

Ano 11, Vol XXI, Número 2, Jul-Dez, 2018, Pág. 278-287.

## A ALCALINIDADE PODE SER UTILIZADA PARA ESTIMAR A CONCENTRAÇÃO DE CARBONO INORGÂNICO DISSOLVIDO NO RIO AMAZONAS?

Irene Cibelle Gonçalves Sampaio, José Mauro Sousa Moura, Zhaohui Aleck Wang, Max Holmes, Allan Magalhães, Rafael Muniz & Rardiles Branches Ferreira

**RESUMO:** Este trabalho analisou concomitantemente as concentrações de carbono orgânico (COD) e inorgânico (CID) dissolvidos no Rio Amazonas no Estreito de Óbidos. As amostragens foram realizadas mensalmente de janeiro a dezembro de 2015. Observou-se que a alcalinidade é composta por cerca de  $19 \pm 11\%$  compostos não carbonatos. Utilizando-se da concentração de CID e pH estimou-se que a pressão parcial de  $\text{CO}_2$  ( $\text{pCO}_2$ ) foi em média  $4691 \pm 1135 \mu\text{atm}$ , a concentração de bicarbonato ( $\text{HCO}_3$ ) no rio foi em média  $316 \pm 71 \mu\text{mol.L}^{-1}$  e a concentração de  $\text{CO}_2$  dissolvido ( $\text{CO}_2^*$ ) foi  $135 \pm 35 \mu\text{mol.L}^{-1}$ . Os valores de  $\text{pCO}_2$ ,  $\text{HCO}_3$  e  $\text{CO}_2^*$  calculados com base na alcalinidade e no pH apresentaram valores médios de  $7133 \pm 2758 \mu\text{atm}$ ,  $375 \pm 50 \mu\text{mol.L}^{-1}$  e  $215 \pm 50 \mu\text{mol.L}^{-1}$  respectivamente. Os valores estimados com base na alcalinidade e foram estatisticamente diferentes dos valores concentrados com o uso da concentração de CID (teste T pareado). Portanto, no canal principal do Rio Amazonas, a alcalinidade não é um parâmetro robusto na estimativa de  $\text{pCO}_2$  ou espécies químicas de CID. Os valores de todos os parâmetros analisados são semelhantes aos encontrados na literatura, sugerindo que não as transformações que vêm ocorrendo ao longo da bacia de drenagem, a monte de Óbidos, não foi suficiente para alterar as concentrações de CID e COD em larga escala.

**Palavras-chave:** Rio Amazonas, Carbono Inorgânico Dissolvido, Carbono Orgânicos Dissolvidos, Alcalinidade.

### CAN ALKALINITY BE USED TO ESTIMATE THE CONCENTRATION OF INORGANIC CARBON DISSOLVED IN THE AMAZON RIVER?

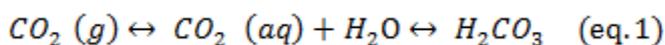
**ABSTRACT :** This study analyzed the concentrations of dissolved organic carbon (DOC) and dissolved inorganic carbon (DIC) in the Amazon River in the Óbidos Narrow. Sampling was set monthly from January to December 2015. It was observed that the alkalinity was composed of about  $19 \pm 11\%$  non-carbonate compounds. Comparing chemical species of CID calculated by CID and pH with those one calculated by alkalinity and pH, they are significantly different. Using the concentration of CID and pH it was estimated that the partial pressure of  $\text{CO}_2$  ( $\text{pCO}_2$ ) was on average  $4691 \pm 1135 \mu\text{atm}$ , the concentration of bicarbonate ( $\text{HCO}_3$ ) in the river was on average  $316 \pm 71 \mu\text{mol.L}^{-1}$  and the concentration of dissolved  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2^*$ ) was  $135 \pm 35 \mu\text{mol.L}^{-1}$ . The  $\text{pCO}_2$ ,  $\text{HCO}_3$  and  $\text{CO}_2^*$ , by calculation based in alkalinity and pH, were on average  $7133 \pm 2758 \mu\text{atm}$ ,  $375 \pm 50 \mu\text{mol.L}^{-1}$  and  $215 \pm 50 \mu\text{mol.L}^{-1}$  respectively. The values estimated by alkalinity were statistically different from the values concentrated with the use of the concentration of DIC (paired T-test). Therefore, in the main channel of the Amazon River, alkalinity is not a robust parameter in the estimation of  $\text{pCO}_2$  or species of DIC. All the data analyzed are similar to literature, suggesting that changes that have been occurring along the drainage basin, upstream Óbidos, was not enough to change the concentrations of DIC and DOC on a large scale.

