

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE RETARDAÇÃO
DO TRAÇADOR FLUORESCENTE URANINA EM
AMOSTRAS DO AQUIFERO DO PARQUE ECOLÓGICO
DO TIETÊ - SÃO PAULO**

Alexandra Vieira Suhogusoff

Orientador: Prof. Dr. Ricardo César Aoki Hirata
Co-orientador: Luiz Carlos Kauffman Marasco Ferrari

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF-2003/03)

SÃO PAULO
2003

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS



**DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE RETARDAÇÃO DO
TRAÇADOR FLUORESCENTE *URANINA* EM AMOSTRAS DO
AQÜÍFERO DO PARQUE ECOLÓGICO DO TIETÊ – SÃO PAULO**

Alexandra Vieira Suhogusoff

Orientador: Prof. Dr. Ricardo César Aoki Hirata

Co-orientador: Luiz Carlos Kauffman Marasco Ferrari

Monografia de Trabalho de Formatura
(TF-2003/03)

DOAÇÃO	Seção.....
Credenciação: IGC	
Data: 06 / 05 / 2004	

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DEDALUS - Acervo - IGC



30900014573



**DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE
RETARDAÇÃO DO TRAÇADOR FLUORESCENTE
URANINA EM AMOSTRAS DO AQÜÍFERO DO
PARQUE ECOLÓGICO DO TIETÊ – SÃO PAULO**

ALEXANDRA VIEIRA SUHOGUSOFF

Monografia de Trabalho de Formatura

Banca Examinadora

Prof. Dr. Ricardo César Aoki Hirata

Prof. Dr. Uriel Duarte

Prof. Dr. Gergely Andres Julio Szabó

São Paulo

2003

TF
5947
AV. d



DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE
RETARDAÇÃO DO TRACADOR DE
TUBO EM ANOS TRAS DO ACIDENTE DO
PARQUE ESCOLAR DO LESTE - SÃO PAULO

ALVARO VIEIRA SODRUS

Instituto de Física de São Carlos

5000 Examinados

Prof. Dr. Roberto Corrêa Azeiteiro
Prof. Dr. Carlos Gomes
Prof. Dr. Roberto Corrêa Azeiteiro

Índice

<i>Resumo</i>	3
<i>Abstract</i>	3
1. Introdução.....	4
2. Objetivos.....	6
3. Localização da área de estudo.....	6
4. Geologia da área de estudo.....	7
5. Traçadores.....	9
5.1. Definição.....	9
5.2. Características.....	9
5.3. Principais problemas associados ao uso de traçadores.....	10
5.4. Tipos de traçadores.....	11
5.4.1. <i>Temperatura da água</i>	11
5.4.2. <i>Partículas sólidas</i>	11
5.4.3. <i>Substâncias ionizadas</i>	12
5.4.4. <i>Isótopos estáveis</i>	12
5.4.5. <i>Traçadores radioativos</i>	12
5.4.6. <i>Tinturas orgânicas</i>	13
5.4.7. <i>Gases</i>	13
5.4.8. <i>Fluorocarbonetos</i>	13
6. Tinturas fluorescentes.....	14
6.1. Conceito de fluorescência.....	14
6.2. Tipos de tinturas fluorescentes.....	15
6.3. Fatores que afetam a fluorescência.....	16
6.3.1. <i>Temperatura</i>	16
6.3.2. <i>Salinidade</i>	16
6.3.3. <i>pH</i>	17
6.3.4. <i>Background</i>	17
6.3.5. <i>Dcaimento fotoquímico</i>	18
6.3.6. <i>Turbulência</i>	18
6.4. <i>Uranina</i>	18
7. O coeficiente de retardação.....	21
7.1. Determinação do coeficiente de retardação através de batch-tests.....	22
8. Materiais e Métodos.....	24
9. Desenvolvimento do trabalho.....	25

10. Instrumento de medição de fluorescência.....	25
11. O instrumento.....	27
12. Calibração do instrumento.....	27
13. Verificação das propriedades da uranina.....	28
14. <i>Batch-Tests</i>	32
14.1. Em sedimentos do Parque Ecológico do Tietê.....	32
14.1.1. <i>Análises químicas</i>	36
14.2. Em amostras padronizadas.....	36
15. Injeção de uranina em frente ao IGc.....	37
16. Conclusões.....	39
17. Agradecimentos.....	40
18. Bibliografia.....	40
Anexo 1 - Fotos.....	42
Anexo 2 - Tabelas de dados.....	48
Anexo 3 - Gráficos.....	53
Anexo 4 - Análise de amostra por DRX.....	69
Anexo 5 - Análise de Matéria Orgânica.....	71
Anexo 6 - Especificações Minerais.....	73

Resumo

O Parque Ecológico do Tietê é um campo experimental que tem servido a numerosos estudos de fluxo e contaminação das águas subterrâneas. Em uma área de 5.000 m², instalaram-se 165 poços multiníveis, que permitiram obter dados da carga e condutividade hidráulicas e da geologia. Para o entendimento dos mecanismos de recarga e sua influência no fluxo advectivo de contaminantes, está sendo proposta a injeção de um traçador fluorescente. O traçador selecionado foi a *uranina*, sendo que o objetivo dessa pesquisa correspondeu à determinação da retardação da sua velocidade em relação ao fluxo subterrâneo, considerando-se as características do traçador e de sua interação com o aquífero.

O coeficiente de retardação refere-se à sorção do traçador pela matriz sólida do aquífero, determinado através de *batch-tests*, experimentos que consistem em se mesclar amostras de solo e água do aquífero com diferentes concentrações do traçador. Medindo-se as concentrações de *uranina* antes e após a mistura, por meio de um fluorímetro, é possível determinar a massa que reagiu com a matriz sólida. Assim, poder-se-á saber quanto da tintura ficou retida nos sedimentos por meio das diferenças de concentração do soluto e, logo, determinar o coeficiente de retardação.

Os *batch-tests* foram realizados em 45 frascos contendo soluções de água destilada e traçador misturadas a solos arenosos e argilosos retirados a 6 e 10 m, respectivamente, com agitações de um minuto. Há retardação da *uranina* pelos sedimentos ($R \cong 30$), provavelmente em função da presença de hidróxido de alumínio, em forma coloidal, e de matéria orgânica, independente da fração granulométrica. A geologia e a água da área praticamente não apresentaram *background* e se observou-se que, tomando-se os devidos cuidados, é possível controlar sua fotodegradação.

Abstract

The *Parque Ecológico do Tietê* has been used as an experimental field for several groundwater flow and contamination studies. In a area of about 5,000 m², 165 multilevel wells were used to measure hydraulic heads, conductivity and to retrieve geological data. In order to understand recharge mechanisms and their influence in contaminant advective flow, injection of a fluorescent tracer is being proposed. *Uranine* was chosen, and the goal of this project is to determine the retardation coefficient of the tracer's flow speed, compared to the groundwater's, considering *uranine's* characteristics and its interactions with the aquifer.

Retardation is caused by sorption of the tracer in the sediments. It can be determined by batch-tests, where different concentrations of *uranine* in groundwater are mixed with soil and agitated. Initial and final concentrations are measured with a fluorimeter and their difference allows the determination of the retardation coefficient.

The batch-tests were run in 45 glass recipients filled with sandy to muddy soils, collected from depths of 6 and 10m respectively, with the tracer added to distilled water. Retardation occurs ($R \sim 30$), probably due to aluminum hydroxide colloids and organic matter, independent of sediments grain size. Background values for the tracer in the formation or groundwater were negligible, and photodegradation can be avoided.

1. Introdução

O estudo da hidrodinâmica da zona saturada de aquíferos sedimentares livres e rasos, que ocorrem com frequência em planícies aluvionares, é especialmente importante, devido a sua grande vulnerabilidade a poluentes e ao fato destas planícies serem, em geral, bastante povoadas.

Uma porção de um aquífero deste tipo vem sendo intensamente estudada no Centro de Lazer Engenheiro Goulart, Parque Ecológico do Tietê (PET – EG), Município de São Paulo, na Bacia Sedimentar de São Paulo, através de projetos FAPESP, sob a coordenação do orientador. Em um dos primeiros estudos hidrogeológicos na região (projeto FAPESP nº 97/6950-6), executado entre 1998 e 2001, dados de carga hidráulica, de parâmetros físico-químicos e de concentrações de elementos da série nitrogenada foram coletados através de 65 poços de monitoramento de profundidade aproximada de 2,5 m, em mais de 20 campanhas ao longo do período, com o objetivo de se detalhar o processo de contaminação da água subterrânea por uma fossa séptica existente na área. Os resultados deste monitoramento mostraram, entre outros aspectos, que a grande heterogeneidade da condutividade hidráulica, associada à rapidez com que ocorre a recarga devida a eventos de chuva tornam os fenômenos de fluxo de água subterrânea e de transporte de contaminantes especialmente dinâmicos e complexos neste tipo de aquífero.

Com o propósito de detalhar estes fenômenos de fluxo e transporte, iniciou-se em maio de 2001 um estudo complementar (projeto FAPESP nº 00/14446-0), o qual pretende conceber um modelo numérico tridimensional e transiente de um volume, denominado V , de 25m X 20m X 10m da zona saturada deste aquífero (Figura 1). Para realizar e calibrar este modelo, o referido projeto prevê a injeção no aquífero do traçador fluorescente *uranina* e o monitoramento de sua concentração na água subterrânea através da coleta semanal, ao longo de seis meses, de amostras de 90 poços.

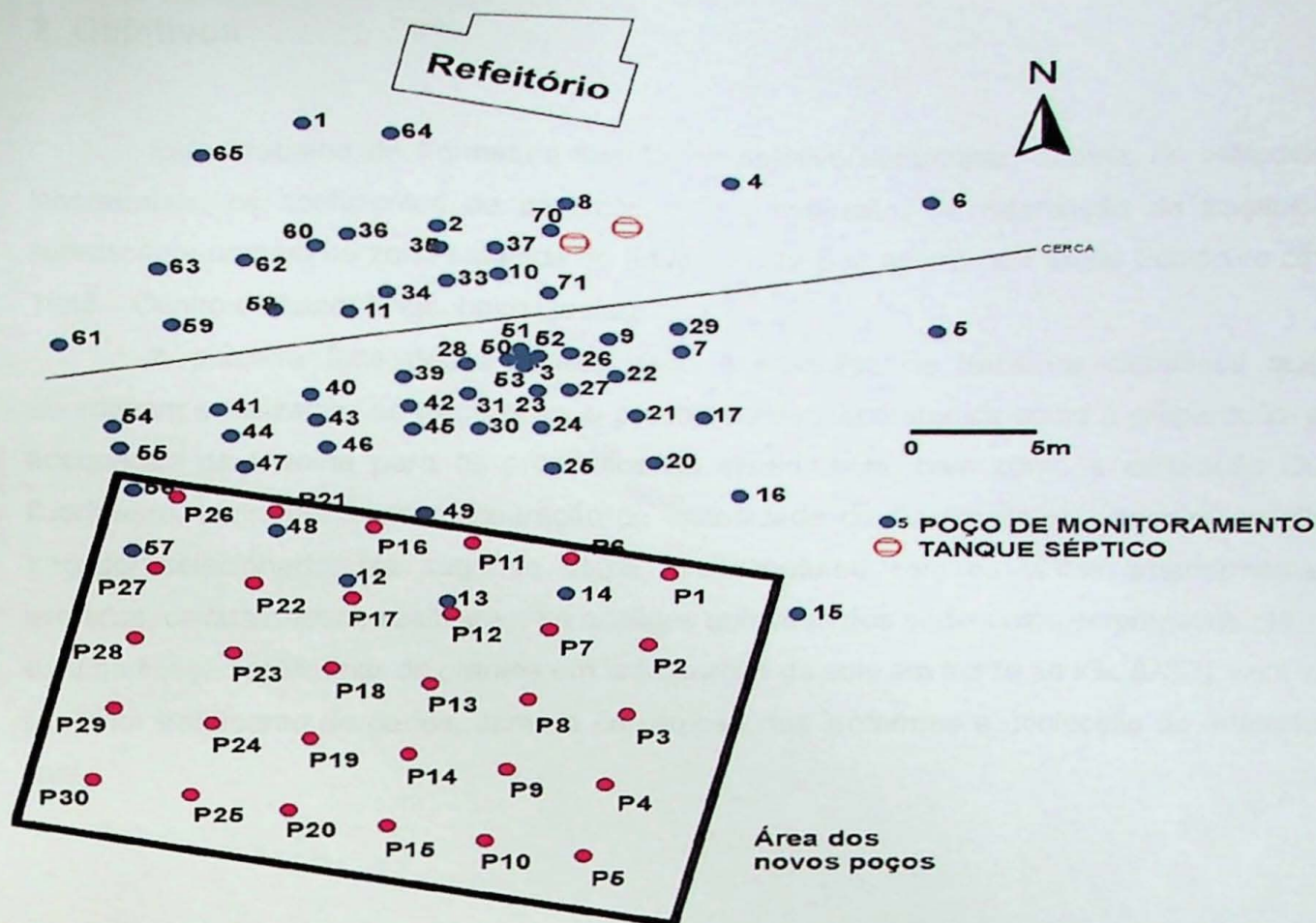


Figura 1. Visão em planta da área de estudo com malha de novos poços (marcados em vermelho).

A modelagem numérica de fluxo e de transporte de um traçador (ou ainda de qualquer poluente) solúvel necessita da determinação experimental dos valores de uma série de parâmetros relacionados ao aquífero em questão ou ainda à interação aquífero-traçador (Anderson e Woessner, 1992). Um dos parâmetros mais importantes a serem calculados é o denominado coeficiente de retardação, R , parâmetro empregado para introduzir o efeito do fenômeno de sorção do traçador pela matriz sólida do aquífero na equação matemática que governa o transporte (Zheng, 1990). Desta forma, este trabalho pretendeu municiar o trabalho de modelagem numérica com determinações confiáveis do coeficiente de retardação do traçador *uranina* para a área de estudo.

Apesar da injeção de traçadores fluorescentes ser uma técnica largamente empregada na avaliação de parâmetros hidrodinâmicos em aquíferos sedimentares porosos desde o final do século XIX (Käss, 1998), não se encontram na literatura trabalhos do gênero envolvendo pesquisadores brasileiros.

2. Objetivos

Este Trabalho de Formatura teve como objetivo determinar, através de métodos laboratoriais, os coeficientes de adsorção e, por extensão, de retardação do traçador fluorescente *uranina* na zona saturada do aquífero livre que ocorre no Parque Ecológico do Tietê – Centro de Lazer Engenheiro Goulart.

A primeira fase desse projeto visou à pesquisa de trabalhos científicos que abordavam a utilização de traçadores, e procedimentos laboratoriais como a preparação e adequação da *uranina* para os propósitos do experimento, bem como a calibração do fluorímetro, instrumento de mensuração da intensidade de fluorescência/concentração do traçador selecionado. Na segunda etapa, prosseguiu-se com os testes anteriormente iniciados, os *batch-tests*, realizaram-se análises químicas dos sedimentos empregados além de uma injeção preliminar de *uranina* em uma porção de solo em frente ao IGc (USP), com o posterior tratamento de dados, como a construção das isotermas e confecção do relatório final.

