.

2.5.1. Titulação Alcalimétrica

A alcalinidade é um parâmetro utilizado para a classificação de águas naturais desde o início deste século. É certo que o seu conceito sofreu influências de diversos pesquisadores até chegar ao conceito atual. Em termos práticos, a alcalinidade de um corpo d'água é uma medida da capacidade deste corpo d'água de resistir à acidificação, por exemplo, quando ocorre chuva ácida (Baird, 1995). Além disso, a alcalinidade é um parâmetro bastante utilizado não só em águas marinhas, mas em águas interiores com o objetivo de classificar esses corpos d'água quanto ao grau de resistência ao importe de material ácido (seja ele de origem natural ou antrópica). Além disso, a alcalinidade é geralmente considerada, em relação ao pH, como um parâmetro mais adequado para se determinar o caráter ácido-base de águas naturais, pois não apresenta variações com mudanças transientes (durante o dia, por exemplo) do conteúdo de TCO_2 (Hemond, 1990).

Por definição, a alcalinidade de bicarbonato é a quantidade de base forte que deve ser neutralizada para se obter o pH correspondente ao de uma solução pura de CO₂ e H₂O (Butler e Mackey, 1982). Ela pode ser representada pela equação 11:

$$\text{Alc}_c = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad [11]$$

Contudo, a alcalinidade total (equação 12) é o parâmetro normalmente calculado para se inferir a alcalinidade de bicarbonato. Ela é obtida através da titulação de uma amostra com HCl padrão até o ponto final do alaranjado de metila (pH aproximadamente igual a 4,5) ou através de titulação potenciométrica. Em soluções mais complexas o excesso de base e ácido é definido como a diferença entre soma das concentrações de todos os cátions, em equivalentes, e de todos os ânions, com exceção dos íons H⁺, OH⁻, HCO₃⁻ e CO₃²⁻ (Helder, 1988). Portanto, para soluções contendo outros ácidos e bases fortes como borato, amônia, íons alumínio e ferro hidrolizados ou ânions de ácidos orgânicos, a alcalinidade total pode ser representada como:

$$\text{Alc} = \text{Alc}_c + [\text{A}^-] - [\text{BH}^+] \quad [12]$$

sendo que [A⁻] é o somatório dos ânions dos ácidos fracos e [BH⁺] é o somatório das bases fracas protonadas (Butler e Machey, 1982).

A medida de alcalinidade ainda é bastante utilizada para a especiação do carbono inorgânico em águas naturais, juntamente com o valor do pH e das constantes termodinâmicas, segundo as equações 13, 14, 15, 16 e 17 (Stumm and Morgan, 1996):

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = C_T \alpha_0; \quad [\text{HCO}_3^-] = C_T \alpha_1; \quad [\text{CO}_3^{2-}] = C_T \alpha_2 \quad [13]$$

$$\alpha_0 = (1 + K_1/[\text{H}^+] + K_1 K_2/[\text{H}^+]^2)^{-1} \quad [14]$$

$$\alpha_1 = ([\text{H}^+]/K_1 + 1 + K_2/[\text{H}^+])^{-1} \quad [15]$$

$$\alpha_2 = ([\text{H}^+]^2/K_1 K_2 + [\text{H}^+]/K_2 + 1)^{-1} \quad [16]$$

$$\text{Alc}_c = C_T (\alpha_1 + 2\alpha_2) + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad [17]$$

sendo que C_T representa o TCO₂.

Contudo, a utilização dessas equações colabora com diversos tipos de erros para o cálculo da especiação. A primeira aproximação vem do uso da equação 12, alcalinidade total, para inferir o valor da alcalinidade de bicarbonato. Em muitos casos a concentração de $[A^-]$ e $[BH^+]$ é desprezível, porém para várias amostras de águas interiores onde a concentração de ácidos orgânicos é bem maior que em águas marinhas, as medidas se tornam inconsistentes com a definição de alcalinidade de bicarbonato (Hemond, 1990).

Por outro lado, as medidas de pH, principalmente aquelas medidas em campo, também estão sujeitas a várias fontes de erro, tais como falta de pHmômetros de campo precisamente calibrados e a utilização de medidas que não se reproduzem devido à baixa força iônica da maioria das águas interiores.

Portanto, o cálculo de TCO_2 , ou C_T , através desses parâmetros estão muitas vezes sujeitos a diversos erros. No caso dos valores de $H_2CO_3^*$, que são calculados com base nos valores de TCO_2 e das constantes termodinâmicas, assumindo condições de equilíbrio, o erro nos valores medidos pode ser ainda maior, pois normalmente o equilíbrio termodinâmico não existe.

A escolha dos parâmetros alcalinidade e pH geram, portanto, dados pouco confiáveis da especiação do dióxido de carbono em águas naturais. Contudo, esses parâmetros ainda são bastante utilizados por limnólogos e oceanógrafos devido à necessidade de se fazer análises simples e rápidas em campo.

2.5.2. Sistemas de análise em fluxo

A utilização da técnica analítica de análise em fluxo é uma maneira bastante flexível de realizar as operações necessárias num ensaio químico. O surgimento desta técnica analítica permitiu a modificação de vários métodos de análise tradicionais para sistemas automáticos ou semi-automáticos aumentando, principalmente, a velocidade analítica dos métodos tradicionais e diminuindo o consumo de reagentes em cada análise. Estes novos analisadores em fluxo apresentam alta versatilidade, podendo, numa mesma amostra, serem realizadas várias determinações simultâneas (Horvai e Pungor, 1987).

Além de realizar as operações de diluição, aquecimento, mistura, e adição de reagentes, o analisador em fluxo pode também realizar diálise, destilação, extração de solventes e outros tipos de separação (Ruzicka e Hansen, 1988). Os métodos de

separação acoplados a sistemas de análise em fluxo, geralmente, têm o objetivo de aumentar a seletividade na determinação de uma espécie de interesse. De todos os métodos de separação, a difusão através de membranas semi-permeáveis tem sido considerado como altamente seletivo, visto que poucas espécies são geradas como gases à temperatura ambiente (Motomizu *et al.*, 1987), diminuindo consideravelmente o problema de interferentes.

Genericamente, os métodos de análise em fluxo contínuo apresentam, além de uma alta frequência analítica e baixo consumo de reagentes e amostras, uma alta precisão e exatidão, alta sensibilidade e baixo custo de equipamentos e operação. A metodologia de análise em fluxo, abrangendo todas as suas variações e classificações recomendadas pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) foram revisadas por Linden (1994). Além disso, o livro "Flow Injection Analysis" (Ruzicka e Hansen, 1988) discute detalhadamente cada método de Análise em Fluxo, inclusive com exemplos e resultados, surgida nas últimas décadas.

O método de análise por injeção em fluxo (FIA), proposto como uma modificação da análise em fluxo, pode ser definido como um processo não-segmentado ou semi-automático onde as amostras ou reagentes são inseridos num fluxo carregador, e não aspiradas, sem a presença de bolhas de ar. No momento da detecção nem o equilíbrio físico (homogeneização no fluxo) nem o equilíbrio químico (reação completa) são necessariamente alcançados.

O método FIA, utilizado neste trabalho, utiliza como forma de detecção a condutividade. Portanto, o sistema denominado, FIA/conducométrico, tem o objetivo de minimizar as fontes de erro relativas ao cálculo da especiação do carbono inorgânico em solução (via alcalinidade), possibilitando a determinação de H_2CO_3^* e de TCO_2 de forma direta, sem necessitar utilizar valores das constantes de equilíbrio e do pH. Além disso, o sistema permite a determinação do H_2CO_3^* e $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ sem alterar o equilíbrio da amostra, e, por este motivo, pode ser considerado uma importante ferramenta para o estudo do ciclo do carbono em reservatórios.

3. SISTEMA FIA/CONDUTOMÉTRICO

A montagem do sistema FIA, teve por base os trabalhos de Pasquini e Faria (1987) e Faria e Pasquini (1991) concebidos originalmente para a detecção conducométrica de amônia, e os de Jardim e colaboradores (1991) e Guimarães (1990, 1995) para a detecção conducométrica de CO₂.

O método é baseado na difusão de CO₂ gasoso da amostra, através de uma membrana de Teflon[®], para um fluxo de água desionizada, após a injeção da amostra gasosa ou líquida por meio de um injetor com alça de injeção variável. No momento em que a amostra, transportada pelo fluxo carregador, atinge a cela de difusão. Imediatamente após a permeação, o CO₂ é absorvido no fluxo de água desionizada. O CO₂ ao entrar no fluxo receptor de água desionizada reage e dissocia-se produzindo os íons H⁺ e HCO₃⁻ que ao atravessarem uma micro-cela de condutividade geram um gradiente de condutividade, registrado como um pico de altura proporcional à concentração. A reação 18 exemplifica tal mecanismo.



A sensibilidade e seletividade é função das características da cela de difusão e da membrana de Teflon[®], que é não porosa e hidrofóbica e, portanto, apenas gases moleculares atravessam-na, onde a eficiência da difusão depende da concentração do gás na amostra. A membrana está contida no interior de uma cela de acrílico (cela de difusão) e a quantidade de gás que atravessa a membrana depende de vários fatores, tais como:

- Volume no interior da cela, onde a amostra estará em contato com a membrana.
- Vazão dos fluidos, pois está relacionada com o tempo de exposição da amostra à membrana.
- Volume de amostra injetado, determinado pela alça de injeção do sistema FIA.
- Matriz da amostra (líquida ou gasosa).
- Natureza da membrana
- Natureza do gás

Guimarães (1995) trabalhou com o sistema FIA/conducométrico para a determinação de TCO_2 , H_2CO_3^* e $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ com três montagens diferentes para o sistema. O dióxido de carbono total (TCO_2 , equação 8) era obtido através da acidificação da amostra em linha (empregando uma confluência de HCl 0,1 mol/L), o dióxido de carbono livre (H_2CO_3^* , equação 10) e o CO_2 atmosférico eram obtidos sem perturbação da amostra.

Pequenas intervenções neste processo permitem a especiação do carbono inorgânico. Assim, para se determinar o H_2CO_3^* a amostra é injetada sem sofrer perturbação; para se determinar TCO_2 é necessário acidificar a amostra antes da etapa da injeção, de modo que o equilíbrio seja deslocado e todas as espécies carbônicas fiquem na forma de H_2CO_3^* ; para as amostras gasosas mais uma vez a injeção é direta, formando um segmento gasoso na linha receptora do sistema FIA/conducométrico. Nesta última operação, o fluxo é utilizado de modo reverso possibilitando a passagem da amostra gasosa de forma mais uniforme. Neste trabalho, as amostras não foram filtradas pelo motivo de que esta etapa exercia grande perturbação no equilíbrio da amostra, alterando o conteúdo de H_2CO_3^* . Portanto, a determinação de TCO_2 foi realizada no sobrenadante, após as amostras serem decantadas por um período aproximado de uma a duas horas.

O sistema FIA/conducométrico (figura 2) é constituído de uma bomba peristáltica; um injetor de amostras; uma cela de difusão em acrílico, provida de membrana de Teflon®; uma cela de condutividade de aço inoxidável; um condutímetro; um registrador; tubos de PVC, Teflon® e Tygon®.

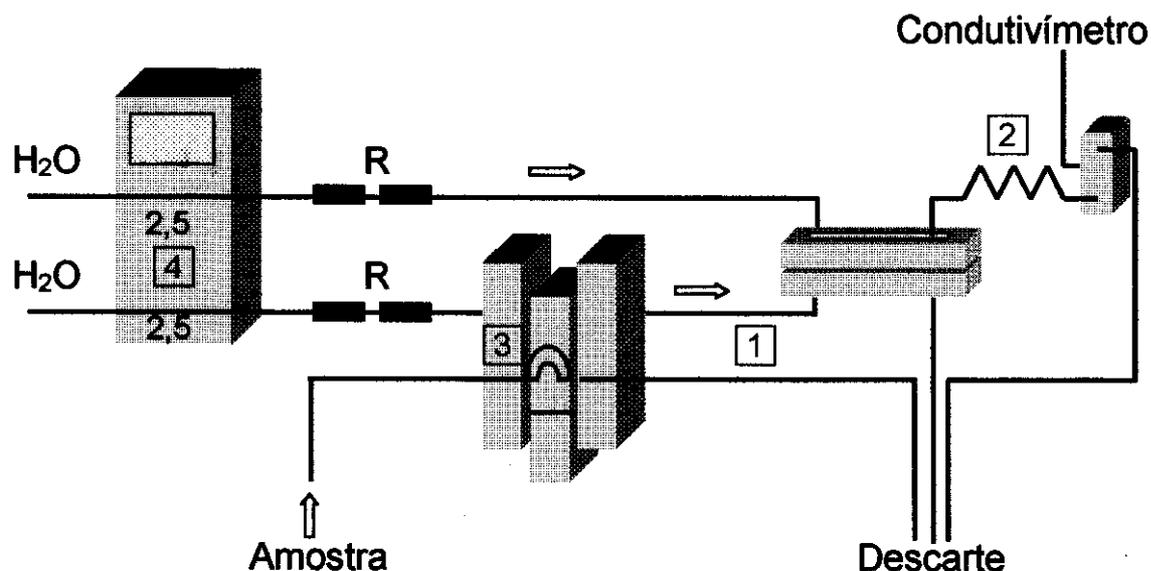


Figura 2. Sistema de fluxo usado para a determinação de CO₂ livre, total e gasoso: BP, bomba Peristáltica; R, Resina de troca iônica; V, volume injetado em μL ; CD, Cella de Difusão; CC, Cella de Condutividade; A, Amostra; D, Descarte. Os números em vermelho são discutidos no texto.

A principal diferença no sistema FIA/conducométrico para a determinação de CO₂ aquoso e para a determinação de CO₂ gasoso é a sensibilidade, pois na análise de uma amostra gasosa o gradiente de condutividade que se produz no fluxo receptor é aproximadamente 5-10 vezes menor que o incremento formado para as amostras líquidas. Para se desenvolver um sistema único, onde o tempo de análise e a razão sinal/ruído fossem otimizados, vários parâmetros tiveram que ser modificados no sistema original (Guimarães, 1995).

Os parâmetros estudados estão enumerados de 1 a 4. Nas seções seguintes serão discutidos os experimentos que levaram aos resultados abaixo.

1- A distância do injetor para a cela de difusão (INJ-CD) foi modificada para a menor possível (~ 100 mm) além de se utilizar sempre tubos de Teflon[®]. Desta forma é evitada qualquer perda de CO₂ por difusão pelo tubo e pela reação com o fluxo de água carregador, diminuindo a fração que chega na cela de difusão.

2- A distância entre a cela de difusão e a cela de condutividade (CD-CC) foi mantida em 590 mm (~ 297 μL). Este parâmetro foi otimizado por Guimarães (1995) e tem como principal finalidade aumentar o tempo de residência das amostras na linha receptora fazendo com que a sensibilidade do sistema seja aumentada. Para

amostras gasosas, esta alça de reação aumenta em, aproximadamente 20% a altura do sinal analítico.

3- O volume de injeção para as amostras e padrões gasosos foi mantido em 300 μL , e para as amostras e padrões de H_2CO_3^* foi mantido em 1000 μL . Por outro lado, o volume de injeção para as amostras e padrões de TCO_2 foi diminuído para 150 μL , de forma a se obter menor tempo de limpeza do sistema e maior velocidade analítica, já que a sensibilidade não é um fator limitante nesta faixa de concentração.

4- O fluxo reverso para o sistema de amostras gasosas e o fluxo normal para o sistema de amostras líquidas foram mantidos, porém a velocidade do fluxo para as duas linhas foi aumentada para 2,5 mL/mim.

3.1. Instrumentos e materiais para o sistema FIA/conducométrico

3.1.1. Bomba peristáltica marca Ismatec, modelo MS-Reglo de quatro canais e 6 roletes, com possibilidade de seleção de 100 diferentes velocidades.

3.1.2. Injetor de amostras em acrílico e duas celas de difusão também em acrílico providas de membrana de Teflon[®] da marca Cole-Parmer (12 mm x 5 m).

3.1.3. Uma cela de condutividade construída em nylon, teflon e aço inoxidável de acordo com recomendações descritas em trabalhos prévios do grupo de química analítica do Instituto de Química da UNICAMP (Pasquini e Faria, 1987).

3.1.4. Condutímetro marca CPH100, com saída para registrador.

3.1.5. Registrador da Cole-Parmer (200 mm), modelo 08376-30.

3.1.6. Tubos de PVC para todas as conexões do sistema FIA e tubos de Teflon (PTFE) para as alças do injetor.

3.1.7. Tubos de Tygon para uso na bomba peristáltica.

3.2. Sensibilidade analítica

A condutividade dos dois fluidos aquosos usados foi minimizada com a utilização de uma coluna de resina de troca aniônica e outra de troca catiônica em série, em cada linha. A condutividade da linha receptora tem relação direta com a sensibilidade do sistema, pois quanto mais baixa a sua condutividade, maior o gradiente de condutividade para cada amostra e, conseqüentemente, maior a

sensibilidade do método. A função das resinas na linha doadora também é a de diminuir a condutividade da linha base uma vez que o fluido doador passa constantemente pela cela de difusão, fazendo com que a condutividade da linha receptora seja aumentada. A razão de não se utilizar colunas mistas foi a impossibilidade de se obter resinas de ótima qualidade.

O volume escolhido para cada coluna de resina foi 10 mL. Este valor, além de ser bem maior do que o volume de água que está contido nos tubos em todo o sistema FIA (por isso obtém-se um maior tempo de residência da água na coluna), não causa problemas de pressão no sistema. Desta forma até mesmo água destilada de boa qualidade pode ser usada no sistema FIA para a obtenção de uma linha base razoavelmente baixa e uma sensibilidade alta.

Este aspecto pode não parecer importante, tendo em vista a ótima qualidade de águas provenientes dos desionizadores utilizados em laboratórios, porém este é um parâmetro a que se deve sempre dar melhor atenção quando o sistema é utilizado em campo, onde nem sempre tem-se à disposição águas de boa qualidade.

3.3. Vazão dos fluidos

A vazão dos dois fluidos aquosos usados foi otimizada visando a obtenção de uma vazão única para a análise das amostras líquidas e gasosas, permitindo uma rápida estabilização do sistema quando as celas são trocadas e evitando possíveis esquecimentos na troca da vazão para a determinação em campo das várias formas de CO_2 . Além disso, foram levados em consideração a sensibilidade e a velocidade analítica. O sistema para determinar o CO_2 atmosférico é o que impõe maior restrição quanto a variação da vazão, pelo fato de trabalhar com gradientes de concentração menores que aqueles obtidos nas determinações de TCO_2 e H_2CO_3^* .

Portanto, a vazão foi otimizada através de um experimento com amostras e padrões gasosos. Neste experimento, foram realizadas injeções em quintuplicada de dois padrões gasosos (148 e 450 ppmv) e uma amostra gasosa do ambiente do laboratório. A figura 3 mostra os resultados obtidos quando se variou a vazão nominal de 1,7 mL/min para 2,5 mL/min e, posteriormente, para 3,3 mL/min. A vazão mais baixa gerou uma maior sensibilidade (maior altura de pico), porém apresentou desvios padrões mais altos que aqueles obtidos para as outras vazões. Uma outra desvantagem de se utilizar a vazão de 1,7 mL/min, é a perda de velocidade analítica.