**Keywords:** Amazon River, Dissolved Inorganic Carbon, Dissolved Organic Carbon, Alkalinity.

## 1. INTRODUÇÃO

O carbono inorgânico compreender o ácido carbônico ( $H_2CO_3$ ), bicarbonato ( $HCO_3^-$ ) e carbonato ( $CO_3^{2-}$ ). Estas formas estão fundamentalmente relacionadas com o pH do meio (STUMM; MORGAN, 1996; FINLAY, 2003). O  $CO_2$  dissolvido influencia o pH da água do rio que, por sua vez, governa a partição de CID entre o  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$  e  $H_2CO_3$  (JARVIE; KING; NEAL, 2017).

As três primeiras fontes de CID envolvem um equilíbrio do  $CO_2$  com a água que pode ser demonstrado pela equação 1, 2 e 3 descritas abaixo (STUMM; MORGAN, 1996):



Tradicionalmente os fluxos de carbono inorgânico dissolvido (CID) são baseados nas medidas de alcalinidade total. No entanto, a alcalinidade não é resultado apenas de compostos carbônicos inorgânicos, mas também de ácidos orgânicos e outros compostos alcalinos (MOREL; HERING, 1993). Portanto, dependendo da química do rio, a alcalinidade pode ou não ser utilizada como estimador do carbono inorgânico dissolvido. A acuracidade nesse tipo de medida é importante para melhorar as estimativas de fluxo de  $CO_2$  que evade do rio para atmosfera.

Richey et al. (2002) afirmam que cerca de 15% da evasão do  $CO_2$  do Rio Amazonas para a atmosfera tem origem na decomposição e respiração das raízes de plantas terrestre. Aproximadamente 80% do carbono emitido pelo rio tem origem em matéria orgânica terrestre ou nas margens dos rios e somente 20% têm origem no próprio rio. Ou seja, os processos envolvendo carbono orgânico e inorgânico são interligados.

Até o presente trabalho, nenhum estudo no canal principal do Rio Amazonas foi baseado amostras mensais e concomitantes de carbono inorgânico e orgânico dissolvido. A relevância desse tipo de estudo é tão grande, que Richey et al. (2002), afirma que estudo dessa natureza, realizados no Rio Amazonas, devem ser a chave para o entendimento de algumas incongruências no Balanço Global de Carbono.

## 2. MATERIAL E MÉTODO

### Medidas amostras

Amostras mensais de águas superficiais do rio Amazonas foram coletadas perto da cidade de Óbidos-PA de janeiro a dezembro de 2015.

Para análise de carbono inorgânico dissolvido (CID), alcalinidade total (AT) e pH, as amostras de água foram bombeadas em um ponto central do rio. Com o auxílio de uma bomba peristáltica, a amostra de água é bombeada de uma profundidade de aproximadamente 60 cm da superfície. A água passou por uma cápsula filtro da Geotech de 0.45  $\mu\text{m}$  (capaz de retirar sedimentos e metais pesados da amostra). Antes de armazenar a amostra, o frasco de borosilicato (250 ml) foi lavado três vezes com a água filtrada do rio. A amostra foi conservada com 100  $\mu\text{l}$  de Cloreto de Mercúrio concentrado ( $\text{HgCl}_2$ ) na amostra de 250 ml. O gargalo do frasco foi seco com papel, tomando o cuidado de não tocar na amostra, sendo colocada “Graxa Apiezon” na tampa para completa vedação e melhor armazenamento da amostra. Além desses cuidados, um elástico fixado no gargalo do frasco reforçava a vedação. Em todo o procedimento de coleta evitou-se a formação de bolhas de ar na mangueira ou no frasco. Todo o processo de coleta e conservação foi realizado da forma mais rápida possível, para evitar o prolongado contato da amostra com o ar atmosférico. Todo o procedimento foi realizado com luvas para evitar contaminação. Os frascos foram acondicionados no escuro até sua análise. No laboratório, as amostras foram analisadas por método direto pelo auto analisador (Modelo AS-C3, Apollo SciTEch) por via de acidificação. A redução do pH promove oxidação de todas as formas químicas de carbono inorgânico disponível até formar  $\text{CO}_2$ . O gás  $\text{CO}_2$  é desprendido da solução e analisado, pela detecção não dispersiva, por analisador infravermelho (LiCOR 7000). Os instrumentos seguem a certificação e calibração do Dr A. G. Dickson, com precisão de  $\pm 2 \mu\text{mol/kg}$ .