3. Localização da área de estudo

A área selecionada para o desenvolvimento do experimento corresponde a mesma do projeto “Modelamento Inverso Tridimensional de Fluxo e Transporte em Aquífero Livre e Raso: Aplicação no Parque Ecológico do Tietê – São Paulo” (projeto FAPESP 00/14446-0), no qual está inserido, e situa-se nas dependências do Parque Ecológico Tietê-Engenheiro Goulart (PET-EG), município de São Paulo, divisa com Guarulhos. O PET-EG dista 35 km do centro da capital e o principal acesso ao local é feito pela Rodovia Ayrton Senna (SP-70).

Com uma área total de 14 milhões de metros quadrados, o PET-EG é administrado pelo Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE) da Secretaria Estadual de Recursos Hídricos, desde a sua fundação em 1983. Essa área tem sido palco de vários estudos hidrogeológicos, uma vez que próximo ao Casarão (Centro de Lazer Engenheiro Goulart) há a contaminação das águas subterrâneas por nitrato através de uma fossa séptica.

4. Geologia da área de estudo

Segundo Riccomini *et al.* (1992), a Bacia de São Paulo seria composta por sedimentos das formações Resende, Taubaté e São Paulo (Terciário, Paleogéno), superpostos pela Formação Itaquaquacetuba (Terciário, Neogéno) e depósitos quaternários.

A área do PET-EG caracteriza-se por sedimentos quaternários de origem aluvionar associados ao Rio Tietê. As 70 perfurações a trado manual com até 5 m de profundidade localizadas na área de estudos do projeto "*Nitrogênio na águas subterrâneas: fontes antrópicas, comportamento hidroquímico e manejo*" (processo FAPESP nº 97/6950-6) atravessam um material composto por pacotes de areias e argilas de cor marrom claro a escuro intercaladas, com riqueza de matéria orgânica nos primeiros 0,5 m. Após 2 m, observa-se areia fina a média não consolidada de cor parda a amarela, permeável. Segundo relatório do DAEE (1975), estes sedimentos apresentam em média 20 m de espessura sendo que tal material recobre os sedimentos da Formação São Paulo, constituída por camadas e lentes de areias e argilas em proporções variadas com leitos de cascalhos. O embasamento cristalino é composto por rochas gnáissicas e metassedimentares pré-cambrianas. De acordo com o DAEE (1975), a espessura do pacote sedimentar na Bacia de São Paulo é superior a 200 m.

Durante o desenvolvimento do projeto "Modelamento Inverso Tridimensional de Fluxo e Transporte em Aquífero Livre e Raso: Aplicação no Parque Ecológico do Tietê – São Paulo" (projeto FAPESP 00/14446-0), foram perfurados outros 30 poços, cada um deles com filtros em torno dos 3, 6 e 10 m de profundidade. Realizou-se uma série de amostragens por SPTs concomitante às perfurações a fim de se conhecer melhor as características litológicas da área a ser modelada com a injeção de traçador.

O material coletado nos 251 *liners* de 1,20m de comprimento, retirados durante as perfurações, foram descritos geologicamente, o que permitiu a avaliação da litologia em cada um dos pontos P demarcados na Figura 1 (malha com os novos poços). Através dessas descrições, foi possível construir 8 seções geológicas, dentre as quais, selecionou-se a mais representativa da área de estudo por conter todas as litologias descritas (Figura 2). O que se observa nestes perfis é que na área são encontradas 7 camadas sedimentares principais.

A primeira camada é formada por um solo arenoso – argiloso de coloração cinza clara a amarronzada, mal selecionado apresentando desde argila até areia grossa e grânulos (pontos P7, P9, P13, P27, P28, P29 e P30) contendo por vezes matéria orgânica. Esta camada tem espessura em torno de 0,5 m diminuindo em direção ao ponto 3 e não aparece nos pontos P1 e P7.

A segunda camada é formada por um solo argiloso siltoso com matéria orgânica e

de coloração preta. Na parte superior desta camada ocorrem sedimentos mal selecionados (argila a grânulos) gradando para um sedimento argiloso na base, nos pontos P3, P5, P19, P23, P24, P29 e P30, tem-se uma argila plástica. Esta camada é mais espessa na parte superior, mais a sul da área, ficando menos espessa na parte inferior, mais a norte.

A terceira camada é constituída por uma areia fina a média com argila e silte de coloração marrom claro a escuro. Esta camada é mais espessa (~2 m) nos pontos P7, P13, P14, P17, P18, P21, P26, P27 e P28. Nos pontos P7, P17 e P21, ocorre intercalação com uma camada contendo uma argila siltosa com areia fina de coloração marrom. A camada 3 apresenta uma mudança gradacional para a quarta camada, na qual passa a ocorrer predominantemente uma areia grossa com bastantes grânulos e seixos. A camada 4 apresenta uma diminuição da espessura em direção aos poços P17, P21 e P26.

A quinta camada é formada por uma argila siltosa compacta de coloração cinza a azulada, aparecendo, por vezes, lentes centimétricas de uma areia fina a grossa. Esta camada tem espessura média de 2 m, aumentando de espessura do ponto P5 ao P21.

A sexta camada apresenta uma areia que varia de fina a grossa, podendo conter silte e argila em grandes quantidades (até 50%). Esta camada tem uma espessura média de 1,25 m podendo ficar mais espessa como observado nos pontos P7, P11, P15 e P17. Na camada 7, ocorre uma argila compacta de coloração azulada. As camadas 5 e 7 podem ser consideradas uma única camada sendo que a camada 6 seria uma lente métrica de areia que ocorre intercalada.

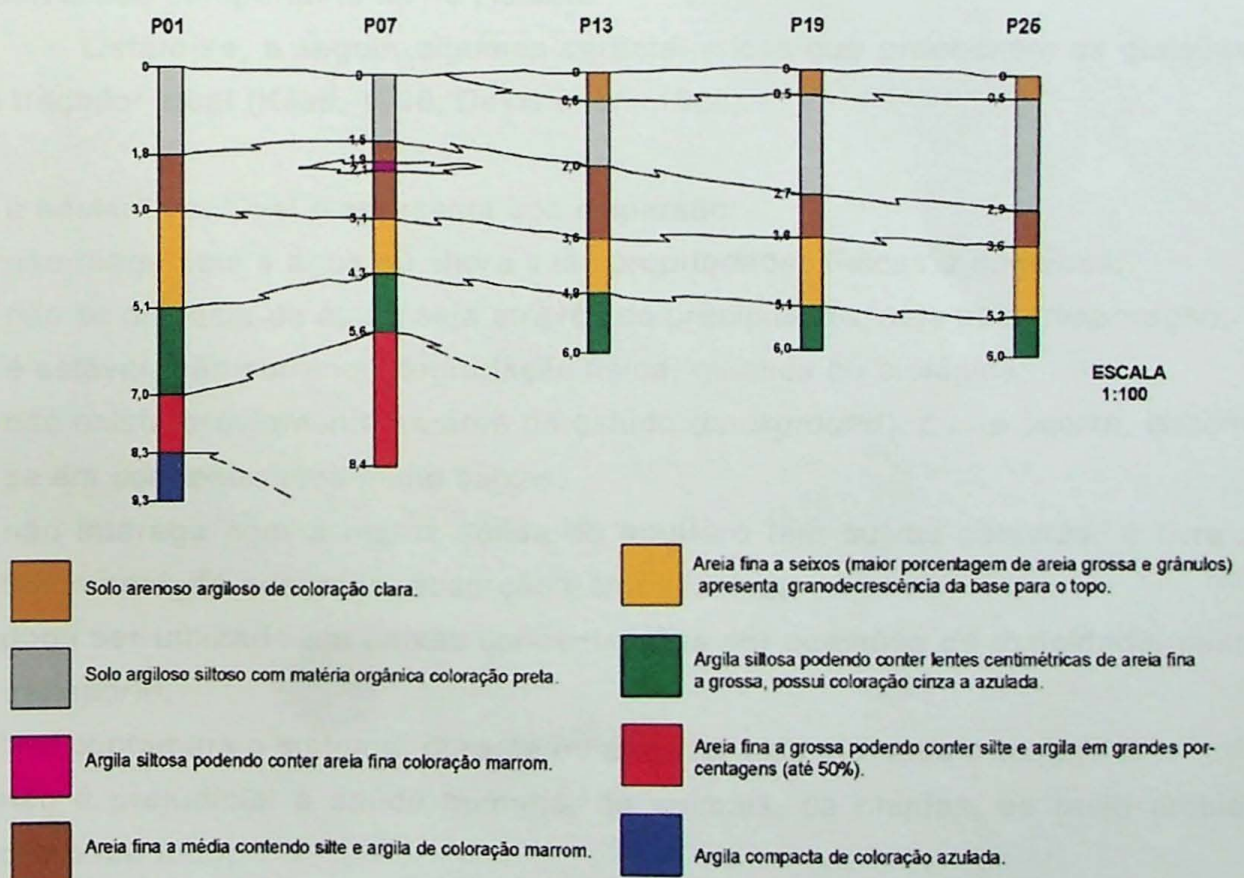


Figura 2. Seção vertical representativa da área de estudo.

5. Traçadores

5.1. Definição

Um traçador corresponde a uma substância natural ou artificial que possui a função de indicar indiretamente alguma propriedade ou comportamento físicos ou químicos inerentes a um elemento ao qual está associado. Segundo Davis *et al.* (1980), no caso específico de fluxos subterrâneos, traçador é uma matéria ou energia carregada pela água que fornecerá informações concernentes à direção e/ou velocidade da água, assim como de contaminantes potenciais que poderiam ser transportados por ela. Caso haja um banco de dados consistente, o uso de traçadores pode promover a determinação de recarga, descarga, condutividade hidráulica, porosidade, dispersividade, entre outros parâmetros hidráulicos.

5.2. Características

Um traçador ideal de águas subterrâneas é aquele que se move na mesma velocidade que a água (Davis *et al.*, 1985), refletindo da forma mais verossímil possível seu comportamento no sistema.

Listam-se, a seguir, algumas características que preenchem os quesitos de um traçador ideal (Käss, 1998; Davis *et al.*, 1985):

- é bastante solúvel e apresenta boa dispersão;
- não reage com a água ou altera suas propriedades físicas e químicas;
- não se dissocia da água, seja através da precipitação, seja pela evaporação;
- é estável, não sofrendo degradação física, química ou biológica;
- não existe previamente na área de estudo (*background*), ou se ocorre, encontra-se em concentrações muito baixas;
- não interage com a matriz sólida do aquífero (em outras palavras, é livre dos fenômenos de adsorção, absorção e troca iônica);
- pode ser utilizado em baixas concentrações por questões de toxicidade, custo e transporte;
- não contamina o sistema, durante ou após ter sido efetuado o teste;
- não é prejudicial à saúde humana, de animais, de plantas, ao meio ambiente como um todo;

- é de fácil detecção e mensuração, a baixas concentrações de forma quantitativa por qualquer método;
- é de fácil manuseio;
- é de baixo custo.

Além desses aspectos, há aqueles que se referem aos objetivos da pesquisa, sustentados em um conhecimento hidrogeológico consistente, ao tipo de sistema (distâncias entre os pontos de injeção e aqueles onde serão coletadas as amostras e o tempo de residência da água no sistema) e ao equipamento de medição disponível.

A idéia de traçador ideal é meramente teórica, uma vez que não existe substância natural ou artificial que preencha todos estes requisitos. Entretanto, de todos os tipos de traçadores comumente empregados (tinturas fluorescentes, surfactantes, aromáticos, isótopos radioativos ou ativados, micro-esferas, bactérias, esporos e vírus, geobombas, etc), as tinturas fluorescentes são as que cumprem a mais itens dos listados acima, razão da sua enorme utilização, tanto em meios porosos quanto em rochas fraturadas.

5.3. Principais problemas associados ao uso de traçadores

Segundo Davis *et al.* (1980), testes envolvendo traçadores que acarretam erros normalmente estão vinculados a uma escolha inadequada do próprio traçador requerido para as circunstâncias vigentes no experimento, a uma concentração insuficiente para ser detectada por aparelhos específicos ou ainda a uma deficiência no conhecimento hidrogeológico da área testada.

Muitos compostos químicos podem ser adsorvidos por materiais sólidos (no caso, os litotipos constituintes do aquífero), o que provoca um atraso nas velocidades das partículas tidas como traçadores e, conseqüentemente, sua não chegada a pontos de amostragem a um dado período de tempo. Outros, antes de alcançarem esses pontos, podem se decompor devido a sua instabilidade, não serem detectados em razão de suas baixas concentrações, ou suas concentrações serem mascaradas por valores elevados do *background*. Por outro lado, se esses traçadores são introduzidos no meio em grandes quantidades, as diferenças de densidades suscitadas entre esses compostos e a água podem perturbar o comportamento do fluxo. Trocas iônicas e precipitação química secundária podem levar a falsas interpretações quanto às permeabilidades originais do aquífero.

Em relação à baixa compreensão do sistema hidrogeológico de uma área que se deseja estudar, citam-se casos como: 1) perda do traçador (seu desvio de

pontos de amostragem) devido a falhas na avaliação do fluxo subterrâneo; 2) a desconsideração da velocidade naturalmente baixa da água subterrânea com a injeção do traçador distante dos pontos de amostragem; 3) diluição da concentração do traçador causada pela dispersão (que nada mais é do que a integração de diversas condutividades hidráulicas em trechos do aquífero), o que pode resultar em concentrações não mensuráveis nas amostras d'água coletadas.

5.4. Tipos de traçadores

Abaixo, estão listados os principais tipos de traçadores utilizados em experimentos segundo Davis *et al.* (1980).

5.4.1. Temperatura da água

A água não altera muito rapidamente sua temperatura em subsuperfície em razão de sua capacidade térmica ser mais elevada que os constituintes do solo. O objetivo em se usar esse tipo de traçador consiste em acompanhar as diferenças de temperatura causadas em relação a uma fonte de injeção. Deve-se atentar para que não ocorra um contraste muito grande de temperatura entre a água do meio a ser testado e aquela utilizada como traçador pois isso implicará em mudanças na densidade e viscosidade da água (a água aquecida, menos densa, flutuará sobre a mais fria e mais densa), o que consequentemente irá causar a alteração da direção e velocidade de seu fluxo.

5.4.2. Partículas sólidas

Material sólido em suspensão pode ser um traçador útil onde a água subterrânea flui por condutos largos, como em basaltos e rochas carbonáticas, sem que ocorra o impedimento da travessia do traçador pelo meio. Exemplos desse tipo de traçador são pequenos pedaços de papel colorido, chips de computador, pó de serra, restos de trigo, penas de pato. Muito difundida é a utilização de esporos de licopódio, os quais requerem tinturas especiais para coloração, redes de plâncton para coleta e microscópio para identificação de esporos. Outro traçador sem dúvida inovador corresponde às denominadas geobombas que são pequenas cápsulas esféricas de plástico detonadoras (diâmetro entre 10 a 15 cm), utilizadas em sua maior parte em cavidades cársticas (Käss, 1998). Quando o detonador explode, a localização da explosão é determinada por métodos geofísicos de superfície. Muitos experimentos introduziram vírus e principalmente bactérias (coliformes

fecais) em aquíferos com propósito de estudar o movimento de microorganismos na água subterrânea.