Por outro lado, a vazão de 3,3 mL/min apresentou bons resultados, em relação à reprodutibilidade, quando comparados com os resultados para a vazão de 2,5 mL/min, no entanto, nesta condição surgiram problemas com a estabilização da linha base (os desvios padrão estão mostrados no gráfico da figura 3). Portanto, a vazão escolhida foi de 2,5 mL/min. Esta vazão possibilitou uma frequência analítica de 40 amostras/hora para a determinação de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$, 60 amostras/hora para a determinação de TCO_2 e 30 amostras/hora para a determinação de H_2CO_3^* , gerando sinais com boa reprodutibilidade e sensibilidade.

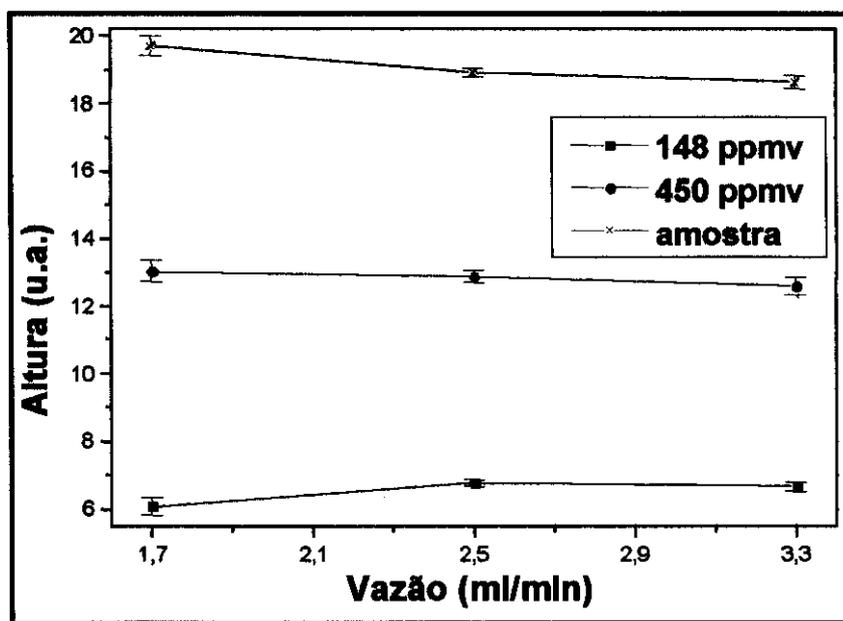


Figura 3: Altura do diagrama, para amostras e padrões gasosos, em função da vazão nominal do sistema FIA/conducométrico.

3.4. A Cella de difusão

A cela de difusão original tem as mesmas dimensões utilizada por Guimarães (1995), contudo para as análises das amostras gasosas, foi necessário fazer algumas modificações na cela de difusão, redimensionando-a para uma melhora na sensibilidade e reprodutibilidade.

A cela 1, da figura 4, tem a ranhura de mesma profundidade em ambos os lados, enquanto a nova cela (cela 2) tem a ranhura com um lado mais raso que o outro, por onde passa a amostra. Com isso foi possível otimizar a passagem do gás de forma uniforme, sem aprisionamento de bolhas e sem que, tampouco, bolhas permeassem para o outro lado, pois o aumento da velocidade linear no lado por

onde passa a amostra causa uma maior pressão na membrana de Teflon[®], impedindo-a de aderir-se às paredes da cela. Com relação à largura da ranhura, esta também foi diminuída para que a amostra gasosa ocupasse todo o espaço interior da cela, não se dividindo e, portanto, gerando sinais com maior reprodutibilidade.

Uma terceira cela de maiores proporções (comprimento interno de 15 cm) foi testada para quando se faz necessário trabalhar com uma maior sensibilidade (por exemplo, amostras menos concentradas).

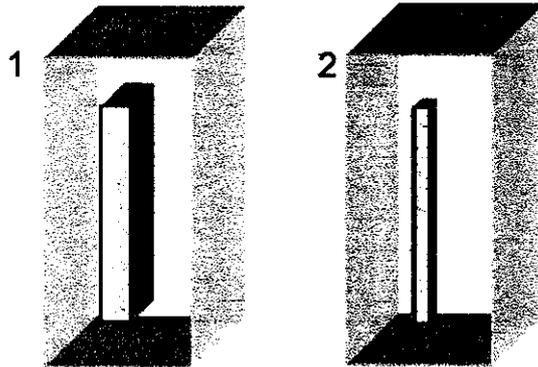


Figura 4: Detalhes das celas de difusão: A cela 1, para determinação de TCO_2 e H_2CO_3^* , tem ranhura de 5 mm de largura; 0,4 mm de profundidade nos dois lados e 10,5 cm de altura. A cela 2, para determinação de $\text{pCO}_2^{\text{atm}}$, tem ranhura de 3 mm de largura; 0,3 mm de profundidade no lado que fica em contato com a amostra, 0,5 mm no outro lado e 10,5 cm de altura interna.

Uma observação importante com relação à cela de difusão para a determinação de CO_2 gasoso é a necessidade de se utilizar graxa de silicone nas junções laterais da cela, uma vez que o contato direto entre as duas placas de acrílico causa vazamentos e gera grandes variações na linha base, tornando impossível a estabilização do sistema.

3.5. Curva de calibração

Para sistemas FIA não-automáticos e que não utilizam integradores de sinal, a altura do diagrama é o parâmetro normalmente utilizado no cálculo da curva de calibração e na interpolação das amostras. A curva de calibração para CO_2 é gerada após a difusão do gás pela membrana de Teflon[®], seguido da reação do CO_2 com a água (formando ácido carbônico), e produzindo um gradiente de condutividade em forma de picos. Devido à característica do ácido carbônico de ser um ácido fraco, isto é, não se dissociar completamente na água, o aumento na condutividade da

condutividade da água que recebe este ácido não é linear, salvo em faixas muito pequenas de concentração. Portanto, a equação da regressão para a curva de calibração deste tipo de composto é o polinômio do segundo grau entre as coordenadas X (concentração de CO_2) e Y (altura dos picos de FIA). A altura do pico do branco é diretamente incluída na coluna Y acompanhada do valor $x=0$ na coluna X. Desta forma elimina-se o efeito do branco no desenvolver da curva de calibração. Para as curvas de calibração para o CO_2 gasoso de amostras ambientais (300-650 ppmv), uma regressão linear entre as duas coordenadas pode ser calculada, já que o gradiente de condutividade gerado não é grande o suficiente para se observar uma curvatura na curva, devido ao efeito do ácido fraco.

A curva de calibração abaixo (figura 5), obtida para os dados de H_2CO_3^* e TCO_2 do Lago Cristalino (capítulo 5), exemplifica os gráficos das curvas de calibração utilizados ao longo do trabalho. O volume de injeção foi de 1000 μL e, neste caso, uma única curva de calibração, numa pequena faixa de concentração, foi necessária, uma vez que em pH ácido, $\text{pH}=4,83$, mais de 90% do carbono inorgânico está na forma de H_2CO_3^* , portanto, os níveis de H_2CO_3^* e TCO_2 se encontram na mesma faixa de concentração. O primeiro coeficiente de correlação para a regressão polinomial do segundo grau obtido para esta curva foi de 0,9999.

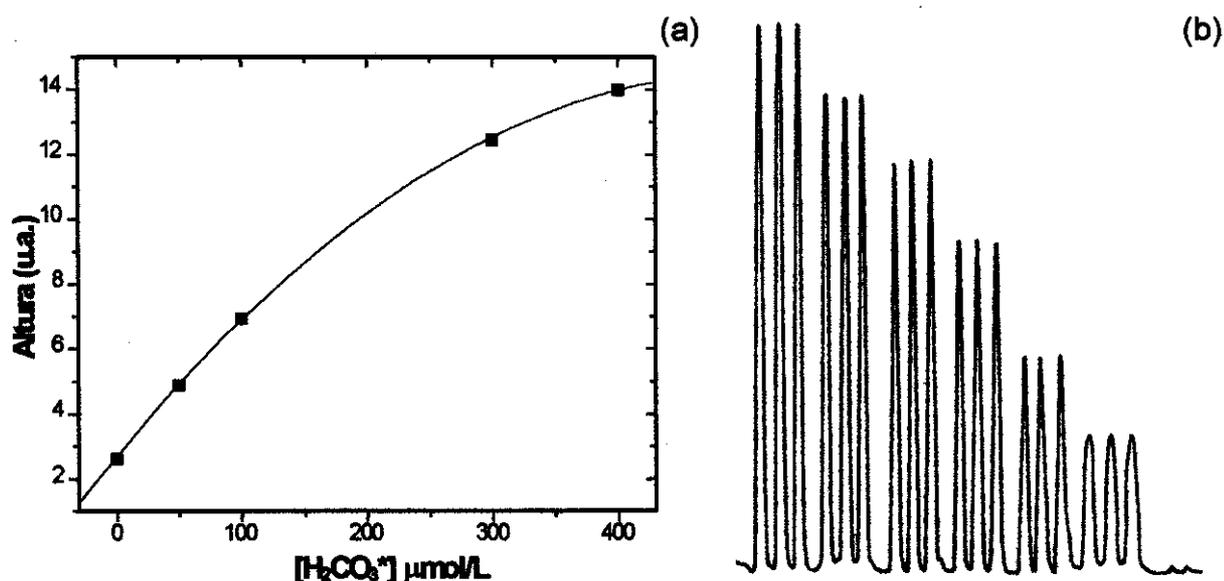


Figura 5: (a) Curva de calibração de H_2CO_3^* , referente às amostras do Lago do Calado; (b) picos de calibração de H_2CO_3^* , em triplicatas, onde o primeiro ponto é o branco e os pontos seguintes são padrões de bicarbonato de concentração entre 100 a 600 $\mu\text{mol/L}$.

3.6. Características analíticas do sistema FIA/conducométrico para a análise de amostras gasosas

Um estudo prévio foi desenvolvido para se conhecer o tempo máximo de estocagem de amostras gasosas com diferentes concentrações nas seringas em que são feitas as coletas (seringas de plástico de 60 mL). Depois de coletar os padrões, as seringas são fechadas com torneiras de três vias de forma que no momento da injeção seja necessário apenas abrir a torneira.

Neste teste foram usados padrões primários da ALPHA GAZ de 143, 248, 450, 888 ppmv de CO₂ em ar sintético. Esses padrões foram atestados, pelo fabricante, através da determinação de CO₂ por infravermelho numa faixa de precisão de 1%. Os cinco primeiros pontos na figura 6 foram obtidos a partir de uma única seringa de cada padrão, com injeções em triplicatas. O último ponto (09:00 h), definido como controle, se refere a um novo padrão, de igual concentração, coletado e medido apenas no fim do teste. Nota-se que os padrões de baixas concentrações, 143 e 248 ppmv (a concentração interna de CO₂ no laboratório varia de 450-600 ppmv), têm seus sinais analíticos aumentados à medida que o tempo de estoque aumenta. Para avaliar a influência do tempo de estoque na concentração interna de CO₂ da seringa foi assumido um desvio de 2% para padrões em triplicatas e calculados os intervalos de confiança para os quatro padrões. Desta forma, para os padrões de menores concentrações, 143 e 248 ppmv, a concentração de CO₂ na seringa só se mantém inalterada até 3 horas de estocagem. No caso do padrão de concentração intermediária (450 ppmv), e próxima à concentração do ambiente do laboratório, todas as medidas estão dentro do intervalo de confiança calculado. O padrão de 888 ppmv apresenta o mesmo comportamento já observado para os padrões de baixa concentração, mantendo a concentração interna constante até as três primeiras horas de estocagem.

A partir desses resultados pode-se estimar um tempo máximo de estocagem como sendo de 3 horas das amostras gasosas confinadas neste tipo de seringas plásticas (considerando os padrões de 143, 248, 888 ppmv). Por outro lado, no caso das amostras ambientais com concentrações na faixa de 320-600 ppmv, é provável que este tempo de estocagem não seja tão limitado, haja vista o comportamento observado para o padrão de 450 ppmv.

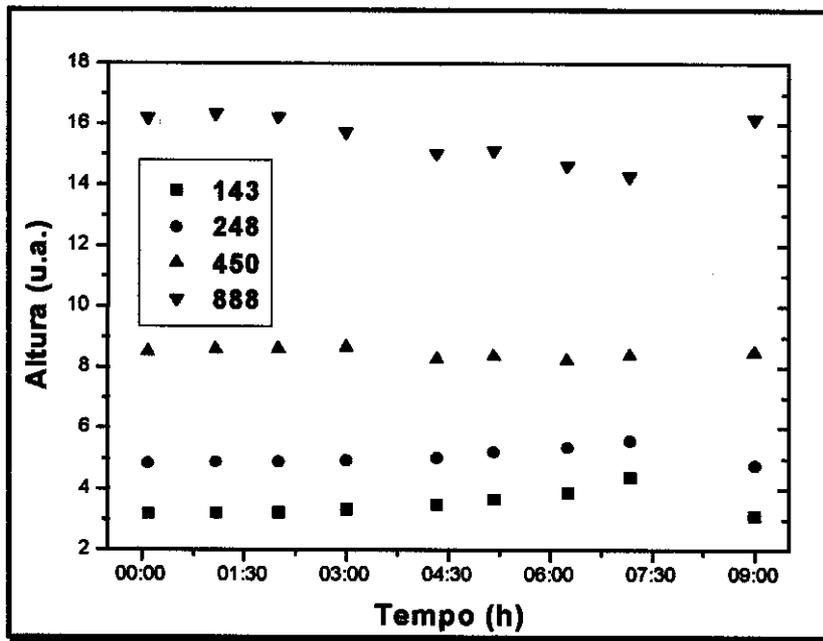


Figura 6: Variação da concentração de padrões de CO₂ gasoso quando estocados.

Para o cálculo da precisão e exatidão do sistema FIA/gasoso foram utilizados os padrões de 248 e 450 ppmv, devido ao fato deles serem os mais representativos dentro da faixa da curva de calibração utilizada para as determinações de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ nas amostras naturais. A curva de calibração foi preparada injetando-se, com uma seringa "gás-tight", volumes de CO₂ em um erlenmeyer de volume conhecido, na faixa de 180-650 ppmv ($r=0,9997$). Através da interpolação desses dois padrões primários obteve-se uma exatidão de 4,6% para o padrão de 450 ppmv e de 5,4% para o padrão de 248 ppmv. A repetibilidade observada foi de 1,3% ($n=5$) e 1,7% ($n=5$) para o padrão de 450 e o de 248, respectivamente.

3.7. Características analíticas do sistema FIA/conducométrico para análise de amostras líquidas (TCO₂ e H₂CO₃^{*})

Quando em ambos os lados da cela de difusão passa uma solução líquida, trabalha-se com maiores gradientes de concentração e, conseqüentemente, não há grandes problemas com relação à sensibilidade e reprodutibilidade. Várias condições do sistema são as mesmas otimizadas por Guimarães (1995) (INJ-CD=17 mm, CD-

CC=590 mm), porém algumas modificações no volume injetado e na vazão das linhas do FIA foram mais uma vez realizadas.

No atual sistema FIA-conducométrico, isto é, utilizando o tipo de cela, registrador e conducometro descrito na seção 2.1, utiliza-se uma alça de injeção de 150 μL para as amostras de TCO_2 , e com isso trabalha-se com uma maior velocidade analítica (60 amostras/hora) do que a proposta por Guimarães (1995). A alça de 1000 μL para as amostras de H_2CO_3^* foi mantido, já que é importante alcançar a saturação no valor de condutividade para se medir, com boa sensibilidade e sem perturbação da amostra, a concentração do gás livre alcançando limites de detecção por volta de 5 $\mu\text{mol/L}$.

Para as amostras e padrões aquosos não foi necessário realizar um experimento de tempo de estocagem, já que no decorrer das análises a reprodutibilidade do sistema foi testada e pode-se dizer que para um tempo de aproximadamente 8 horas não há perdas de CO_2 , mesmo quando as amostras são pouco ácidas.

3.8. Sistema FIA X alcalinidade para a especificação do CO_2 .

O sistema FIA-conducométrico otimizado neste trabalho tem como principal característica a obtenção de resultados precisos e exatos sobre a especificação de CO_2 em reservatórios, sem necessitar utilizar valores de pH, eliminando com isso o erro inerente às titulações alcalimétricas. Guimarães (1995) comparou os valores de H_2CO_3^* obtidos pelo sistema FIA com aqueles obtidos via titulação alcalimétrica e constatou, através do teste t de dados pareados, que as duas populações são significativamente diferentes para $P=0,01$ e $n=10$. Ele ainda constatou que os valores derivados da titulação foram na maioria das vezes superiores àqueles obtidos pelo sistema FIA.

Com o objetivo de avaliar comparativamente o método FIA/conducométrico otimizado neste trabalho frente ao método clássico da Titulação Potenciométrica, o seguinte ensaio foi realizado: amostras do Rio Negro e Solimões foram coletadas próximo ao encontro das águas, na cidade de Manaus para se determinar o teor de TCO_2 e H_2CO_3^* pelos dois procedimentos. O Rio Negro, no Amazonas, é um bom exemplo de um reservatório de águas ácidas, com valores de pH em torno de 5,0, e

com altas concentrações de ácidos orgânicos, conhecidos como os ácidos húmicos e fúlvicos. Estes ácidos apresentam alto peso molecular e alta resistência à decomposição microbiana, fazendo com que essas águas possuam uma coloração bastante escura, gerando, então, este nome.

A tabela 1 mostra os valores de TCO_2 , calculados através da medida de alcalinidade, para as amostras dos dois rios, para uma mistura de 50% em volume da amostra de cada rio e também para as amostras dos rios acrescidas de 500 $\mu\text{mol/L}$ de bicarbonato de sódio (teste de recuperação). Nota-se que a recuperação para a amostra do Rio Solimões, com $\text{pH}=6,75$, foi de 100%. Porém, no caso de amostras ácidas, $\text{pH}=5,77$, e ricas em matéria orgânica, como as águas do Rio Negro, o erro relativo obtido na recuperação foi de 3,7%. Um problema ainda maior é evidenciado para a mistura de águas do Rio Solimões com o Rio Negro. O erro relativo na recuperação foi de 16%, evidenciando problemas de exatidão nas titulações alcalimétricas quando as matrizes são ricas em protólitos além dos íons de bicarbonato.

Tabela 1: Valores de TCO_2 , em $\mu\text{mol/L}$, obtidos para as amostras do Rio Negro e Solimões, por titulação Gran alcalimétrica.