No presente estudo, o pH foi medido, em laboratório, pelo sensor de eletrodos (Thermo Scientific) a 21°C. Foi calibrado com as soluções National Bureau Standards (NBS); pH 4.01, 7.00 e 10.01. A precisão e precisão do pH foi de  $\pm 0.01$ .

Espécies de carbono inorgânico foram determinadas via programa de  $\text{CO}_2$  por (PIERROT,; WALLACE,; LEWIS, 2011), usando a opção de água doce (Salinity = 0 (freshwater); K1, K2 from Millero, 1979). É possível calcular a especiação de CID com

base nos valores de CID e pH ou AT e pH. A contribuição de fosfato e silicato para o TA pode ser negligenciada.

A porcentagem de compostos alcalinos não carbonatos foi calculada tendo como base a diferença entre as medidas de alcalinidade total e a alcalinidade calculada por meio do CID e pH (CAI; WANG; HODSON, 1998; HUNT; SALISBURY; VANDEMARK, 2011).

A amostra para análise de carbono orgânico dissolvido (COD) foi coletada em três diferentes pontos do rio e reunida em uma única amostra. No centro do rio foi coletado dois litros de água. Em dois pontos equidistantes, em relação à margem e ao ponto central, foi coletado um litro para cada ponto. Cada amostra foi composta, portanto, por 4 litros de água superficial.

Após a coleta, a amostra foi armazenada em garrafa de policarboneto e colocada em isopor. No laboratório da Universidade Federal do Oeste do Pará (Santarém, PA, BR) a amostra foi filtrada (filtro  $<0,45 \mu\text{m}$ ) e armazenadas em garrafas de policarboneto (60ml) e preservada congelada até a análise química no laboratório.

O carbono orgânico dissolvido (COD) foi determinado através de combustão de alta temperatura utilizando um analisador de carbono orgânico Shimadzu TOC-V. A precisão geral das repetições independentes foi  $<2\%$ .

### **Análise estatística**

As variáveis foram primeiramente testadas quanto a sua distribuição, através do teste de Shapiro-Wilk. A normalidade foi rejeitada quando  $p < 0,05$ . Devido os dados apresentarem distribuição normal, foram escolhidos teste paramétricos para análise de comparação das médias e correlação entre as variáveis.

O teste T pareado foi utilizado para verificar diferenças entre as formas de calcular as espécies químicas de CID. A correlação entre as variáveis foi testada pelo teste de Pearson. Para todos os testes utilizou-se  $\alpha < 0,05$ .

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Comparando os valores de  $p\text{CO}_2$  e concentração de  $\text{HCO}_3$  e  $\text{CO}_2$  calculados com base na alcalinidade total e pH e os valores calculados com base no CID e pH, estes foram estatisticamente diferentes (Teste T pareado;  $p < 0,05$ ) (Tabela 1). Desta forma, é

possível afirmar que a utilização da alcalinidade para estimar concentrações de carbono inorgânico dissolvido causa uma superestimativa de  $p\text{CO}_2$  e das concentrações de  $\text{HCO}_3$  e  $\text{CO}_2$ .

Base de cálculos	$\text{HCO}_3 \mu\text{mol.L}^{-1}$	$\text{CO}_2 \mu\text{mol.L}^{-1}$	$p\text{CO}_2 \mu\text{atm}$
CID com pH	$315 \pm 69$	$171 \pm 39$	$5668 \pm 1289$
AT com pH	$375 \pm 50$	$215 \pm 50$	$7133 \pm 2758$
$\neq$ AT e CID*	$60 \pm 34$	$44 \pm 51$	$1466 \pm 1732$

**Tabela 1:** Concentração de bicarbonato ( $\text{HCO}_3$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) dissolvidos na água e a pressão parcial de dióxido de carbono ( $p\text{CO}_2$ )(n=7). \*Diferença entre os cálculos usando como base a alcalinidade total, dos cálculos baseados na concentração de CID.