5.4.3. Substâncias ionizadas

Algumas substâncias, como o sal comum, são quase totalmente ionizadas quando dissolvidas em água. O fato dessa ionização elevar a condutividade elétrica da água que contém o traçador leva à instalação de eletrodos em poços para detectar a chegada do soluto em questão. Contudo, deve-se ponderar quanto ao uso dessas substâncias uma vez que quanto mais altas as concentrações utilizadas a fim de se obter melhores respostas na condutividade elétrica, mais densa se torna a água nativa, além de ocorrer a precipitação dos sais em função da saturação do meio. Os íons que são usados como traçadores são: Li^+ , NH_4^+ , NO_3^- , Mg^{++} , K^+ , SO_4^{--} , e mais freqüentemente Cl^- e Br^- devido aos baixos custos, à baixa sorção e à facilidade de detecção. Complexos com metais pesados (Cu, Zn, Co, Pb) e carga zero também são utilizados já que apresentam baixa sorção em materiais naturais. As desvantagens relacionadas a esse método são o alto custo desses traçadores e dos instrumentos de detecção, além dos problemas de toxicidade de muitos destes compostos.

5.4.4. Isótopos estáveis

Muitos isótopos estáveis naturais de elementos comuns tem sido empregados como traçadores de água subterrânea, destacando-se: $^1\text{H}/^2\text{H}$, $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$, $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$, $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$, $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$, e $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$. A necessidade de equipamento analítico específico, a natureza demorada das análises e os elevados custos tornam a substituição por traçadores injetados artificialmente mais viável, como o emprego de deutério (^2H), por exemplo.

5.4.5. Traçadores radioativos

Apesar de existirem muitas restrições contra o uso de isótopos radioativos devido à sua toxicidade, os traçadores mais utilizados em hidrogeologia são: ^3H , ^{32}P , ^{51}Cr , ^{60}Co , ^{82}Br , ^{85}Kr , ^{131}I , ^{198}Au . Entretanto, o ^3H tem sido o mais empregado porque faz parte da molécula da água, acompanhando-a em seu percurso. Se não fosse um isótopo perigoso e fosse de fácil detecção em pequenas quantidades, corresponderia a um traçador ideal. Esses tipos de traçadores são mais indicados para verificação de diversas rotas de fluxo subterrâneo partindo de uma mesma origem (sumidouro) e, por apresentarem tempo de vida curto, eles tendem a desaparecer da área testada mediante decaimento radioativo, conforme a

programação do experimento (Ayub, 1998). Atualmente, a aplicação mais importante dos traçadores radioativos é seu emprego na atmosfera natural ou como radionuclídeos ambientais produzidos artificialmente para estimar quanto tempo a água subterrânea esteve isolada da atmosfera.

5.4.6. *Tinturas orgânicas*

Várias tinturas orgânicas de baixa a desprezível toxicidade são usadas há tempos como traçadores de água subterrânea. São melhores adaptadas para aquíferos nos quais os traçadores não viajem por longas distâncias, uma vez que muitas apresentam fácil sorção em materiais sólidos. Outras características dessas tinturas correspondem à facilidade de detecção, elevada sensibilidade, baixos custos se comparadas com outras espécies químicas. Essas tinturas respondem por intensidade de fluorescência, sendo muitas delas afetadas pela decomposição, se expostas a luz, por mudanças no pH e por flutuações de temperatura. Esse assunto será melhor abordado no tópico 6.

5.4.7. *Gases*

Numerosos gases tem sido empregados como traçadores, embora seu comportamento esteja mais comumente associado ao movimento do ar na zona não saturada. Atendem aos propósitos de traçadores, desde gases inertes quimicamente, outros com odores, até aqueles dissolvidos na água. No último caso, se forem injetados gases que ocorrem naturalmente, deve haver um contraste expressivo entre as concentrações naturais e as concentrações de saturação. Gases comuns que são encontrados na natureza correspondem a N_2 , O_2 , Ar, CO_2 , Ne, He, CH_4 , Kr, H_2 , N_2O , CO, Xe, NH_3 , H_2S , SO_2 , NO, Rn. Gases como H_2S , NH_3 e CO_2 tendem a se ionizar na solução e são muito ativos quimicamente para constituírem bons traçadores. Já os gases H_2S , SO_2 e CO são muito tóxicos a concentrações média a elevada. Os gases dissolvidos na água subterrânea por processos naturais são raramente determinados por análises químicas rotineiras.

5.4.8. *Fluorocarbonetos*

Os fluorocarbonetos são normalmente encontrados como solventes industriais, agentes espumantes, propelentes, refrigerantes e químicas de extintores de incêndio. Dois compostos, o CCl_3F e o CCl_2F_2 , são particularmente importantes pois foram muito produzidos no mundo inteiro, sendo que estão presentes até nas águas subterrâneas. Esse

tipo de traçador é extremamente não reativo e não se quebra quimicamente sob condições normais vigentes nas águas subterrâneas. São facilmente detectáveis em concentrações muito baixas e muitos deles apresentam grau de toxicidade muito baixo. Como os fluorocarbonetos são gases dissolvidos, eles podem estar sujeitos a perdas por volatilização, acarretando em um problema atmosférico, com o ataque à camada de ozônio. O fato de serem compostos orgânicos, podem estar submetidos a fenômenos de sorção por muitos outros materiais orgânicos, como carvão, turfa, rochas armazenadoras de petróleo, etc..

6. Tinturas fluorescentes

6.1. Conceito de fluorescência

A fluorescência ocorre quando moléculas que, tendo sido previamente excitadas por uma fonte de luz de alta energia que elevou níveis energéticos de elétrons dentro da molécula, liberam energia na forma de luz. A luz fluorescente emitida é de comprimento de onda maior do que aquela de excitação; a forma de fluorescência mais comum é a emissão ultravioleta de ondas longas e comprimento de onda azul (350-500 nm) depois da excitação por UV (20-400 nm) (Baker *et al.*, 1999).

A fluorescência também pode ser compreendida como a reemissão de fótons a um comprimento de onda maior (frequência mais baixa) por uma molécula que absorveu fótons de comprimentos de onda menores (frequência mais elevada). Ambas, absorção e radiação (emissão) de energia, são características intrínsecas de uma molécula (estrutura) particular durante o processo de fluorescência. A luz é absorvida por moléculas em cerca de 10^{-15} s o que faz com que os elétrons se tornem excitados a um estágio mais energético. Os elétrons permanecem nesse estado por cerca de 10^{-8} s até que, assumindo que toda energia em excesso não é perdida em colisões com outras moléculas, eles retornam a seu estado fundamental. A energia é, então, emitida durante esse retorno dos elétrons. A luz emitida apresenta-se sempre a um comprimento de onda maior do que a luz absorvida devido a perda energética limitada pela molécula antes da emissão (Turner Designs, 2002).

A fluorescência corresponde a um ramo da luminescência. Toda transição de energia fria, com ou sem emissão visível de luz, é chamada de luminescência. Dependendo de como essa transição pode ocorrer, se por reação química, fratura cristalina, calor, atividade de enzimas e ondas eletrônicas ou eletromagnéticas, o processo é conhecido como químico-, tribo-, termo-, bio-, cátodo- ou fotoluminescência. Na fotoluminescência,

fótons que apresentam energia necessária podem excitar certos átomos, íons ou moléculas depois da colisão. Os fótons podem depois emitir a energia absorvida como luz em comprimento de onda maior, que é chamada de fluorescência, caso o tempo de atraso entre a excitação e a emissão seja inferior a 10^{-6} s, e de fosforescência, se for superior. É por esse aspecto que a fluorescência difere da colorimetria, na qual a absorção da luz só pode ser medida e analiticamente aproveitada a um único comprimento de onda, para um determinado tipo de substância (Käss, 1998). A maioria dos materiais fluorescentes empregados em técnicas de traçadores utilizam comprimento de onda no intervalo 300 e 600 nm (Käss, 1998).

6.2. Tipos de tinturas fluorescentes

Existe uma grande variedade de tinturas fluorescentes, usadas não só como traçadores, mas também, e principalmente, na indústria como corantes para cosméticos e alimentos ou ainda como clareadores ópticos para sabões em pó. Apesar desta diversidade, todas possuem em comum as seguintes características de um traçador ideal: 1) fácil detecção e mensuração; 2) alta solubilidade e boa dispersão; 3) baixo custo. Há três qualidades importantes necessárias a um traçador ideal, já citadas anteriormente, que, todavia, não são compartilhadas entre todas as tinturas fluorescentes: baixa toxicidade; estabilidade física, química e biológica; baixa sorção em materiais sólidos. Desta forma, as análises dos padrões geológico e químico da área a ser estudada e do comportamento das tinturas nesse meio são essenciais para a adequação do traçador ao problema a ser estudado.

Há, portanto, uma grande variedade de substâncias fluorescentes que são distintas entre si devido a propriedades químicas e fluorimétricas próprias e que são utilizadas como traçadores. Todas elas constituem substâncias orgânicas que podem ser separadas em três grupos principais, sendo que as que são mais utilizadas estão assinaladas em *itálico* (Käss, 1998):

➤ Tinturas Xanthene (fluorescência verde a avermelhada):

Uranina: $C_{20}H_{10}Na_2O_5$

Eosina: $C_{20}H_6Br_4Na_2O_5$

Rhodamina: subtipos *Rhodamina B*: $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$

Sulforhodamina B: $C_{27}H_{29}N_2NaO_7S_2$

Amidorhodamina G: $C_{25}H_{25}N_2NaO_7S_2$

Rhodamina WT: $C_{29}H_{29}N_2NaO_5$

Rhodamina 6G: $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$

Erythrosina: $C_{20}H_6I_4Na_2O_5$

➤ Outras tinturas fluorescentes (fluorescência azul a esverdeada):

Piranina: $C_{16}H_7Na_3O_{10}S_3$

Sódio Nafthionato: $C_{10}H_8NNaO_3S$

Amidoflavina: desconhecida

Lissamina: $C_{19}H_{13}N_2NaO_5S$

➤ Alvejantes ópticos (fluorescência azul).

6.3. Fatores que afetam a fluorescência

Smart e Laidlaw (1997) enumeraram seis parâmetros físico-químicos que interferem na fluorescência de amostras analisadas: temperatura; salinidade; pH; *background*; atuação da luz provocando decaimento fotoquímico e turbulência.

6.3.1. Temperatura

A intensidade de fluorescência varia inversamente com a temperatura, ainda que a razão dependa do tipo de tintura utilizada. Existem diversas curvas de correção de temperatura, contudo é mais apropriado calibrar-se, em laboratório, o instrumento de mensuração de fluorescência a uma temperatura padrão, a ser sempre considerada em análises futuras de amostras, uma vez que variações na temperatura podem afetar até mesmo a operação de filtros do fluorímetro, como têm mostrado os estudos realizados por Dunn e Vaupel (1965, *in* Smart e Laidlaw, 1997).

6.3.2. Salinidade

Dependendo da quantidade de sais presentes na água em que se aplicará o traçador, sua intensidade de fluorescência poderá ser comprometida. Embora isso não tenha sido observado com amostras contendo *uranina*, outras com rhodamina B e WT mostraram redução da fluorescência. De qualquer forma, os efeitos da interação entre traçador e sais não são instantâneos, sendo detectados após cerca de 300 horas, quando já se pode constatar um decaimento gradual da fluorescência.

6.3.3. pH

A fluorescência sofre mudanças conforme varia o pH do meio. Mediante diversas curvas padrões de diferentes traçadores fluorescentes, observou-se que a *uranina* é afetada a pHs menores que 6,5, as rhodaminas B e WT a pHs abaixo de 5,0 e a lissamina e a sulforodamina B não são influenciadas com mudanças no pH. Há duas razões prováveis para as respostas das tinturas fluorescentes frente as alterações no pH: ionização e transformações estruturais. As tinturas mencionadas, à exceção da rhodamina B, são espécies aniônicas e, à medida que o pH diminui, grupos funcionais ácidos começam a se protonar. Isso afeta o grau de ressonância na molécula e reduz a quantidade de fluorescência. A transformação será instantânea e diretamente relacionada à constante dissociação da tintura. Já as transformações estruturais podem ocorrer à proporção que o pH diminui. A *uranina* muda de uma estrutura quinóide (fluorescente) sob condições alcalinas para um leucocomposto incolor (não fluorescente) sob condições ácidas.

6.3.4. Background

Fluorescência aparente ou real presente no *background* na água pode mascarar concentrações muito baixas do traçador ou causar recuperações aparentes em excesso de 100% em trabalho quantitativo. As duas maiores fontes do *background* correspondem à fluorescência natural e sedimentos em suspensão.

A maioria das águas naturais contém matéria orgânica coloidal e dissolvida que quando suficientemente concentrada produz uma coloração amarelo-amarronzada. Esse material é formado por complexos de polímeros hidróxi-carboxílicos e ácidos aromáticos, que freqüentemente contêm estruturas fluorescentes.

A presença de sedimentos em suspensão eleva a fluorescência aparente do *background* e reduz a fluorescência efetiva do traçador devido à absorção da luz e seu espalhamento em razão da presença de partículas sedimentares. Na maioria dos casos, espera-se que os sedimentos decantem por um período de 10 a 20 horas, devendo ser obtidas as concentrações substancialmente corretas da tintura nas amostras. Para concentrações sedimentares abaixo de 1000 mg/L, os efeitos de adsorção não constituirão problema a menos que o sedimento seja extremamente fino ou contenha muita matéria orgânica. Nesses casos, as amostras devem ser centrifugadas a fim de remover essas partículas.

6.3.5. Decaimento fotoquímico

Uma substância é fluorescente quando seus elétrons são excitados, atingindo um orbital mais elevado, ou seja, um estágio de energia maior. Todavia, esses elétrons não permanecem por muito tempo nesse estágio, retornando à posição original (estágio menos elevado de energia), emitindo energia também luminosa, em um outro comprimento de onda do espectro visível. Para atingir a condição mais elevada de energia, a substância passa por reações químicas que possibilitam a fluorescência. Quando este fenômeno ocorre, há uma decomposição do composto por oxidação e outras modificações químicas. A taxa desse decaimento fotoquímico dependerá da incidência da luz. É complexo aplicar taxas de decaimento fotoquímico obtidas em laboratório às condições vigentes em campo, uma vez que a concentração da tintura fluorescente, bem como a intensidade da luz, são muito variáveis. O decaimento fotoquímico é mais acentuado em amostras expostas à luz solar do que a luz artificial. A *uranina*, comparada às rhodaminas (sulforhodamina, B e WT) e à lissamina, é a que apresenta maior susceptibilidade a esse tipo de degradação.

6.3.6. Turbulência

Estudos orientados por Watt (1965, *in* Smart e Laidlaw, 1977) mostraram que agitações vigorosas de soluções contendo tinturas fluorescentes podem provocar redução na fluorescência, mesmo em condições de ausência de luz. Essas constatações são relevantes pois agitações ocorrem principalmente durante o transporte de amostras, do ponto de coleta ao aparelho de leitura, em fluxos turbulentos ao longo do sistema (Ayub, 1998), sendo elas também necessárias para homogeneização de amostras para calibração do fluorímetro e experimentos de *batch-tests*, os quais serão abordados em tópicos subseqüentes.