Amostras	T_{CO_2} / titulação	Valor Esperado	(erro %)
Negro	185	---	---
Negro + 500 $\mu\text{mol/L}$	711	685	+ 3,7 %
Solimões	625	---	---
Solimões + 500 $\mu\text{mol/L}$	1125	1125	0,0
Solimões + Negro (1:1)	482	405	+ 16%

Ainda com o intuito de comparar o método FIA com a titulação alcalimétrica foram analisadas amostras dos Lagos do Calado e Tupé. O primeiro é caracterizado como um corpo d'água com baixas concentrações de ácidos orgânicos e o segundo com altas concentrações de ácidos orgânicos. Nas figuras 7 e 8 observam-se valores, de H_2CO_3^* e TCO_2 , respectivamente, calculados pelos dois métodos para as amostras do Lago Tupé e Lago do Calado. Os valores via alcalinidade, para o Lago Tupé, são de 15 a 34 vezes maiores quando comparado com os valores obtidos pelo sistema FIA/conducométrico. De modo geral a diferença nos valores de H_2CO_3^* calculados pelos dois métodos é maior que a diferença calculada para TCO_2 .

A diferença nos valores calculados para H_2CO_3^* e TCO_2 pelos dois métodos é maior para as amostras do Lago Tupé, uma vez que este lago apresenta altos níveis de carbono orgânico dissolvido que provavelmente são titulados junto com os íons bicarbonato e carbonato.

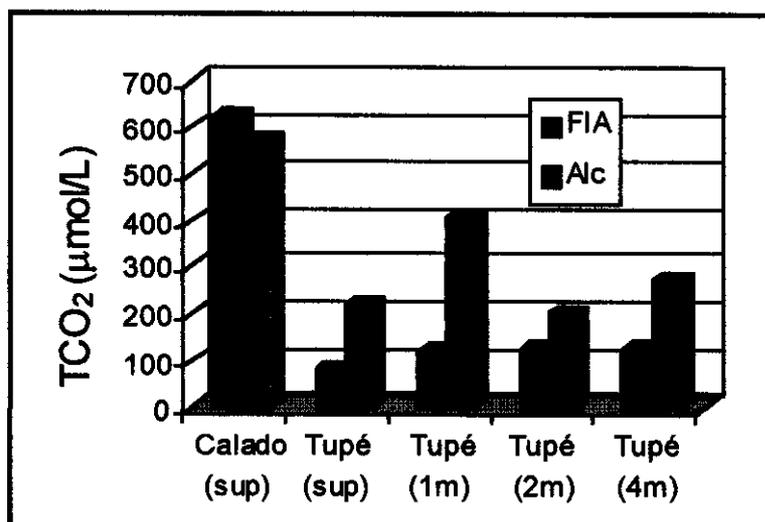


Figura 7: Valores de TCO_2 , em $\mu\text{mol/L}$, via FIA e Alcalinidade (Alc), referentes às amostras da campanha do Amazonas, em maio de 1997.

Os valores de H_2CO_3^* calculados pela titulação alcalimétrica são sistematicamente maiores que aqueles calculados pelo sistema FIA/conducométrico, provavelmente por causa da perturbação do equilíbrio interno da amostra.

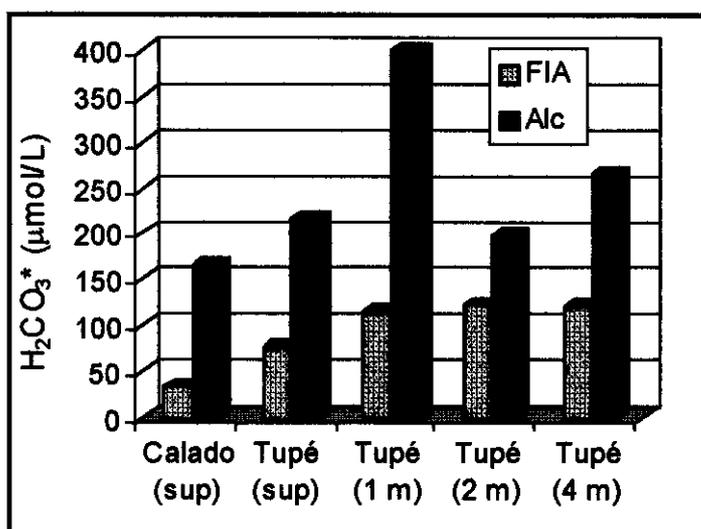


Figura 8: Valores de H_2CO_3^* , em $\mu\text{mol/L}$, via FIA e Alcalinidade (Alc), referentes às amostras da campanha do Amazonas, em maio de 1997.

2.8.1. Amostra de Água de Chuva

A água de chuva é uma outra matriz bastante importante para evidenciar as vantagens do sistema FIA/conducométrico para a especificação do CO₂ frente à titulação alcalimétrica devido a característica desta em possuir poucos sais dissolvidos (força iônica baixa). Além disso a concentração de H₂CO₃* é bastante baixa, provavelmente próxima ao equilíbrio com o CO₂ atmosférico, devido à grande área de contato com a atmosfera.

A amostra de chuva foi coletada na cidade de Manaus e na mesma amostra foram determinadas as concentrações de H₂CO₃* e de TCO₂ pelo sistema FIA/conducométrico e por titulação alcalimétrica (tabela 2). O valor de pH foi de 5,78.

Tabela 2: Especificação do carbono inorgânico em uma amostra de água de chuva de Manaus pelo método FIA/conducométrico e pela titulação alcalimétrica. Valores de H₂CO₃* e TCO₂, em µmol/L.

Método	H ₂ CO ₃ *	TCO ₂
FIA/conducométrico	19 ± 1	32 ± 1
Titulação Alcalimétrica	82	96

Obs: As titulações foram realizadas uma única vez para cada amostra

A concentração de TCO₂ calculada pela titulação é, aproximadamente, 3 vezes maior que o mesmo valor obtido pelo sistema FIA/conducométrico. No caso da concentração de H₂CO₃*, esta chega a ter seu valor quadruplicado quando determinado pela titulação. Este exemplo mostra a propagação dos erros nos valores de H₂CO₃* determinados pela titulação alcalimétrica, pois assume-se que a amostra está em equilíbrio termodinâmico .

4. COLETA EM CAMPO

O método de análise em campo foi proposto para um melhor aproveitamento do sistema FIA/conducométrico, de modo a minimizar a perturbação das amostras durante a coleta, manuseio, preservação, estocagem e transporte; o que permite um substancial ganho de representatividade ambiental dos resultados obtidos.

As amostras líquidas e gasosas foram coletadas em seringas de 60 mL, providas de torneiras de três vias. As amostras de atmosfera foram coletadas a 4 diferentes alturas, utilizando uma base de alumínio presa a uma bóia, visando a avaliação do comportamento da coluna atmosférica frente ao fluxo de CO₂ na interface água/atmosfera. Na lagoa do Óleo as amostras da coluna d'água também foram coletadas a 4 diferentes profundidades, utilizando uma garrafa de Kemmerer (esta garrafa está presa a uma corda e na corda tem um peso que possibilita fechar a garrafa quando ela está submersa na água), para o estudo do gradiente de H₂CO₃* e TCO₂.

As amostras da coluna d'água também foram coletadas a 4 diferentes profundidades, utilizando uma garrafa com mensageiro, para o estudo do gradiente de H₂CO₃* e TCO₂, juntamente com o gradiente de oxigênio dissolvido e pH. A partir das curvas do gradiente pode-se inferir graus de mistura da coluna d'água e também a relação dos gases dissolvidos com a atividade fotossintética do lago.

4.1. Materiais de Coleta e Equipamentos de Campo

- 4.1.1. Seringas de plástico de 3, 10 e 60 mL.
- 4.1.2. Seringa "gás-tight" de 500 µL.
- 4.1.3. pHmêtro de campo marca Corning.
- 4.1.4. Garrafa com mensageiro de 5,0 L.
- 4.1.5. Gêlo sêco em barras, mantidos num frasco térmico.
- 4.1.6. Bomba de vácuo.
- 4.1.7. Cilindro de padrão primário de 448 ppmv de CO₂.
- 4.1.8. Torneiras de plástico, com três vias, para seringas.
- 4.1.9. Tubos de PVC, com diâmetro externo de 1,5 mm, para coleta de atmosfera a diferentes alturas.
- 4.1.10. Disco de Secchi.
- 4.1.11. Oxímetro de campo da marca Corning.
- 4.1.12. Bóia de salva-vidas com diâmetro interno de 60 cm.
- 4.1.13. Haste de alumínio de 4 metros de altura e 1 cm de diâmetro externo.
- 4.1.14. Frascos de vidro com septos de borracha, com capacidade de aproximadamente 20 mL.

4.2. Equipamentos utilizados em laboratório

4.2.1. Analisador de carbono orgânico total da marca Shimadzu, modelo TOC-5000. Este equipamento utiliza a oxidação catalítica à alta temperatura com detecção de CO₂ por meio de um detetor de infravermelho não dispersivo permitindo a quantificação de carbono total, inorgânico e orgânico.

4.2.2. Para as medidas de alcalinidade foi utilizado um potenciômetro da marca Corning pHmeter 130 e um eletrodo Ross 8103.

4.3. Preparo das soluções padrões

Para a realização da curva de calibração foi utilizada uma solução estoque de 1000 mg C/L (0,0833 mol/L) dissolvendo-se 3,500 g de bicarbonato de sódio p.a., seco em estufa a 110°C por duas horas, e 4,410 g de carbonato de sódio p.a., seco a 270-290°C por 1 hora, em um litro de água deionizada.

A solução de ácido sulfúrico foi preparada diluindo-se o ácido p.a. para uma concentração de 0,1 mol/L.

A curva de calibração foi feita através da diluição da solução estoque de carbono. Após cada diluição e somente minutos antes dos padrões serem injetados foram adicionadas algumas gotas de H₂SO₄ 0,1 mol/L até garantir um valor pH abaixo de 4,0 (avaliado com papel indicador universal).

Apesar de haver no laboratório cilindros de padrões primários de CO₂, o transporte deste gás para o campo é problemático, e por isso a utilização de gelo seco para se fazer diluições é uma alternativa fácil e prática. Para tal, utiliza-se um erlenmeyer calibrado com volume fixo e com a utilização de uma seringa "gás-tight" adicionam-se volumes precisos de vapor de CO₂, obtido colocando-se gelo seco em um erlenmeyer menor e deixando que a atmosfera do interior da garrafa se torne saturada com este gás.

Para a obtenção do valor do branco o erlenmeyer é purgado com nitrogênio por 2 minutos. Em seguida, uma alíquota do branco é retirada e os volumes de CO₂ referentes à curva de calibração são injetados, com uma seringa de 500 µL.

Uma outra possibilidade de se obter um branco com baixo teor de CO₂ é fazendo-se passar ar, com a utilização de uma bomba a vácuo, através de uma garrafa fechada contendo cal sodada, com dois orifícios na tampa. O ar que sai da

garrafa passa direto para o erlenmeyer e desta forma se obtém uma atmosfera praticamente isenta de CO_2 . Este segundo método de purga do erlenmeyer foi utilizado principalmente nos trabalhos em campo, onde cilindros de gases inertes nem sempre estão disponíveis. Este método de purga é bastante prático e gera valores de branco aceitáveis.

4.4. Coleta e injeção das amostras e dos padrões.

A solução estoque de carbono inorgânico era diluída no momento das análises, acidificadas e transferidas para uma seringa de 10 mL para impedir a perda de CO_2 para a atmosfera. Portanto, tanto nas curvas de calibração de H_2CO_3^* como nas de TCO_2 os padrões eram injetados diretamente das seringas, assim como as amostras. Nas curvas de calibração gasosa, assim como nas análises das amostras gasosas, um volume conhecido do gás é injetado na alça de injeção, diretamente da seringa utilizada (seringa de 3 mL para os padrões e 60 mL para as amostras), sem perturbação da amostra.

O método de coleta proposto consiste na utilização de uma bóia (tipo bóia salva-vidas) com uma haste de alumínio no centro de modo que se possa prender tubos de polietileno até uma altura de 3 metros, possibilitando a amostragem da atmosfera a quatro alturas diferentes (superfície, 1, 2 e 3 metros). No interior da bóia foi presa uma base de alumínio para fixar a haste de alumínio e também para através de um furo poder fazer a coleta de água a 10 cm da superfície (foto 1). Contudo, depois de se observar as condições da coleta foi escolhido fazer as amostragens líquidas diretamente com a seringa, porém próximo da bóia, pois a sucção de líquido através de 10 metros de tubo causa grande diferença de pressão no interior da seringa com relação ao ambiente podendo levar a alterações nos valores de H_2CO_3^* .

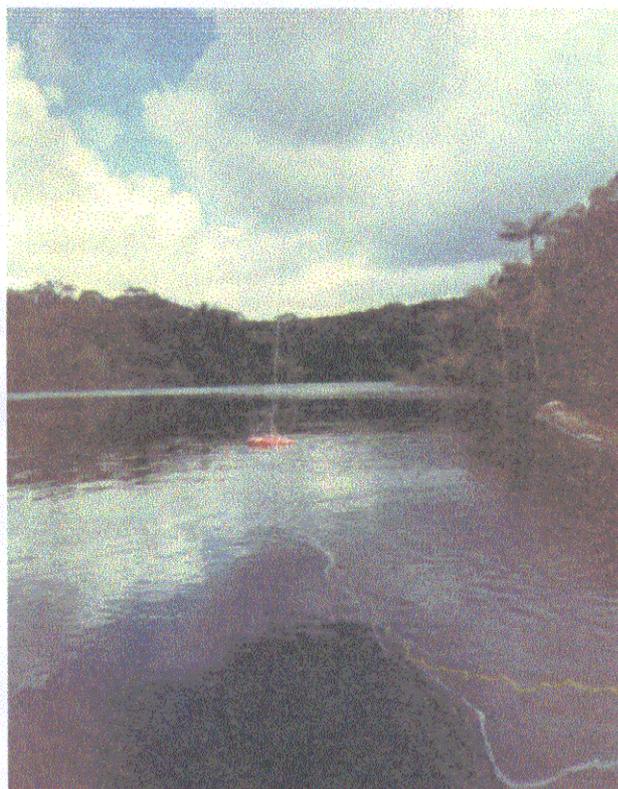
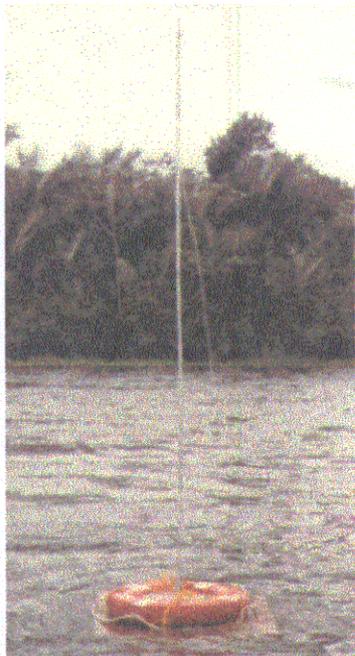


Foto 1: Fotos do sistema montado para a amostragem da atmosfera a diferentes alturas. As fotos foram tiradas durante uma coleta na Lagoa do Óleo.

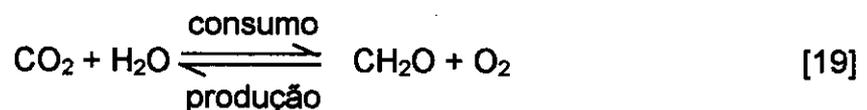
5. FLUXO DE CO₂ NA INTERFACE ÁGUA-ATMOSFERA

5.1. A Importância biogeoquímica do fluxo de CO₂ na interface água-atmosfera

O fluxo de diversos compostos entre a atmosfera e os corpos de água natural é um dos processos mais importantes que influenciam o transporte dessas espécies químicas no meio ambiente (Ramachandran *et ali*, 1996). A distribuição desses compostos nas duas fases pode ser explicada pela Lei de Henry, aplicada às soluções aquosas diluídas.

No caso do CO₂ que além de ser um gás biogênico é também um dos responsáveis pelo efeito estufa, a resposta do seu fluxo ao metabolismo orgânico é conceitualmente fácil de ser modelado (Smith, 1985). A coluna d'água pode se comportar como fonte ou sumidouro de CO₂ e os fatores que influem nesses processos são: a concentração de CO₂ na atmosfera acima da coluna d'água, o pH, a produção primária dos microorganismos através do consumo de CO₂ pela fotossíntese e a decomposição e respiração de microorganismos gerando CO₂.

A produção orgânica e a respiração podem ser representadas por:



sendo que o CO₂ na equação acima representa o conteúdo do carbono inorgânico total na água (TCO₂) e CH₂O é a representação genérica da matéria orgânica.

Em sistemas altamente produtivos, onde a maioria da produção primária ocorre imediatamente abaixo da interface água-atmosfera, devido à intensa atenuação da luz, o fluxo de CO₂ através desta interface pode ser uma importante fonte de carbono (Portielje e Lijklema, 1995). Segundo Devol (Devol *et ali*, 1988), a taxa de variação da concentração de um gás numa parcela delimitada de água é determinada pela troca deste gás com a atmosfera (F), por reações biológicas (B) na parcela de água, pelo transporte físico (difusão) entre parcelas de água adjacentes ou com o sedimento (T), e pelas reações de equilíbrio iônico (I):

$$dC/dt = F/H \pm B \pm T \pm I \quad [20]$$

Fluxo de CO₂ na interface água/atmosfera 30

sendo que H é a profundidade da coluna d'água e t é o tempo.

Normalmente são feitas algumas considerações quando se deseja resolver a equação acima para um sistema real. Considera-se, inicialmente, uma parcela de água isolada e em estado estacionário ($dC/dT = 0$), com os termos de transporte nulos ($T = 0$) para o CO₂ e o O₂. Considera-se, também, para os reservatórios naturais (pH 6-7 e H₂CO₃* 100-150 μmol/L ou até mais) que o CO₂ produzido pela respiração permanece na forma de CO₂ dissolvido. Portanto, o termo I pode ser desprezado ($I = 0$) tanto para o CO₂ como para o O₂. Conseqüentemente, os termos principais da equação 19 seriam a produção ou consumo biológico dos gases (B) e a troca com a atmosfera (F). Se a oxidação fosse estritamente aeróbia, aproximadamente 1 mol de CO₂ seria liberado por mol de O₂ consumido (equação 18). Da mesma forma, para 1 mol de CO₂ fixado via fotossíntese, 1 mol de O₂ seria liberado.

Portanto, $B_{CO_2} / B_{O_2} = -1$, onde B é a taxa de variação desses gases, e $F_{CO_2} = -F_{O_2}$. Considerando constante, para os dois gases, as condições para a equação de fluxo (velocidade do vento, largura da camada limite, etc.), a razão entre o excesso de CO₂ em relação à depleção de O₂, definido como Rq , é representado matematicamente por:

$$Rq = D_{CO_2} / D_{O_2} = 1,2$$

sendo que D é o coeficiente de difusão molecular na água ($D_{CO_2} = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $D_{O_2} = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ a 25°C).

Deste modo, o desvio sistemático do valor de Rq de 1,2 proporciona uma indicação do metabolismo anaeróbio. Essencialmente, Rq é o coeficiente de respiração lacustre, normalizado para diferenças em coeficientes de difusão (Richey et alii, 1988).

