

Aspectos da influência antrópica na carga dissolvida do rio Piracicaba (SP)

Aspects of anthropogenic influence in Piracicaba (SP) river dissolved load

Diego Vendramini¹, José Aurélio Bonassi¹, Jefferson Mortatti¹

¹Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA, Universidade de São Paulo - USP,
Avenida Centenário 303, Caixa Postal 96, CEP 13400-970, Piracicaba, SP, BR
(dvendram@cena.usp.br; pingin@cena.usp.br; jmortatt@cena.usp.br)

Recebido em 24 de setembro de 2012; aceito em 18 de junho de 2013

Resumo

Os principais aspectos da influência antrópica na carga dissolvida fluvial foram avaliados no rio Piracicaba para as principais espécies químicas inorgânicas dissolvidas e caracterizadas em termos de cargas totais. Foi possível observar as curvas de distribuição das concentrações dessas espécies químicas em função do tempo e compará-las com os respectivos modelos de diluição teórica, permitindo assim a identificação dos aportes pontuais e difusos predominantes na bacia de drenagem. As cargas químicas dissolvidas transportadas fluvialmente foram calculadas pelo método estocástico e se mostraram mais importantes para HCO_3^- , Na^+ e SO_4^{2-} , sendo a contribuição dos aportes pluviais mais significativa para os nitrogenados (NH_4^+ e NO_3^-). Os aportes pontuais se mostraram principalmente associados aos efluentes brutos domésticos, casos de Na^+ , Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} e parte do HCO_3^- , enquanto que os difusos foram relacionados com os aportes pluviais e intemperismo de rochas.

Palavras-chave: Efluentes urbanos brutos; Carga dissolvida; Rio Piracicaba.

Abstract

The anthropogenic influence in Piracicaba river dissolved load were studied for major inorganic chemical species and characterized in terms of total loads. The concentration distribution curves, in function of time, were compared with respective theoretical dilution, what allowed the identification of punctual and diffuse contributions in the drainage basin. The dissolved chemical loads transported in these surface waters were calculated by stochastic method, and they were more significant for HCO_3^- , Na^+ and SO_4^{2-} . Nitrogen species (NH_4^+ and NO_3^-) were the most significant rainwater contribution. The punctual contributions were mainly associated to raw urban sewage released without treatment, considering Na^+ , Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} and part of HCO_3^- species. The diffuse contributions were related to rainwater, soil cultivation and rocks weathering contributions.

Keywords: Raw urban sewage; Dissolved load; Piracicaba river.

INTRODUÇÃO

O rio Piracicaba vem sendo amplamente estudado nas últimas décadas em função de ser considerado um dos mais importantes rios paulistas e responsável pelo abastecimento de parte da Região Metropolitana de Campinas e da Grande São Paulo. Com intuito de reforçar o abastecimento de água do Sistema Cantareira foram construídas diversas represas nas nascentes da bacia de drenagem do Piracicaba que capta e desvia águas de seus formadores, reduzindo assim o nível de água do rio e de seus afluentes (Whately e Cunha, 2006).

Juntamente com esse cenário, a degradação da qualidade dessas águas ganha ainda mais força por estar inserida numa região de grande desenvolvimento agrícola, industrial e demográfico, principalmente da parte média até sua foz, onde atividades antrópicas são mais pronunciadas. Entretanto, muitas vezes essa degradação, tanto nos aspectos quantitativos quanto qualitativos, passam despercebidos até que as características visuais originais do sistema fluvial sejam alteradas para pior (Meybeck, 1990; Ganzelli, 1991; Mortatti et al., 2004).

Uma importante característica associada aos rios de médio porte, como o caso do rio Piracicaba, é a sazonalidade das vazões, influenciada principalmente por aspectos climáticos característicos da região como chuvas de alta intensidade em períodos chuvosos e períodos de estiagem bastante prolongados, e que muitas vezes pode camuflar o sinal da poluição oriundos dos aportes antrópicos. Esses diferentes regimes hidrológicos estão diretamente associados à variabilidade das concentrações das espécies químicas inorgânicas dissolvidas, principalmente no que diz respeito aos processos de diluição em função do aumento da vazão (Mortatti et al., 2003; Bortoletto Júnior, 2004).

A caracterização dos aportes antrópicos urbanos, principalmente em termos das espécies químicas inorgânicas dissolvidas, é de fundamental importância nos estudos hidrogeoquímicos de balanço de erosão em bacias de drenagem, o que permite, a partir da correção de suas entradas e também da correção dos aportes pluviiais totais, identificar com precisão as formas químicas oriundas dos processos de intemperismo de rochas (Mortatti et al., 1994).

De acordo com Mortatti (1995), as alterações do ecossistema sob forte ocupação urbana, industrial e agrícola, podem ser avaliadas utilizando diversas metodologias, as quais se encontram associadas ao controle físico-químico das águas e a carga transportada fluvialmente em toda bacia de drenagem. Este procedimento se chama monitoramento hidrogeoquímico, que considera os efeitos globais e locais dessas alterações, tanto a níveis quantitativos quanto qualitativos.

Os monitoramentos hidrogeoquímicos têm se mostrado bastante importantes em estudos de bacias de drenagem para entender melhor o comportamento dinâmico do

material fluvial transportado dos continentes para os oceanos. Tal comportamento pode ser mais bem evidenciado com emprego de amostragens diárias, o qual permite a visualização e identificação destes materiais transportados em todas as fases da hidrógrafa.

Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo realizar um estudo das possíveis influências antrópicas na carga dissolvida do rio Piracicaba, principalmente ao aporte dos efluentes brutos domésticos, em função da variabilidade das concentrações das principais espécies químicas inorgânicas dissolvidas (cátions e ânions) durante um ano hidrológico completo (amostragens diárias) e quantificar os transportes fluviais destas espécies no rio Piracicaba (São Paulo, Brasil).

ÁREA DE ESTUDO

O rio Piracicaba nasce da junção dos rios Atibaia e Jaguari, no município de Americana (SP) desenvolvendo-se no sentido leste-oeste (Feltram Filho, 1982) e é considerado o principal tributário da margem esquerda do rio Tietê. Este importante rio paulista percorre aproximadamente 115 km desde sua formação, próximo ao município de Americana (SP), até a sua foz junto ao rio Tietê, entre os municípios paulistas de Santa Maria da Serra e Barra Bonita (SP). Sua bacia de drenagem (Figura 1) possui até o ponto de amostragem determinado para o presente trabalho uma área de 8851 km² e abrange cerca de quarenta municípios situados no estado de São Paulo (90% da área total da bacia) e mais quatro municípios situados no estado de Minas Gerais (10% da área) (Rodrigues Júnior, 1998).

A bacia do rio Piracicaba encontra-se entre os paralelos 22°05' e 23°16' S e meridianos de 45°51' e 48°24' W, situada na região subtropical e ocupado por regiões geomorfológicas do Planalto Atlântico e da Depressão Periférica (Mortatti et al., 2003). A população estimada na bacia de drenagem é

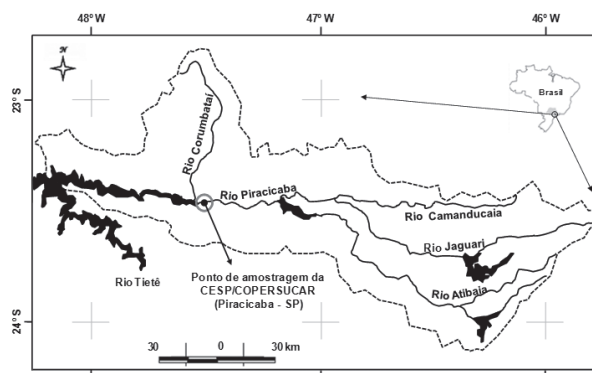


Figura 1. Localização geográfica da bacia do rio Piracicaba e sua rede de drenagem, incluindo o ponto de amostragem próximo à foz da bacia de drenagem (CESP/COPERSUCAR).

de aproximadamente 3.500.000 habitantes (Beduschi, 2008; CBH/PCJ, 2007). A região possui uma precipitação média de 1.382 mm a⁻¹, e segundo a classificação de Köppen, o clima é definido basicamente sob três aspectos: Cfb, sem estação seca, verões tépidos; Cfa, sem estação seca, verão quente e Cwa, inverno seco e verão quente.

Os domínios geológicos são formados por vários tipos litológicos, os quais enfocam o embasamento cristalino, representados por rochas graníticas e metamórficas; rochas sedimentares mesozoicas e paleozoicas; rochas efusivas e corpos intrusivos básicos, bem como as coberturas sedimentares do Cenozoico (IPT, 1981). As principais classes de solos encontrados na referida bacia são Argissolos, Latossolos, Gleissolos, Neossolos, Nitossolos e Planossolos (Oliveira et al., 1999).