6.4. *Uranina*

A *uranina*, também conhecida como fluorescina sódica ou ainda amarelo ácido 73, apresenta a fórmula química $C_{20}H_{10}Na_2O_5$, peso molecular correspondente a 376,28 u.m.a. e a seguinte fórmula estrutural:

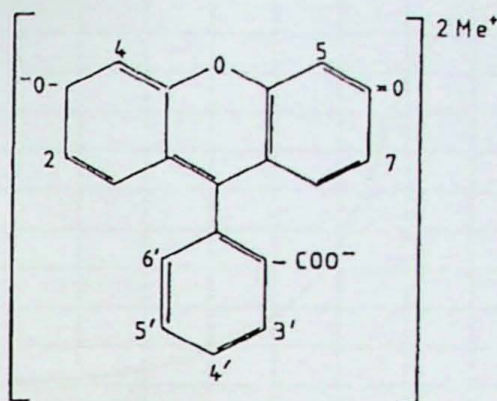


Figura 3. Fórmula estrutural da *uranina*.

A *uranina* é uma tintura de uso freqüente como traçador de água subterrânea, sendo a substância de maior intensidade de fluorescência conhecida (Käss, 1998). Apresenta-se como um pó de coloração avermelhada (Foto 1- Anexo 1). Quando submetida à diluição em água, há a transição da molécula vermelha para o ânion verde (Fotos 2 e 3 - Anexo 1). Em soluções diluídas, o grau de dissociação somente é dependente dos valores de pH.

A concentrações acima de 10.000 µg/L de *uranina*, a intensidade de fluorescência diminui em consequência de sua absorção luminosa individual e devido a sua dissociação retrógrada (Käss, 1998).

Uma precaução que deve ser considerada durante as medições de intensidade de fluorescência (I_F) nas amostras diz respeito à sua dependência em relação ao pH da amostra (Figura 4). Devido a essa dependência, as medições de I_F devem ser acompanhadas de medições de pH, de forma que seja possível corrigir matematicamente os valores da intensidade de fluorescência ou concentração (Käss, 1998). Outra solução consiste em se ajustar as soluções a um pH no qual se obtenha o máximo de fluorescência, o que, no caso da *uranina*, seria acima de 8,5.

A fluorescência máxima é alcançada a valores de pH acima de 8,5. A pH 7, I_F é somente 80% do valor máximo, sendo que o máximo de fluorescência ocorre a 512 nm. Em soluções com valores de pH muito baixos, a intensidade cai. A posição do máximo de fluorescência é também dependente da concentração; a concentrações de *uranina* superiores a 200 µg/L, o máximo é deslocado para comprimentos de onda maiores devido à absorção individual. Abaixo de 470 nm e acima de 620 nm não há virtualmente fluorescência da *uranina* (Käss, 1998).

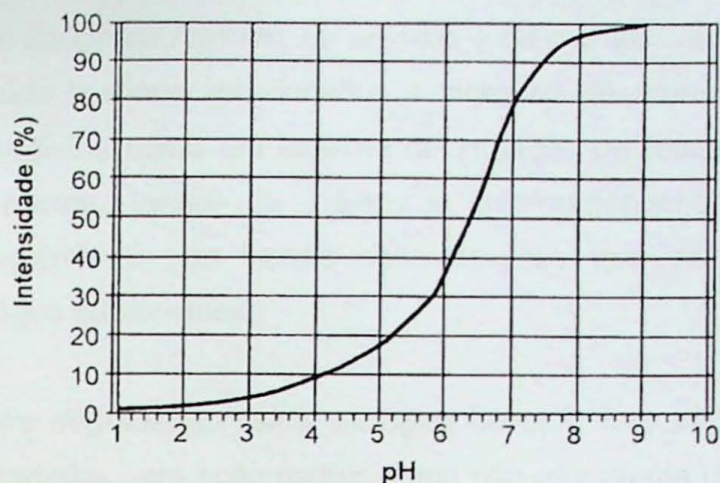


Figura 4. Dependência entre intensidade de fluorescência e pH (modificado de Käss, 1998).

Agentes oxidantes fortes (como desinfetantes utilizados na purificação da água) e ozônio destroem a *uranina*. O dióxido de cloro quebra a estrutura da *uranina* mais rápido do que o cloro, embora este o faça de forma mais completa. Outros agentes oxidantes como o permanganato ou o cromato não são suficientemente fortes para destruir esse corante. Agentes redutores também não têm influência sobre a *uranina*.

Outro cuidado importante é o de realizar todo o procedimento sem que as amostras tenham contato com a luz, uma vez que a *uranina* é foto-degradável.

É possível analisar como esta tintura se enquadra nas características de um traçador ideal e os motivos pelos quais foi escolhida para realização desse experimento:

- ♦ *não existe previamente na área de estudos ou, se existe, encontra-se em baixíssimas concentrações*: sabe-se de antemão que não há *uranina* na área de estudos, uma vez que não há referências da realização de experimentos com essa substância nas regiões vizinhas, o que foi ratificado pelos experimentos;
- ♦ *é de fácil detecção e mensuração*: os fluorímetros atuais são capazes de medir concentrações de substâncias fluorescentes de até 0,002 µg/L, praticamente de forma instantânea. Tais aparelhos medem a concentração de uma substância fluorescente através da intensidade de sua fluorescência, o que pode ser particularmente problemático pois a fluorescência da *uranina* é dependente da turbidez e, principalmente, do pH da amostra. Estes problemas podem ser contornados através de alguns procedimentos como filtragem das amostras e ajustes matemáticos que corrijam os resultados, desde que toda a medição de concentração seja acompanhada de uma medição de pH;

- ♦ *não é prejudicial à saúde do homem, de animais e de plantas*: não há comprovação de problemas de saúde humana relacionados à ingestão de *uranina*; ela é comumente empregada em medicina como em exames de irrigação de retina e de funcionamento renal. Cobaias, peixes, larvas de insetos e microorganismos toleram bem esta substância, principalmente nas baixas concentrações que se costumam usar em experimentos de água subterrânea;
- ♦ *é estável (não sofre degradação física, biológica ou química)*: traçadores fluorescentes em geral são degradados pela ação da luz, o que não representa um problema em água subterrânea, desde que a amostragem e os experimentos de medições de amostra considerem esta característica. A *uranina* apresenta degradação quando exposta à luminosidade, mas nada que não possa ser controlado.
- ♦ *é bastante solúvel e possui boa dispersão*: sua solubilidade em água a 20° C é superior a 600 g/L. Esta solubilidade, acompanhada da possibilidade de lidar com pequenas concentrações, garante um comportamento dispersivo adequado;
- ♦ *é de baixo custo*: o custo da própria *uranina* gira em torno de US\$ 400,00/kg. Uma vez que será necessária uma pequena quantidade e que as medições serão realizadas com um fluorímetro, seu uso é vantajoso.

Um dos motivos pelos quais essa substância tenha sido escolhida foi porque, em literatura, dizia-se que esse traçador *não interagia com a matriz sólida do aquífero (ou seja, é livre dos fenômenos de adsorção, absorção e de troca iônica)*. Entre todos os traçadores fluorescentes, a *uranina* é a que sofre menor sorção, principalmente em materiais argilosos, chegando a ser, neste caso, seis vezes menos sorvida que a rhodamina. Contudo, pelo que revelaram os experimentos, a adsorção dessa tintura em sedimentos é significativa.

7. O coeficiente de retardação

A equação que governa o transporte na zona saturada de um aquífero de um soluto sujeito aos fenômenos de retardação, dispersão hidrodinâmica, advecção e degradação, assumindo-se que as reações químicas que produzem degradação sejam irreversíveis e que todas as reações químicas atinjam instantaneamente o equilíbrio, é escrita como sendo (Zheng, 1990):

$$\begin{aligned}
R \frac{\partial C}{\partial t} = & \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{xx} \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{xy} \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{xz} \frac{\partial C}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{yx} \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{yy} \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \\
& + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{yz} \frac{\partial C}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{zx} \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{zy} \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{zz} \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (V_{Ax} C) - \frac{\partial}{\partial y} (V_{Ay} C) - \\
& - \frac{\partial}{\partial z} (V_{Az} C) + \frac{q_s C_s}{n_e} - \lambda \left(C + \frac{\rho_b C^*}{n_e} \right)
\end{aligned}$$

na qual C é a concentração de soluto, incógnita da equação, $[C] = \text{ML}^{-3}$, D_{ij} são os coeficientes de dispersão, $[D_{ij}] = \text{L}^2\text{T}^{-1}$, V_{Ax} , V_{Ay} e V_{Az} são as velocidades de advecção nas direções dos eixos x , y e z , $[V_A] = \text{LT}^{-1}$, q_s é o fluxo de água que penetra (ou deixa) o domínio de integração por fontes (ou sumidouros) de água, $[q_s] = \text{LT}^{-1}$, n_e é a porosidade efetiva do aquífero, $[n_e] = 1$, C_s é a concentração do soluto neste fluxo, $[C_s] = \text{ML}^{-3}$, λ é a constante de decaimento, $[\lambda] = \text{T}^{-1}$, ρ_b é a densidade do aquífero, $[\rho_b] = \text{ML}^{-3}$ e C^* é a concentração de soluto sorvido na matriz sólida por unidade de massa por unidade de volume, $[C^*] = 1$. O parâmetro R é o coeficiente de retardação, $[R] = 1$, responsável pela inclusão dos efeitos da sorção do soluto pela matriz sólida do aquífero na equação de transporte e é definido (Zheng, 1990)

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{n_e} \frac{\partial C^*}{\partial C}.$$

Considera-se como fenômeno de sorção a soma dos efeitos de adsorção, de absorção e ainda de qualquer fenômeno químico entre soluto e matriz sólida que não altere a massa do composto envolvida no transporte. Dessa forma, o único efeito da sorção sobre o transporte é tornar o movimento do soluto mais lento, de onde se origina o próprio nome do coeficiente R (Fetter, 1993).

7.1. Determinação do coeficiente de retardação através de *batch-tests*

A determinação do coeficiente de retardação de um determinado soluto em um aquífero pode ser posta em prática através de *batch-tests*. Estes consistem de um frasco onde são misturadas uma massa conhecida do aquífero, m_{aq} e um volume de água v_a com uma massa m_d de soluto dissolvido. A mistura é então agitada por um intervalo de tempo Δt_e , durante o qual o soluto será sorvido pelo material do aquífero. Após Δt_e as concentrações de soluto em água e sorvido terão chegado ao equilíbrio e a medição da concentração na água do recipiente permitirá determinar quanta massa de soluto terá sido sorvida pelo material do aquífero, m_s . A realização do experimento com diferentes valores

m_d possibilita que se estude a relação entre a razão $\frac{m_d}{v_a}$, ou seja, C , e o quociente $\frac{m_s}{m_{eq}}$, isto é, C^* . Uma vez que o equilíbrio entre a fase dissolvida e a fase sorvida é atingido em um pequeno intervalo de tempo, em comparação com os tempos envolvidos nos movimentos da água subterrânea, a relação entre C^* e C pode ser matematicamente descrita por três equações, denominadas de isothermas de sorção (Fetter, 1993). Na primeira delas, a isoterma linear (Zheng, 1990), a relação entre C^* e C é escrita

$$C^* = K_d C \quad (1),$$

na qual K_d é uma constante denominada coeficiente de partição, $[K_d] = L^3 M^{-1}$ e, neste caso, o coeficiente de retardação é dado pela equação

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{n_e} K_d \quad (2)$$

e K_d é igual ao coeficiente angular da reta ajustada aos pontos (C, C^*) determinados experimentalmente.

No segundo caso, o da isoterma de Freundlich (Fetter, 1993), a relação entre as concentrações dissolvidas e sorvidas é

$$C^* = K_f C^N \quad (3),$$

com K_f e N sendo o coeficiente e o expoente de Freundlich (Zheng, 1990), $[K_f] = (L^3 M^{-1})^N$ e $[N] = 1$. O coeficiente de retardação é descrito então por (Fetter, 1993)

$$R = 1 + \frac{\rho_b K_f N C^{N-1}}{n_e} \quad (4).$$

A reta ajustada aos pontos $(\log C, \log C^*)$ obtidos experimentalmente tem como coeficientes linear e angular respectivamente $\log K_f$ e N , em que é possível construir a relação 4. Todavia, não é possível encontrar um valor para R , uma vez que nesta isoterma não linear, R depende da concentração do soluto dissolvido na água.

A terceira isoterma é a de Langmuir, representada por

$$C^* = \frac{K_l \bar{S} C}{1 + K_l C} \quad (5),$$

com a constante de Langmuir, K_L , $[K_L] = L^3M^{-1}$ e $\bar{S}$ a quantidade máxima de soluto que pode ser adsorvida pela matriz sólida $[\bar{S}] = 1$ (Zheng, 1990). Os parâmetros K_L e $\bar{S}$ podem ser obtidos através do ajuste de uma reta aos pontos $(C, \frac{C}{C_*})$, pois, neste caso, os coeficientes linear e angular do ajuste são numericamente iguais a $\frac{1}{\bar{S}K_L}$ e $\frac{1}{\bar{S}}$. Aqui, mais uma vez, não é possível calcular o valor de R , já que ele é dependente de C .

8. Materiais e Métodos

Para a execução dos *batch-tests*, foram utilizados sedimentos provenientes de determinados intervalos de amostragens outrora realizadas na perfuração dos 30 poços mais recentes. Os sedimentos foram peneirados nas frações de argila e areia, sendo que, no caso dos materiais argilosos, estes foram submetidos à desagregação através de almofariz e pistilo no laboratório de Tratamento de Amostras (LTA). Posteriormente, procedeu-se com o quarteamento do material. A proporção adotada de solução (água do destilada + *uranina*) para solo correspondeu a 4:1, 200 mL para 50 g, montada em frascos cor âmbar de 250 mL de capacidade, encapados por papel alumínio para evitar maiores efeitos de fotodegradação da *uranina*. Montaram-se triplicatas para cada uma das cinco concentrações selecionadas, necessárias para a construção das isotermas, e para cada litologia (areia, %areia + %argila, argila), totalizando 45 frascos (5 concentrações x triplicatas x 3 litologias) para a realização dos *batch-tests*.

Realizaram-se *batch-tests* com amostras de pureza de quartzo e argila como forma de análise comparativa com os sedimentos pertencentes ao Parque Ecológico do Tietê. Esses experimentos foram elaborados da mesma maneira que os primeiros.

A fim de melhor conhecer a interação partícula-traçador, os sedimentos do parque foram analisados quanto ao seu conteúdo mineral por meio de análises por Difractometria de Raio-X (IGc) e quanto a seu conteúdo químico pela Fluorescência de Raios X (IGc). O teor de matéria orgânica também foi analisado no laboratório de Sedimentologia (IGc).

A injeção preliminar da *uranina* na zona não-saturada de uma pequena área na Cidade Universitária (em frente ao IGc-USP), concomitante aos *batch-tests*, consistiu em um experimento com o intuito de estudar o método de extração de *uranina* infiltrada no solo.

Selecionou-se uma área de aproximadamente 4 m², na qual aplicou-se o traçador através de regadores de jardim. As concentrações de *uranina* foram medidas pela obtenção

desse traçador por meio da diluição das amostras de solo (lavagem da substância presente nos poros) com água destilada.

As concentrações (ou comprimentos de fluorescência) da *uranina* foram medidas por um fluorímetro Turner TD-700 existente no LAMO. Prepararam-se todas as soluções manipuladas nos laboratórios de Química e de Modelos Físicos do IGc uma vez que foi necessária a utilização de vidrarias, reagentes como ácidos e bases para ajuste de pH, bem como de phmetro.