Devido a existência de uma relação direta entre a produção de oxigênio e o consumo de dióxido de carbono, duas equações foram propostas para exemplificar esta relação. A Utilização Aparente de Oxigênio (UAO) é a diferença entre a concentração do oxigênio dissolvido na água e a concentração que deveria ser obtida se o sistema estivesse em equilíbrio, isto é, se a taxa de O₂ consumido fosse igual à taxa de O₂ produzido.

$$UAO = [O_2]_{eq} - [O_2] \quad [21]$$

Por outro lado, a Produção Aparente de CO₂ (PACO₂) é definida como a quantidade de CO₂ que está em excesso com relação à quantidade esperada se o sistema estivesse em equilíbrio.

$$PACO_2 = [CO_2] - [CO_2]_{eq} \quad [22]$$

Um reservatório com valores de PACO₂ até 250 μM e AOU < 200 μM pode ser caracterizado como um ambiente aeróbio, enquanto que valores de PACO₂ > 250 μM e AOU > 200 μM caracterizam um ambiente anaeróbio.

5.2. A lei de Henry

A Lei de Henry descreve uma relação linear entre a atividade de uma espécie volátil na fase líquida e sua atividade na fase gasosa (Stumm e Morgan, 1996). No caso de sistemas naturais, sistema aberto, onde a água está em contato com uma quantidade ilimitada de gás, em condições de "steady state", a pressão parcial de um gás é constante e não muda com a quantidade de gás que é absorvida na fase aquosa. Neste sistema há uma troca de gases entre as duas fases e a concentração de todas as espécies de carbono inorgânico será dependente da pressão parcial de CO₂ na atmosfera. Portanto, a concentração de H₂CO₃* no equilíbrio (H₂CO₃*_{eq}) está relacionada com a pressão parcial do CO₂ na atmosfera, pCO₂^{atm}, pela Lei de Henry (equação 23).

$$pCO_2^{atm} = K_H [H_2CO_3^*]_{eq} \quad [23]$$

sendo que [H₂CO₃*]_{eq} é o valor da concentração de CO₂ livre na coluna d'água em equilíbrio com a pressão parcial atmosférica, pCO₂^{atm}.

A constante de Henry, K_H, pode ser definida como a constante de partição água-ar. Ela também é usada para quantificar a tendência relativa de escape (fugacidade) de um composto existindo como moléculas na forma de vapor ao invés de estarem dissolvidas em água. Para o CO₂, K_H varia com a temperatura de acordo com a equação 24:

$$\log(K_H) = 108,3865 + 0,01985176T - 6919,53/T - 40,45154 \cdot \log(T) + 669365 / T^2 \quad [24]$$

5.3. Fatores físico-químicos que influenciam o fluxo de CO₂

O fluxo do CO₂ ocorrerá quando a concentração de H₂CO₃^{*} na coluna d'água tiver um valor diferente daquele valor no equilíbrio. Portanto, o fluxo pode acontecer em duas direções:

Para, $H_2CO_3^* > H_2CO_3^*_{eq}$; a direção do fluxo é: LAGO → ATMOSFERA (evasivo)

Para, $H_2CO_3^* < H_2CO_3^*_{eq}$; a direção do fluxo é: ATMOSFERA → LAGO (invasivo)

Genericamente, essa troca gasosa em ecossistemas de águas naturais procede por três caminhos principais:

- transferência difusiva e turbulenta através da interface água-ar
- ebulição de bolhas (ex: CH₄ por sua baixa solubilidade)
- através de plantas aquáticas emergentes

Na região da superfície de um lago, por exemplo, 4 camadas distintas se apresentam (figura 9).

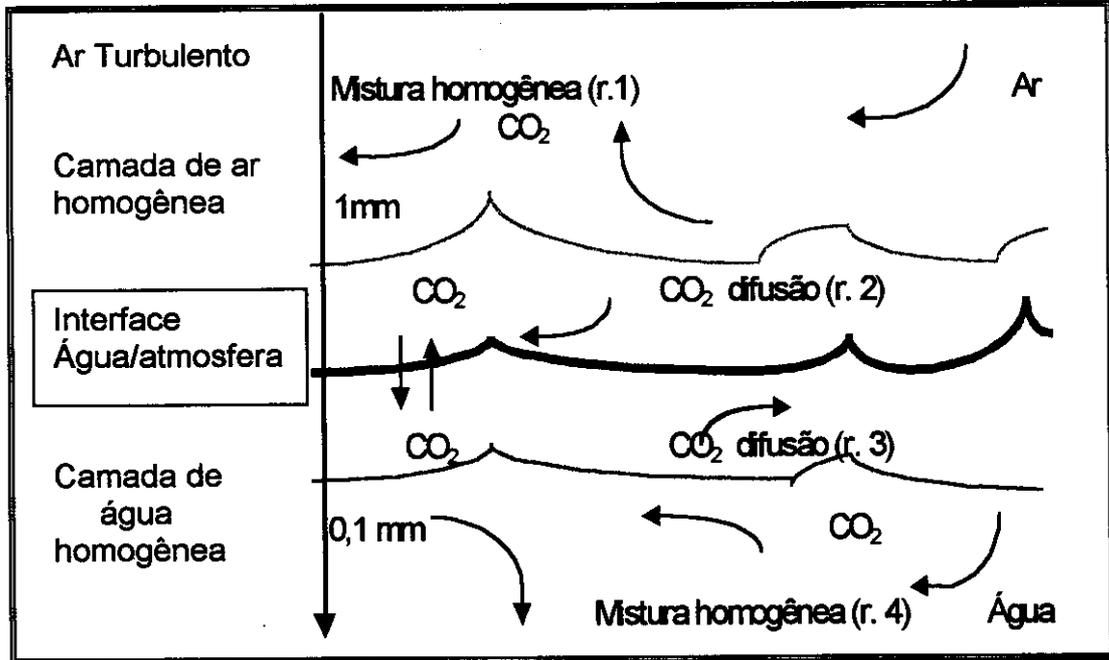


Figura 9: Descrição dos processos químicos responsáveis pelo movimento de compostos químicos (no caso CO₂) através das 4 regiões, considerando uma interface água-atmosfera intacta, isto é sem bolhas ou aerossóis.

O transporte nas regiões 1 e 4 é bastante rápido, não influenciando na difusão das espécies voláteis entre a região limite. Por outro lado, com a força do vento na superfície da água, uma certa força de fricção oposta à direção do vento é aplicada onde a água e o ar se tocam, causando um decréscimo na velocidade do vento numa zona estreita logo acima da água. Este decréscimo da turbulência nas regiões próximas à interface, juntamente com a força de fricção oposta à direção do vento, forma uma camada limite com características diferentes de ambos o ar e a coluna d'água (regiões 2 e 3). A difusão molecular através destas regiões é governada pelo processo mais lento. No ar, a difusão molecular é de aproximadamente 10^3 - 10^4 vezes mais rápida que na água e, portanto, para quase todos os gases (pouco e médio solúveis) a camada de água é a que apresenta maior resistência para o transporte na interface.

Por causa da falta de movimento nessa interface, pode-se pensar em dois casos gerais de camadas limites.

■ Quando a turbulência da água e ar não são suficientes para misturar as finas camadas limites, nesse extremo encontra-se o Modelo do Filme Estagnado proposto por Whitman e Lewis (Schwazzenbach *et ali*, 1993).

■ Para grandes turbulências, onde grandes volumes de água e ar são deslocados da superfície, misturando-se com a coluna d'água e/ou o ar acima desta. Nesse extremo encontra-se o Modelo da Superfície Renovada.

A transferência gasosa através da interface água-atmosfera em ambientes naturais vem recebendo maior atenção principalmente pela preocupação que se tem sobre o destino de gases poluentes tanto em escalas globais como locais. Vários são os grupos de pesquisa que trabalham com cálculos teóricos e empíricos do fluxo de gases biogênicos, e especificamente, de CO₂ através da interface água-atmosfera (Liss e Slater, 1974; Emerson, 1975; Smith, 1985; Frankignoulle, 1988; Gosink, 1992; Sellers *et ali*, 1995; Wanninkhof e Knox, 1996; Frankignoulle *et ali*, 1996; Schindler *et ali*, 1997).

As equações teóricas apresentadas na literatura levam em consideração a cinética de reação e de difusão do CO₂ na camada limítrofe estagnada, tornando esses modelos bastante complexos, sendo necessário a utilização de cálculos computacionais, e dificilmente aplicáveis a amostras reais. Consequentemente, várias equações empíricas são propostas para se calcular o fluxo de diversos gases na interface água/atmosfera de forma simples e rápida. Essas equação

5.4. A lei de Fick

A lei de Fick é a principal lei que rege o fluxo de substâncias voláteis na superfície de reservatórios naturais. Ela diz que: "O gradiente de concentração (dC/dz) através de uma camada de largura z deve eventualmente se tornar constante desde que duas condições assumidas sejam mantidas: (1) o gás não reage na camada e (2) as concentrações nos limites da camada (C_{ar} e $C_{ar/água}$) devem ser mantidas constantes o tempo suficiente para um estado de equilíbrio ser alcançado".

Pela lei de Fick, o gradiente de concentração é a força geradora do fluxo e este gradiente permanece constante na camada estagnada da interface. Contudo, para compostos quimicamente reativos, como o CO₂, o gradiente varia com a profundidade da camada estagnada devido ao efeito combinado de difusão e reação, apresentando maiores concentrações imediatamente abaixo da interface água/atmosfera e, portanto, maiores valores de fluxo (Portielje e Lijklema, 1995; Wanninkhof e Knox, 1996). O aumento no fluxo é denominado fator de aumento (do inglês, enhancement factor). A magnitude do fator de aumento (o fluxo verdadeiro dividido pelo fluxo caso não houvesse reação) é determinado pela cinética de reação e de difusão deste gás e quando a velocidade de reação do CO₂ com a água e íons hidroxila é maior que a velocidade de difusão do gás na camada limítrofe, as novas espécies formadas devem entrar no cálculo do fluxo, tornando as equações bem mais complexas.

O fator de aumento para o fluxo de CO₂ é considerado bastante importante para cientistas que trabalham com cálculos teóricos de fluxo. No entanto, para a maioria dos lagos e lagoas o fator de aumento fica próximo de 1, pois a reação de CO₂ com a água apresenta baixa constante de velocidade, não aumentando significativamente a velocidade de troca. O fator de aumento só se torna evidente em águas alcalinas, quando o CO₂ pode reagir diretamente com íons hidroxila. Segundo Portielje e Lijklema (1995), o aumento do fluxo devido à reação do CO₂ com água e íons OH⁻ só é evidenciado em águas com valores de pH acima de 8,0 (Em pH igual a 8,0 o aumento no fluxo é sempre menor que 10%). Oxburgh (Oxburgh *et ali*, 1991) estimou um aumento no fluxo de 2,5 para o Mono Lake, um lago alcalino de pH 9,8.

Para a maioria dos pesquisadores que trabalham com cálculos de fluxo do CO₂ em sistemas reais, a lei de Fick continua sendo aplicada, porém associada a

equações empíricas para a constante de velocidade de transferência. Essas equações não levam em consideração a reação do CO₂ na camada estagnada, desprezando, desta forma, o fator de aumento para o fluxo de CO₂. Por outro lado, o uso de equações empíricas torna o cálculo deste fluxo bastante simples, sendo necessário apenas se determinar a velocidade do vento acima da coluna d'água, a temperatura e a pressão parcial dos gases nas fases aquosa e gasosa. Segundo Wanninkhof e Knox (1996), a estimativa do fluxo baseada na velocidade do vento está sujeita a incertezas da mesma ordem de magnitude da incerteza experimental.

5.5. A velocidade de transferência gasosa

A velocidade de transferência gasosa é função da temperatura e da turbulência na fase líquida e na gasosa, no caso da transferência em corpos interiores, função da velocidade dos ventos. Já a solubilidade depende somente da temperatura, uma vez que a salinidade nesses corpos d'água tem valores muito baixos e estáveis.

A equação do fluxo sem o fator de aumento, derivada da lei de Fick, é representada por:

$$F = D \alpha h^{-1} [p\text{CO}_2^{\text{atm}} - p\text{CO}_2^{\text{ag}}] \text{ ou} \quad [25]$$

$$F = K [p\text{CO}_2^{\text{atm}} - p\text{CO}_2^{\text{ag}}] \quad [26]$$

sendo que F é o fluxo ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)

D é a difusividade molecular ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

h é a espessura da camada estagnada (cm)

α é a solubilidade do gás em água

$p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ é a pressão parcial do gás na atmosfera (atm)

$p\text{CO}_2^{\text{ag}}$ é a pressão parcial do gás na água (atm)

K , a velocidade de transferência gasosa, é uma constante específica do gás ($K = D * \alpha * h^{-1}$).

A velocidade K é uma função da turbulência, da viscosidade cinemática da água (ν) e do coeficiente de difusão molecular do gás (d). Estes dois últimos

parâmetros se relacionam entre si e com K através do número de Schmidt (Sc), que representa a razão entre as propriedades de transporte molecular, a viscosidade cinemática ν , pelo coeficiente de difusão, D , do gás (equação 27).

$$Sc = \nu / D \quad [27]$$

A dependência da velocidade de transferência de gases com o número de Schmidt oferece um modo de converter velocidades de transferências de um gás para outro segundo a relação:

$$K_1/K_2 = (Sc_1/Sc_2) \quad [28]$$

sendo que os subscritos 1 e 2 se referem aos gases 1 e 2.

A velocidade de transferência é o parâmetro normalmente calculado quando se deseja desenvolver equações de fluxo empíricas e ela é obtida inicialmente para gases traçadores (O₂, C₆H₆, N₂O, CO₂ foram os gases traçadores usados por Jähne (1987)) em seguida normalizada para $Sc = 600$, o número de Schmidt para o CO₂ a 20°C.

5.5.1. Equações empíricas da literatura para o cálculo de K

Vários autores utilizaram diferentes equações para K (Frankignoulle, 1988; Gosink, 1992; Sellers *et ali*, 1995; Macyntire *et ali*, 1995; Wanninkhof *et ali*, 1991; Merlivat e Etcheto, 1988). Neste trabalho foram utilizadas três equações empíricas propostas na literatura para a escolha daquela que melhor se aplica ao nosso estudo. A primeira equação empírica de K (**Modelo 1**) considerada foi desenvolvida por Macyntire e Wanninkhof (1995) fazendo-se um ajuste por curva de potência usando mínimos quadrados, baseado em cinco experimentos desenvolvidos por diferentes grupos de pesquisa. O valor de K para o fluxo de CO₂ em lagos varia com a velocidade do vento segundo a equação:

$$K_{CO_2}(600) = 0,45 u_{10}^{1,6} (Sc_{CO_2}/600)^{-0,5} \quad [29]$$

sendo que u_{10} é a velocidade do vento a 10 metros de altura acima da superfície da água; o termo Sc_{CO_2} é o número de Schmidt para o CO₂ na temperatura em questão dividido por 600 para normalizar K para CO₂ a 20°C em água natural.

Fluxo de CO₂ na interface água/atmosfera 37

A segunda equação empírica considerada (**Modelo 2**) é também proposta por Wanninkhof (Wanninkhof *et alii* 1991), através de medidas de perda de um gás traçador, hexafluoreto de enxofre (SF₆), de um lago pequeno a diferentes velocidades de vento. A constante de velocidade para o CO₂ foi calculada a partir de K_{SF_6} através da equação 28. Este modelo se torna mais aplicável, pois os valores de velocidade do vento se referem às medidas feitas na superfície dos lagos e não a 10 metros de altitude. Portanto, se a velocidade do vento é < 3 m/s,

$$K_{600} = 0,76\mu \quad [30]$$

$$k_{CO_2} = K_{600}[600^{0,67}/(Sc_{CO_2})^{2/3}] \quad [31]$$

Se a velocidade do vento é > 3 m/s,

$$K_{600} = (5,6 \mu) - 14,4 \quad [32]$$

$$K_{CO_2} = K_{600}[600^{0,5}/(Sc_{CO_2})^{1/2}] \quad [33]$$

sendo que a velocidade do vento (μ é medida num intervalo de 15 minutos momentos antes da coleta.

A terceira equação empírica (**Modelo 3**) foi proposta por Merlivat e Etcheto (1988) a partir de estudos em túnel de vento e medindo a velocidade do vento a 10 metros da superfície. Eles propuseram uma relação entre K e a velocidade do vento para três regimes de vento, relacionados com fenômenos físicos diferentes: troca gasosa através de uma superfície lisa (baixas velocidades do vento), através de uma superfície enrugada (velocidades do vento intermediárias) e transporte envolvendo efeitos de bolhas (altas velocidades do vento), este último caso sendo relevante apenas para superfícies de oceanos.

$$\mu \leq 3,6 \text{ m/s}, \quad K=0,17\mu(Sc_{CO_2}/600)^{-2/3} \quad [34]$$

$$3,6 \text{ m/s} < \mu \leq 13 \text{ m/s}, \quad K=(2,85\mu - 9,65)(Sc_{CO_2}/600)^{-1/2} \quad [35]$$

$$\mu < 13 \text{ m/s}, \quad K=(5,9\mu - 49,3)(Sc_{CO_2}/600)^{-1/2} \quad [36]$$

sendo que a definição dos termos é a mesma utilizada nas equações anteriores

O termo K_{CO_2} tem as unidades de $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{hatm}$, (h = hora). O termo K_{600} é o K medido para SF₆ e normalizado para o número de Schmidt de 600. O fluxo, F , segundo a equação 25, usando as equações empíricas da constante de velocidade tem as unidades de $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{h}$.

5.5.2. Equação empírica utilizada para o cálculo do fluxo de CO₂

Os fluxos de CO₂ quando calculados para a interface água/atmosfera da Lagoa do Óleo geraram valores semelhantes e condizentes com valores encontrados na literatura quando as equações de fluxos do modelo 1 e modelo 2 foram utilizadas (Sellers *et ali*, 1995; Cole e Ilmberger, 1994). Na tabela 3 o fluxo foi calculado segundo os três modelos empíricos citados anteriormente com o objetivo de comparar os seus resultados. A variação entre os valores gerados pelos modelos 1 e 2 foi da ordem de 12-16%. Por outro lado, os valores gerados pelo modelo 3 foram, em média 80% menores que aqueles gerados pelo modelo 1 e 77% menores que aqueles gerados pelo modelo 2. A diferença nos valores do fluxo calculados pela equação do modelo 3 provavelmente se deve ao erros inerentes ao experimento em túneis de vento, utilizado para chegar a esta equação.

Tabela 3: Fluxo de CO₂ referentes aos três modelos empíricos aplicados à Lagoa do Óleo, em Julho de 1997 (μmol/m²h).

Horário da Coleta	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3
16:15 h	1948	1726	386
19:30 h	1848	1623	363
23:10 h	2209	1928	431
04:10 h	1909	1644	368
07:00 h	1576	1351	302
11:40 h	2478	2207	494
Valor médio	1995 ± 312	1747 ± 292	391 ± 66

* O fluxo do modelo 1 foi calculado segundo a equação 29, o do modelo 2 foi calculado segundo as equações 30 e 31 e o do modelo 3 foi calculado segundo a equação 34.