A agricultura e hortifruticultura (cana-de-açúcar, café, citrus e milho), tanto quanto as pastagens constituem-se nos usos predominantes dos solos. As áreas urbanas possuem um importante parque industrial e uma densa ocupação populacional. As atividades deste parque centram-se basicamente no ramo sucroalcooleiro, produtos alimentícios e têxteis, produção de papel e celulose, bem como curtumes, metalúrgicas e indústrias químicas.

A estação de amostragem da CESP/COPERSUCAR (Figura 1) está localizada antes da confluência com o rio Corumbataí na rodovia Piracicaba-Limeira (SP 147), dentro do município de Piracicaba (Lat. 22°42'27"S e Long. 47°38'39,4"W) a uma altitude de 484 m. A escolha deste local se deu pela representatividade hídrica, uma vez que o local encontra-se à montante da área urbana da cidade de Piracicaba, o que o torna específico para a realização de monitoramento, pois a mesma está recebendo toda a carga dissolvida e particulada transportada fluvialmente de toda a bacia de drenagem.

MATERIAL E MÉTODOS

Protocolo de amostragem

As amostragens das águas fluviais do rio Piracicaba para a determinação das principais espécies químicas inorgânicas dissolvidas foram realizadas diariamente no período de fevereiro de 2010 a janeiro de 2011, totalizando 365 amostras. As coletas foram realizadas nas margens esquerda, direita e eixo principal da corrente do rio, a 1,5 m de profundidade, sendo as mesmas posteriormente compostas. O equipamento utilizado nas coletas foi um amostrador pontual de estágio simples, adaptado por Mortatti (1995) para rios de médio e grande porte. Os volumes amostrados foram de 1000 mL, os quais foram mantidos em frascos de polietileno e sob refrigeração na temperatura de 4°C até a realização das análises.

As águas pluviais também foram coletadas durante o mesmo período citado acima sempre na ocorrência de eventos chuvosos, totalizando 72 amostras ao longo de um ano hidrológico. Para tal foi utilizado um pluviômetro do tipo clássico (aço inox), instalado junto ao Laboratório de Isótopos Estáveis do CENA/USP, representando o centro geográfico da bacia do rio Piracicaba. Todas as amostras foram acondicionadas também em frascos de polietileno e destinadas imediatamente para as devidas análises. A medida do volume de cada evento chuvoso foi realizada esgotando-se todo o conteúdo do reservatório do pluviômetro em proveta graduada e previamente calibrada, calculando-se posteriormente a precipitação média diária, em milímetros, pela razão entre a área do pluviômetro e o volume de chuva.

As vazões médias diárias foram obtidas em colaboração com o Serviço Municipal de Águas e Esgotos do Município de Piracicaba (SEMAE).

Protocolo analítico

As amostras de águas fluviais brutas tiveram seus principais parâmetros físico-químicos pH, temperatura (T) e condutividade elétrica (CE) determinados imediatamente em campo com a utilização de medidores portáteis marca Digimed. Posteriormente ao processo de filtração manual a vácuo com filtros Milipore acetato de celulose (0,45 µm e 47 mm de diâmetro), três alíquotas de 100 mL de cada amostra (triplicata) foram destinadas para as devidas análises semanais de cátions (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ e NH₄⁺) e ânions (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ e PO₄³⁻), usando um cromatógrafo iônico ICS-90 DIONEX, e da sílica dissolvida (SiO₂) analisada por espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). A alcalinidade total, atribuída à atividade do íon bicarbonato (HCO₃⁻), foi determinada por microtitulação de Gran, segundo metodologia descrita por Edmond (1970), diariamente, logo após a filtração também em triplicata. As amostras de águas pluviais também foram analisadas de acordo com o mesmo protocolo analítico descrito anteriormente. Todas as análises químicas foram realizadas nos Laboratórios de Isótopos Estáveis e Química Analítica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, CENA/USP.

Aportes difusos e pontuais: relacionamento concentração-vazão

A fim de ter uma visão mais completa sobre a dinâmica das espécies químicas dissolvidas nas águas do rio Piracicaba, no que concerne à possibilidade de identificação dos aportes difusos e pontuais, foi verificado o relacionamento das concentrações iônicas com as respectivas vazões durante todo o período de amostragem.

Para tal, as concentrações médias das principais espécies químicas fluviais foram normalizadas pelas vazões,

conforme procedimento descrito por Kattan (1989) e expressado pela equação 1:

$$C_{\text{MNQ}} = \frac{\sum(Q_i \cdot C_i)}{\sum Q_i} \quad (1)$$

sendo, C_{MNQ} a concentração média (mg L^{-1}) normalizada pela vazão; Q_i a vazão medida para cada dia de amostragem ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), C_i a concentração instantânea das principais espécies químicas inorgânicas dissolvidas determinadas para cada amostragem (mg L^{-1}) e $\sum Q_i$ a somatória das vazões no período estudado ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$).

O modelo de regressão bi-logarítmica ou de potência (clássica para médios e grandes rios) entre as concentrações das espécies químicas inorgânicas dissolvidas e as respectivas vazões, foi ajustado para o rio Piracicaba visando identificar o comportamento dinâmico dessas espécies químicas. A identificação dos aportes difusos e pontuais foi realizada em função da comparação com as curvas de diluição teórica (equação 2), de acordo com procedimento descrito por Kattan e Probst (1986), Probst et al. (1992) e utilizado por Mortatti (1995):

$$C_i = \frac{(C_{\text{máx}} \cdot C_{\text{mín}})}{Q_i} \quad (2)$$

onde, C_i é a concentração de uma espécie química na curva de diluição; $C_{\text{máx}}$ é a concentração máxima observada da espécie química; $Q_{\text{mín}}$ é a mínima vazão observada no período de amostragem e Q_i é a vazão de cada dia de amostragem.

De acordo com Mortatti et al. (2008), tais curvas modelam as diluições teóricas das espécies químicas inorgânicas dissolvidas nas águas fluviais, onde as concentrações mais baixas estão associadas às maiores vazões. O deslocamento ou não do ajuste de potência, relativo às concentrações observadas em função da curva de diluição teórica, pode mostrar se os aportes dessas espécies químicas na bacia de drenagem ocorrem de maneira pontual (despejos de efluentes domésticos) ou difusa (intemperismo de rochas, aportes pluviais e resíduos agrícolas).

Carga dissolvida fluvial e aporte pluvial

A quantificação da carga dissolvida transportada fluvialmente, em toneladas anuais, das principais espécies químicas inorgânicas dissolvidas para o período de estudo foi realizada pelo método estocástico, de acordo com sugerido por Messaitfa (1997), que envolveu a concentração média normalizada pela vazão de cada espécie química dissolvida e a vazão média do período, conforme a equação 3:

$$T_{\text{fluvial}} = C_{\text{MNQ}} \cdot Q \cdot 31,536 \quad (3)$$

sendo, T_{fluvial} o transporte fluvial da espécie química (t a^{-1}); C_{MNQ} a concentração média (mg L^{-1}) normalizada pela vazão; Q a vazão média ao longo do período de estudo ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) e o fator 31,536 corresponde à conversão das unidades de massa e tempo no cálculo do transporte fluvial em toneladas anuais.

Ainda para uma melhor avaliação das possíveis origens destas espécies químicas inorgânicas dissolvidas nas águas fluviais do rio Piracicaba foi realizado também um estudo da influência dos aportes pluviais totais na referida bacia de drenagem com base no transporte médio total destas espécies nas águas de chuva e a porcentagem de contribuição de cada espécie química nessas águas. Os aportes pluviais totais também em toneladas anuais para o mesmo período foram calculados pela metodologia estocástica, sendo a influência de cada espécie química na carga dissolvida do rio Piracicaba, expressas em porcentagem, calculada pela razão entre as cargas pluviais e fluviais, conforme evidenciado nas equações 4 e 5:

$$T_{\text{pluvial}} = C_{\text{MNP}} \cdot P \cdot A \quad (4)$$

$$\text{Aportes Pluviais (\%)} = \frac{T_{\text{fluvial}}}{T_{\text{pluvial}}} \cdot 100 \quad (5)$$

sendo, T_{fluvial} o transporte fluvial da espécie química (t a^{-1}); T_{pluvial} o transporte pluvial total de cada espécies química (t a^{-1}); C_{MNP} a concentração média de cada espécie química normalizada pela precipitação (mg L^{-1}); P a precipitação média anual (m a^{-1}) e A é a área da bacia de drenagem (km^2).