Como preconizado por Stumm & Morgan (1996), com pH entre 6.3 e 10.25 os carbonatos são predominantemente compostos pelo íon  $\text{HCO}_3^{3-}$ . No presente estudo, cerca de 80% do CID é composto por bicarbonato ( $\text{HCO}_3$ ) e 20% por  $\text{CO}_2$ , outras formas de CID podem ser negligenciadas. Estes resultados corroboram com os valores encontrados por Richey *et al.*(1990).

Estudos têm alertado para a superestimativa de  $p\text{CO}_2$  baseada no equilíbrio químico dos carbonatos (ABRIL *et al.*, 2015). No entanto, esses estudos têm comparado o cálculo de  $p\text{CO}_2$  baseado na alcalinidade total e pH, com os valores obtidos por equilibradores acoplados a analisador infravermelho. Baseado nos resultados do presente trabalho, é recomendado que trabalhos futuros sejam realizados com base na concentração de CID e não a alcalinidade. Diferenças encontradas, entre o método de equilíbrio químico e o método por equilibrador acoplado a analisador infravermelho, podem, na verdade, estar relacionadas ao uso da alcalinidade como estimador da concentração de carbono inorgânico.

Como pode ser observado na Figura 1, embora na maioria dos meses estudados a diferença entre essas duas formas de cálculo seja pequena, a tendência de superestimativa dos valores baseados na AT com pH é recorrente em todos meses amostrados. Alguns meses apresentaram diferenças maiores que a outra. A continuidade deste estudo faz-se necessária para saber existe ou não um padrão dessas diferenças em relação às fases da hidrógrafa.

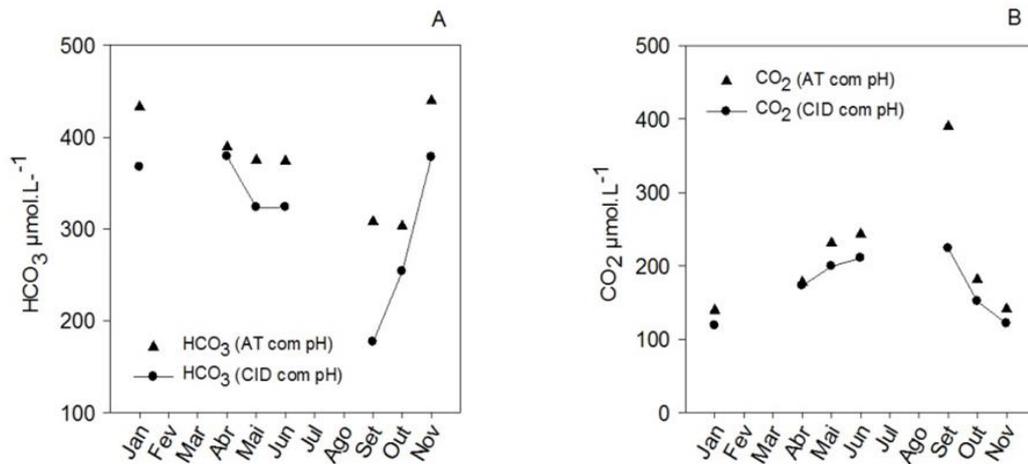


Figura 1: Comparação da concentração de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e CO<sub>2</sub> calculados com base na alcalinidade total (AT) como pH (representado por triângulos), do baseado no carbono inorgânico dissolvido (CID) com pH (representado por círculos).

A interferência de ácidos orgânicos na alcalinidade total foi encontrada em estudos como o de Wang et al. (2013) no Rio Congo. Diferente do Rio Congo, o presente trabalho não encontrou correlação entre o COD e AT (Pearson  $p > 0.05$ ) (Figura 2). No entanto, em média, a porcentagem de compostos alcalinos não carbonatos é de  $19 \pm 11\%$ . Portanto, é possível que outros compostos, além dos ácidos orgânicos, estejam influenciando nas variações de alcalinidade.