A velocidade do vento na superfície das lagoas foi medida de forma a estabelecer faixas de velocidades e não valores discretos, devido à simplicidade e baixa precisão do anemômetro utilizado. As velocidades do vento que foram muito baixas e portanto menores que a capacidade mínima de medição do anemômetro utilizado tiveram seus valores considerados como 3,0 m/s. Desta forma, a magnitude do fluxo de cada amostra, independente do modelo empírico utilizado estará sempre

Fluxo de CO_2 na interface água/atmosfera 39

levemente superestimada, apesar de que vários autores mencionam que abaixo de 3 m/s de velocidade do vento a velocidade de transferência gasosa é pouco influenciada. Dentre os modelos 1 e 2, o modelo 2 (equações 30-33) foi selecionado por se mostrar mais adequado às nossas limitações experimentais, isto é, por este modelo se basear em medidas de velocidade de vento na superfície do lago e não a 10 metros da superfície e também por este modelo apresentar equações para diferentes faixas de velocidade do vento, minimizando os erros relativos à baixa precisão do anemômetro utilizado.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como já discutido anteriormente, a ferramenta analítica utilizada, juntamente com outras medidas de campo (como por exemplo, pH, oxigênio dissolvido, velocidade do vento e profundidade do disco de Secchi) propicia o estudo de corpos aquáticos sobre vários aspectos. Neste trabalho a discussão será baseada na caracterização dos reservatórios estudados quanto à concentração das formas de carbono inorgânico em solução e de CO₂ na atmosfera, e os parâmetros que influenciam o fluxo desse gás na superfície água/atmosfera. O sistema FIA/conducométrico, portanto, se caracteriza como uma ferramenta importante, tornando o estudo da dinâmica do CO₂ em reservatórios uma tarefa simples e rápida, e que gera dados de grande confiabilidade.

Em todas as discussões envolvendo os níveis de saturação do H₂CO₃* na coluna d'água, este será apresentado como pressão parcial do gás dissolvido, $p\text{CO}_2^{\text{aq}}$. A mesma se refere ao valor da pressão parcial de CO₂ atmosférico que estaria em equilíbrio com os níveis medidos de H₂CO₃*. Este artifício será frequentemente utilizado para facilitar a visualização dos níveis de saturação do H₂CO₃*.

Em campo, foram realizadas medidas de oxigênio dissolvido (OD), pH, temperatura, profundidade do disco de Secchi e velocidade do vento, enquanto os resultados de carbono orgânico total (COT) foram gerados no laboratório após as amostras serem armazenadas com ácido fosfórico. A velocidade do vento na superfície dos lagos foi medida por três ou quatro vezes durante um intervalo de quinze minutos.

6.1. A bacia do Rio Amazonas

O sistema do Rio Amazonas tem 6700 km no canal principal e uma bacia de inundação, alimentada por tributários, que drena uma área de 6×10^6 km². Esta bacia é periodicamente inundada pela aumento anual médio do nível do rio de 10m. Durante a cheia, a maior parte da bacia de inundação está submersa e os lagos apresentam profundidade entre 6 a 8 metros (Richey *et ali*, 1988).

Na cidade de Manaus, o Rio Negro encontra o Rio Solimões formando o Rio Amazonas. O Rio Negro é um rio de água preta que tem característica ácida, é

pobre em eletrólitos e rica em substâncias coloridas (material húmico) que limitam a produtividade do fitoplâncton, dada a baixa penetração de luz. Por outro lado, o Rio Solimões é um rio de águas claras, com pH na faixa de 6-7, e baixa concentração de matéria orgânica. (Santos e Ribeiro, 1988).

Para este trabalho, os lagos do Calado, Tupé e Cristalino, lagos marginais da bacia do Rio Amazonas, foram escolhidos devido à facilidade de acesso e ao interesse em ampliar o número de informações limnológicas já disponíveis sobre eles na literatura [Mota, 1994].

6.1.1. Lagos da bacia do Rio Amazonas

A figura 10 representa o mapa de parte da bacia do Rio Amazonas com alguns de seus afluentes e os Lagos do Calado, Tupé e Cristalino, lagos marginais, cuja localização está descrita abaixo:

-Lago do Calado, lago situado a margem esquerda do Rio Solimões, município de Manacapuru (60°34' Oeste - 03°15' Sul).

-Lago Tupé, lago situado a margem esquerda do Rio Negro (60°15' Oeste - 03°03' Sul).

-Lago Cristalino, lago a margem direita do Rio Negro. Ipiranga é o nome do lago, como os caboclos locais o conhecem, porém Cristalino é o nome que aparece nas publicações (60°07' Oeste - 03°08' Sul).

A amostragem nesses lagos foi realizada no período de cheia, quando os rios chegam a alcançar uma profundidade de 8 metros. A coleta de água foi realizada na superfície, a 1, 2 e 4 metros de profundidade, com dois objetivos: comparar os resultados da especiação do CO₂ pelo sistema FIA/conducométrico com os resultados gerados pela titulação alcalimétrica (como discutido na seção 2.8) e avaliar o comportamento desses lagos quanto ao fluxo de CO₂. A especiação do CO₂ no Lago do Calado foi realizada apenas na amostra da superfície da coluna d'água devido às dificuldades que surgiram durante a coleta e armazenamento das amostras de profundidade. Segundo Moss (1980) a quantidade de substâncias dissolvidas e suspensas presentes na água vai determinar a profundidade total de penetração de luz (zona eufótica), sendo que a absorção numa coluna d'água uniforme é exponencial. Para avaliar, portanto, a profundidade da zona eufótica foi utilizado o disco de Secchi, que representa 0,3-0,5 a profundidade desta zona.

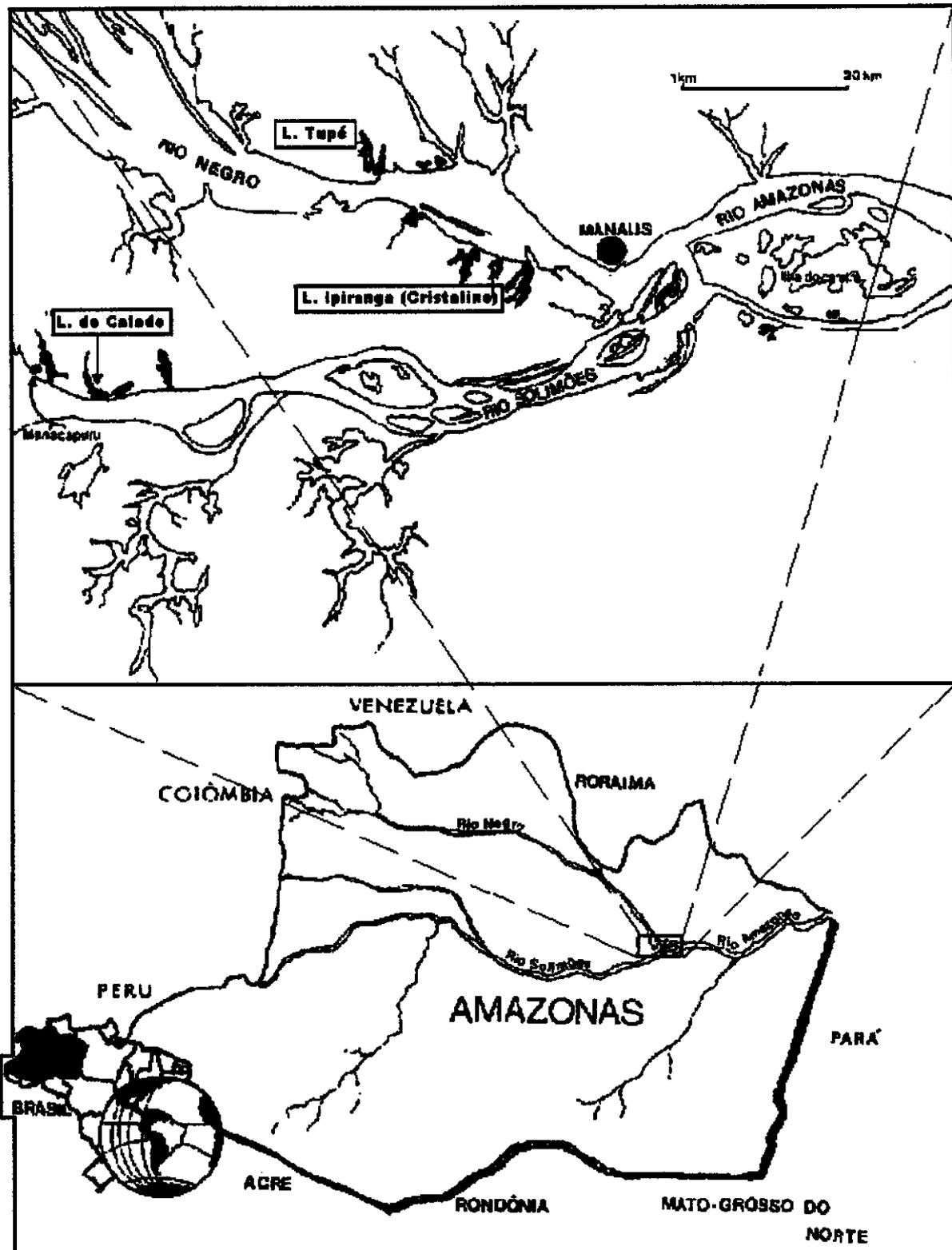


Figura 10: Mapa da localização da Bacia do Rio Amazonas e seus principais tributários (Santos e Ribeiro, 1988).

Os valores de carbono orgânico dissolvidos obtidos vêm de encontro com as características já citadas dos Rios Negro e Solimões. O valor médio até quatro metros de profundidade para o Lago do Calado foi de $5,1 \pm 0,2$ mgC/L, enquanto que para o Lago Tupé e Cristalino foi de $8,7 \pm 0,1$ mgC/L e $7,8 \pm 1,2$ mgC/L, respectivamente. A tabela 4 mostra a especiação do CO_2 pelo sistema FIA, enquanto as figuras 11 e 12 mostram o gradiente desses parâmetros na coluna d'água para os Lagos Tupé e Cristalino.

Tabela 4 - Valores de H_2CO_3^* e de TCO_2 , em $\mu\text{mol/L}$, referentes aos lagos da bacia do Rio Amazonas.

Amostras	H_2CO_3^*	TCO_2
Calado (superfície)	35 ± 1	524 ± 14
Cristalino (superfície)	92 ± 3	95 ± 4
Cristalino (1 metro)	104 ± 2	107 ± 4
Cristalino (2 metros)	156 ± 2	159 ± 4
Cristalino (4 metros)	350 ± 9	364 ± 4
Tupé (superfície)	77 ± 1	79 ± 1
Tupé (1 metro)	117 ± 2	119 ± 2
Tupé (2 metros)	123 ± 10	128 ± 4
Tupé (4 metros)	121 ± 2	125 ± 2

Através das medidas do disco de Secchi foi calculada a zona eufótica máxima para os três Lagos amostrados durante a coleta realizada em maio de 1997, período próximo ao pico da cheia (Richey *et ali*, 1989). O Lago do Calado apresentou uma zona eufótica com 4,2 metros de profundidade máxima, enquanto a zona eufótica nos Lagos Tupé e Cristalino alcançou um valor máximo de 2,5 metros de profundidade.

Com relação à concentração de H_2CO_3^* , todos os lagos da bacia do Rio Amazonas apresentaram valores fora do equilíbrio frente à pressão parcial do CO_2 na atmosfera ($p\text{CO}_2^{\text{atm}}$), se caracterizando como águas supersaturadas de dióxido de carbono livre (figura 11).

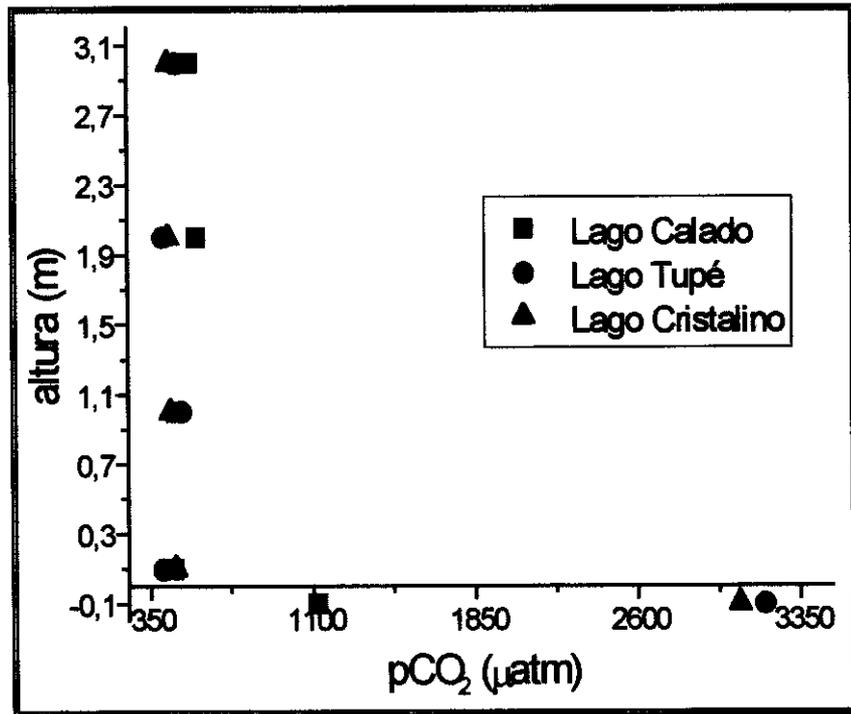


Figura 11: Gradiente de pCO_2^{atm} e pCO_2^{aq} , em μatm , para os Lagos Tupé, Cristalino e do Calado.

Os níveis de saturação de $H_2CO_3^*$ variaram de 2,5 vezes, para a amostra de superfície do Lago do Calado, alcançando níveis 7,6 vezes mais saturadas para a amostra a 4 metros de profundidade do Lago Cristalino. A concentração de $H_2CO_3^*$ na superfície do Lago Tupé (figura 12) foi de $77 \mu mol/L$, enquanto que a partir do primeiro metro de profundidade este valor alcançou níveis de $110-120 \mu mol/L$ até 4 metros de profundidade. A coluna d'água deste lago não apresenta sinais de estratificação, tendo os valores de pH e OD praticamente homogêneos ao longo da coluna d'água. Portanto, este reservatório provavelmente se encontra desestratificado, apesar dos baixos valores de velocidade do vento na superfície, enquanto o baixo valor de $H_2CO_3^*$ na superfície, em relação aos valores medidos a 1, 2 e 4 metros de profundidades, pode ser associado à uma maior temperatura na superfície do lago e também a evasão do CO_2 para a atmosfera relacionada com o alto valor de fluxo calculado para este reservatório.

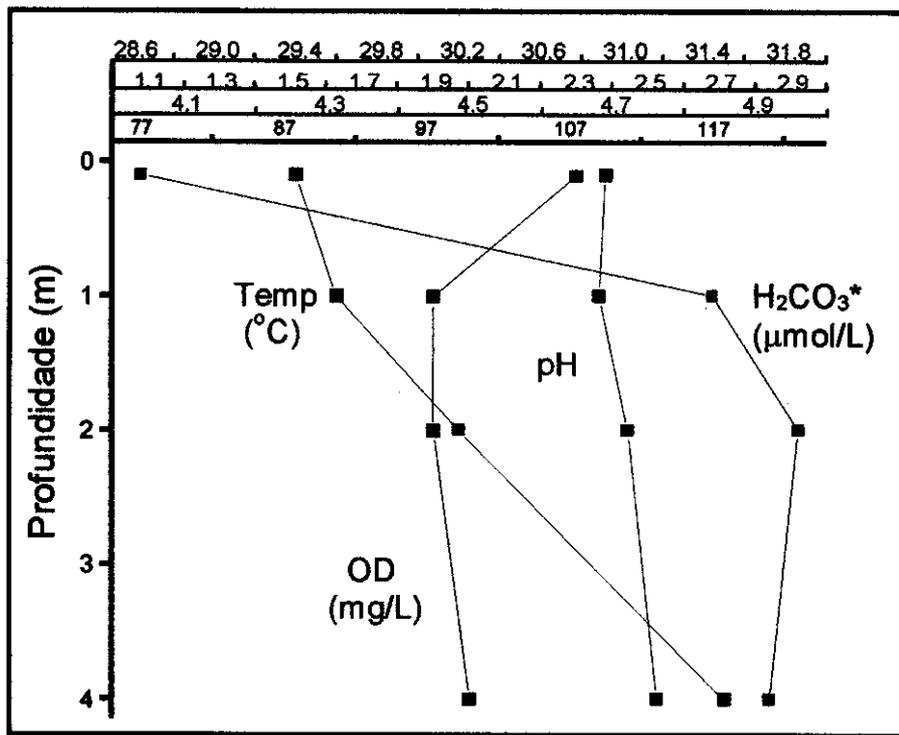


Figura 12: Gradiente das propriedades químicas medidas na coluna d'água do Lago Tupé.

Nas amostras do Lago Cristalino (figura 13) nota-se que a concentração de H₂CO₃* e os valores de pH aumentam com a profundidade da coluna d'água e, de modo contrário, a concentração de oxigênio dissolvido diminui, chegando a apresentar características de anoxia no fundo do lago. Este comportamento é característico da presença de respiração anaeróbia nas camadas inferiores do lago, que chega a apresentar níveis de H₂CO₃* 5 vezes mais altos que os obtidos na superfície do mesmo. Os gradientes de CO₂ e O₂ para este lago (figura 12) mostram claramente o comportamento da coluna d'água, quanto à atividade fotossintética. A fotossíntese excede a respiração até próximo do fim da zona eufótica, quando este comportamento se inverte, apresentando, a 4 m de profundidade, maiores taxas de respiração em relação à fotossíntese.

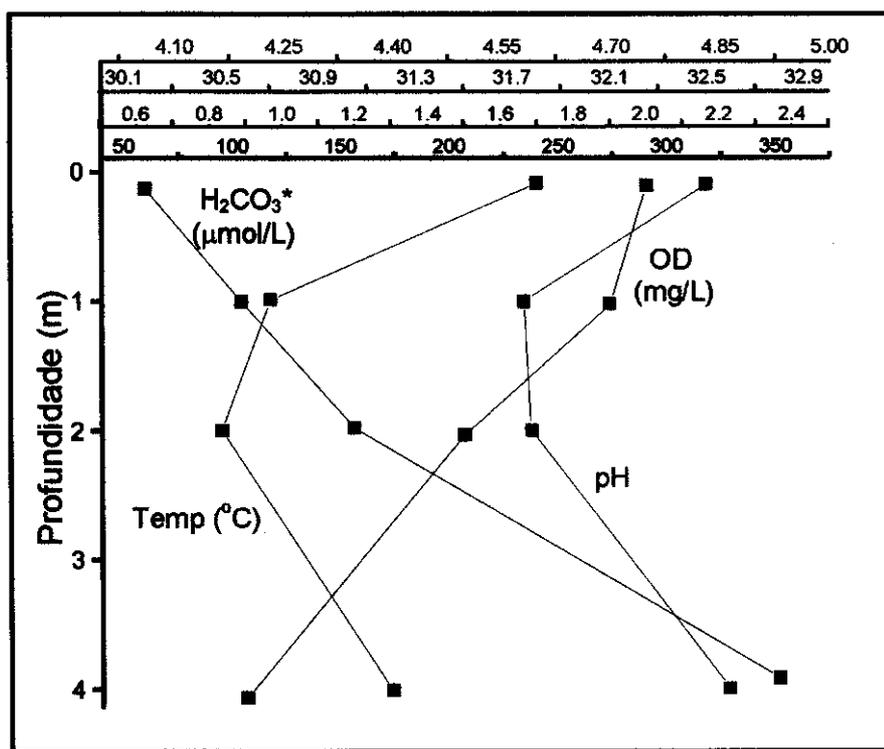


Figura 13: Gradiente das propriedades químicas medidas na coluna d'água do Lago Cristalino.