Influência antrópica

A determinação da influência antrópica referente às espécies químicas dissolvidas dos efluentes brutos lançados diretamente nas águas do rio Piracicaba foi realizada utilizando-se os transportes totais e as porcentagens de influência de cada espécie química observadas por Mortatti et al. (2012), para a referida bacia de drenagem, de acordo com o modelo pontual proposto. Segundo os autores, o cálculo das porcentagens de influência antrópica para cada espécie química estudada levou em consideração a caracterização química e quantificação da carga *per capita* (mg L^{-1}) das espécies químicas inorgânicas dissolvidas dos efluentes brutos, lançados sem tratamento prévio no canal fluvial do rio Piracicaba, em cinco pontos de amostragem na zona urbana do município, e em trechos antes e depois desses aportes, corrigindo apenas o número atual de

habitantes da bacia de drenagem e a porcentagem de esgoto sem tratamento. Tais valores foram posteriormente normalizados pelas respectivas vazões, calculadas para cada um dos cinco pontos de saída de esgoto e no rio Piracicaba, sendo possível estimar, em termos químicos, os aportes e influências dos efluentes urbanos brutos na carga dissolvida do rio Piracicaba, na parte central urbana, de acordo com o modelo proposto, no município e também para toda bacia do rio Piracicaba.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

De uma maneira geral, as análises químicas das amostras compostas (margem esquerda, direita e eixo da corrente) realizadas em triplicata apresentaram erros inferiores a 5%.

A partir das concentrações iônicas das principais espécies químicas inorgânicas dissolvidas fluviais, expressas em meq L^{-1} , foi possível estabelecer o comportamento mineral dessas águas em função do relacionamento entre o somatório de cátions (Σ^+) e de ânions (Σ^-). Conforme pode ser observado na Figura 2, houve uma tendência de desequilíbrio iônico, com predomínio de cátions durante todo período estudado, o que é considerado normal para águas fluviais pouco mineralizadas como as águas da bacia do rio Piracicaba. Este desequilíbrio pode estar associado às cargas aniônicas provenientes do carbono orgânico dissolvido (COD) que normalmente não são incorporadas na soma das cargas aniônicas fluviais (Probst et al., 1992; Boeglin e Probst, 1996; Drever, 1997; Tardy et al., 2005).

Tal fato pode ser observado com maior detalhe para as amostras obtidas durante o período seco, onde essas concentrações se mostraram elevadas para os cátions ($\Sigma^+ > 4,5$). Nesse período, as cargas orgânicas se mostraram também elevadas e como já comentado não foram corrigidas, sendo o mesmo verificado por Martinelli et al. (1999) para a mesma região de estudo.

Com relação aos parâmetros físico-químicos, conforme apresentado na Figura 3, foi possível verificar que os valores de pH estiveram próximos da neutralidade ou ligeiramente alcalinos com alguma variabilidade durante todo período de estudo, apresentando valores de concentrações hidrogeniônicas mínima e máxima de $2,51\text{E-}08$ e $1,58\text{E-}07$, correspondendo à valores de pH de 7,6 e 6,5, respectivamente. Comportamentos semelhantes foram observados por Mortatti et al. (2006a, 2006b) para a bacia do rio Piracicaba e também por Fernandes (2012) para a bacia do Sorocaba, os resultados foram em torno da neutralidade. Já a variação da temperatura nas águas fluviais, entre $16,2$ a $27,1^\circ\text{C}$ apresentou um comportamento esperado, de acordo com a classificação de Köppen Cwa, com menores temperaturas nos meses de maio, junho e julho (inverno) e maiores temperaturas nos meses de janeiro, fevereiro, março até início de abril (verão).

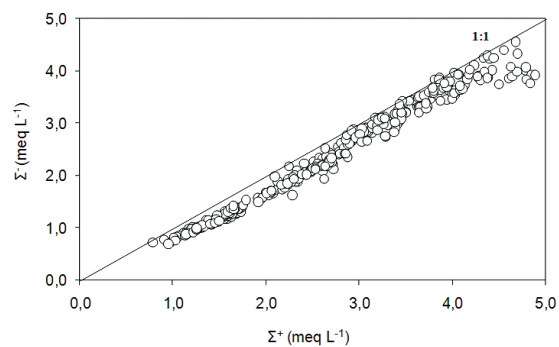


Figura 2. Equilíbrio iônico entre o somatório de cátions (Σ^+) e de ânions (Σ^-) para as águas do rio Piracicaba, durante período de 01/02/10 a 31/01/11.

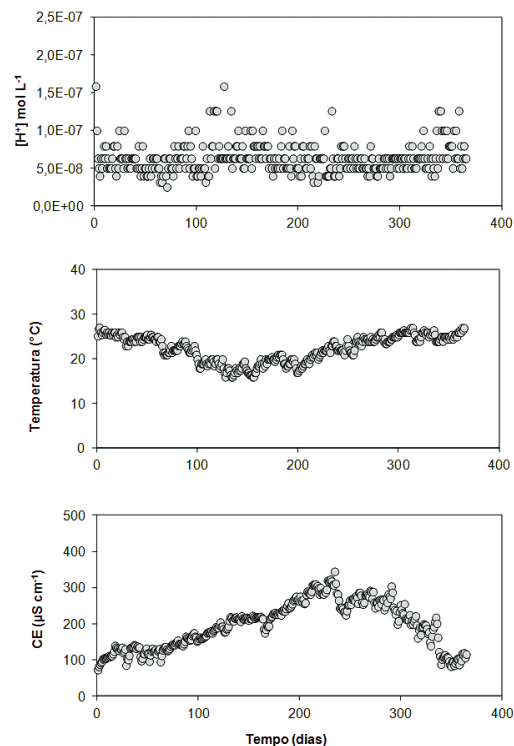


Figura 3. Variabilidade temporal das concentrações hidrogeniônicas (mol L^{-1}), condutividade elétrica (CE) e temperatura (T) para as águas do rio Piracicaba, durante período de 01/02/10 a 31/01/11.

A condutividade elétrica média para o período estudado na bacia do rio Piracicaba foi de $196,4 \mu\text{S cm}^{-1}$, com um valor máximo de $345,0 \mu\text{S cm}^{-1}$ obtido no mês de setembro de 2010, no período de estiagem, enquanto que o valor mínimo de $73,3 \mu\text{S cm}^{-1}$ foi observado no mês de fevereiro de 2010, no período chuvoso, confirmando a influência sazonal dessas espécies nas águas do

referido rio. Em comparação com outras bacias regionais com significativas influências antrópicas e agrícolas, tais valores foram ligeiramente superiores ao observado por Fernandes (2012) para a bacia do rio Sorocaba, com foz em Laranjal-Paulista e similares ao verificado por Conceição et al. (2010) na bacia do rio Mogi-Guaçu (rio do Meio).

Os resultados das concentrações médias das principais espécies químicas inorgânicas dissolvidas, normalizadas pelas vazões e presentes no rio Piracicaba, obtidos para o período de um ano hidrológico completo (365 amostragens), incluindo as concentrações máximas e mínimas, desvios-padrão e razão $C_{\text{máx}}:C_{\text{mín}}$, podem ser observados na Tabela 1, assim como as concentrações médias dos aportes pluviais totais obtidos para a referida bacia de drenagem.

Foi possível observar para o rio Piracicaba, ao longo do período estudado, uma vazão média de $144,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Durante o período de estiagem, a menor vazão verificada foi de $31,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, enquanto que para o período chuvoso o pico de cheia teve uma vazão de $1.091,2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, ocorrida no dia 07 de janeiro de 2011, quando as águas saíram fora do canal fluvial, causando grande inundação. A variação do volume escoado entre os períodos de vazão máxima e mínima foi da ordem de 35 vezes, o que configura o alto poder de diluição desse sistema hídrico.

A caracterização química inorgânica das águas do rio Piracicaba apresentou uma concentração média de sólidos dissolvidos totais (SDT) de $137,9 \text{ mg L}^{-1}$, onde HCO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- foram os ânions principais, com 41,7, 21,8 e $13,9 \text{ mg L}^{-1}$, enquanto que os cátions mais importantes foram Na^+ e Ca^{2+} , com 22,8 e $12,8 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente.

As concentrações máximas obtidas para a maioria das espécies químicas estiveram associadas ao período de estiagem, enquanto que as concentrações mínimas ao período de cheia, em função das maiores vazões do rio Piracicaba.

Pode ser ainda observado que os elevados desvios-padrão, principalmente para o HCO_3^- , o Na^+ e o SO_4^{2-} , representaram uma significativa variabilidade entre as concentrações máximas e mínimas dessas espécies químicas ao longo do período estudado, provavelmente em função da sazonalidade e taxas de produção, como no caso do íon HCO_3^- no período de estiagem, nas águas fluviais.

A observância das razões $C_{\text{máx}}:C_{\text{mín}}$ para as principais espécies químicas inorgânicas dissolvidas no rio Piracicaba permitiu associar esses valores com o potencial de diluição fluvial e com os possíveis aportes ao longo da bacia de drenagem.

Casos particulares de Na^+ , NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-} apresentaram razões $C_{\text{máx}}:C_{\text{mín}}$ elevadas, do mesmo padrão da variação do volume de água escoado (35 vezes), prevalecendo os aportes associados à diluição pontual, ou seja, uma única fonte principal, relativa principalmente aos efluentes domésticos. As demais espécies químicas, como Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , HCO_3^- , NO_3^- e SiO_2 , cujas razões foram muito inferiores ao padrão hidrológico, se mostraram principalmente associados aos aportes difusos e provavelmente mais de uma fonte (aportes pluviais, resíduos da agricultura e intemperismo de rochas).