Nos tópicos que discutem cada experimento realizado, há uma descrição mais pormenorizada dos materiais e métodos empregados.

9. Desenvolvimento do trabalho

Todos os trabalhos previstos para essa pesquisa foram realizados. Para a injeção do traçador, preteriu-se o local do parque em favor do IGc dada à facilidade logística de se fazer um experimento preliminar em que se pretendeu conhecer o método de extração da *uranina*. Em vista do prazo do trabalho, não foi possível acompanhar por mais tempo o trajeto desse traçador, embora almeje-se prosseguir com esse experimento.

10. Instrumento de medição de fluorescência

Há dois tipos primários de instrumentos que medem fluorescência: fluorímetros de filtro e espectrofluorímetros.

O primeiro mede a habilidade da amostra em absorver luz a um determinado comprimento de onda e emití-la a um comprimento maior. Fornece medidas quantitativas sensíveis para compostos específicos. Já um espectrofluorímetro, usa um monocromador de excitação (no qual está incluído um componente de dispersão de comprimentos de onda) e outro de emissão. A vantagem desse equipamento está em permitir a seleção de comprimentos de onda, ao passo que sua sensibilidade é moderada.

Um fluorímetro consiste de uma fonte de luz L, um filtro para luz incidente, FI, um espaço para a colocação de uma cubeta com a amostra, E, um filtro para luz emitida, FE, e um foto-detector, F (Figura 5). O filtro FI tem como função permitir que a luz incidente na amostra tenha o comprimento de onda de excitação da substância (no caso da *uranina*, 491 nm), ao passo que FE permite que o foto-detector perceba apenas a luz emitida no comprimento de onda da fluorescência (512 nm para a *uranina*), barrando raios espalhados pela cubeta. Uma vez posicionada a amostra no espaço E, o foto-detector F é capaz de,

com precisão, medir a sua intensidade de fluorescência (I_F). Para se completar a medição, é preciso transformar o valor medido de I_F no correspondente de concentração (C), no caso da *uranina*. Para tanto ajusta-se uma função que relaciona I_F a C (Figura 6), através de amostras de concentrações conhecidas e de pH maior que 10,0 e de seus respectivos valores de I_F .

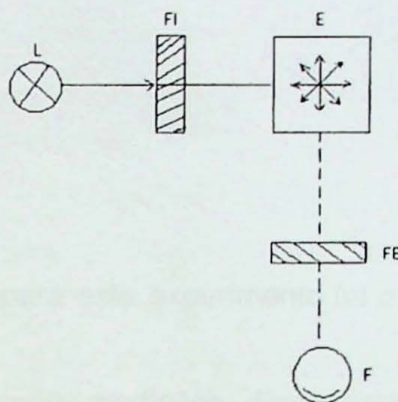


Figura 5. Esquema do fluorímetro (Käss, 1998).

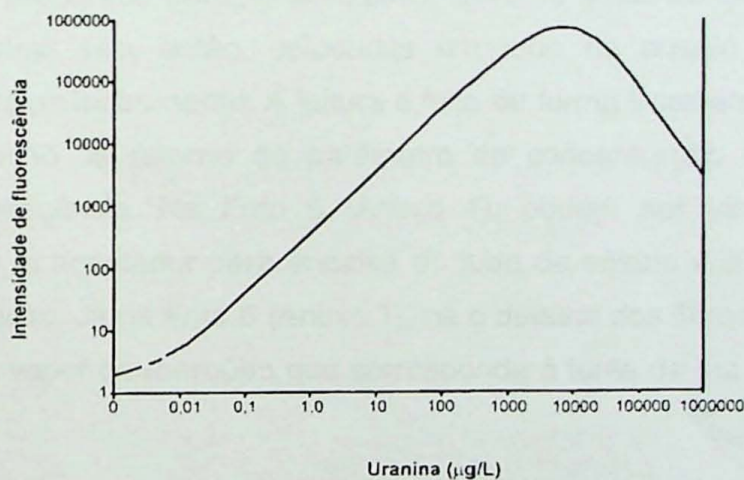


Figura 6. Relação entre intensidade de fluorescência e concentração (Käss, 1998).

No filtro do fluorímetro, a energia de excitação é provida por uma fonte de luz substituível, normalmente, uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão. A luz passa através do filtro primário antes de atingir o compartimento da amostra, onde será absorvida pela amostra com traçador e será emitida a um comprimento de onda maior, como fluorescência. Essa luz emitida atravessa o filtro secundário, que é opaco à luz proveniente do filtro primário e está normalmente a 90° da trajetória da luz primária. A quantidade de luz passante através do filtro secundário é medida por um fotomultiplicador e comparada com a trajetória da luz de referência para produzir a leitura. A sensibilidade pode ser controlada pela mudança da quantidade da energia de excitação ou variando as transmitâncias dos

filtros, utilizando-se filtros de densidade neutra. A seleção cuidadosa dos filtros primário e secundário é necessária a fim de se maximizar a sensibilidade, minimizar os efeitos de *background*, e permitir que as análises sejam suficientemente específicas. Normalmente, os filtros primário e secundário são escolhidos para se ter a transmissão do pico à excitação máxima e comprimento de onda de emissão da tintura selecionada. Entretanto, onde há sobreposição dos filtros primário e secundário, a luz espalhada na amostra pode entrar no fotomultiplicador e produzir uma leitura de fluorescência aparente (Smart e Laidlaw, 1977).

11. O instrumento

O fluorímetro adquirido para este experimento foi o Turner TD-700 e pode ser visto na Foto 4 (Anexo 1).

Esse equipamento permite medições diretas de concentração, poupando sua estimação através de funções matemáticas relacionando intensidade de fluorescência.

Antes de qualquer procedimento, após ligar o equipamento, que demora 600 segundos para ficar preparado para as medições, deve-se observar se ele está calibrado. Isso feito, as amostras são, então, colocadas em tubo de ensaio que é inserido no adaptador de amostra do instrumento. A leitura é feita de forma imediata através do display, sendo que há a opção de retorno do parâmetro de concentração da tintura, além da intensidade de fluorescência. Na Foto 5 (Anexo 1), podem ser vistos, destacados do fluorímetro, os filtros, o adaptador para encaixe do tubo de ensaio e o padrão sólido, para verificação da calibração. Já na Foto 6 (Anexo 1), há o detalhe dos filtros e na Foto 7 (Anexo 1), a lâmpada (L) de vapor de mercúrio que corresponde à fonte de luz a incidir no primeiro filtro.

12. Calibração do instrumento

O equipamento foi calibrado a partir de cinco amostras contendo *uranina* diluída em água com as seguintes concentrações em mg/L: 0,15; 0,10; 0,07; 0,05 e 0,01. Para calibração do fluorímetro, foram usadas concentrações inferiores a 200 µg/L (0,2 mg/L), justamente para evitar que fossem medidos falsos máximos de fluorescência, deslocados para comprimentos de onda maiores e também para se trabalhar com concentrações baixas e detectáveis, sem prejuízo ambiental à área a ser modelada através do acompanhamento do traçador.

Preparou-se, então, uma solução-matriz de 0,005 g de *uranina* em meio litro de água destilada, a ser destinada à fase inicial do experimento. As concentrações escolhidas para a calibração eram atingidas conforme a quantidade de traçador retirada dessa solução-matriz por meio de pipetadores automáticos, ajustados para 0,1 ml (0,01 mg/L) e 0,5 ml (0,05 mg/L) (Foto 8) e sua diluição em água destilada a volume fixo.

Primeiramente, tentou-se calibrar o aparelho com as cinco concentrações já mencionadas a um pH natural variando entre 6 e 7. Contudo, como já foi explicado no item 6.4, a intensidade de fluorescência/concentração da substância são influenciadas com mudanças no pH. Dessa forma, optou-se pela calibração com o pH mais elevado, acima de 10, em que ocorre o máximo de fluorescência, a fim de se evitar que amostras dentro da faixa de concentração 10 – 150 µg/L e de distintos valores de pH estivessem fora do limite de detecção do traçador pelo fluorímetro. A escolha do pH 10 como máximo também está relacionada ao fato de que as águas do aquífero da área de estudo (PET-EG) podem atingir até esse pH a uma profundidade de 10 m próxima à fossa séptica, que deve ser em razão da presença de amônia. O pH foi ajustado pela adição de uma base (hidróxido de sódio) mediante o controle por um phmetro de campo (Foto 9).

Após a calibração com as cinco amostras e um branco (água deionizada), insere-se um padrão sólido (Foto 5), que acompanha o fluorímetro, e cujas duas posições de encaixe fornecem, cada qual, uma medida de concentração, as quais devem ser sempre certificadas antes de se realizar medições futuras, uma vez que o instrumento pode descalibrar.

Para melhor segurança antes da efetuação das medidas, deve-se calibrar o aparelho quando: desejar-se analisar um grande grupo de amostras; a temperatura do ambiente sair do intervalo de tolerância de +/- 5 °C; ou houver a mudança de lâmpadas, filtros, tamanhos diferentes de cubetas/tubos de ensaio etc.

Ao longo do experimento, o fluorímetro foi calibrado algumas vezes com o intuito de se estudar o melhor meio de adequar o instrumento para medições futuras.

13. Verificação das propriedades da *uranina*

A seguir, são abordados alguns aspectos da *uranina* que foram analisados com o objetivo avaliar se essa substância se adequa às finalidades da modelagem de fluxo subterrâneo. O tratamento de dados, através da elaboração de gráficos, foi realizado com o programa *Grapher 2.0*.

Os dados encontram-se sistematizados em tabelas (tabelas 1 a 9) no Anexo 2.

Background da área de estudo

A água da área do PET-EG não contém substâncias fluorescentes em amostras coletadas a 3, 6 e 10 m de profundidade, sejam distantes, sejam próximas à fossa séptica existente no local. Foram coletadas amostras de três poços de diferentes distâncias em relação à fossa séptica, identificadas como sendo P30, mais distante da fossa, P1, de distância intermediária e Fossa II, correspondente ao antigo poço 10, que é muito próximo à fossa séptica. Os valores de concentração de *uranina* encontram-se na tabela 1 (Anexo 2).

Interação da água da área de estudo e a uranina

Para observar se porventura existiriam na água do parque elementos que interagissem com o traçador a ser injetado na área, realizou-se um ensaio no qual foram montadas soluções de *uranina*, para uma concentração de aproximadamente 70 µg/L, com a água dos poços P1, P30 e Fossa II, para as três profundidades (3, 6 e 10 m) e um branco. As concentrações foram medidas em seis dias, sendo elas ajustadas para pHs acima de 10.

Os gráficos (Gráficos 1 a 10- Anexo 3) mostram que há uma pequena oscilação entre os valores de concentração para cada situação, sendo muito semelhantes ao padrão ditado pelo branco, que corresponde à água destilada com *uranina* à mesma concentração de 70 µg/L. As pequenas variações devem ser, em grande parte, devidas mais ao grau de aferição do instrumento.

Logo, constata-se que não há qualquer espécie de reação entre a água da área de estudo e os componentes da *uranina*, o que permitiu usar água destilada ao invés da água do parque nos *batch-tests*.

Influência do pH na fluorescência

Para entender o problema de pH e comprovar o comportamento da intensidade de fluorescência/concentração do traçador *versus* pH como visto na Figura 4, foi induzido um intervalo de valores de pH de 3 a 10 para três tipos de concentração (C_0) de *uranina* em mg/L (0,15; 0,07 e 0,01). Dessa forma, elaboraram-se 9 amostras de 100 ml cada para cada tipo de concentração e se tentou atingir os valores exatos de pH citados acima mediante à introdução de ácido clorídrico e hidróxido de sódio nas soluções para diminuir e aumentar seu potencial hidrogeniônico. O ácido e a base foram empregados em diferentes graus de diluição, tomando-se o cuidado de não serem colocadas muitas gotas a fim de não ultrapassar o volume de 100 ml e consequentemente modificar a concentração original do traçador. Com a mudança do pH, as concentrações também foram alteradas, constituindo as concentrações finais.

Os Gráficos 11, 12 e 13 (Anexo 3) mostram a relação entre a razão C/C_0 e o intervalo de pHs aproximados de 3 a 10, para cada uma das três concentrações iniciais.

Como pode-se observar, as respostas das concentrações frente às variações do pH são similares para as três concentrações iniciais selecionadas. Isso demonstra que há um padrão no comportamento dessas variáveis, como pode ser evidenciado pela sobreposição dos três valores de concentração inicial (Gráfico 14 - Anexo 3). A pequena dispersão observada reflete a própria dificuldade de se reconstituir todas as condições durante a preparação de amostras para cada concentração, sejam elas de temperatura, pH (o que implica na quantidade de ácido e base utilizados), seja referente ao próprio processo de titulação, em que se deve obter um volume conhecido para todas as amostras.

Outro aspecto abordado em literatura e que pôde ser comprovado através de experimento foi a manutenção da concentração de *uranina* com a alteração do pH. Dessa forma, montou-se uma solução com água destilada e 70 $\mu\text{g/L}$ do traçador, e após submetê-la a um valor de pH equivalente a 10, induziu-se a um pH 3, retornando-se, posteriormente, ao pH 10. Os valores de concentração obtidos para cada pH mencionado foram, respectivamente, de 71,8 $\mu\text{g/L}$, 0,7 $\mu\text{g/L}$ e 70,7 $\mu\text{g/L}$.

Influência da turbulência na fluorescência

A fim de se observar a influência da agitação de amostras na resposta da fluorescência, foi montada uma solução de água destilada com *uranina* concentrada a 0,07 mg/L (70 $\mu\text{g/L}$), a pH 10, sendo separada em dois tubos de ensaio. Ambos eram colocados no fluorímetro para medir as concentrações, sendo que enquanto um era submetido a agitações de 10 segundos, o outro servia como base de comparação, sem sofrer grandes perturbações. Esse procedimento foi realizado dez vezes, totalizando 1'40" de agitação de um dos tubos de ensaio (Gráfico 15 - Anexo 3).

Nota-se que há uma mudança de concentração quando a amostra é submetida à agitação: ela é mais elevada nos primeiros instantes, mas tende a diminuir conforme a perturbação prossegue. No Gráfico 16 (Anexo 3), pode-se ter uma idéia quanto a diferença relativa entre as concentrações dos tubos com e sem agitação, concluindo-se que ela é muito baixa (0,04 %) no intervalo de tempo experimentado.

A alteração da concentração, portanto, não é muito significativa para essas condições.

Realizou-se um experimento quanto à influência na fluorescência de partículas em suspensão na água do PET-EG (P1) com concentração de 0,07 mg/L de *uranina*. Verificou-se uma forte instabilidade na leitura da concentração do traçador através do display do aparelho, em função da decantação gradativa dos sedimentos finos no tubo de ensaio. As concentrações mais baixas de *uranina* no início do teste referem-se à absorção da luz pelas partículas sedimentares e por sua dispersão no fluido (Gráfico 17 - Anexo 3).

Entretanto, a dispersão de sedimentos em suspensão tende a conferir uma fluorescência aparente para a água, o que pode trazer conclusões errôneas a respeito de seu *background*.

A presença de partículas em suspensão constituiu um problema no momento da efetuação dos *batch-tests*, como se verá no tópico 12.