Durante a coleta no Lago do Calado a velocidade do vento medida na sua superfície foi de aproximadamente 16 m/s. Esta alta velocidade do vento provavelmente age rompendo as diferenças em densidades das várias camadas estratificadas, como acontece no Lago Tupé, tornando este lago desestratificado (Esteves, 1986). Essa homogeneidade da coluna d'água, até o fim da zona eufótica, pode ser caracterizada pelos valores constantes de carbono orgânico dissolvido (COD), oxigênio dissolvido (OD), pH e temperatura (tabela 5). É de se esperar, portanto, que não houvesse nenhum gradiente de CO₂ com a profundidade.

Tabela 5: Dados de pH, oxigênio dissolvido (OD), em mg/L, carbono orgânico dissolvido (COD), em mgC/L, do Lago do Calado, em maio de 1997.

Amostra	pH	OD	COD
(superfície)	6,63	2,2	5,0
(1 metro)	6,71	2,1	4,9
(2 metros)	6,74	2,2	4,9
(4 metros)	6,30	1,0	5,5

6.1.2. Fluxo de CO₂ na interface dos lagos da bacia do Rio Amazonas.

Não foi observado nenhum gradiente de pressão parcial do CO₂ na coluna atmosférica dos três lagos (tabela 6). No entanto, observam-se diferentes níveis de variação com a altura de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ que podem estar relacionados com a velocidade do vento na região. Os maiores valores de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ foram observados para a atmosfera acima do Lago do Calado. Este conjunto de amostra também foi o que apresentou maior variação dos valores, aproximadamente 10%. A atmosfera sobre o Lago Cristalino foi a que apresentou maior homogeneidade, com variação de 1,3%, enquanto a atmosfera sobre o Lago Tupé apresentou uma variação de 4,2% na pressão parcial de CO₂ atmosférica. O alto valor de velocidade do vento na superfície do Lago do Calado pode ser a razão para uma coluna atmosférica pouco homogênea e também pelos maiores valores encontrados nesta atmosfera provenientes de um maior arraste do CO₂ produzido pela respiração das plantas ribeirinhas, uma vez que o fluxo de CO₂ neste lago é relativamente baixo não representando uma importante fonte de CO₂ para a atmosfera. Também é interessante destacar que as médias observadas na atmosfera sobre esses lagos, são bem maiores que a média global atual (365 ppmv) utilizada por vários autores no cálculo do fluxo em superfícies de reservatórios naturais.

Tabela 6: Dados de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$, em μatm , para as amostras referentes a campanha do Amazonas, em maio de 1997.

Amostras	Calado	Cristalino	Tupé
$p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ (superfície)	464 ± 8	392 ± 3	421 ± 6
$p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ (1 metro)	472 ± 12	389 ± 7	458 ± 9
$p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ (2 metros)	569 ± 11	396 ± 2	468 ± 9
$p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ (3 metros)	538 ± 11	401 ± 3	445 ± 10
Valor médio	511 ± 51	395 ± 5	448 ± 20

O fluxo de CO₂ na interface água/atmosfera para os três lagos tem a mesma ordem de magnitude, no entanto o lago Tupé foi o que apresentou maior fluxo (tabela 7). Vários fatores podem influenciar este valor, dentre eles os mais

importantes são: temperatura do ar e da coluna d'água, tamanho do lago, velocidade do vento, atividade fotossintética e pH.

O maior valor de fluxo foi obtido para o lago Tupé e este valor pode estar associado a um alto gradiente de CO₂ e a um baixo valor de pH, porém essas características são semelhantes para o lago Cristalino que apresenta valores de fluxo 22% menor em comparação ao lago Tupé. Portanto, certamente outros fatores, como, por exemplo, a atividade fotossintética, estão influenciando na magnitude do fluxo de CO₂.

Tabela 7: Valores de pCO_2^{atm} e pCO_2^{aq} , em μatm ; pH e Fluxo, em $\mu mol/m^2h$, referentes aos lagos da bacia do rio Amazonas

Lagos	PCO_2^{atm}	pCO_2^{aq}	PH	Fluxo ⁽²⁾
Tupé	421 ± 5	3187 ± 29	5,15	3227*
Cristalino	402 ± 3	3071 ± 86	4,73	2488*
Calado	614 ± 11	1121 ± 22	6,63	1429**

O número (2) se refere ao **modelo 2** usado para o cálculo do fluxo.

* velocidade do vento < 3,0 m/s, ** velocidade do vento > 16 m/s

6.2. A Estação Ecológica de Jataí

A Estação Ecológica de Jataí, situada na região Noroeste do Estado de São Paulo, é dominada pelos ecossistemas terrestres (96,34%), contudo os ecossistemas inundáveis (2,49%) e os aquáticos (1,17%) são parte integrante do sistema de rio-planície de inundação do Rio Mogi-Guaçu (Ballester, 1994). A estação compreende um total de 15 lagoas marginais que se transformaram em ferramentas de estudos para vários pesquisadores (figura 14).

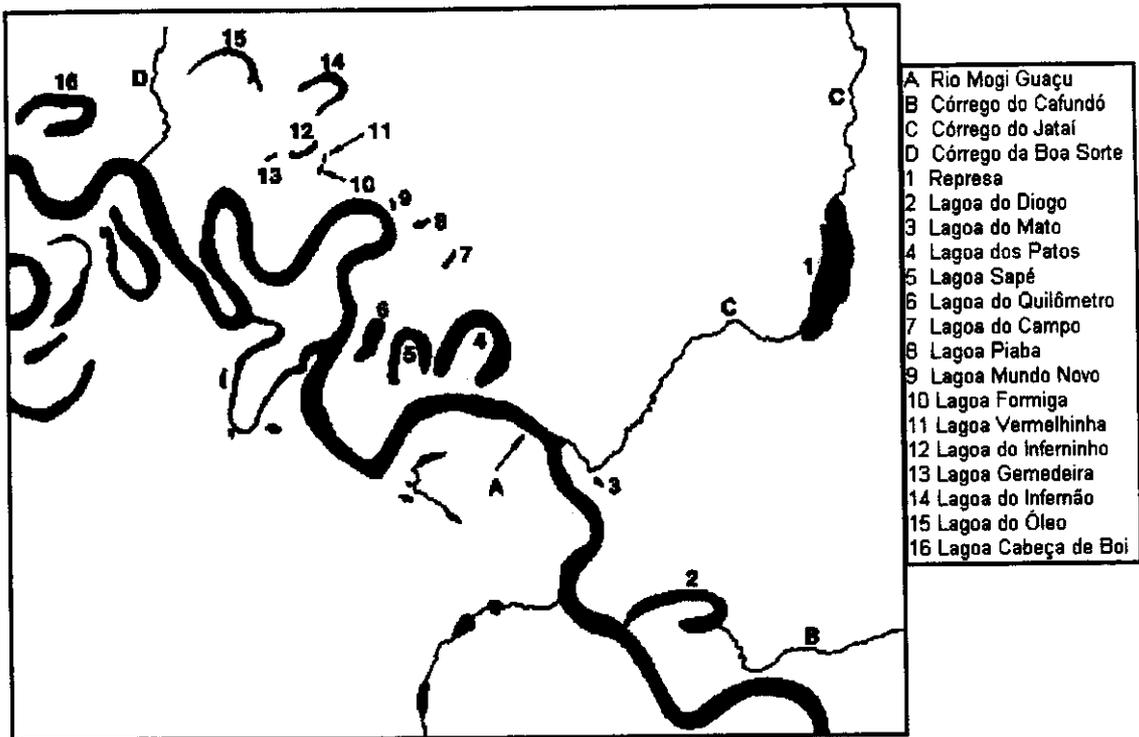


Figura 14: Mapa da área de estudo mostrando o conjunto de corpos d'água encontrado na Reserva Ecológica de Jataí.

A hidrodinâmica de um sistema rio-planície de inundação é determinada, em grande parte, pelo regime de precipitação da bacia de drenagem do mesmo. Neste sentido, dois períodos distintos foram estabelecidos para a região da Estação Ecológica do Jataí: um quente e chuvoso, abrangendo os meses de novembro a abril, e outro mais frio e seco, de maio a outubro (Cavalheiro, 1990). Esta sazonalidade em termos de precipitação é acompanhada pela hidrógrafa média mensal do rio (Figura 15), determinando um regime de inundação unimodal, isto é, condições potenciais para a ocorrência de transbordamentos laterais uma vez por ano, durante o período chuvoso (Krusche, 1989).

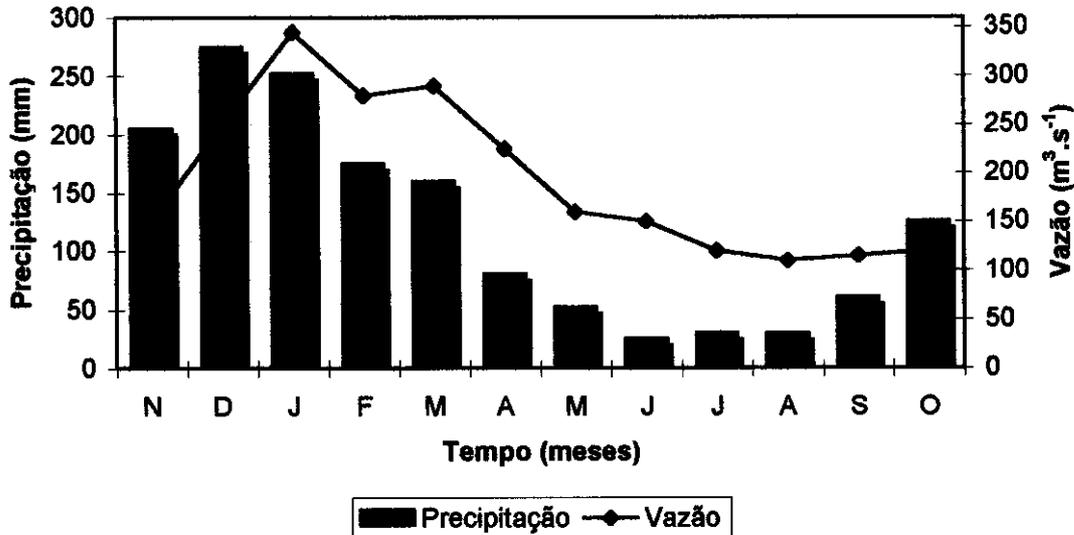


Figura 15: Médias mensais da precipitação e da vazão do Rio Mogi-Guaçu de 1972 a 1990 (Ballester, 1994).

6.2.1. A Lagoa do Óleo

A Lagoa do Óleo, apresentada na figura 14 (número 15), foi escolhida dentre as outras lagoas da estação ecológica devido à facilidade de acesso e também devido ao interesse em obter novos dados que caracterizam esta lagoa. Ela, juntamente com outras lagoas da Estação Ecológica do Jataí (por exemplo, a Lagoa do Infernã localizada a 200 metros da primeira), é rodeada por uma área de inundação, rica em vegetação. A mesma está completamente conectada ao canal principal durante o período de enchente e é alimentada por águas subterrâneas durante o período de seca. Este tipo de corpo d'água recebe água de, basicamente, 2 fontes: na seca, através da descarga de águas subterrâneas e na cheia, pela descarga de águas subterrâneas e pelas águas oriundas da inundação do Rio Mogi-Guaçu.

A amostragem nesta lagoa foi planejada de forma a abranger as várias etapas da hidrógrafa do canal principal (Rio Mogi-Guaçu) e, conseqüentemente, da própria lagoa, para se avaliar o comportamento do fluxo de CO₂, com a variação hidrológica. Por outro lado, a amostragem nesta lagoa foi realizada em diferentes horários do dia com o intuito de avaliar a influência da atividade fotossintética no fluxo de CO₂.

Após a coleta, as amostras eram levadas para análise no sistema FIA/conducométrico montado num laboratório nas proximidades da Lagoa, dentro da Estação Ecológica de Jataí. As curvas de calibração foram realizadas após cada

coleta para evitar erros devido a variações na temperatura ambiente. Algumas vezes antes de se construir a curva de calibração, e quando o tempo para tal era restrito, foram interpolados padrões na faixa de concentração das amostras para garantir a validade da curva antiga. No caso em que esses padrões estavam fora do valor esperado, com 2% de exatidão, uma nova curva era necessariamente construída.

A velocidade do vento medida na superfície desta lagoa esteve sempre abaixo do limite de detecção do anemômetro usado, sendo considerada como 3 m/s. A profundidade da coluna d'água não variou muito, apresentando um valor médio de 4 metros, enquanto a zona eufótica medida através da profundidade do disco de Secchi, sempre nas coletas próximas ao meio-dia, teve um valor médio máximo de 2,0 metros.

6.2.2. Especificação do CO₂ e fluxo na interface água/atmosfera

A figura 16 mostra os variáveis níveis de saturação de CO₂ na superfície da Lagoa do Óleo, em Julho de 1997 (O termo pCO_2^{aq} se refere ao valor da pressão parcial de CO₂ atmosférico que estaria em equilíbrio com os níveis medidos de H₂CO₃^{*}), enquanto a tabela 8 mostra os valores de H₂CO₃^{*} (em pCO_2^{aq}), TCO₂ e pCO_2^{atm} na superfície da coluna d'água, na atmosfera logo acima desta superfície e os valores calculados do fluxo na superfície água/atmosfera para a lagoa do Óleo. As amostras apresentaram valores de pH variando na faixa de 5,4-5,8.

Tabela 8: Valores de TCO₂, em $\mu\text{mol/L}$; pCO_2^{aq} e pCO_2^{atm} , em μatm , e fluxo, em $\mu\text{mol/m}^2\text{h}$, referentes às amostras da superfície da Lagoa do Óleo em Julho de 1997.

Hora	TCO₂	pCO_2^{aq}	pCO_2^{atm}	Fluxo ⁽²⁾
16:15	402 ± 6	7527 ± 61	363 ± 9	1726
19:30	389 ± 6	7442 ± 52	468 ± 6	1623
23:10	480 ± 5	8886 ± 18	396 ± 3	1928
04:10	435 ± 1	8039 ± 20	410 ± 2	1644
07:00	425 ± 3	7661 ± 62	416 ± 4	1351
11:40	409 ± 4	9367 ± 108	389 ± 9	2207
Valor Médio	423 ± 32	8154 ± 795	407 ± 35	1747 ± 292

O número (2) se refere ao **modelo 2** usado para o cálculo do fluxo; O fluxo médio diário é de 1746 $\mu\text{molCO}_2/\text{m}^2\text{h}$;

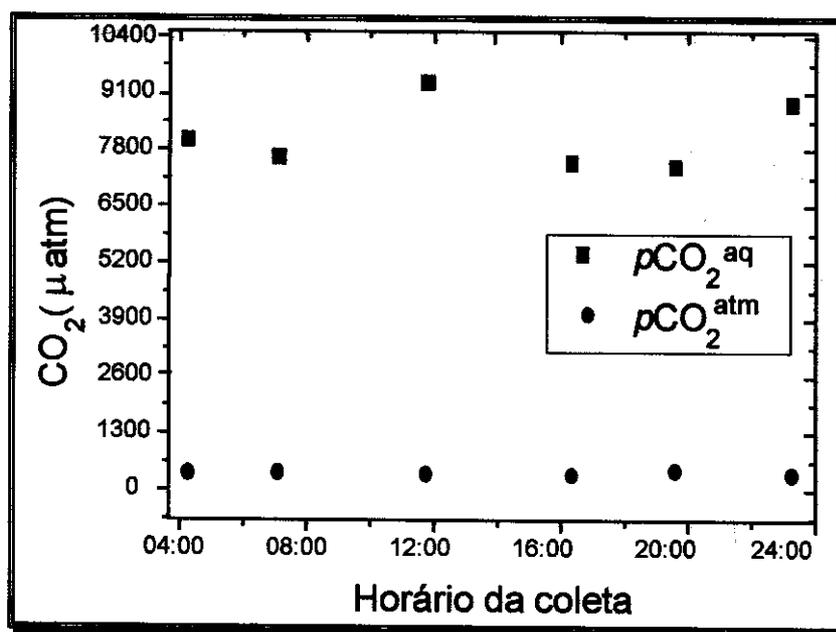


Figura 16: Níveis de supersaturação de CO_2 , em μatm , na Lagoa do Óleo, em Julho de 1997.

A figura 17 mostra os variáveis níveis de saturação de CO_2 na superfície da Lagoa do Óleo, em outubro de 1997, enquanto a tabela 9 mostra os valores de $H_2CO_3^*$ (em pCO_2^{aq}), TCO_2 e pCO_2^{atm} na superfície da coluna d'água, na atmosfera logo acima desta superfície e os valores calculados do fluxo na superfície água/atmosfera para a lagoa do Óleo. As amostras apresentaram valores de pH variando na faixa de 5,7-6,5; enquanto o nível de COD variou de 2,0-3,3 mgC/L.

Tabela 9: Valores de TCO_2 , em $\mu mol/L$; pCO_2^{aq} e pCO_2^{atm} , em μatm , e fluxo, em $\mu mol/m^2h$, referentes às amostras da Lagoa do Óleo em Outubro de 1997.