A Figura 4 ilustra a distribuição temporal da precipitação diária do período de 01 de fevereiro de 2010 a 31 de janeiro de 2011, para o ponto de amostragem de águas pluviais na bacia do rio Piracicaba, bem como os respectivos dias de amostragem dessas águas ao longo do mesmo período.

Foram observados no período apenas 106 dias com chuva, representando uma precipitação acumulada de $1.429,3 \text{ mm}$. Para efeito de normalização dos resultados das análises de águas pluviais, foram consideradas somente as amostras cujas precipitações foram superiores a 5 mm , por proporcionarem volume adequado para a análise das

Tabela 1. Concentrações médias das principais espécies químicas inorgânicas dissolvidas normalizadas pelas vazões (C_{MNOQ} , em mg L^{-1}), incluindo as concentrações máximas e mínimas do período (mg L^{-1}), respectivos desvios-padrão ($DP_{\text{(MNOQ)}}$), razão $C_{\text{máx}}:C_{\text{mín}}$ e ainda concentrações médias dos aportes pluviais totais obtidas para a bacia de drenagem do rio Piracicaba. Dados obtidos respectivamente junto ao ponto de amostragem do CESP/COPERSUCAR (águas fluviais) e LIE-CENA/USP (águas pluviais).

Período	Q	[H ⁺]	CE	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	SiO ₂	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SDT
fev/2010 a jan/2011	(m ³ s ⁻¹)	(mol L ⁻¹)	(μS cm ⁻¹)	mg L ⁻¹											
C_{MNOQ}	144,5	6,32E-0,8	196,4	12,8	2,06	22,8	4,10	1,34	12,3	41,7	13,9	21,8	4,92	0,22	137,9
$C_{\text{máx}}$	1091,2	1,58E-08	499,5	22,2	2,82	103,5	7,88	5,30	22,5	106,6	48,9	78,2	10,6	1,79	410,2
$C_{\text{mín}}$	31,5	2,51E-08	73,3	7,04	1,35	5,14	2,83	0,25	7,98	21,38	4,15	6,63	2,56	0,04	59,3
$DP_{\text{(MNOQ)}}$	-	-	-	2,99	0,32	18,4	0,93	0,51	2,66	18,73	10,2	16,01	1,64	0,22	69,7
$C_{\text{máx}}:C_{\text{mín}}$	34,6	-	-	3,15	2,08	20,1	2,79	21,2	2,83	4,99	11,8	11,8	4,14	44,8	6,91
C_{MNP}	-	-	-	0,90	0,08	0,14	0,11	0,26	0,38	1,55	0,26	0,50	0,72	0,14	4,68

C_{MNOQ} : média normalizada pela vazão para as espécies químicas no período total de amostragem; $DP_{\text{(MNOQ)}}$: respectivos desvios - padrão das médias normalizadas; C_{MNP} : média normalizada pela precipitação nas águas pluviais para as espécies químicas no período de um ano hidrológico

espécies químicas de interesse, o que totalizou 72 amostras ou 68% dos dias de chuva, com precipitação acumulada de 1.372,2 mm (98% do volume precipitado no período).

A caracterização química dos aportes pluviais para a bacia do rio Piracicaba mostrou significativa contribuição para o HCO_3^- , dentre os ânions e Ca^{2+} para os cátions, com cerca de 1,55 e 0,90 mg L^{-1} , respectivamente, em termos de concentração média normalizada pela precipitação (Tabela 1).

A hidrogeoquímica do rio Piracicaba se mostrou fortemente influenciada pelo ciclo hidrológico (Figuras 5 e 6). Durante a estação mais seca (julho a setembro) a vazão do rio diminuiu significativamente, enquanto as concentrações das principais espécies químicas inorgânicas dissolvidas aumentaram simultaneamente, caracterizando um processo de diluição da carga dissolvida em função do aumento da vazão.

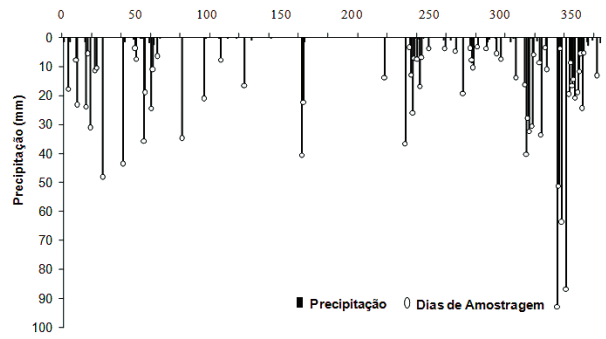


Figura 4. Distribuição temporal da precipitação diária (fevereiro de 2010 a janeiro de 2011) e dos dias em que foram coletadas amostras de águas pluviais no mesmo período, junto ao LIE-CENA/USP, na bacia do rio Piracicaba.

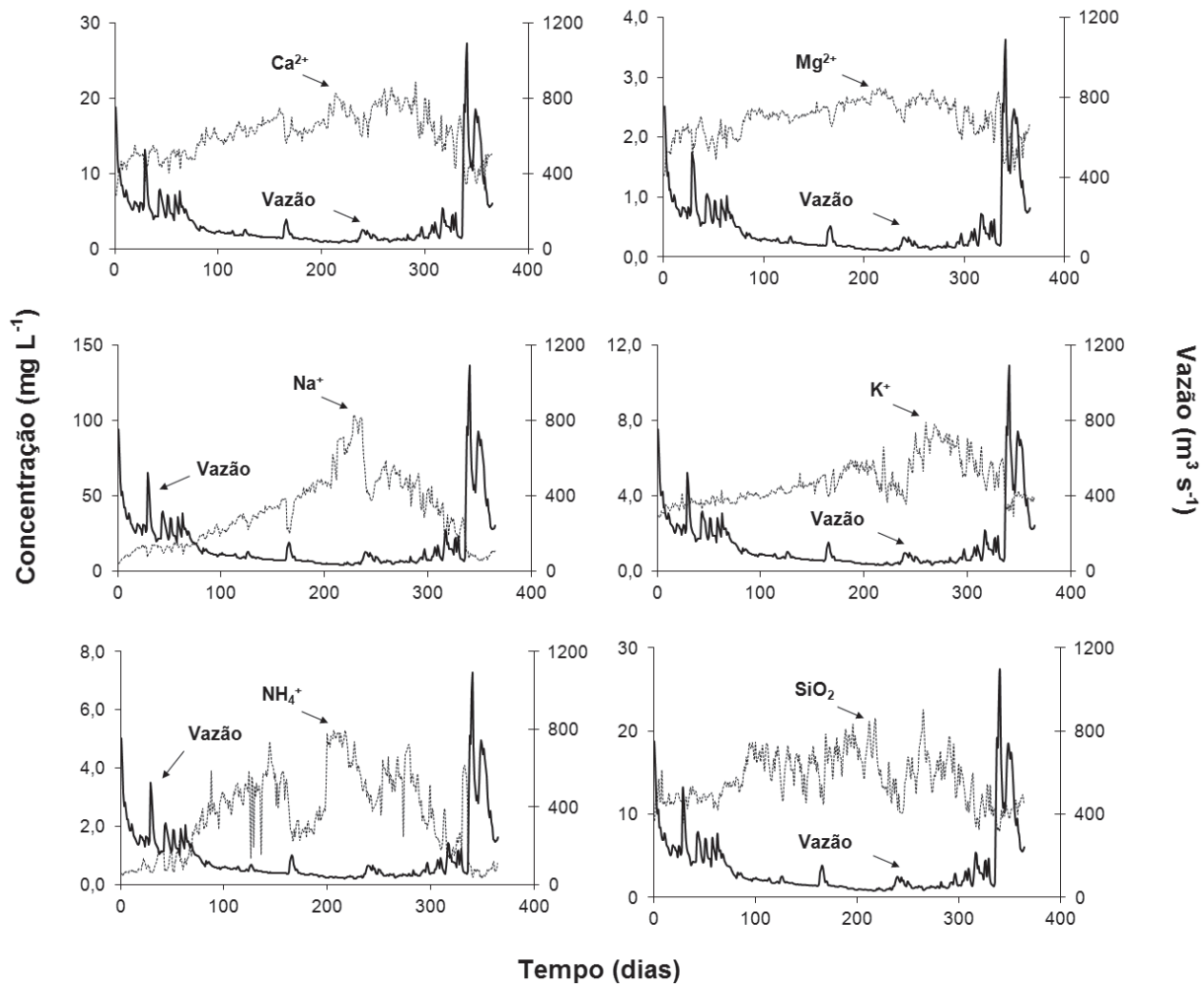


Figura 5. Variabilidade temporal das concentrações dos principais cátions dissolvidos e SiO_2 para as águas do rio Piracicaba, durante período de 01/02/10 a 31/01/11.