Degradação da uranina à luz

Para se conhecer a susceptibilidade da amostra com o traçador, acondicionada em um frasco de vidro âmbar, à degradação pela luz, foram realizados dois experimentos. O primeiro consistiu em expor uma amostra com água destilada de concentração 0,07 mg/L de *uranina*, a pH 10, em uma bancada, sujeita a luz do ambiente (artificial e natural). Mediu-se, então, de meia em meia hora, a concentração da amostra durante três horas. Como se pode notar no Gráfico 18 (Anexo 3), que mostra a razão entre a concentração inicial e as subsequentes, no período de tempo experimentado, houve uma perda em massa de *uranina* de até 20%.

Realizou-se outro experimento com amostras de P1, P30 e Fossa II à profundidade de 3 m, com concentração em torno de 100 µg/L de *uranina*. Foram montadas triplicatas e mediram-se as concentrações por 4 dias, espaçados entre si por 2 a 3 dias, após ajustar as soluções para um pH acima de 10.

Nos Gráficos 19, 20 e 21 (Anexo 3), foram plotadas as concentrações medidas ao longo de determinado tempo, sendo que as barras de erro representam a variação das triplicatas, montadas para cada ponto de amostragem de água (P1, P30 e Fossa II). O branco utilizado consistiu em água destilada (Gráfico 22 - Anexo 3).

Conclui-se que para o intervalo de tempo experimentado a degradação da *uranina* não é muito significativa, uma vez que a perda de fluorescência é inferior a 4%. O comportamento de P1, Fossa II e branco são semelhantes, ao passo que em P30, nota-se uma maior estabilidade nos valores de concentração.

14. Batch-Tests

14.1. Em sedimentos do Parque Ecológico do Tietê

Batch-tests, conforme já foi dito no item anterior, são experimentos que consistem em agitar amostras de água, com concentração conhecida de traçador, e sedimentos, com o propósito de saber o grau de adsorção que ocorre entre as moléculas do sólido e o traçador em questão.

A fim de se escolher o melhor traçador a ser aplicado no projeto “Modelamento Inverso Tridimensional de Fluxo e Transporte em Aquífero Livre e Raso: Aplicação no Parque Ecológico do Tietê – São Paulo” (projeto FAPESP 00/14446-0), optou-se pela *uranina*, entre outras razões, porque, em literatura, mencionava-se sua baixa retardação por sedimentos. Esse Trabalho de Formatura fundamentou-se no estudo das propriedades desse traçador para verificar se ele se adequava ao projeto principal.

Foram feitos vários *batch-tests* preliminares àqueles nos quais seria obtido maior êxito, uma vez que no transcorrer dos experimentos surgiram diversos problemas que iam sendo suprimidos nos testes anteriores.

Os sedimentos selecionados corresponderam a 6 a 10 m de amostras retiradas de alguns pontos de perfuração. Eles caracterizam-se pelo seu maior teor em argila (~80%). Esses sedimentos foram submetidos à secagem em estufa, a uma temperatura inferior a 50°C para evitar a alteração ou destruição dos argilo-minerais, por menos de dois dias. Como estavam compactados, foi necessário desagregá-los com martelo e depois com almofariz de cerâmica e pistilho de borracha. A partir daí, o material era colocado em peneiras mecânicas, sendo separadas as parcelas contendo granulometrias inferiores a 0,064 mm. Montaram-se vários lotes de 50 g cada. A proporção adotada de solução (água do PET + *uranina*) para solo foi de 4:1, 200 mL para 50 g, montada em frascos cor âmbar de 250 mL de capacidade, encapados por papel alumínio para reduzir ainda mais os efeitos de fotodegradação da *uranina*. Quanto ao *background* dos sedimentos, foram preparadas quatro amostras com água destilada que forneceram valores de concentração de *uranina* muito baixos: 1,2; 1,8; 4,6; 4,9 e 5,5 µg/L.

Em uma das primeiras séries de *batch-tests*, foram preparados cinco frascos a uma mesma concentração de *uranina*, próxima a 190 µg/L com pH próximo de 11. Primeiro, colocava-se o solo no frasco e a seguir preenchia-o com a solução. Após agitar o frasco por um minuto, partia-se para a preparação de outro frasco. O tempo para o experimento rodar foi estimado em 10 horas. A um intervalo de duas horas deveria ser medido cada frasco, obedecendo-se a seqüência de preparação e descartando-se a amostra que acabou de ser medida. Desta forma, somente o frasco 1 seria medido após duas horas do instante 0, o

frasco 2, após 4 horas, o frasco 3, depois de 6 horas, e assim sucessivamente. Embora isso tenha sido feito, logo nas primeiras medidas o experimento perdeu seu significado, com as concentrações atingindo cerca de 4 µg/L, devido aos seguintes motivos: 1) havia muito material em suspensão causando interferência na leitura de fluorescência e 2) constatou-se ainda uma segregação entre os finos, cuja proporção era desigual entre os frascos.

Para sanar esses contratempos, estudaram-se alguns casos como por exemplo usar algodão hidromórfico e filtros de acetato de celulose, diâmetro de 0,47 µm, para barrar parte do material. Antecedendo esse ensaio, foram feitos outros para saber se esses materiais continham espécies fluorescentes e também se causariam a retardação de moléculas de *uranina*. No primeiro caso, aplicou-se água destilada (concentração 0 de *uranina*) a pH 5 em amostras de algodão e filtros, sustentadas, respectivamente, em um funil e em uma bomba de vácuo manual. Após atravessar o material, sendo a água ajustada para pH 11 para se obter o máximo de fluorescência na medição, observou-se a presença de fluorescência em pequenas quantidades, menores que 1 µg/L. Em relação à adsorção provocada por esses materiais, notou-se que as soluções, a uma concentração de 150 µg/L, interagindo a um pH elevado (~11), não mostravam sinais de adsorção. Já a pH 5, que é o mais comum na área de estudo, há uma adsorção que varia de 68 a 87% para os filtros de acetato de celulose e de cerca de 60% para o algodão.

Como a utilização dos filtros de acetato de celulose mostrou-se desfavorável, foram adquiridas através da Millipore amostras de membranas filtrantes, diâmetro de 0,47 µm, de PVDF (difluoreto de polivinilideno) e de PTFE ou teflon (politetrafluoroetileno hidrofilizado) por serem as mais indicadas aos propósitos do trabalho. Contudo, na certificação das propriedades desses filtros, verificou-se que na membrana de PVDF houve uma adsorção variável entre 25 e 35% e, na membrana de teflon, em cerca de 50%. Apesar dessas porcentagens serem menores que as do filtro de acetato, não é aconselhável utilizar esses materiais na filtração das partículas em suspensão, pois torna-se difícil discriminar quantitativamente entre o que é adsorção por argila e o que é causada pelo filtro.

Como passo seguinte, utilizaram-se uma centrífuga Excelsa baby II Modelo 206-R cuja velocidade máxima atingida corresponde a 4000 rpm e outra Rotanta 46R de 3000 rpm para forçar a decantação de forma mais rápida dos sedimentos. Esse procedimento, contudo, não foi muito eficaz uma vez que ainda permaneceu material fino e coloidal em suspensão. A adição de cloreto de sódio PA, em conjunto com a centrífuga, apresentou um resultado mais satisfatório quanto à transparência obtida, sendo que a concentração de *uranina* foi ligeiramente inferior comparada àquela cuja amostra foi sujeita somente à centrífuga.

Para os *batch-tests* finais, nos quais os erros de preparação foram minimizados ou controlados, preferiu-se trabalhar com um prazo de tempo para que ocorresse a decantação natural dos sedimentos por gravidade.

Foram montadas, para cada um dos três tipos de litologias escolhidas, triplicatas para cada uma das cinco concentrações selecionadas (10, 40, 70, 100 e 150 µg/L) a pH 5. As litologias, representativas da área de estudo, corresponderam a areia (proporção de 1:1:1 de areia fina, média e grossa/muito grossa), a argila (<0,064 µm) e a uma mistura entre essas duas granulações (60% argila e 40% areia). Os sedimentos mais arenosos foram obtidos a um intervalo de profundidade de 3 a 5 m e os argilosos, de 10 a 12 m.

Montaram-se lotes de 15 amostras por litologia (triplicata X 5 concentrações), tomando-se o cuidado de quarteá-las. Foi necessário um dia para preparação das amostras. Após passar um pouco da solução (cujo total era de 200mL) para o frasco âmbar recoberto de papel alumínio, colocavam-se os 50g de solo por meio de um funil de papel, completando-se a seguir o recipiente com o resto da solução (Foto 10). Esse procedimento era necessário para evitar que se formasse uma película de sedimentos colada ao fundo e fora de contato com a solução.

Depois da preparação de cada frasco, este era submetido a uma agitação pouco vigorosa por cerca de um minuto, e guardado em local de pouca luminosidade. A concentração final de *uranina* dos frascos foi medida somente uma semana e meia depois no caso da areia e 3 semanas para os outros dois solos argilosos. Esses prazos foram concedidos em função do tempo de sedimentação das partículas, para a certeza de se medir as soluções após terem alcançado equilíbrio com os sedimentos.

Após ajustar o pH das soluções para acima de 10, as medições eram efetuadas. Os dados de concentração do soluto (C) *versus* concentração de soluto sorvido na matriz sólida (C*) são apresentados nas tabelas 10, 11 e 12 (Anexo 2) e nos Gráficos 23, 24 e 25 (Anexo 3), para cada uma das litologias. Os gráficos foram feitos através do programa *Grapher 2.0*.

O parâmetro C* é obtido pelo desenvolvimento das fórmulas:

$$m_s = m_d - m_{\text{restante}}$$

onde, m_s corresponde à massa sorvida pelos sedimentos, m_d à massa de soluto dissolvido e m_{restante} à massa que não reagiu com o solo e restou na solução.

$$m_d = C \cdot V_a$$

$$m_{\text{restante}} = C_{\text{restante}} \cdot V_a$$

$$C^* = \frac{m_s \cdot V_a}{m_{\text{aq}}} \rightarrow C^* = \frac{(C - C_{\text{restante}}) \cdot V_a}{m_{\text{aq}}}$$

onde, V_a corresponde ao volume de água utilizado no experimento (200 mL) e m_{aq} à massa do aquífero (50 g de solo).

Os gráficos para as três litologias mostram que os pontos compõem uma reta, ou seja, há um comportamento linear dos dados e, portanto, a isoterma que melhor exprime a adsorção de *uranina* pelos três diferentes solos é a isoterma linear.

Para calcular o coeficiente de partição (K_d) que constitui o coeficiente angular da isoterma linear de equação $C^* = K_d C$, utilizou-se um método de mínimos quadrados não linear disponível pelo site <http://members.aol.com/johnp71/nonlin.html>. Os valores obtidos foram:

Tabela 13. Valores de K_d para cada litologia selecionada.

Litologia	K_d (10^{-9} L/ μ g)
Areia	(3,72 $\pm$ 0,01)
Areia + Argila	(3,945 $\pm$ 0,003)
Argila	(3,997 $\pm$ 0,003)

Faz-se necessária a obtenção do valor de K_d a fim de se descobrir o valor de retardação através da equação:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{n_e} K_d$$

Admitindo uma densidade para o aquífero (ρ_b) de 2000 kg/m³, considerando uma porosidade de 0,25 e a densidade relativa dos minerais quartzo e caulinita (argilo-mineral), foram estimados os seguintes valores de retardação:

Tabela 14. Valores de retardação para cada litologia selecionada.

Litologia	Retardação (R)
Areia	30,760
Areia + Argila	32,560
Argila	32,976

Segundo a literatura, a *uranina* não adsorveria na matriz dos sedimentos, o que significa obter coeficientes de retardação inferiores a 2, principalmente para a areia. Entretanto, os valores obtidos talvez refletissem uma situação fundada em um método que

consistiu em submeter os sedimentos à redução granulométrica, aumentando irrealisticamente a capacidade de contato entre solo e solução, o que certamente não ocorre no aquífero.

Para saber se ocorria adsorção física ou química, era preciso realizar experimentos com areia quartzosa e solução (*uranina* + água) para se observar se havia decantação física do traçador por meio de ligações fracas (de van der Waals) com o quartzo, implicando no primeiro tipo de adsorção. Se não fosse o caso, haveria uma grande probabilidade de ser adsorção química, o que tornariam imprescindíveis análises mineralógicas para descobrir o argilo-mineral responsável pela adsorção.

Para entender melhor o fenômeno de adsorção que ocorre com os sedimentos do Parque Ecológico do Tietê, procedeu-se com a análise mineralógica, química e de teor de matéria orgânica da amostra utilizada no experimento bem como com a efetuação de outros *batch-tests* com materiais de pureza para se descobrir o papel de cada mineral na interação com a *uranina*.

14.1.1. Análises químicas

A análise mineralógica por meio da Difractometria de Raios X (laboratório do IGc) mostrou a presença de quartzo, illita, feldspato potássico e caulinita, em proporções decrescentes de ocorrência (Anexo 4). Houve coerência também na análise química com SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Fe_2O_3 e TiO_2 , com teores decrescentes, feita através de fluorescência no laboratório Fluorescência de Raios X (tabela 15 - Anexo 2). O teor de matéria orgânica foi verificado por meio de ataque com peróxido de hidrogênio a quente no laboratório de Sedimentologia do IGc e correspondeu a cerca de 5,7% (Anexo 5).

14.2. Em amostras padronizadas

Optou-se por fazer *batch-tests* com substâncias mais padronizadas para averiguar a influência da superfície específica, da mineralogia e da decantação das partículas no processo de atração do ânion *uranina* pelos sedimentos, seja ela física, seja química.

Realizaram-se *batch-tests* com os seguintes materiais:

- quartzo fração 40 mesh ou 0,38 mm;
- quartzo fração 400 mesh ou 0,038 mm;
- caulinita fração 325 mesh ou 0,045 mm;
- illita fração 325 mesh.

Esses materiais de pureza foram gentilmente cedidos pela empresa de Mineração BrasilMinas Indústria e Comércio Ltda (Anexos 6 a 9).

Os *batch-tests* foram montados tal como está descrito no experimento anterior, com quatro tipos de material, a três concentrações (10, 70 e 150 µg/L + branco) e em quadruplicatas, totalizando 60 amostras ((4 x 3 x 4)+12 brancos).

Os resultados estão apresentados nas tabelas 16 a 19 (Anexo 2) e nos Gráficos 26 a 29 (Anexo 3), feitos no programa *Grapher 2.0*. Como se pode notar, há o mesmo padrão linear dos dados mostrado pelos sedimentos do PET. Observa-se que não há adsorção no que se refere às partículas de quartzo e de ilita, ao passo que ela é expressiva nas amostras de caulinita, embora não tão intensa quanto nas do PET.

A ausência de adsorção nas amostras de quartzo e de ilita reflete que a superfície específica, unicamente, não promove a adsorção, nem mesmo a decantação dos grãos de quartzo seria suficiente para arrastar ao fundo as moléculas grandes da *uranina* por meio de ligações fracas.

O fato de ocorrer adsorção de *uranina* em amostras de caulinita e do PET demonstra o papel importante desse mineral nesse mecanismo. Embora as razões de alumínio do PET sejam mais baixas, isso ilustra a eficácia do hidróxido de alumínio em reter moléculas de *uranina*, o que deve ser intensificado com a afinidade dessa substância com a presença de matéria orgânica em forma coloidal.