Hora	TCO_2	pCO_2^{aq}	pCO_2^{atm}	Fluxo ⁽²⁾
12:30	233 ± 2	4538 ± 43	462 ± 7	1268
17:15	186 ± 1	3150 ± 50	356 ± 17	837
22:30	241 ± 2	4405 ± 56	359 ± 9	1041
05:00	257 ± 2	5326 ± 26	380 ± 9	1179
Valor Médio	229 ± 31	4355 ± 900	389 ± 50	1081 ± 188

O número (2) se refere ao modelo 2 usado para o cálculo do fluxo; O fluxo médio diário é de $1081 \mu molCO_2/m^2h$;

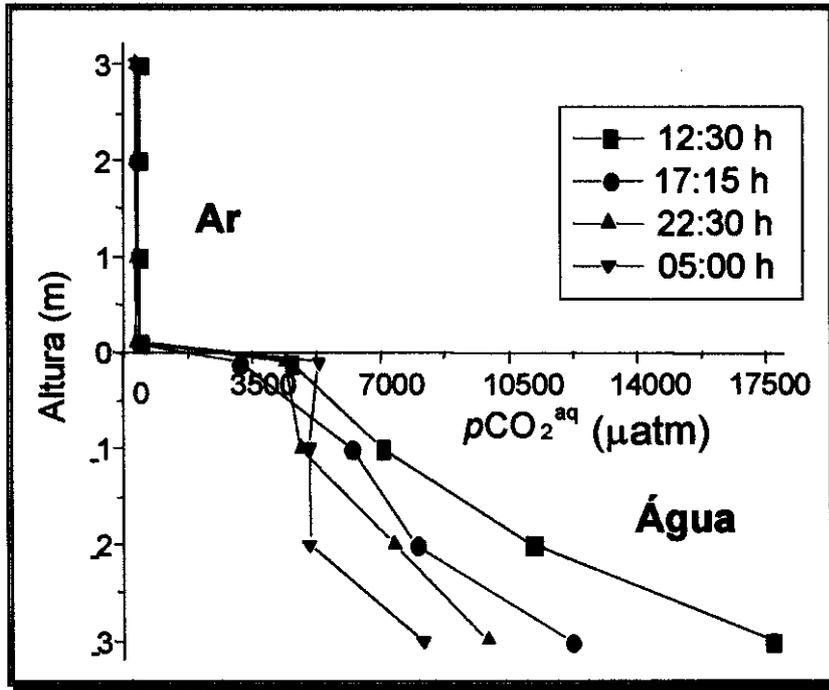


Figura 17: Gradiente das pressões parciais de CO₂ entre a atmosfera (pCO_2^{atm}) e a coluna d'água (pCO_2^{aq}), referente à coleta de outubro de 1997.

A figura 18 mostra os variáveis níveis de saturação de CO₂ na superfície da Lagoa do Óleo, em março de 1998, enquanto a tabela 10 mostra os valores de H₂CO₃* (em pCO_2^{aq}), TCO₂ e pCO_2^{atm} na superfície da coluna d'água, na atmosfera logo acima desta superfície e os valores calculados do fluxo na superfície água/atmosfera para a lagoa do Óleo. As amostras apresentaram valores de pH variando na faixa de 5,8-6,3; enquanto o nível de COD variou de 6,8-13,4 mgC/L.

Tabela 10: Valores de TCO₂, em $\mu\text{mol/L}$; pCO_2^{aq} e pCO_2^{atm} , em μatm , e fluxo, em $\mu\text{mol/m}^2\text{h}$, referentes às amostras da Lagoa do Óleo em Março de 1998.

Hora	TCO ₂	pCO_2^{aq}	pCO_2^{atm}	Fluxo ⁽²⁾
12:00	472 ± 9	11808	371 ± 9	3711
17:00	427 ± 3	9662	394 ± 2	3000
23:00	512 ± 3	13426	478 ± 3	3775
05:30	445 ± 3	11498	466 ± 3	3046
Valor Médio	464 ± 37	11599 ± 1543	427 ± 26	3383 ± 417

O número (2) se refere ao modelo 2 usado para o cálculo do fluxo; O fluxo médio diário é de 3383 $\mu\text{molCO}_2/\text{m}^2\text{h}$;

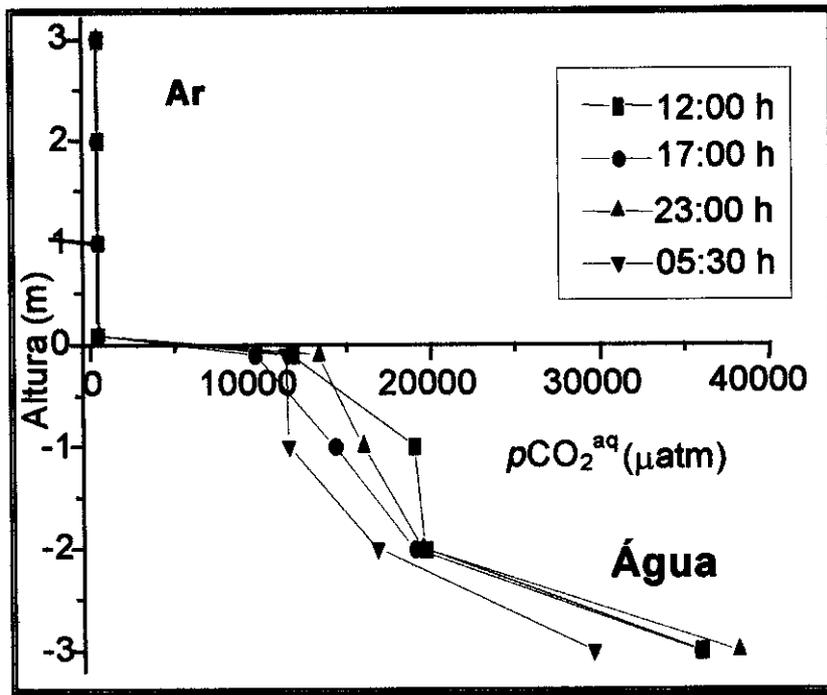


Figura 18: Gradiente das pressões parciais de CO_2 entre a atmosfera ($p\text{CO}_2^{\text{atm}}$) e a coluna d'água ($p\text{CO}_2^{\text{aq}}$), referente à coleta de março de 1998.

A Lagoa do Óleo se comportou como uma constante fonte de CO_2 para a atmosfera, possuindo níveis de saturação de até 32 vezes (período quente e chuvoso - março/98) em relação ao equilíbrio com a atmosfera e uma coluna d'água com alto grau de estratificação quanto à concentração deste gás. A relação da variação dos valores de H_2CO_3^* com o ciclo hidrológico já havia sido observada para uma outra lagoa da Estação Ecológica do Jataí, quando, mais uma vez, os maiores níveis foram encontrados para a estação quente e chuvosa (Mozeto, 1997). A variação do fluxo deste gás durante o dia apresenta-se de forma inconstante, isto é, o comportamento esperado de que os níveis de H_2CO_3^* diminuiriam com o aumento da taxa fotossintética não foi observado. Esta relação estreita do fluxo de CO_2 com a atividade fotossintética na lagoa só foi observada em reservatórios onde o CO_2 é o nutriente limitante da fotossíntese (seção 5.3). Portanto, além da atividade fotossintética, os outros fatores que influenciam nos valores de fluxo são o aumento da temperatura na coluna d'água, diminuindo com isso a solubilidade do gás, e o aporte de águas ricas em TCO_2 , seja pelas inundações do canal principal, como por águas subterrâneas.

Nota-se também que além da pequena variação nos valores do fluxo em função do horário da coleta (relacionada com a intensidade de radiação e a temperatura) os valores do fluxo foram notadamente diferente para as diferentes estações do ano. Portanto, o fluxo de CO₂ nesta lagoa varia com o hidroperíodo (figura 15). Os maiores níveis do fluxo foram obtidos para o período quente e chuvoso (figura 19). Isto se deve principalmente à intensificação dos processos de decomposição da matéria orgânica, como discutido na página 57.

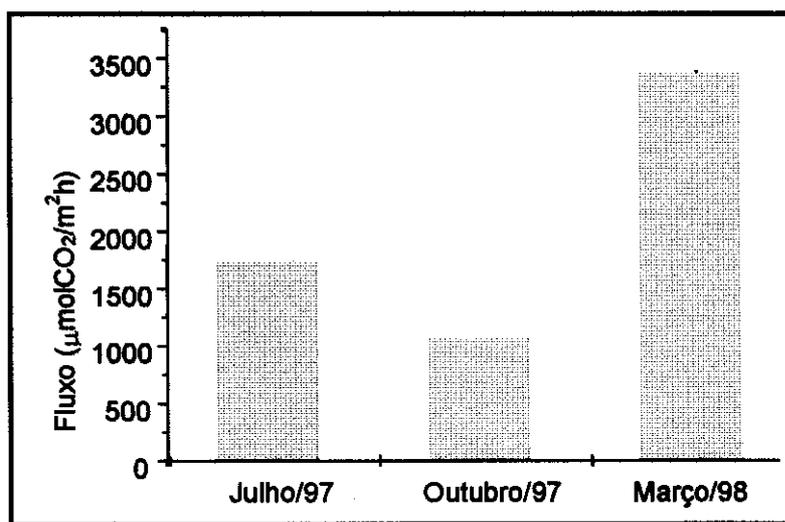


Figura 19: Médias dos valores de fluxo calculados para as três coletas realizadas na Lagoa do Óleo.

Assumindo que as três coletas realizadas na Lagoa do Óleo são representativas de todo o ano hidrológico, pode-se calcular o valor médio anual de evasão de CO₂ deste reservatório como sendo de $18,2 \pm 10,4$ molCO₂/m²ano ($800,8 \pm 457,6$ gCO₂/m²ano), muito embora este valor deva ser analisado com cuidado, uma vez que as variações sazonais são marcantes.

6.2.3. Gradiente de pCO₂^{atm} na Lagoa do Óleo

As tabelas 11, 12 e 13 mostram os valores de pCO₂^{atm} e as médias desses valores, representando uma coluna atmosférica homogênea sobre a Lagoa do Óleo.

Tabela 11: Valores de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$, em μatm , para as amostras da atmosfera acima da Lagoa do Óleo, em Julho de 1997.

Amostras	16:15 h	19:30 h	23:10 h	04:10 h	07:00 h	11:40 h
Superfície	363 ± 9	468 ± 6	396 ± 3	410 ± 2	416 ± 4	389 ± 9
1 metro	362 ± 4	443 ± 5	422 ± 17	436 ± 6	436 ± 7	415 ± 7
2 metros	360 ± 6	439 ± 11	442 ± 11	421 ± 7	436 ± 1	389 ± 9
3 metros	360 ± 12	440 ± 11	418 ± 14	426 ± 13	431 ± 11	404 ± 4
Valor médio	361 ± 2	448 ± 14	420 ± 19	423 ± 11	430 ± 10	399 ± 13

O valor médio de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ para todo o dia de coleta é de $414 \pm 30 \mu\text{atm}$.

Tabela 12: Dados de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$, em μatm , para as amostras da atmosfera acima da Lagoa do Óleo, em outubro de 1997.

Amostras	12:30 h	17:15 h	22:30 h	5:00 h
Superfície	434 ± 7	356 ± 17	359 ± 9	380 ± 9
1 metro	418 ± 12	345 ± 15	348 ± 5	408 ± 9
2 metros	404 ± 13	351 ± 8	365 ± 16	418 ± 18
3 metros	438 ± 11	351 ± 13	348 ± 9	461 ± 16
Valor médio	424 ± 16	351 ± 5	355 ± 8	417 ± 33

O valor médio de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ para todo o dia de coleta é de $387 \pm 39 \mu\text{atm}$.

Tabela 13: Dados de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$, em μatm , para as amostras da atmosfera acima da Lagoa do Óleo, em março de 1998.

Amostras	12:00 h	17:00 h	23:00 h	5:30 h
Superfície	371 ± 9	394 ± 2	478 ± 3	466 ± 3
1 metro	423 ± 3	374 ± 3	466 ± 5	471 ± 5
2 metros	438 ± 13	378 ± 7	454 ± 13	469 ± 3
3 metros	410 ± 9	385 ± 8	451 ± 11	466 ± 6
Valor médio	411 ± 29	383 ± 9	462 ± 12	468 ± 2

O valor médio de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ para todo o dia de coleta é de $431 \pm 40 \mu\text{atm}$.

Ao analisar os valores de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ na coluna atmosférica acima da Lagoa do Óleo nos vários horários de coleta e nas diferentes estações do ano tentou-se

apontar um comportamento que caracterizasse um aumento de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ devido à evasão do gás da coluna d'água. Contudo, nenhum gradiente de CO_2 foi observado na coluna atmosférica acima desta lagoa e, portanto, é provável que a mesma se caracterize como uma atmosfera homogênea. Também não foi observado nenhum comportamento que relacione a pressão parcial do CO_2 na atmosfera com a intensidade luminosa.

Os maiores valores de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ ($431 \pm 40 \mu\text{atm}$) foram observados para a coleta em março de 1998, estação quente e chuvosa (figura 20). Enquanto os menores valores de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ ($387 \pm 39 \mu\text{atm}$) foram observados para a coleta em outubro de 1997 (período de estiagem). A coluna d'água, portanto, pode estar atuando como importante fonte de CO_2 para a atmosfera, uma vez que os mais altos valores de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ estão associados a um maior valor de fluxo, enquanto que os valores mais baixos de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ estão associados a um menor valor de fluxo.

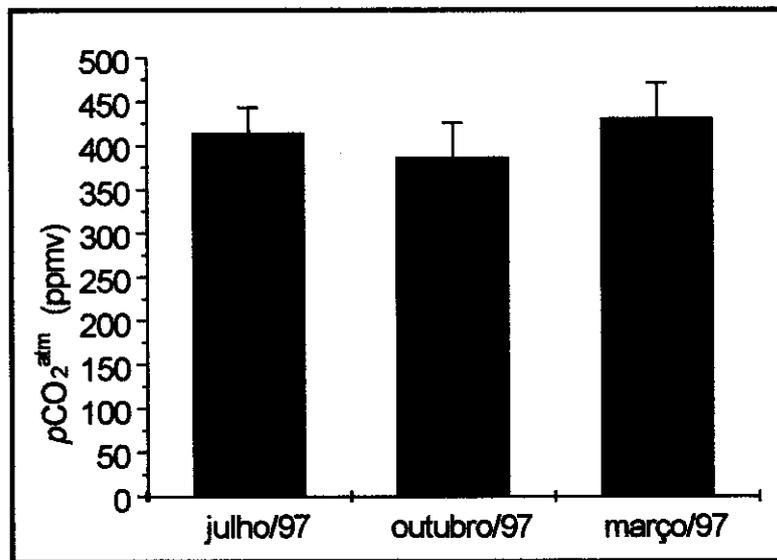


Figura 20: Médias dos valores de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ calculadas para as coletas realizadas na Lagoa do Óleo

5.2.4. Taxa Fotossintética da Lagoa do Óleo

Em sistemas rio-planície de inundação a produção primária e os processos de decomposição da matéria orgânica são regulados, principalmente, pelo hidroperíodo, o qual condiciona a velocidade dos processos, as condições de circulação da

energia e o balanço entre acumulação e transferência de elementos dentro do sistema (Neiff, 1992). Com base nos valores de OD e $H_2CO_3^*$ na Lagoa do Óleo, pode-se calcular segundo as equações 21 e 22 a taxa fotossintética deste reservatório (tabelas 14, 15 e 16) e o grau da degradação aeróbia, R_q ($PACO_2/UAO$). Através da comparação das concentrações desses gases calculadas para as diferentes épocas do ano é possível propor uma correlação entre a taxa fotossintética, o ciclo hidrológico da lagoa em questão e o fluxo de CO_2 .

Tabela 14: Valores de $H_2CO_3^*$, OD, AOU e $PACO_2$, em $\mu mol/L$, e a razão entre eles para as amostras da Lagoa do Óleo, em julho de 1997 (**estação fria e seca**).

AMOSTRAS	$H_2CO_3^*$	$PACO_2$	OD	UAO	R_q
0,1m (16:15) *	283	269	131	115	2,3
0,1m (19:30)	288	270	122	124	2,2
0,1m (23:10)	351	335	97	150	2,2
0,1m (4:10)	332	315	188	77	4,1
0,1m (7:00)	285	268	181	84	3,2
0,1m (11:40) *	346	332	191	74	4,5
Valor Médio	314 ± 32	298 ± 33	152 ± 40	104 ± 31	3,1 ± 1,0

Os horários seguidos de * indicam a presença da radiação solar e, portanto, baixas taxas de respiração.

Tabela 15: Valores de $H_2CO_3^*$, OD, AOU e $PACO_2$, em $\mu mol/L$, e a razão entre eles para as amostras da Lagoa do Óleo em outubro de 1997 (**fim da estação fria e seca**).

Horário	$H_2CO_3^*$	$PACO_2$	OD	UAO	R_q
0,1m(12:30)*	138	124	159	106	1,2
0,1m(17:15)*	99	88	181	83	1,1
0,1m(22:30)	157	144	144	121	1,2
0,1m(5:00)	202	188	122	143	1,3
Valor Médio	149 ± 43	136 ± 42	151 ± 25	113 ± 25	1,2 ± 0,1

Os horários seguidos de * indicam a presença da radiação solar e, portanto, baixas taxas de respiração.

Tabela 16: Valores de $H_2CO_3^*$, OD, AOU e $PACO_2$, em $\mu\text{mol/L}$, e a razão entre eles para as amostras da Lagoa do Óleo em março de 1998 (estação quente e chuvosa).

Horário	$H_2CO_3^*$	$PACO_2$	OD	UAO	Rq
0,1m(12:00)*	345	334	34	231	1,5
0,1m(17:00)*	283	271	59	206	1,3
0,1m(23:00)	432	410	41	224	1,8
0,1m(5:30)	387	371	47	218	1,7
Valor Médio	362 ± 63	347 ± 30	45 ± 11	220 ± 11	$1,6 \pm 0,1$

Os horários seguidos de * indicam a presença da radiação solar e, portanto, baixas taxas de respiração.

Com relação aos teores de OD, a Lagoa do Óleo apresentou um comportamento geral com valores abaixo do equilíbrio atmosférico (o grau de saturação de oxigênio a 25 °C é de 265 $\mu\text{mol/L}$), porém os menores valores foram encontrados na estação quente e chuvosa e um aumento dos mesmos na estação fria e seca. Durante o período chuvoso, o aporte aumentado de matéria orgânica de áreas adjacentes, sob a forma de detritos, pode ser responsável pela diminuição acentuada dos teores de OD. Neste período, a elevação da temperatura da coluna d'água, aliada a uma maior disponibilidade do material orgânico, acarretariam na intensificação dos processos de decomposição da matéria orgânica, conseqüentemente, em um consumo mais elevado de oxigênio e, por outro lado, numa produção mais elevada de CO_2 aquoso. Isto explica os altos valores de fluxo de CO_2 , associados aos altos valores de TCO_2 e $H_2CO_3^*$ na coleta de março de 1998 (estação quente e chuvosa).

O valor médio de Rq, para a coleta de março de 1998, é cerca de 33% maior que aquele esperado para o equilíbrio fotossintético, podendo este aumento estar relacionado à degradação anaeróbia da matéria orgânica. Segundo Devol (1998) valores de $PACO_2 > 250$, se acompanhados de valores de AOU > 200 traria uma indicação de um sistema microaeróbio ou anaeróbio. É provável, portanto que nesta época do ano, a degradação microbiana prossiga através de reações que utilizam outros receptores de elétrons, além do oxigênio, como NO_3^- ou SO_4^{2-} (Andrews, 1996). Os baixos valores de OD que a 3 metros de profundidade é 0,6 mg/L,

reforçam este comportamento (a profundidade média da Lagoa nesta época do ano é de 4 metros).