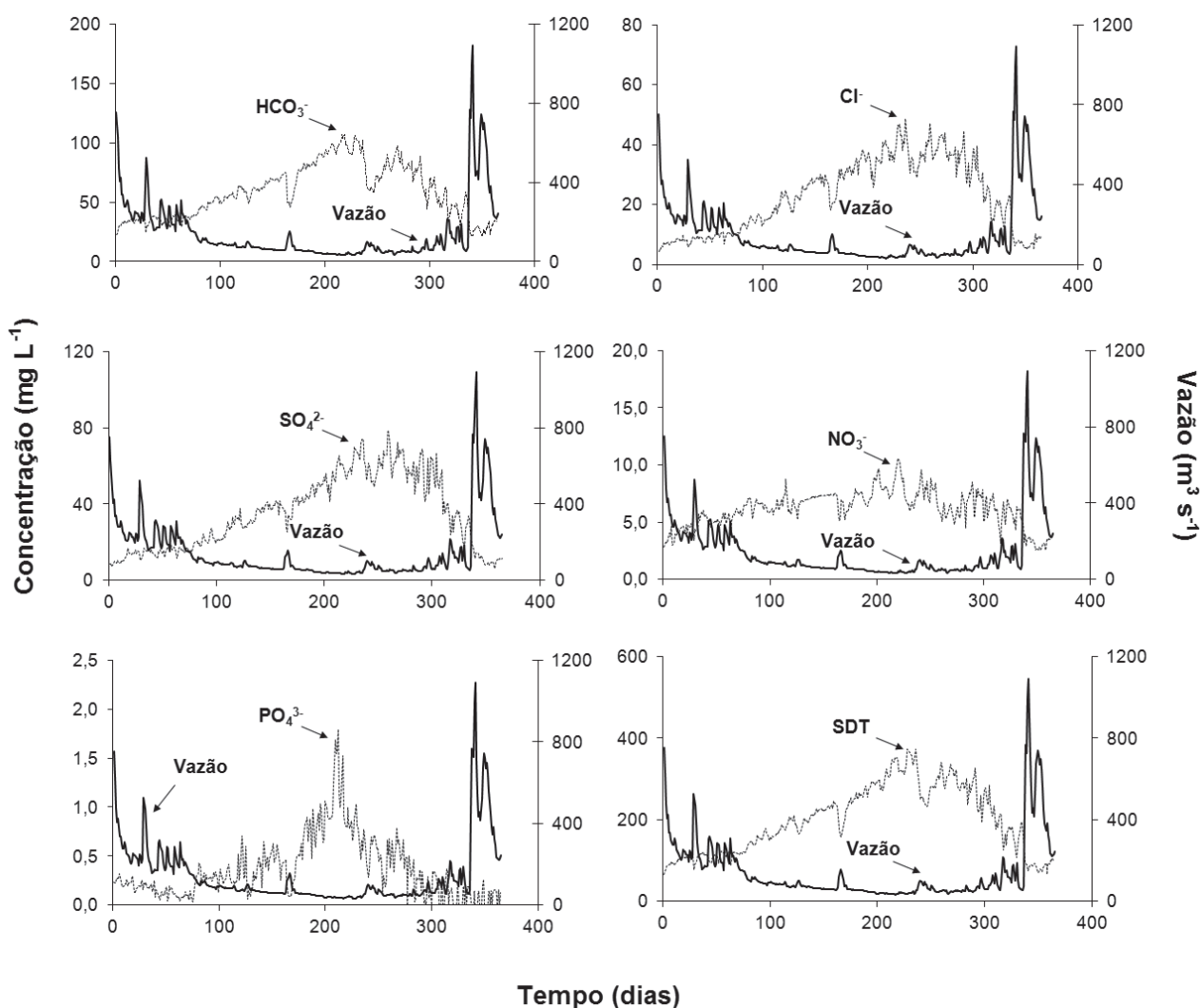


Figura 6. Variabilidade temporal das concentrações dos principais ânions dissolvidos e SDT para as águas do rio Piracicaba, durante período de 01/02/10 a 31/01/11.

Conforme pode ser observado ainda para algumas espécies químicas catiônicas, Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ e aniônicas HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , essa dinâmica de diminuição das concentrações em função do aumento da vazão ocorreu imediatamente após os eventos chuvosos, mostrando uma relação direta do regime hídrico nessa distribuição temporal, uma vez que o período de residência das águas das chuvas na bacia é bastante rápido, em torno de 1,5 dias (Bortoletto Júnior, 2004), e essa relação foi dependente ainda das classes de precipitações (tanto mais evidente quanto maior a precipitação).

Embora a bacia do rio Piracicaba apresente características agrícolas, principalmente com respeito à cultura de cana-de-açúcar, as suas águas não seguiram esse preceito, pois não foi possível observar nenhum aumento das concentrações

dos íons NO_3^- e PO_4^{3-} , em função do aumento das vazões, ao longo do tempo, o que era de se esperar para regiões agrícolas mediante a aplicação de fertilizantes com lixiviação direta no canal fluvial, conforme evidenciado por Probst (1986).

Aportes difusos e pontuais: relacionamento concentração-vazão

Os relacionamentos concentração-vazão e as respectivas curvas de diluição teórica para os principais íons dissolvidos, SiO_2 e sólidos dissolvidos totais (SDT) podem ser observados nas Figuras 7 e 8. A aplicação deste modelo evidenciou ainda mais o comportamento de diluição das principais espécies químicas inorgânicas em relação ao

aumento das vazões, que é normal e característico de médios e grandes rios, conforme observado em outros importantes trabalhos em bacias de drenagem de diferentes magnitudes (Probst et al., 1992; Moukolo et al., 1993; Mortatti, 1995; Mortatti et al., 2003; Bortoletto Júnior, 2004; Bibian, 2007).

As comparações das distribuições dessas concentrações, representadas pelos ajustes de potência, com as curvas de diluição teórica permitiram identificar as possíveis origens dessas espécies químicas nas águas fluviais, principalmente as relativas aos aportes pontuais e difusos. Cabe salientar que tanto para os cátions quanto para os ânions estudados, as regressões de potência foram altamente significativas ($p > 0,001$).

Foi possível verificar que os modelos de potência ajustados para explicar as distribuições das concentrações de SiO_2 , NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ não seguiram as respectivas curvas de diluição teórica apresentando um distanciamento entre elas. Este comportamento é justificado pela ocorrência dos constantes aportes destas espécies, ao longo de toda a bacia de drenagem, fazendo com que as mesmas sejam independentes da vazão, mesmo em períodos de cheia ou de estiagem. Esses aportes difusos podem estar associados a processos de intemperismo de rochas, principalmente as silicatadas, feldspatos potássicos, plagioclásios e alguma possibilidade de carbonatos, presentes na bacia de drenagem, como o caso do SiO_2 , Ca^{2+} e Mg^{2+} , bem como dos aportes pluviais e resíduos de tratamentos culturais agrícolas, como no caso dos íons NO_3^- e K^+ .

As concentrações de Na^+ e Cl^- , quando comparadas com suas respectivas curvas de diluição teórica, se mostraram essencialmente de origem pontual, pois os ajustes de potência propostos seguiram a curva de diluição teórica, associando para essas espécies uma única fonte ou origem, que no caso pode estar principalmente relacionada aos efluentes domésticos, conforme já observado no comportamento das razões $C_{\text{máx}}:C_{\text{mín}}$ para essas espécies. O mesmo comportamento pode ser verificado para PO_4^{3-} , SO_4^{2-} e NH_4^+ , com origens possivelmente pontuais.

O HCO_3^- apresentou um comportamento interessante durante o período estudado nas águas do rio Piracicaba. Quando comparada a distribuição das suas concentrações com a respectiva curva de diluição teórica, apresentou um padrão de diluição que pode estar relacionado a uma ou mais origens, tanto pontual como difusa.

Carga dissolvida fluvial e aporte pluvial

O transporte total da carga dissolvida inorgânica fluvial, em termos de toneladas anuais para o rio Piracicaba, determinada pelo método estocástico ao longo do período estudado, pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados do transporte médio total das principais espécies químicas inorgânicas nas águas fluviais (T_{fluvial} em 10^3 t a^{-1}), pluviais (T_{pluvial} em 10^3 t a^{-1}) e influência porcentual dessas espécies químicas pluviais na carga dissolvida do rio Piracicaba.

Transporte das Espécies Químicas Dissolvidas			
Espécie	T_{fluvial}	T_{pluvial}	
Química	(10^3 t a^{-1})	(10^3 t a^{-1})	(%)
Ca^{2+}	58,3	11,3	19,5
Mg^{2+}	9,39	0,99	10,5
Na^+	104	1,75	1,69
K^+	18,7	1,45	7,74
NH_4^+	6,11	3,34	54,6
SiO_2^a	56,1	5,00	8,91
HCO_3^-	190	19,6	10,3
Cl^-	63,3	3,23	5,11
SO_4^{2-}	99,3	6,37	6,41
NO_3^-	22,4	9,09	40,6
PO_4^{3-}	1,00	0,38	38,3

SiO_2^a concentrações desta espécie e porcentagem de influência extraídas de Bortoletto Jr. (2004)

O conhecimento prévio dos aportes pluviais totais na bacia de drenagem do rio Piracicaba se faz necessária no sentido de, além da identificação da composição química das chuvas, verificar a contribuição dessas espécies na carga dissolvida fluvial transportada na referida bacia de drenagem.