15. Injeção de *uranina* em frente ao IGc

Como parte de um teste preliminar, resolveu-se injetar o traçador *uranina* em uma porção de solo em frente ao Instituto de Geociências. Capinou-se 4 m², aprofundando-se pouco (~5 cm), de forma a se retirar o excesso de gramíneas, sendo colocado um cercado de madeira de 10 cm de altura.

Prepararam-se cerca de 40 L de solução a uma concentração de 6 mg/L, esperando-se uma diluição em 2.400 L de água, supondo tratar-se de um sólido de dimensões 4 m² X 3 m de profundidade, a uma porosidade de 20%.

À noite, aplicou-se na área a solução por meio de dois regadores de forma uniforme (Fotos 11, 12 e 13). Observou-se a formação de uma região com maior acúmulo de solução por conta de irregularidades do terreno, difíceis de serem manejadas durante sua escavação (Foto 14).

Por quase duas semanas, foram realizadas aos finais dos dias nove perfurações a trado manual com 2" de diâmetro, cada qual com 1,5 m de profundidade, a fim de garantir os limites da pluma do traçador.

O esquema da área pode ser visto a seguir, sendo que deu-se preferência a localização dos furos às regiões nas quais formaram-se as poças de solução:

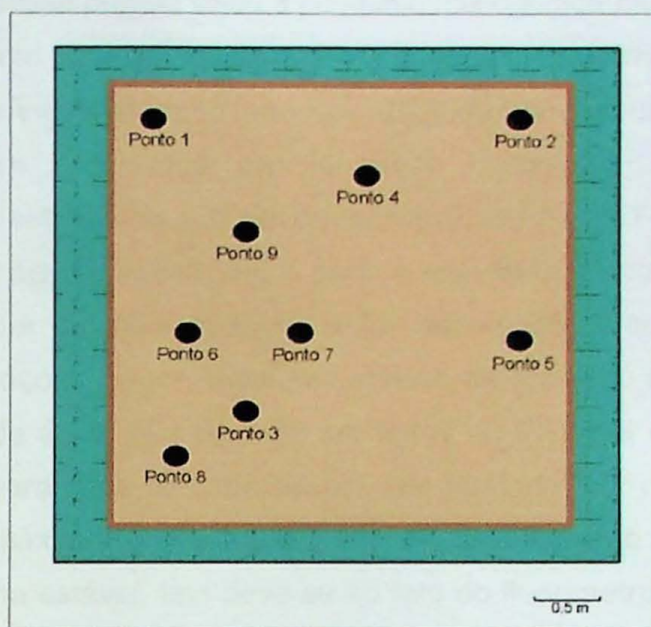


Figura 7. Localização das perfurações para extração de solos.

A coleta de amostras ocorria a cada 10 cm, sendo elas resguardadas em sacos plásticos (Foto 15) e posteriormente cobertas por papel alumínio.

O método de extração foi feito da seguinte forma: após homogeneização dos materiais, subtraía-se, de cada saco, 10 g de solo, adicionando-se essa quantidade a um becker contendo 50 g de água destilada (Foto 16). Essa combinação era então misturada através de um bastão de vidro (Foto 17), depois do que era protegida da luminosidade com papel alumínio.

Os resultados podem ser vistos na tabela 20 (Anexo 2). Embora tenha se esperado uma redução máxima da concentração para cerca de 100 $\mu\text{g/L}$ devido à diluição por parte da água armazenada somente nos poros do solo, ela foi maior em função das chuvas subsequentes ao experimento, pela própria distribuição da lâmina de traçador na área e também pela adsorção. Considerando-se a diluição realizada pelo próprio método de extração (cerca de 5 vezes), chegou-se a um valor de máxima diluição de 5 $\mu\text{g/L}$ (para um valor de 1 $\mu\text{g/L}$ da tabela). Como também pode se ver, a percolação do material é lenta, uma vez que a pluma concentra-se nos primeiros 20 cm de solo. Os valores próximos de zero referem-se ou ao grau de aferição do instrumento ou ao próprio *background* incipiente dos sedimentos.

16. Conclusões

A primeira fase desse projeto visou à pesquisa bibliográfica para o conhecimento do emprego de traçadores, em especial da substância fluorescente *uranina*, em experimentos envolvendo águas subterrâneas, além do manuseio do fluorímetro e sua calibração.

Baseando-se em indicações da literatura, chegou-se a um intervalo de concentração de *uranina* satisfatório que deverá ser aplicado no PET-EG com o propósito de se modelar o fluxo de água subterrânea. A partir dessa faixa de concentração, calibrou-se o instrumento medidor de fluorescência e foi observado o comportamento desse fenômeno diante de alterações do pH, mediante análise de gráficos. Conclui-se que, após as coletas de amostras de água, que deverão ser feitas no PET-EG depois da injeção do traçador, o valor de pH para cada amostra deverá ser ajustado, por meio de uma solução alcalina, para um valor máximo, o qual se caracteriza pelo máximo de fluorescência e a partir do qual esta se torna estável. Isto deve-se ao fato do fluorímetro estar calibrado para concentrações a um pH máximo, além de ser mais fácil estabelecer as mesmas condições de pH para todas as amostras ao invés de se corrigir as concentrações conforme o valor de pH, pois nesse caso, seria trabalhoso lidar com duas variáveis. Como, devido a razões práticas, almeja-se levar o fluorímetro para campo, suprima-se a necessidade de elaboração de equações de correção de concentrações consoante o pH, já que o procedimento será de aumentar o pH das amostras antes das medições, o que certamente acarretará menos imprecisões do que obter valores por meio de uma equação empírica.

Afora a variação de pH, que precisaria ser controlada durante a efetuação do experimento, a *uranina* poderia se adequar aos propósitos do projeto de modelagem numérica devido ao fato dessa substância não ocorrer na área e sua fotodegradação ser inexpressiva.

Foram encontrados valores expressivos de adsorção para a *uranina*, embora se diga em literatura que essa substância é um dos traçadores orgânicos mais utilizados em estudos de água subterrânea em aquíferos porosos dada sua baixa capacidade de adsorção.

Contudo, atentando-se à massa de traçador a ser injetada, assim como aos fatores que atuam sobre a *uranina*, como diluição e outros parâmetros hidrodinâmicos, é possível construir um modelo matemático de posse dos valores reais de retardação.

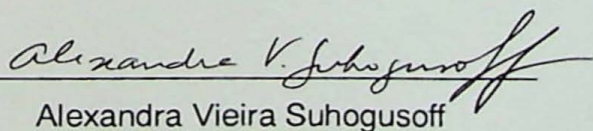
17. Agradecimentos

Como um trabalho envolve diversas pessoas, reservo uma parte para agradecer àqueles que contribuíram, de qualquer forma, tanto em minha graduação como especificamente nesse trabalho de conclusão de curso. Primeiramente, agradeço à minha família pela paciência de me agüentar, aos meus pais e avó pelo interesse em meu trabalho, aos meus irmãos pelas brigas incentivadoras, aos professores que acompanharam nossa turma e ao meu professor Ricardo que me orienta desde os primórdios de minha graduação, ao Luiz pelas operações MacGyver e por tantos outros auxílios, à Cláudia, Zeka (Tio Bubu), Lalas (Kengo), Ita (Reumático), Sérgio Williams (Aracy) por colocarem a mão na massa, à Sandra e as meninas do Laboratório de Química e de Hidrogeoquímica III, à professora Cristina Toledo, Isaac (BrasilMinas), Paulinho (CEPAS), Henrique (Gráfica), Maurão, Cláudio (American Drilling), Gaston, Gummy, Keith (IME), Taty (IME), a todos meus colegas de turma, amigos, e à FAPESP pelo custeio de meus empreendimentos. Enfim, agradeço à Geologia por ter feito tanto por mim.

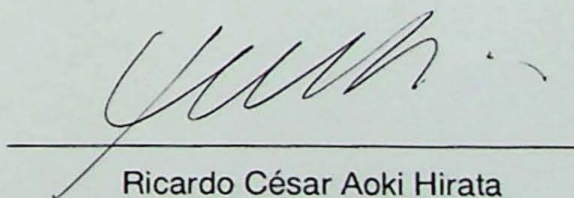
18. Bibliografia

- Anderson, M. P. e Woessner, W. W. 1992. *Applied Groundwater Modeling. Simulation of Flow and Advective Transport*. Academic Press, San Diego, California, 381p.
- Ayub, S. 1998. Aplicação do corante traçador fluorescente Rhodamina WT no estudo hidrológico e hidrogeológico dos sistemas cársticos Pérolas-Santana, Grilo e Zezo, Município de Iporanga, SP. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências (USP). São Paulo. p. 18-36.
- Baker, A. e Genty, D. 1999. Fluorescence wavelength and intensity variations of cave waters. *Journal of Hydrology*. nº 1 - 2, vol. 217, p. 19 – 34.
- Bedient, P. B., Rifai, H. S. e Newell, C. J. 1994. *Ground Water Contamination. Transport and Remediation*. Prentice – Hall, New Jersey, 541p.
- Davis, S. N., Campbell, D. J., Bentley, H. W., Flynn, T. J. 1985. Groundwater tracers. *National Water Well Association Worthington, Ohio*, p. 85 – 96.

- Davis, S. N., Thompson, G. M., Bentley, H. W. e Stiles G. 1980. Groundwater tracers – A short review. *Groundwater*. nº 1, vol. 18, p. 14 – 22.
- Fetter, C. W. 1993. *Contaminant Hydrogeology*. Macmillan Publishing Company, New York, 458p.
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 1991. Censo demográfico do Brasil. Vol 1. FIBGE, Rio de Janeiro, citado em Hirata, R. 2000. Nitrogênio nas águas subterrâneas: fontes antrópicas, comportamento hidroquímico e manejo. Relatório Final de Projeto (processo FAPESP 97/6950-6), São Paulo, 89 p.
- Kasnavia, T., Vu, D. e Sabatini, D. A. 1999. Fluorescent dye and media properties affecting sorption and tracer selection. *Ground Water*, nº 3, vol. 37, p. 376 – 381.
- Käss, W. 1998. *Tracing Technique in Geohydrology*. A. A. Balkema, Rotterdam, 586 p.
- Sabatini, D. A. e Austin T. A. 1991. Characteristics of Rhodamine WT e Fluorescein as adsorbing groundwater tracers. *Groundwater*, nº 3, vol. 29, p.341 – 349.
- Smart, P.L. e Laidlaw, I. M. S. 1977. Na evaluation of some fluorescent dyes for water tracing. *Water Resources Research*, nº 1, vol. 13, p. 15 – 32.
- Varnier, C. L. e Hirata, R. 2000. Contaminação da água subterrânea por nitrato no Parque Ecológico do Tietê – São Paulo, Brasil. In: 1º Congresso Mundial Integrado de Água Subterrânea, Fortaleza, Brasil, 2000, 12p.
- Turner Designs, Support Tutorials. Disponível em www.turnerbiosystems.com . Acesso em 8 de agosto de 2002.
- Zheng, C. 1990. *MT3D. A Modular Three – Dimensional Transport Model for Simulation of Advection, Dispersion and Chemical reactions of Contaminants in Groundwater Systems*. The United States Environmental Protection Agency, Ada, Oklahoma, 163p.


Alexandra Vieira Suhogusoff

aluna


Ricardo César Aoki Hirata
orientador

ANEXO 1 - Fotos



Foto 1. *Uranina* em pó.



Foto 2. *Uranina* menos diluída.



Foto 3. *Uranina* mais diluída.



Foto 4. Fluorímetro Turner TD-700.

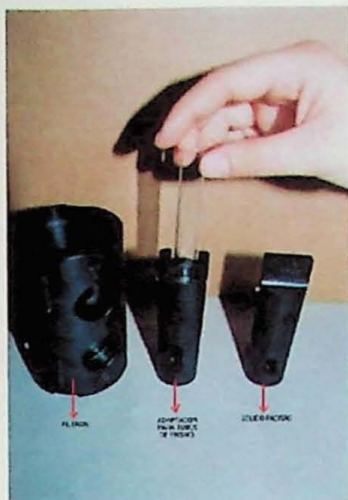


Foto 5. Filtros, adaptador e padrão sólido.

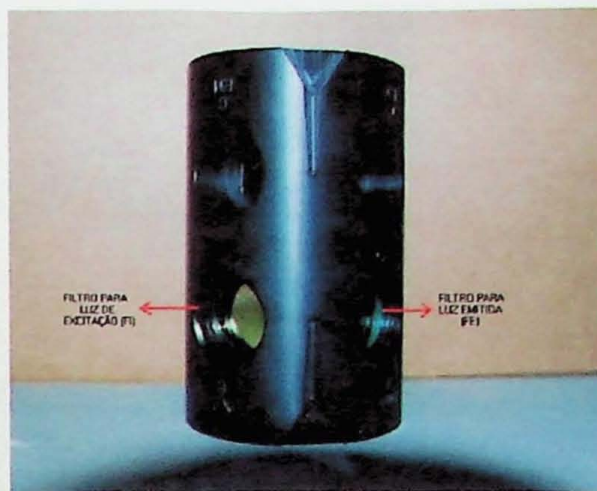


Foto 6 Filtros para luz de excitação e emissão.



Foto 7. Lâmpada do fluorímetro.



Foto 8: Preparação das soluções com uranina.

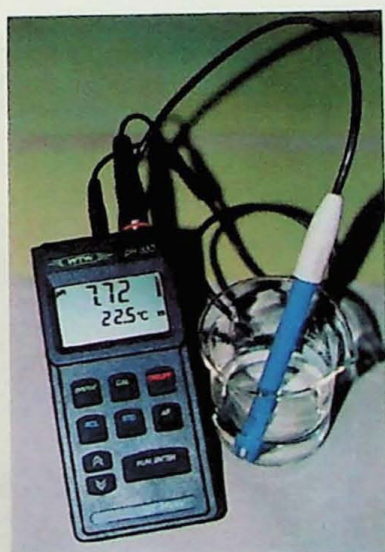


Foto 9. Phmetro

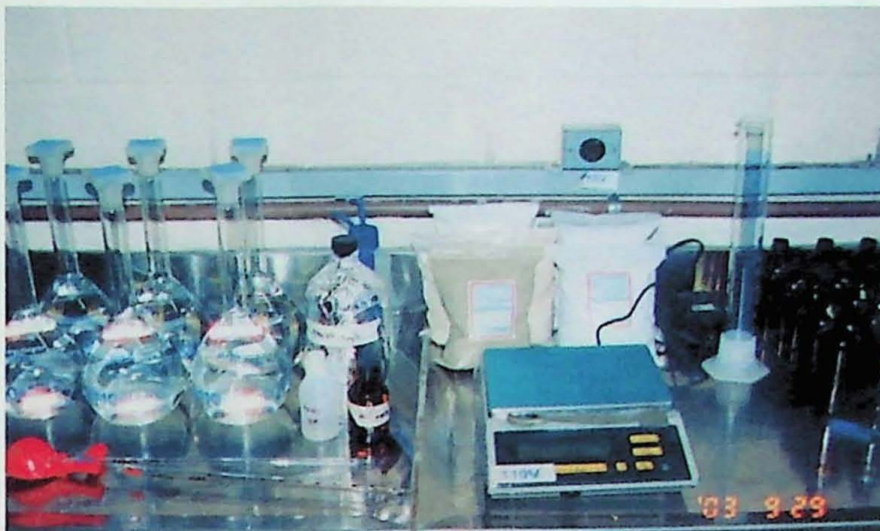


Foto 10: Materiais utilizados nos *batch-tests*: soluções, pipetas, balança, sedimentos, proveta, e frascos âmbar



Foto 11: Área em frente ao IGc preparada para a injeção de uranina.