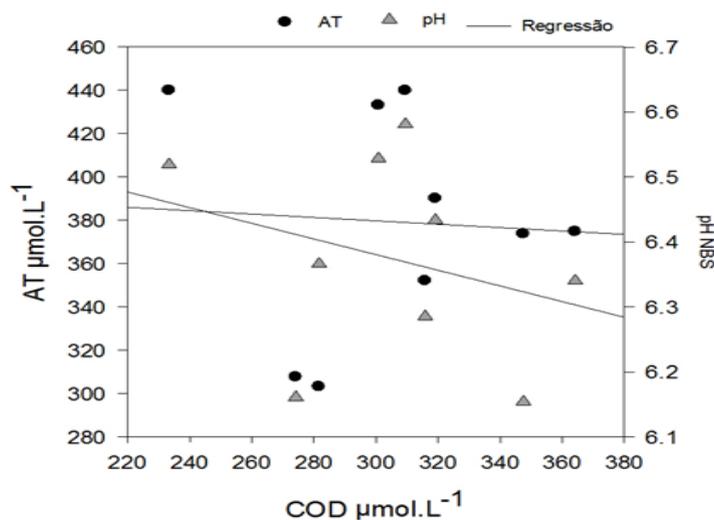


Figura 2: Relação entre alcalinidade total (AT) e pH com o carbono orgânico dissolvido (COD)

O valores da concentração de CID no presente trabalho são semelhantes ao encontrado por Devol et al. (1987) ( $599 \mu\text{mol. L}^{-1}$ ) e Richey *et al.* (1991) ( $485\text{-}667 \mu\text{mol. L}^{-1}$ ). A alcalinidade total (AT) observado neste trabalho foi de  $380 \pm 45 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , semelhante ao valor de  $434 \mu\text{mol.L}^{-1}$ , encontrado por (DEVOL et al., 1987). Todos estes estudos realizados no canal principal do Rio Amazonas em frente de Óbidos.

#### 4. CONCLUSÕES

A alcalinidade total não é um bom parâmetro para estimar a concentração de carbono inorgânico dissolvido no canal principal do Rio Amazonas (Região do Estreito de Óbidos). Trabalhos que utilizam a alcalinidade como estimador de  $p\text{CO}_2$  tendem a superestimar os fluxos evasivo de  $\text{CO}_2$  do rio para a atmosfera. Todos os valores de COD e CID, do presente trabalho, são semelhantes ao encontrado na literatura. Portanto, é possível dizer que, em décadas de estudo, os valores de concentração de COD e CID não foram alteradas no canal principal do Rio Amazonas no Estreito de Óbidos.

#### 5. REFERÊNCIAS

- ABRIL, G.; BOUILLON, S.; DARCHAMBEAU, F.; TEODORU, C. R.; MARWICK, T. R.; TAMOOH, F.; OCHIENG OMENGO, F.; GEERAERT, N.; DEIRMENDJIAN, L.; POLSENAERE, P.; BORGES, A. V. Technical Note: Large Overestimation of  $p\text{CO}_2$  Calculated from PH and Alkalinity in Acidic, Organic-Rich Freshwaters. **Biogeosciences**, v. 12, n. 1, p. 67–78, 6 jan. 2015.
- CAI, W.-J.; WANG, Y.; HODSON, R. E. Acid-base properties of dissolved organic matter in the estuarine waters of Georgia, USA. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62, n. 3, p. 473–483, 1998.
- DEVOL, A. H.; QUAY, P. D.; RICHEY, J. E.; MARTINELLI, L. A. The Role of Gas Exchange in the Inorganic Carbon, Oxygen, and  $^{222}\text{Rn}$  Budgets of the Amazon River<sup>1</sup>. **Limnology and Oceanography**, v. 32, n. 1, p. 235–248, 1 jan. 1987.
- FINLAY, J. C. Controls of Stream water Dissolved Inorganic Carbon Dynamics in a Forested Watershed. **Biogeochemistry**, v. 62, n. 3, p. 231–252, 2003.

HUNT, C. W.; SALISBURY, J. E.; VANDEMARK, D. Contribution of non-carbonate anions to total alkalinity and overestimation of pCO<sub>2</sub> in New England and New Brunswick rivers. **Biogeosciences**, v. 8, n. 10, p. 3069–3076, 31 out. 2011.