Pode ser observado que as cargas totais dissolvidas fluviais foram particularmente importantes para as seguintes espécies químicas, na ordem decrescente, $\text{HCO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+}$, com aportes máximos respectivos de 190; 104; 99,3 e $58,3 \times 10^3 \text{ t a}^{-1}$ durante o período de estudo.

Foi possível também determinar as cargas totais dissolvidas presentes nos aportes pluviais da bacia do rio Piracicaba, em toneladas anuais, obtidas para um total de 1429,32 mm precipitados durante o período estudado. As espécies químicas inorgânicas mais representativas na carga dissolvida pluvial seguiram a ordem de importância de $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$, com aportes máximos respectivos de 19,6; 11,3; 9,09 e $6,37 \times 10^3 \text{ t a}^{-1}$. Em termos percentuais, essas contribuições seguiram a ordem decrescente de $\text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{Ca}^{2+}$, com 54,6; 40,6; 38,3 e 19,5%, respectivamente do total fluvial. Cabe salientar que estas informações são importantes porque a entrada destas espécies oriunda dos aportes pluviais possui, na maioria dos casos, característica de aportes difusos, uma

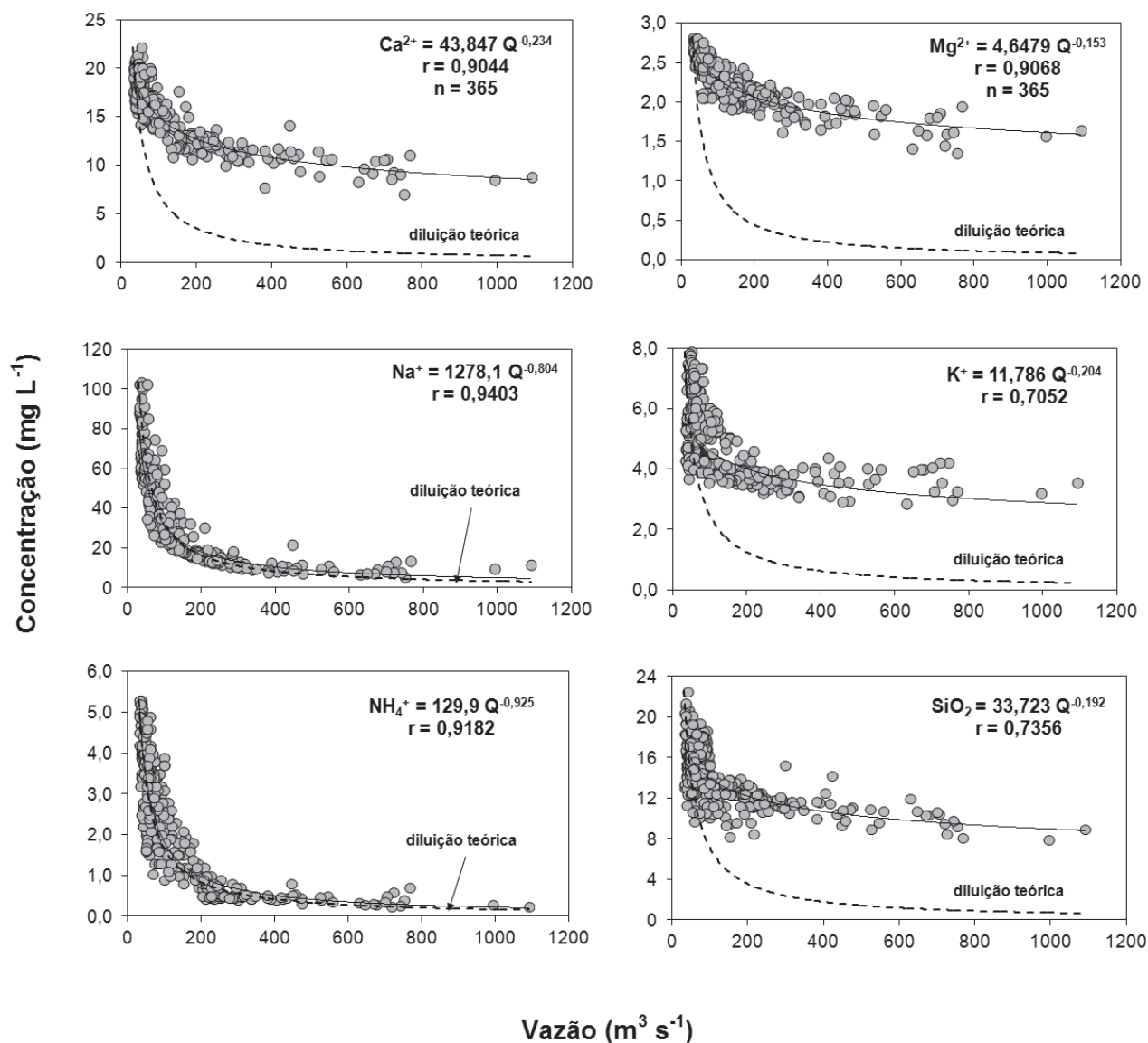


Figura 7. Relacionamentos concentração-vazão e as respectivas curvas de diluição teórica para os principais cátions e SiO_2 , obtidos para a bacia do rio Piracicaba no período de 01/02/2010 a 31/01/2011.

vez que as chuvas podem ocorrer em determinados pontos da bacia ou na bacia de drenagem como um todo.

Essa constatação, porém não se aplica as espécies NH_4^+ e PO_4^{3-} , que apesar das elevadas contribuições em termos percentuais das águas pluviais em relação às águas fluviais, apresentaram suas possíveis origens associadas a fontes pontuais como lançamento de efluentes brutos, conforme já evidenciado nas análises das Figuras 7 e 8. No entanto, cabe salientar que as possíveis origens de algumas espécies químicas, tanto nas águas fluviais quanto pluviais poderiam ser melhor investigadas a partir de análises isotópicas, o que será realizado

em futuros trabalhos para essa mesma bacia de drenagem. A utilização de mais pluviômetros distribuídos ao longo da bacia de drenagem (à montante e a jusante do ponto de amostragem de águas pluviais) também é recomendado, principalmente para uma melhor caracterização química dessas águas, gerando maior confiabilidade na interpretação dos dados obtidos.

Entretanto, este tipo de estudo mostra a importância da realização de monitoramentos fluviais diários, como o do presente trabalho, representando todas as chuvas do período e identificando a real contribuição das diferentes espécies químicas nas águas fluviais.