Durante a coleta realizada no mês de julho de 1997, pico da estação fria e seca, o valor médio de Rq foi aproximadamente 2,5 vezes maior que aquele referente ao equilíbrio fotossintético ($Rq=1,2$), apesar da UAO não ter apresentado valores tão altos quanto na coleta da estação quente e chuvosa. Provavelmente, nesta época do ano os nutrientes essenciais à fotossíntese estejam escassos, limitando o consumo de íons bicarbonato ou de $H_2CO_3^*$. Por outro lado, a degradação microbiana não é intensa, uma vez que o oxigênio dissolvido não está sendo consumido. Os baixos valores de AOU indicam uma provável aerobiose do sistema (Devol, 1988) acoplada a outras fontes de $H_2CO_3^*$, além da respiração. A Lagoa do Óleo provavelmente recebe águas ricas em TCO_2 do sedimento, principal fonte de água durante a estação seca e fria, mantendo os valores de $PACO_2$ na estação seca quase tão altos quanto os valores obtidos durante a estação quente e chuvosa, quanto a degradação microbiana é bastante alta.

Para a coleta no mês de outubro de 1997, os valores obtidos para $PACO_2$ da superfície da lagoa, teve um valor médio de $149 \pm 43 \mu\text{mol/L}$, enquanto que o valor médio de AOU foi 113 ± 25 . Os valores de Rq obtidos são característicos de um ambiente em equilíbrio fotossintético e, apesar deste equilíbrio, os níveis de CO_2 emitidos para a atmosfera foi em média $1081 \pm 188 \mu\text{molCO}_2/\text{m}^2\text{h}$. Este foi o menor valor de fluxo obtido para a Lagoa do Óleo no ano de amostragem, associados a baixos valores de CO_2 atmosférico, pCO_2^{atm} teve um valor médio de $387 \pm 39 \mu\text{atm}$. Portanto, apesar da coluna d'água estar em equilíbrio fotossintético, o fluxo de CO_2 para a atmosfera continua sendo intenso. Neste caso, pode-se postular que o aporte de águas subterrâneas ricas em TCO_2 é um outro fator que contribui para a evasão de CO_2 para a atmosfera.

Esperava-se que a concentração de TCO_2 e $H_2CO_3^*$ apresentasse uma relação direta com os horários de coleta, e conseqüentemente com a taxa fotossintética da lagoa, apresentando maiores valores nas coletas noturnas, como já observado em trabalhos anteriores (Guasch, 1998). No entanto, não foi observada nenhuma relação entre a concentração do carbono inorgânico com a intensidade luminosa, significando, que a atividade biológica não é o único fator que controla a variação na concentração de TCO_2 e $H_2CO_3^*$ nesta lagoa.

5.3. A Lagoa do Taquaral

Esta lagoa se caracteriza como uma lagoa eutrofizada artificialmente, tendo por vários anos recebido lançamentos de esgoto doméstico da cidade de Campinas. A lagoa que se encontra imprópria para pesca e banho, apresenta altas concentrações de nutrientes e valores de pH na faixa 9,0-9,5.

O fluxo de dióxido de carbono na superfície da lagoa do Taquaral apresentou valores sistematicamente negativos, caracterizando este corpo aquático como um sumidouro para o CO₂. Devido à reação do CO₂ diretamente com íons OH⁻, em altos valores de pH, na camada limítrofe estagnada e conseqüente aumento no gradiente deste gás nesta camada, é provável que os valores do fluxo para esta Lagoa apresentem um fator de aumento da ordem de 2, como sugerido por Wanninkhof e Knox (1996). O fluxo médio para a Lagoa do Taquaral com o fator de aumento seria, portanto, -242 μmolCO₂/m²h. Com relação à variação do fluxo no dia amostrado, nota-se na tabela 18 que a invasão de CO₂ é mínima às 6:30 h (nos primeiros momentos de incidência da radiação solar) e que aumenta com o aumento da intensidade da radiação (aumento da atividade fotossintética). Este comportamento, aponta para o fato de que o CO₂ atmosférico é, provavelmente, utilizado como fonte de carbono para a fotossíntese, e que o carbono pode estar se comportando como o elemento limitante da fotossíntese, devido à alta concentração de nutrientes presente na coluna d'água, característico de uma reservatório eutrofizado.

Tabela 17: Valores de pH; Temperatura, em °C; TCO₂, em μmol/L; pCO₂^{aq}, em μatm; OD, em mg/L; pCO₂^{atm}, em μatm; e fluxo, em μmol/m²h, para as amostras da Lagoa do Taquaral.

Horário	6:30	10:45	15:30	Valor Médio
PH	9,1	9,5	9,6	9,4 ± 0,3
Temperatura	26	29	31	29 ± 3
OD	9,9	11,8	12,5	11,4 ± 1,3
TCO ₂	877 ± 17	689 ± 5	427 ± 6	664 ± 226
PCO ₂ ^{aq}	45 ± 1	13 ± 1	10 ± 1	23 ± 19
PCO ₂ ^{atm}	422 ± 1	392 ± 3	450 ± 2	421 ± 29
Fluxo⁽²⁾	-105	-116	-142	-121 ± 19

O número (2) se refere ao **modelo 2** usado para o cálculo do fluxo. O fluxo médio diário é de -121 μmolCO₂/m²h.

Tabela 18: Valores de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$, em μatm , nas três coletas para as amostras da Lagoa do Taquaral.

Amostras	6:30 h	10:45 h	15:30 h
Superfície	422 ± 1	392 ± 3	450 ± 2
1 metro	426 ± 2	377 ± 4	357 ± 2
2 metros	392 ± 3	374 ± 3	---
3 metros	402 ± 2	378 ± 2	386 ± 3
Valor Médio	411 ± 16	380 ± 8	389 ± 48

O fluxo negativo é característico de lagos artificialmente eutrofizados onde a taxa fotossintética excede bastante a taxa de respiração. Os altos valores de oxigênio dissolvido obtidos, excedendo bastante o valor referente ao equilíbrio atmosférico, reforçam este comportamento.

6. CONCLUSÕES

- O sistema FIA/conducométrico otimizado apresenta alta sensibilidade, reprodutibilidade e praticidade. Além disso, o mesmo se caracteriza como um sistema portátil e robusto, podendo ser utilizado em campo quando acoplado a uma rede elétrica ou um gerador elétrico e um estabilizador de tensão.
- O sistema FIA/conducométrico apresenta como importante característica para a aplicação em amostras ambientais o fato de não se fazer necessário alterar o equilíbrio da amostra para a determinação de H_2CO_3^* e $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$, podendo realizar a especiação das formas aquosas de CO_2 de maneira simples e confiável.
- A possibilidade de se determinar simultaneamente o CO_2 em matrizes aquosas e gasosas permite calcular o fluxo instantâneo deste gás na interface água/atmosfera de reservatórios naturais.
- Os atributos deste método evidenciam sua larga aplicabilidade em estudos que visam a elucidação dos mecanismos que envolvem o CO_2 no cenário das mudanças globais.
- Os lagos e lagoas estudados neste trabalho apresentaram graus de saturação de carbono inorgânico livre de até 32 vezes em relação ao valor esperado para o equilíbrio com o $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$, estando todos os corpos d'água estudados fora do equilíbrio com a atmosfera.
- Para o cálculo do fluxo de CO_2 na interface, vários estudos teóricos são realizados visando o melhor entendimento do fluxo. No entanto, para o cálculo do fluxo utilizando amostras reais, as equações empíricas são preferidas devido a uma maior facilidade e aplicabilidade.
- O fluxo de CO_2 influencia os ecossistemas estudados de duas maneiras: absorvendo-o e auxiliando no processo de fertilização ou emitindo parte deste gás que representa um excesso para a coluna d'água, seja devido a baixa taxa fotossintética ou devido ao aporte de água rica em H_2CO_3^* .
- Uma relação estreita do fluxo de CO_2 com a atividade fotossintética nos lagos estudados só foi observada para a Lagoa do Taquaral, reservatório onde o CO_2 é o elemento limitante da fotossíntese.
- Os valores de $p\text{CO}_2^{\text{atm}}$ variaram de 330 a 569 ppmv. É evidente, portanto, o erro que se comete nos cálculos de fluxo quando se assume uma concentração única de CO_2 atmosférico com base na média global e, portanto, vale ressaltar mais

uma vez a importância deste sistema FIA onde as amostras líquidas e gasosas podem ser analisadas em campo e de forma simples e rápida.

- Os lagos da Bacia do Rio Amazonas se comportaram como fonte de CO₂ para a atmosfera e os valores de fluxo obtidos foram: 1429, 2488 e 3227 μmol/m²h para os Lagos do Calado, Cristalino e Tupé, respectivamente.

- A Lagoa do Óleo, reservatório pouco eutrofizado e com valores de pH na faixa de 5,0-6,0 apresentou um valor médio anual de evasão de CO₂ como sendo de 18,2 ± 10,4 molCO₂/m²ano.

7. REFERÊNCIAS

- Andrews, J.E., Brinblecombe, P., Jickells, T.D., Liss, P.S. "An Introduction to Environmental Chemistry". Blackwell Science, UK (1996).
- Ballester, M.V.R. (1994). Emissões de gases biogênicos na Lagoa do Infernã da planície de inundação do Rio Mogi-Guaçu (Estação Ecológica de Jataí, São Paulo). Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos.
- Baird, C. "Environmental Chemistry". W.F. Freeman and Company (2^o edição), USA (1995).
- Ben-Yaakov, S., Guterman H. (1984). A New Experimental Technique for Validating Exchange Models of Carbon Dioxide Between the Atmosphere and Sea-water. *Talanta*, **31**, 12, 1095-1099.
- Butler, E.C.V., Mackey, D.J. (1992). Continuous Shipboard Measurement of the pH of Surface Seawaters, and Derivation of the Corresponding Record of P_{CO_2} . *The Science of the Total Environment*, **112**, 165-175.
- Cavalheiro, F. (1990). Propostas Preliminares Referentes ao Plano de Zoneamento e Manejo da Estação Ecológica de Jataí. *Acta Limnol. Brasil.*, **3**, 951-968.
- Che, G., Ilmberger, J. (1994). Development of a New Method for Direct Measurement of P_{CO_2} in Natural Waters. *Limnol. Oceanogr.*, **39**(4), 976-981.
- Cole, J.J., Caraco N.F., Kling G.W., Kratz T.K. (1994). Carbon Dioxide Supersaturation in the Surface Waters of Lakes. *Science*, **165**, 1568-1570.
- Devol, A.H., Richey, J.E., Wofsy, S.C., Victoria, R., Ribeiro, M.N.G. (1988). Biogenic Gases and the Oxidation and Reduction of Carbon in Amazon River and Floodplain Waters. *Limnol. Oceanogr.*, **33**(4, parte 1), 551-561.
- Emerson, S. (1975). Chemically enhanced CO_2 gas exchange in a eutrophic lake: A general model. *Limnol. and Oceanogr.*, **20**, 743-753.
- Emsley, J. "The Consumer's Good Chemical Guide". W.H. Freeman Spektrum, USA (1996).
- Esteves, F.A., Barbosa, F.A.R. (1986). Eutrofização Artificial, a Doença dos Lagos. *Ciência Hoje*, **5**(27), 56-61.
- Faria, L.C., Pasquini, C. (1991). Flow-Injection Determination of Inorganic Forms of Nitrogen by Gas Diffusion and Conductimetry. *Anal. Chim. Acta*, **245**, 183-190.
- Frankignoulle, M. (1988). Field measurements of air-sea CO_2 exchange. *Limnology and Oceanography*, **33** (3), 313-322.

- Frankignoulle, M., Bourge, I., Wollast, R. (1996). Atmospheric CO₂ Fluxes in a Highly Polluted Estuary. *Limnology and Oceanography*, **41**(2), 365-369.
- Gosink, T.A. (1992). Air-water gas exchange. An empirical approach. *The science of the total environment*, **112**, 221-231.
- Goyet, C., Snover, A.K. (1993). High-accuracy Measurements of Total Dissolved Inorganic Carbon in the Ocean: Comparison of Alternate Detection Methods. *Marine Chemistry*, **44**, 235-242.
- Guasch, H., Armengol, J., Marti, E., Sabater, S. (1998). Diurnal Variation in Dissolved Oxygen and Carbon Dioxide in two Low-order Streams. *Wat. Res.*, **32** (4), 1067-1074.
- Guimarães, J.R. "Determinação do dióxido de carbono por FIA: Aplicação em testes de toxicidade", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP (1990).
- Guimarães, J.R. "Determinação e Especificação de Carbono Inorgânico em Águas Naturais e Atmosfera por Análise em Fluxo", Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP (1995).
- Helder, R.J. (1988). A Quantitative Approach to the Inorganic Carbon System in Aqueous Media Used in Biological Research: Dilute Solutions Isolated from the Atmosphere. *Plant, Cell and Environment*, **11**, 211-230.
- Hemond, H.F. (1990). Acid Neutralizing Capacity, Alkalinity, and Acid-Base Status of Natural Waters Containing Organic Acids. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1486-1469.
- Hope, D., Kratz, T.K., Riera, J.L. (1996). Relationship Between P_{CO_2} and Dissolved Organic Carbon in Northern Wisconsin Lakes. *J. Environ. Qual.*, **25**, 1442-1445.
- Horvai, G., Pungor, E. (1987). Theoretical backgrounds of flow analysis. *Crit. R. Anal. Chem.*, **17**, 231-264.
- Jähne, B., Münnich, K.O., Börsinger, R, Dutzi, A., Huber, W., Libner, P. (1987). On the parameters influencing air-water gas exchange. *Journal of Geophysical Research*, **2** (C2), 1937-1949.
- Jardim, W.F., Guimarães, J.R., Allen, H.E. (1991). Flow-Injection Conductimetry of Dissolved Inorganic Carbon. *Ciência e Cultura*, **43**(6), 454-465.
- Keeling, C.D. (1965). Carbon Dioxide in Surface Waters of the Pacific Ocean 2. Calculation of the exchange with the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, **70**(24), 6099-6102.

- Krusche, A.V. "Caracterização biogeoquímica da Lagoa do Diogo, uma lagoa marginal do Rio Mogi-Guaçu (Estação Ecológica do Jataí, Luis Antônio, S.P.)". Dissertação de mestrado, UFSCar, São Carlos, 1989.
- Lerman, A., Stumm, W. (1989). CO₂ Storage and Alkalinity Trends in Lakes. *Wat. Res.* **23**(2), 139-146.
- Linden, W.E. (1994). Classification and Definition of Analytical Methods Based on Flowing Media. *Pure & Appl. Chem.*, **66**(12), 2493-2500.
- Liss, P.S., Slater P.G. (1974). Flux os gases across the air-sea interface. *Nature*, **247**, 181-184.
- Macintyre, S., Wanninkhof, R., Chanton, J.P. "Freshwater and coastal marine environments". Blackwell Science, USA (1995).
- Merlivat, L., Etcheto, J. (1988). "Satellite determination of the carbon-dioxide exchange coefficient at the ocean-atmosphere interface - a 1st step". *J. Geophys. Res.-Oceans*, **93** (c12), 15669.
- Moss, B. Ecology of Fresh Waters. Blackwell Science, USA (1980).
- Mota, J.S.O. Investigação dos efeitos da variação das concentrações de Nitrogênio e Fósforo sobre a biomassa da comunidade fitoplanctônica em Lagos Inundáveis na Amazônia Central. Dissertação de Mestrado, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA), Manaus, (1994).
- Motomizu, S., Toei, K., Kuwaki, T., Oshima, M. (1987). Gas Diffusion with Tubular Microporous poly(tetrafluorethylene) Membrane for Flow-injection Determination of Carbon Dioxide. *Anal. Chem.*, **59**, 2930-2932.
- Mozeto, A.A., Albuquerque, A.L. (1997). Biogeochemical Properties at the Jataí Ecological Station Wetlands (Mogi-Guaçu River, São Paulo, SP). *Ciência e Cultura*, **49** (1/2), 25-33.
- Neiff, J.J., Iriondo, M.H. Bases para la Interpretacion Ecologica y Manejo de los Grandes Humedales de Sudamerica. In: Congresso Latino Americano de Ecologia II e Congresso de Ecologia do Brasil I, 1992. Caxambú. Anais. Apude Ballester, 1994.
- O'Neill, P. "Environmental Chemistry", Chapman & Hall (2ª edição), Londres (1985).
- Oxbourgh, R., Broecker, W.S., Wanninkhof, R.H. (1991). The Carbon Budget of Mono Lake. *Global Biogeochemical Cycles*, **5**, 359-372.
- Pasquini, C., Faria, L.C. (1987). Flow -injection determination of ammonia in Kjeldahl digests by gas diffusion and conductometry. *Limnol. Oceanogr.*, **8**, 487-488.

- Phillips, L.F. (1991). Steady-state Heat and Matter Exchange at a Phase Interface. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**(14), 2187-2191.
- Portielje, R., Lijklema, L. (1995). Carbon dioxide fluxes across the air-water interface and its impact on carbon availability in aquatic systems. *Limnol. Oceanogr.*, **40**(4), 690-699.
- Ramachandran, B.R., Allen, J.M., Halpern, A.M. (1996). Air-Water Partitioning of Environmentally Important Organic Compounds. *Journal of Chemical Education*, **73**(11), 1058-1061.
- Richey, J.E., Devol, A.H., Wofsy, S.C, Victoria, R, Ribeiro, M.N.G. (1988). Biogenic gases and the oxidation and reduction of carbon in Amazon River and floodplain waters. *Limnol. Oceanogr.*, **33**(4, parte 1), 551-561.
- Richey, J.E., Hedges, J.I., Devol, A.H., Quay, P.D., Victoria, R., Martinelli, L., Forsberg, B.R. (1989). Biogeochemistry of carbon in the Amazon River. *Limnol. Oceanogr.*
- Ruzicka, J., Hansen, E.H. "Flow Injection Analysis". Wiley-Interscience Publication (2ª edição), EUA (1988).
- Santos, U.M., Ribeiro, M.N.G. (1988). A Hidroquímica do Rio Solimões-Amazonas. *Acta Amazonica*, **18** (3-4), 145-172.
- Schindler, D.E., Carpenter, S.R., Cole, J.J., Kitchell, J.F., Pace, M.L. (1997). Influence on Food Web Structure on Carbon Exchange Between Lakes and the Atmosphere. *Science*, **277**, 248-251.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M. "Environmental Organic Chemistry". Wiley-Interscience Publication, (1993).
- Sellers, P., Hesslein, R.H., Kelly, C.A. (1995). Continuous Measurement of CO₂ for estimation of Air-Water fluxes in Lakes: An in Situ Technique. *Limnol. Oceanogr.*, **40**, 575-581.
- Smith, S.V. (1985). Physical, chemical and biological characteristics of CO₂ gas flux across the air-water interface. *Plant, Cell and Environment.*, **8**, 387-398.
- Stumm, W., Morgan, J.J. "Aquatic Chemistry". Wiley-Interscience Publication (3ª edição), EUA (1996).
- Symanski, J.S., Martinchek, G.A., Bruckenstein, S. (1983). Conductometric Sensor for Atmospheric Carbon Dioxide Determination. *Anal. Chem.* **55**, 1152-1156.
- Wanninkhof, R., Knox, M. (1996). Chemical enhancement of CO₂ exchange in natural waters. *Limnol. Oceanogr.*, **41**(4), 689-697.

- Wanninkhof, R., Ledwell, J., Crusius, J. (1991). "Air Water Gas Transfer", editores S.C. Wilhelms e J.S. Gulliver, 441-455.