JARVIE, H. P.; KING, S. M.; NEAL, C. Inorganic carbon dominates total dissolved carbon concentrations and fluxes in British rivers: Application of the THINCARB model – Thermodynamic modeling of inorganic carbon in freshwaters. **Science of The Total Environment**, v. 575, p. 496–512, 1 jan. 2017.

MOREL, F. M. M.; HERING, J. G. **Principles and Applications of Aquatic Chemistry**. [s.l.] John Wiley & Sons, 1993.

PIERROT, D. E.; WALLACE, D. W. R.; LEWIS, E. **MS Excel Program Developed for CO<sub>2</sub> System Calculations**. . Acesso em: 17 maio. 2016.

RICHEY, J. E.; HEDGES, J. I.; DEVOL, A. H.; QUAY, P. D.; VICTORIA, R.; MARTINELLI, L.; FORSBERG, B. R. Biogeochemistry of Carbon in the Amazon River. **Limnology and Oceanography**, v. 35, n. 2, p. 352–371, 1 mar. 1990.

RICHEY, J. E.; MELACK, J. M.; AUFDENKAMPE, A. K.; BALLESTER, V. M.; HESS, L. L. Outgassing from Amazonian rivers and wetlands as a large tropical source of atmospheric CO<sub>2</sub>. **Nature**, v. 416, n. 6881, p. 617–620, 2002.

RICHEY, J. E.; VICTORIA, R. L.; SALATI, E.; FORSBERG, B. R. **The Biogeochemistry of a Major River System: The Amazon Case Study**. Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, 1991.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters**. [s.l.] Wiley, 1996.

WANG, Z. A.; BIENVENU, D. J.; MANN, P. J.; HOERING, K. A.; POULSEN, J. R.; SPENCER, R. G. M.; HOLMES, R. M. Inorganic Carbon Speciation and Fluxes in the Congo River. **Geophysical Research Letters**, v. 40, n. 3, p. 511–516, 16 fev. 2013.

**Recebido em 20/7/2018.**

**Aceito em 20/9/2018.**

### **Sobre os autores e contato:**

**Irene Cibelle Gonçalves Sampaio** - Doutoranda do Programa de Pós-graduação Sociedade Natureza e Desenvolvimento na Universidade Federal do Oeste do Pará/UFOPA. Av. Mendonça Furtado s/n - Fátima, Santarém/PA/Brasil, 68040-050 - Fone: (93) 991489329

**E-mail:** [irenecibelle@hotmail.com](mailto:irenecibelle@hotmail.com)

**José Mauro Sousa Moura**- Docente Adjunto da Universidade Federal do Oeste do Pará/UFOPA

**E-mail:** [jmaurosm@gmail.com](mailto:jmaurosm@gmail.com)

**Zhaohui Aleck Wang** - Pesquisador Associado no Woods Hole Oceanographic Institute/ WHOI

**E-mail:** [zawang@whoi.edu](mailto:zawang@whoi.edu)

**Max Holmes** - Cientista Senior e diretor do Woods Hole Research Center/ WHRC

**E-mail:** [rmholmes@whro.org](mailto:rmholmes@whro.org)

**Allan Magalhães** - graduando em Agronomia/UFOPA

**E-mail:** [\\_alansilva394@hotmail.com](mailto:_alansilva394@hotmail.com)

**Rafael Muniz** - graduando em Geologia/UFOPA

**E-mail:** [rafinha-muniz@live.com](mailto:rafinha-muniz@live.com)

**Rardiles Branches Ferreira** - graduando em Engenharia Física/ UFOPA

**E-mail:** [radilesbranches87@gmail.com](mailto:radilesbranches87@gmail.com)

### **AGRADECIMENTOS**

Ao Woods Hole Research Center (WHRC) pelo financiamento do projeto e apoio científico

À Universidade Federal do Oeste do Pará (UFOPA) apoio científico e logístico

Woods Hole Oceanographic Institution (WHOI) pelo apoio científico

FADESPA pela concessão de bolsa de doutoramento

CAPES pela bolsa de doutorado sanduíche (processo 88881.135432/2016-01) e CNPq pelas bolsas de iniciação científica