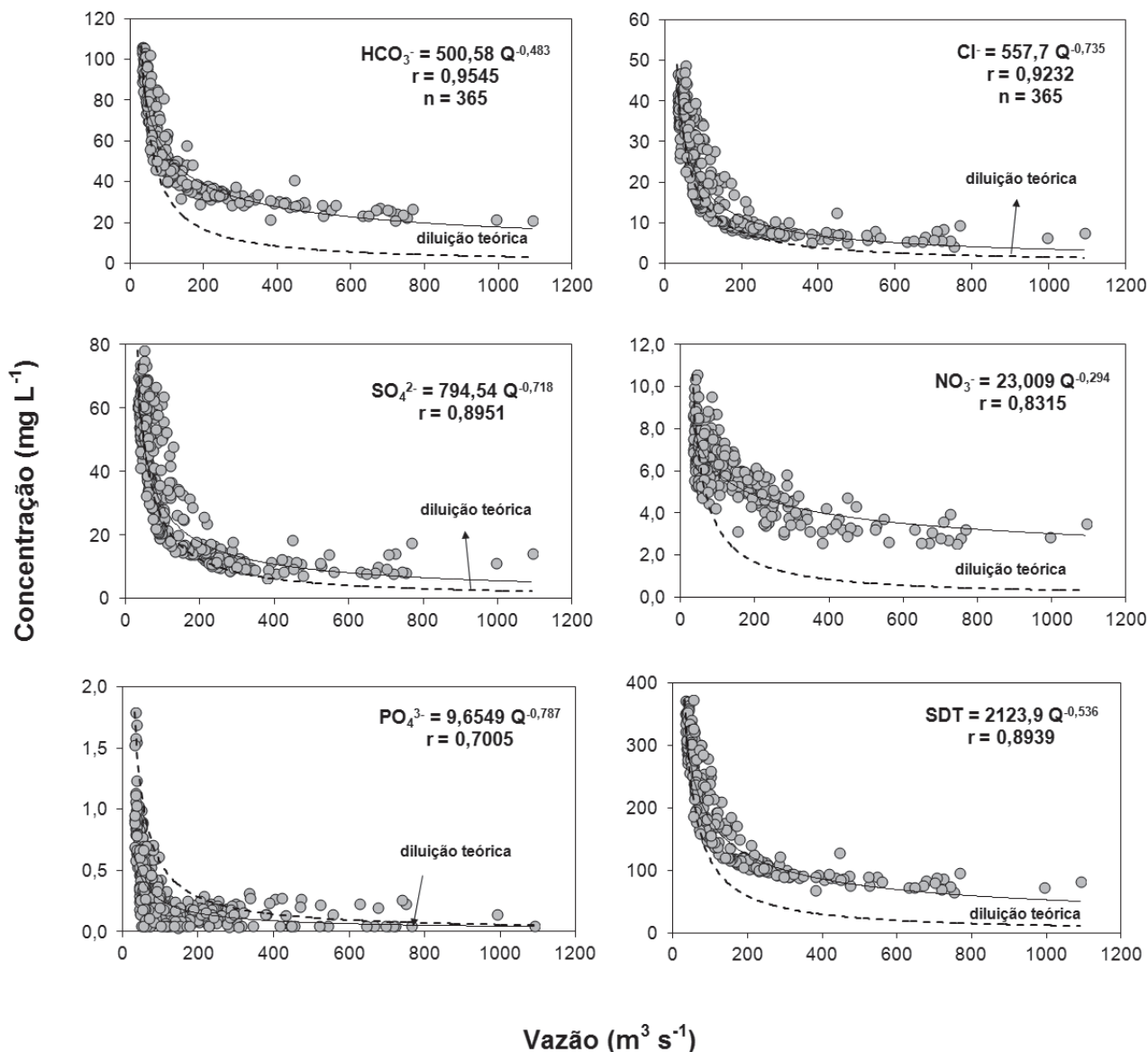


Figura 8. Relacionamentos concentração-vazão e as respectivas curvas de diluição teórica para os principais ânions e SDT, obtidos para a bacia do rio Piracicaba no período de 01/02/2010 a 31/01/2011.

Influência antrópica

Para verificação das possíveis influências antrópicas, principalmente os efluentes brutos domésticos lançados sem tratamento prévio nas águas fluviais do rio Piracicaba utilizou-se, conforme já mencionado, os resultados dessas contribuições obtidas por Mortatti et al. (2012) para a bacia do rio Piracicaba, como evidenciado na Tabela 3.

Cabe salientar que não houve necessidade de correção desses valores obtidos pelos referidos autores pelo fato do tipo de tratamento desses efluentes não ser suficiente para a remoção das espécies químicas inorgânicas dissolvidas,

embora o tratamento de efluentes seja hoje de 37% para a referida bacia de drenagem.

É importante ainda ressaltar que os resultados gerados pelos referidos autores, para observação da influência antrópica na bacia do rio Piracicaba, diz respeito somente às espécies químicas inorgânicas dissolvidas lançadas diretamente dos esgotos brutos, bem como sua forma de obtenção, não levando em consideração, por exemplo, uso de traçadores isotópicos que podem evidenciar de forma mais exata as possíveis origens de algumas parcelas das fontes pontuais de esgotos.

A partir dessas contribuições percentuais relativas aos efluentes brutos domésticos foi possível determinar as

Tabela 3. Resultados do transporte médio total das principais espécies químicas inorgânicas nas águas fluviais (T_{fluvial} em 10^3 t a^{-1}), no efluentes brutos domésticos ($T_{\text{efluentes}}$ em 10^3 t a^{-1}) e influência porcentual dessas espécies químicas pluviais na carga dissolvida do rio Piracicaba.

Transporte das Espécies Químicas Dissolvidas			
Espécie	T_{fluvial}	$T_{\text{efluentes}}$	
Química	(10^3 t a^{-1})	(10^3 t a^{-1})	(%)*
Ca ²⁺	58,3	17,1	29,4
Mg ²⁺	9,39	3,91	41,6
Na ⁺	104	41,6	40,0
K ⁺	18,7	3,59	19,2
NH ₄ ⁺	6,11	2,70	44,2
SiO ₂ ^a	56,1	1,16	2,07
HCO ₃ ⁻	190	66,4	34,5
Cl ⁻	63,3	27,0	42,7
SO ₄ ²⁻	99,3	54,8	55,2
NO ₃ ⁻	22,4	1,90	8,49
PO ₄ ³⁻	1,00	0,62	61,7

(%)* porcentagens extraídas de Mortatti et al. (2012)

cargas antrópicas na bacia do rio Piracicaba, que se mostraram associadas aos ânions principais HCO₃⁻ e SO₄²⁻ com 66,4 e 54,8 x 10³ t a⁻¹ e para os cátions Na⁺ e Ca²⁺, com cargas de 41,6 e 17,1 x 10³ t a⁻¹, respectivamente.

Cabe ainda salientar as elevadas contribuições porcentuais de PO₄³⁻ e SO₄²⁻ presentes nos efluentes brutos domésticos na carga fluvial, pois essas espécies químicas são os principais traçadores da influência antrópica urbana, estando relacionadas diretamente com os esgotos humanos e surfactantes presentes nos saponáceos e detergentes (Jordão e Pessôa, 1995). As contribuições dessas espécies químicas confirmam a origem pontual constatada anteriormente pela análise da Figura 8 e pelas razões $C_{\text{máx}}:C_{\text{min}}$, conforme comentado anteriormente.

Cerca de 35% do HCO₃⁻ presente nas águas do rio Piracicaba se mostraram associado aos efluentes brutos domésticos lançados diretamente no canal fluvial, ao longo da bacia de drenagem. Mesmo participando de quase todas as reações de intemperismo, tanto de silicatos quanto de carbonatos e com significativa porcentagem nas águas pluviais (cerca de 10%), esta espécie não pode ser considerada somente de origem difusa, pois sua contribuição antrópica se mostrou bastante pronunciada, o qual também pode ser confirmada pela análise da

Figura 8 e pela respectiva razão $C_{\text{máx}}:C_{\text{min}}$, associadas a este ânion.

De acordo Mortatti et al. (2003) uma das possíveis fontes dessa espécie pode estar relacionada aos processos erosivos mecânicos, tendo como origem o CO₂ atmosférico/solo, onde no processo de alteração de silicatos (aproximadamente 98% de ocorrência na bacia de drenagem do rio Piracicaba) 100% do carbono ligado ao HCO₃⁻ é proveniente da atmosfera ou do solo, uma vez que a ocorrência de rochas carbonatadas é menos significativa na bacia de drenagem (menos de 2%), sendo menos provável uma adição pontual dessa espécie química oriunda da dissolução da calcita (CaCO₃). Outra possível fonte pode estar associada à produção antrópica de HCO₃⁻ no canal fluvial relativa ao processo de oxidação da matéria orgânica intermediada pelo SO₄²⁻, conforme observada por Haida et al. (1996), e evidenciado também para as águas da bacia de drenagem do rio Piracicaba.

Mais possibilidades, no entanto, quanto ao aporte de HCO₃⁻ nas águas fluviais do rio Piracicaba são discutíveis e estariam relacionadas aos tratos culturais realizadas na mesma, associadas a correções do solo e utilização de fertilizantes e esse aporte, conforme observado em outros importantes trabalhos em bacias de drenagem com características agrícolas, ocorrem em diversos locais ao longo da bacia, configurando sua origem difusa (Probst et al., 1992; Mortatti et al., 2003). A parte relativa à origem difusa do HCO₃⁻ observada nas águas do rio Piracicaba pode ter sim contribuição oriunda de atividades agrícolas, porém possivelmente menos significativa do que sua contribuição via alterações de rochas, conforme já evidenciado na análise da Figura 7.

CONCLUSÕES

Os principais aspectos da influência antrópica na carga dissolvida do rio Piracicaba foram avaliados no presente trabalho para as principais espécies químicas inorgânicas dissolvidas, em termos de cargas totais. O procedimento proposto permitiu estimar a carga química dessas contribuições nas águas fluviais do referido rio tendo como parâmetro principal o monitoramento fluvial diário ao longo de um ano hidrológico.

O comportamento mineral das águas fluviais, avaliado pelo relacionamento entre somatório de cátions e de ânions, mostrou um predomínio de cátions sendo este efeito mais evidente no período de ausência de chuvas, o qual esteve possivelmente associado a não incorporação das cargas aniônicas provenientes do carbono orgânico dissolvido na somatória de ânions.

As concentrações das principais espécies químicas inorgânicas dissolvidas nas águas do rio Piracicaba se

mostraram fortemente influenciadas pela sazonalidade e inversas com respeito às vazões instantâneas medidas durante o período estudado.

As comparações entre as curvas de distribuição das principais espécies químicas inorgânicas dissolvidas com as curvas de diluição teórica permitiram identificar os aportes de origem pontual, associadas às atividades antrópicas na bacia do rio Piracicaba, casos de Na^+ , Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} e parte do HCO_3^- , bem como os de origem difusa, relacionados aos aportes pluviais, resíduos agrícolas (NH_4^+ e NO_3^-) e intemperismo de rochas (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SiO_2 e parte do HCO_3^-).

As elevadas concentrações de SO_4^{2-} observadas no canal fluvial se mostraram associadas ao lançamento de efluentes brutos domésticos, principalmente como surfactantes presentes em saponáceos e detergentes, enquanto que a presença de PO_4^{3-} se mostrou como traçador de esgotos humanos.

De uma maneira geral foi possível verificar que o impacto das atividades antrópicas nas águas do rio Piracicaba tem prejudicado significativamente a qualidade de suas águas fluviais. Ações devem ser tomadas no sentido da preservação, recuperação e manutenção deste manancial, onde a qualidade ainda deixa muito a desejar, principalmente com relação à remoção das espécies químicas inorgânicas dissolvidas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pelo suporte financeiro (processo 2010/00133-2).

REFERÊNCIAS

- Beduschi, C. E. (2008). *Caracterização isotópica dos componentes do ciclo hidrológico em quatro sub-bacias pertencentes à bacia do rio Piracicaba (SP)*. Dissertação (Mestrado). Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo.
- Bibian, J. P. R. (2007). *Caracterização hidrogeoquímica da microbacia de drenagem do córrego Barra Bonita, São Paulo*. Dissertação de mestrado não-publicada, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- Boeglin, J. L., Probst, J. L. (1996). Transports fluviaux de matières dissoutes et particulaires sur un bassin versant en région tropicale: le bassin amont du niger au cours de la période 1990-1993. *Science Géologique Bulletin*, 49, 25-45.
- Bortoletto Júnior, M. J. (2004). *Características hidrogeoquímicas e processos erosivos mecânicos e químicos nas bacias de drenagem dos rios Tietê e Piracicaba*. Tese de doutorado não-publicada. Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- CBH/PCJ - Comitê das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiá. (2007). *Relatório de situação dos recursos hídricos das bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá (2004/2006)*, 258-333.
- Conceição, F. T., Sardinha, D. S., Souza, A. D. G., Navarro G. R. B. (2010). Anthropogenic Influences on Annual Flux of Cations and Anions at Meio Stream Basin, São Paulo State, Brazil. *Water Air and Soil Pollution*, 205, 79-91.
- Drever, J. I. (1997). *The geochemistry of natural waters*. New Jersey: Prentice-Hall, 3ª ed., University of California.
- Edmond, J. M. (1970). High precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide content of seawater by potentiometric titration. *Deep-Sea Research. Part I: Oceanographic Research Papers*. Oxford, 17, 737-750.
- Feltran Filho, A. (1982). *Contribuição à análise fluviométrica da bacia do rio Piracicaba*. Dissertação de mestrado não-publicada. Universidade Estadual Paulista, São Paulo, Brasil.
- Fernandes, A. M. (2012). *Características hidrogeoquímicas da bacia de drenagem do rio Sorocaba, SP: Processos Erosivos Mecânicos e Químicos*. Tese de doutorado não-publicada. Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- Ganzeli, J. P. (1991). Aspectos ambientais do planejamento dos recursos hídricos: a bacia do Rio Piracicaba. In: S. M. Tauk, N. Gobbi, H. G. Fowler (Eds.), *Análise Ambiental: uma visão multidisciplinar*. São Paulo: Unesp/Fapesp.
- Haida, S., Snoussi, M., Latouche, C., Probst, J. L. (1996). Géodynamique actuelle dans le bassin versant de l'oued Tensift (Maroc): érosion et bilan du transfert solide fluviale. *Sciences Géologiques*, 49, 7-23.
- IPT. (1981). *Mapa Geológico do Estado de São Paulo*. Escala 1:500.000. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo.
- Jordão, E. P., Pessôa, C. A. (1995). *Tratamento de esgotos domésticos*. 3ª ed. Rio de Janeiro: ABES.

- Kattan, Z. (1989). *Géochimie et hydrologie des eaux fluviales des bassins de la Moselle et de la Mosig. Transports dissous et particuliers. Cycles biogéochimiques des éléments*. Thèse (Doctor). Strasbourg: Centre de Géochimie de la Surface, Université Louis Pasteur.
- Kattan, Z., Probst, J. L. (1986). Transport en suspension et en solution par la Moselle en périodes de crue. *Actes des Journées D'Hydrologie, "Crues et inondations"*, 143-167.
- Martinelli, L. A., Krusche, A. V., Victoria, R. L., Camargo, P. B., Bernardes, M., Ferraz, E. S., Moraes, J. M., Ballester, M. V. (1999). Effects of Sewage on the Chemical Composition of Piracicaba River, Brazil. *Water Air and Soil Pollution*, 110, 67-79.
- Messaitfa, A. (1997). *Transfert d'eau, des sédiments et de polluants associés sur le bassin de l'Il: cas de mercure*. Thèse (Doctor). Strasbourg: Centre de Géochimie de la Surface, Université Louis Pasteur.
- Meybeck, M. (1990). La pollution des fleuves. *La Recherche*, 21, 608-617.
- Mortatti, J. (1995). *Erosão na Amazônia: processos, modelos e balanço*. Tese de livre-docência não-publicada. Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- Mortatti, J., Bortoletto Júnior, M. J., Milde, L. C. E., Probst, J. L. (2004). Hidrologia dos rios Tietê e Piracicaba: series temporais de vazão e hidrogramas de cheia. *Revista de Ciência e Tecnologia*, 12, 55-67.
- Mortatti, J., Oliveira, H., Bibian, J. P., Lopes, R. A., Bonassi, J. A., Probst, J. L. (2006a). Origem do Carbono Inorgânico Dissolvido no rio Tietê (São Paulo): Reações de Equilíbrio do Sistema Carbonato. *Geochimica Brasiliensis*, 20, 267-277.
- Mortatti, J., Probst, J. L., Bortoletto Júnior, M. J. (2003). Piracicaba river basin: mechanical and chemical erosions. *Geociências*, 22, 177-196. Mortatti 2006a
- Mortatti, J., Probst, J. L., Fernandes, A. M., Mortatti, B. C., Oliveira, H. (2008). Influence of discharge on silicate weathering dynamics of the Tiete river basin: major cations and dissolved silica approach. *Geochimica Brasiliensis*, 22, 15-26.
- Mortatti, J., Probst, J. L., Oliveira, H., Bibian, J. P., Fernandes, A. M. (2006b). Fluxo de Carbono Inorgânico Dissolvido no Rio Piracicaba (São Paulo): Partição e Reações de Equilíbrio do Sistema Carbonato. *Geociências*, 25, 429-436.
- Mortatti, J., Probst, J. L., Tardy, Y. (1994). Avaliação do Escoamento Superficial na Bacia Amazônica através do Transporte de Material Fluvial. *Geochimica Brasiliensis*, 8, 235-243.
- Mortatti, J., Vendramini, D., Oliveira, H. (2012). Avaliação da poluição doméstica fluvial na zona urbana do município de Piracicaba (SP). *Revista Ambiente & Água – An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 7, 110-119.
- Moukolo, N., Laraque, A., Olivry, J. C., Bricquet, J. P. (1993). Transport em solution et en suspension par le fleuve Congo (Zaire) et ses principaux affluents de La rive droite. *Hidrological Science Journal*, 38, 133-145.
- Oliveira, J. B., Camargo, M. N., Rossi, M., Calderano Filho, B. (1999). *Mapa pedológico do Estado de São Paulo: legenda expandida*. Campinas: Instituto Agrônomo; Rio de Janeiro: Embrapa-Solos: mapa.
- Probst, J. L. (1986). Dissolved and suspended matter transported by the Girou River (France): mechanical e chemical erosion rates in a calcareous molasse basin. *Hidrological Sciences Journal*, 31, 61-79.
- Probst, J. L., Nkounkou, R. R., Krempp, G., Bricquet, J. P., Thiebaut, J. P., Olivry, J. C. (1992). Dissolved major elements exported by the Congo and the Ubangi rivers during the period 1987-1989. *Journal of Hydrology*, 135, 237-257.
- Rodrigues Júnior, J. C. (1998). Balanço da erosão na bacia do rio Piracicaba. Dissertação (Mestrado). Piracicaba: Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.
- Tardy, Y., Bustillo, V., Roquin, C., Mortatti, J., Victoria, R. (2005). The Amazon. Bio-geochemistry applied to river basin management. Part I. Hidro-climatology, hydrograph separation, mass transfer balances, stable isotopes and modeling. *Applied Geochemistry*, 20, 1746-1829.
- Whately, M., Cunha, P. (2007). Cantareira 2006: um olhar sobre o maior manancial de água da Região Metropolitana de São Paulo. Resultados do Diagnóstico Socioambiental Participativo do Sistema Cantareira. *Instituto Sócio Ambiental*.