Foto 12: Transferência da solução para os regadores.



Foto 13: Aplicação do traçador na área.

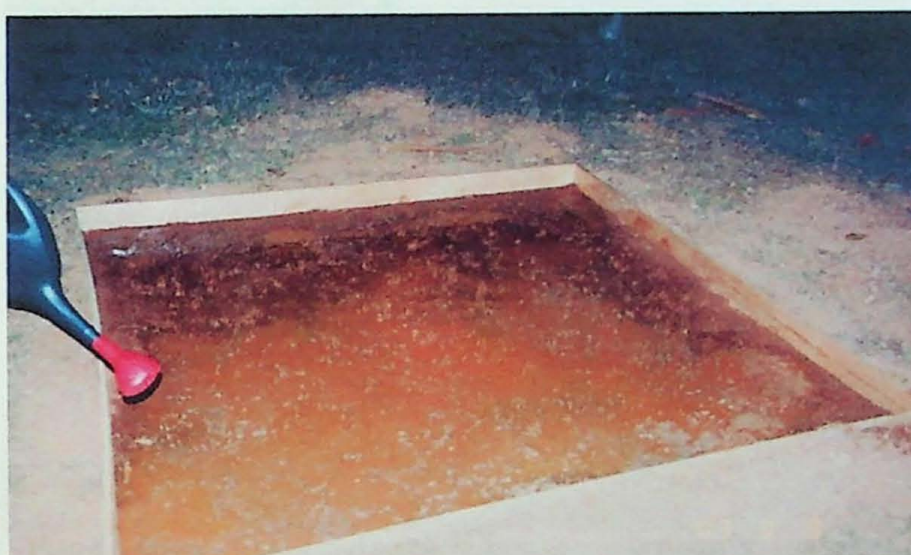


Foto 14: Área alagada com o traçador.



Foto 15: Retirada de sedimentos para análise de *uranina*.



Foto 16: Adição de 50 mL de água destilada a 10 g de solo.

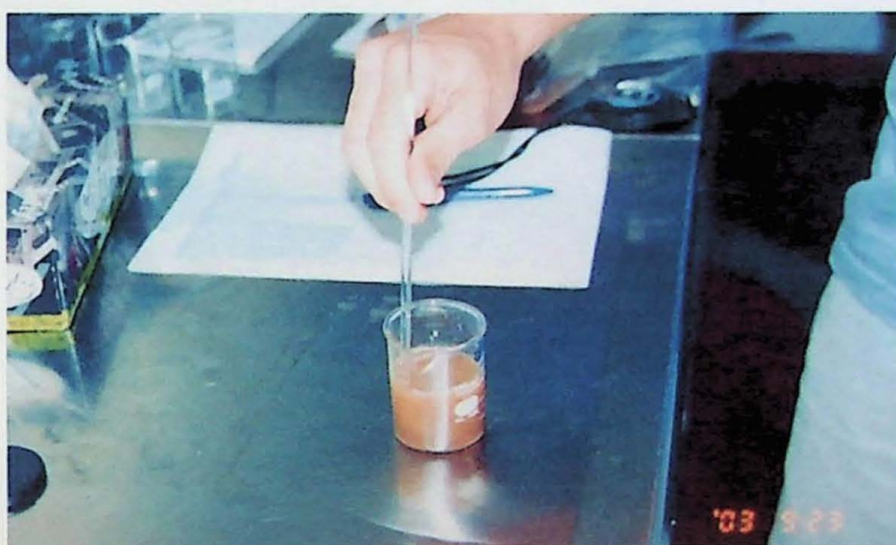


Foto 17: Mistura do material para extração da *uranina* das partículas do solo.

ANEXO 2 - Tabelas de dados

Tabela 1. Concentrações em $\mu\text{g/l}$ de *uranina* na água coletada nos poços P1, P30 e Fossa II.

poço/profundidade (m)	3	6	10
P1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
P30	0,4	< 0,1	< 0,1
Fossa II	< 0,1	< 0,1	0,3

Tabela 2. Variação das concentrações das soluções (água do PET a 3 profundidades+*uranina*), em $\mu\text{g/L}$, ao longo do tempo.

Tempo (h)	P1 - 3m	P1 - 6m	P1 - 10m	P30 - 3m	P30 - 6m	P30 - 10m	FII - 3m	FII - 6m	FII - 10m	Branco
0	81,3	78,5	82,3	77,3	81,7	81	82,5	81,8	80,6	82,4
92	82,5	81,8	83,4	78,8	83	82,3	81,6	82,7	80,9	83,4
138	82,9	82,2	83,7	79,3	83	83,3	83	81,9	81	82,6
256	81,9	78,1	82,6	80,2	81,5	80,2	81,6	82,1	81,3	82,6
306	80,2	79,6	82	77,9	81	78,6	79	76,5	75,8	78,2
472	79	77,5	79	77	78,1	78,1	78	79,5	76,9	79,2

Tabela 3. Comportamento das concentrações de *uranina*, em $\mu\text{g/L}$, a um intervalo de pH de 3 a 10.

pH1	C1 (10 $\mu\text{g/L}$)	C1/C0	pH2	C2 (70 $\mu\text{g/L}$)	C2/C0	pH3	C3 (150 $\mu\text{g/L}$)	C3/C0
3,14	0,2	0,02	3,01	0,8	0,011429	3,06	2,2	0,014667
4,09	0,2	0,02	4,03	3,9	0,055714	4,08	9,3	0,062
4,98	3,2	0,32	5,07	26,5	0,378571	5,09	59,2	0,394667
6,05	5,8	0,58	5,9	31,9	0,455714	5,95	79,4	0,529333
6,9	6,6	0,66	6,85	44,9	0,641429	7,04	104,2	0,694667
7,96	6,7	0,67	8,04	44,9	0,641429	7,93	97,7	0,651333
9	7,5	0,75	8,98	50,8	0,725714	8,98	106,7	0,711333
9,9	10	1	10,04	70	1	9,92	150	1

Tabela 4. Comportamento de amostras de água e *uranina*, em $\mu\text{g/L}$, com e sem agitação.

Tempo (s)	CA	CA/C0	CS	CS/C0	(CA/C0 - CS/C0)/(CS/C0)
10	72,7	1	72	1	0
20	73,1	1,005502	71,8	0,997222	0,008302905
30	73,2	1,006878	71,8	0,997222	0,009682252
40	72,9	1,002751	71,8	0,997222	0,00554421
50	72,7	1	71,6	0,994444	0,005586592
60	72,2	0,993122	71,6	0,994444	-0,001329409
70	71,5	0,983494	71,5	0,993056	-0,009628611
80	70,2	0,965612	71,4	0,991667	-0,026273508
90	69,5	0,955983	71,4	0,991667	-0,035983031
100	69,1	0,950481	71,4	0,991667	-0,041531331
CA - com agitação					
CS - sem agitação					
C0 - concentração inicial					

Tabela 5. Diferença relativa (%) entre as concentrações dos tubos com e sem agitação.

tempo (min)	C	C/C ₀
0	71,3	1
30	69,7	0,97756
60	66,4	0,931276
90	65,5	0,918654
120	63,1	0,884993
150	62,6	0,87798
180	61,9	0,868163

Tabela 6. Variação das concentrações, em µg/L, conforme a decantação dos sedimentos.

Tempo (s)	C	C/CM
0	62,7	0,895714
20	62,9	0,898571
40	63	0,9
70	63,3	0,904286
100	63,7	0,91
120	63,9	0,912857
150	64,2	0,917143
200	64,3	0,918571
231	64,3	0,918571
266	64,9	0,927143
326	65,1	0,93
386	65,3	0,932857
446	65,6	0,937143
506	65,4	0,934286
566	65,7	0,938571
600	65,7	0,938571
CM - concentração montada de 70 µg/L		
C - concentração medida		

Tabela 7. Fotodegradação de amostras de P1 e *uranina* com o tempo.

Tempo (h)	P1 - 1	P1 - 2	P1 - 3	Média	Desvio
0	116,8	117,2	118,4	117,4667	0,832666
48	115,5	114,5	115,9	115,3	0,72111
123	113	112	113,7	112,9	0,8544
165	110,3	108,6	111,5	110,1333	1,457166

Tabela 8. Fotodegradação de amostras de P30 e *uranina* com o tempo.

Tempo (h)	P30 - 1	P30 - 2	P30 - 3	Média	Desvio
0	110,2	109,3	108,4	109,3	0,9
48	110,2	108,8	108	109	1,113553
123	108	107,3	106,7	107,3333	0,650641
165	108,4	108	107	107,8	0,72111

Tabela 9. Fotodegradação de amostras de FII e *uranina* com o tempo.

Tempo (h)	FII - 1	FII - 2	FII - 3	Média	Desvio	Branco
0	117	115,6	116	116,2	0,72111	115
48	114,3	114,4	114,4	114,3667	0,057735	113
123	114,1	114,8	114,2	114,3667	0,378594	113,2
165	109,7	109,3	111	110	0,888819	110,4

Tabela 10. Valores de concentração de *uranina* inicial (C) e sorvida (C*), em µg/L, para a litologia areia.

C0	Crestante 1	Crestante 2	Crestante 3	Crestante média	sigma Crestante	C*	sigma C*
10,5	1	0,6	0,3	0,633333333	0,351188458	3,9467E-08	1,40475E-09
45,3	2,6	3,4	2,5	2,833333333	0,493288286	1,6987E-07	1,97315E-09
80,6	5,3	4,6	4	4,633333333	0,65064071	3,0387E-07	2,60256E-09
113,8	7,3	8,3	8,1	7,9	0,529150262	4,236E-07	2,1166E-09
170,1	13,3	12,8	11,5	12,533333333	0,929157324	6,3027E-07	3,71663E-09

Tabela 11. Valores de concentração de *uranina* inicial (C) e sorvida (C*), em µg/L, para a litologia areia + argila.

C0	Crestante 1	Crestante 2	Crestante 3	Crestante média	sigma C sobrou	C*	sigma C*
10,5	-0,1	0,3	0	0,066666667	0,2081666	4,1733E-08	8,32666E-10
45,4	0,9	0,9	0,9	0,9	0	1,78E-07	0
80	0,9	1,2	0,8	0,966666667	0,2081666	3,1613E-07	8,32666E-10
116,3	1,3	2	1,3	1,533333333	0,404145188	4,5907E-07	1,61658E-09
170,9	3,1	2,4	2,4	2,633333333	0,404145188	6,7307E-07	1,61658E-09

Tabela 12. Valores de concentração de *uranina* inicial (C) e sorvida (C*), em µg/L, para a litologia argila.

C0	Crestante 1	Crestante 2	Crestante 3	Crestante média	sigma Crestante	C*	sigma C*
10,5	-0,2	-0,2	-0,5	-0,3	0,173205081	4,32E-08	6,9282E-10
45,4	0	0,3	-0,2	0,033333333	0,251661148	1,8147E-07	1,00664E-09
80	0	0	0	0	0	0,00000032	0
116,3	0	0,1	0	0,033333333	0,057735027	4,6507E-07	2,3094E-10
170,9	0,7	0,4	0,4	0,5	0,173205081	6,816E-07	6,9282E-10

Tabela 15. Análise de teor dos elementos maiores em amostra do PET (profundidade de 6m) por fluorescência.

ÓXIDOS	PET-01
SiO ₂	66,62
Al ₂ O ₃	19,16
MnO	0,017
MgO	0,26
CaO	0,09
Na ₂ O	0,16
K ₂ O	3,85
TiO ₂	0,896
P ₂ O ₅	0,052
Fe ₂ O ₃	2,98
Loi	5,68
Total	99,77

Tabela 16. Valores de concentração de *uranina* inicial (C_0) e sorvida (C^*), em $\mu\text{g/L}$, para ilita.

C_0	Crestante 1	Crestante 2	Crestante 3	Crestante 4	Crestante média	sigma Crestante	C^*	sigma C^*
9,2	9,9	10,6	10,9	9	10,1	0,844590631	-3,6E-09	3,37836E-09
63,3	67,6	67,7	69,8	62,2	66,825	3,245894843	-1,41E-08	1,29836E-08
146,6	152	149,8	169,6	140,6	153	12,11830571	-2,56E-08	4,84732E-08

Tabela 17. Valores de concentração de *uranina* inicial (C_0) e sorvida (C^*), em $\mu\text{g/L}$, para quartzo fino.

C_0	Crestante 1	Crestante 2	Crestante 3	Crestante 4	Crestante média	sigma Crestante	C^*	sigma C^*
9,2	9,3	9,1	9,3	8,9	9,15	0,191485422	2,00E-10	7,65942E-10
64,2	62,6	65,5	64	63,2	63,825	1,255322004	1,50E-09	5,02129E-09
152,4	147,1	146,2	148,6	143,2	146,275	2,276510488	3,30E-09	9,10604E-09

Tabela 18. Valores de concentração de *uranina* inicial (C_0) e sorvida (C^*), em $\mu\text{g/L}$, para quartzo grosso.

C_0	Crestante 1	Crestante 2	Crestante 3	Crestante 4	Crestante média	sigma Crestante	C^*	sigma C^*
9,2	9,4	9,3	9,9	9,1	9,425	0,340342964	-9E-10	1,36137E-09
62,7	64,5	64,1	64,7	62,6	63,975	0,95	-5,1E-09	3,8E-09
145,3	151	152	148,5	141,6	148,275	4,687127763	-1,19E-08	1,87485E-08

Tabela 19. Valores de concentração de *uranina* inicial (C_0) e sorvida (C^*), em $\mu\text{g/L}$, para caulinita.

C_0	Crestante 1	Crestante 2	Crestante 3	Crestante 4	Crestante média	sigma Crestante	C^*	sigma C^*
8,9	1,3	1,3	1,2	1,9	1,425	0,320156212	2,99E-08	1,28062E-09
62,9	9,9	10	10	-	9,966666667	0,057735027	2,1173E-07	2,3094E-10
147,9	20,6	29,9	30,3	41,2	30,5	8,424171572	4,696E-07	3,36967E-08

Tabela 20. Valores de *uranina* extraída de solo a cada intervalo de profundidade para cada furo.

Ponto 1	$C(\mu\text{g/L})$	Ponto 4	$C(\mu\text{g/L})$	Ponto 6	$C(\mu\text{g/L})$	Ponto 8	$C(\mu\text{g/L})$
0-0,11m	2,6	0-0,14m	10,1	0-0,13m	9,4	0-0,10m	10,4
0,11-0,21m	0	0,14-0,21m	0	0,13-0,19m	0	0,10-0,18m	1,2
		0,21-0,31m	0	0,19-0,25m	0	0,18-0,27m	0
Ponto 2		0,31-0,33m	0	0,25-0,33m	0,2	0,27-0,39m	0,2
0-0,08m	3,8	0,33-0,43m	0,2	0,33-0,41m	0,2	0,39-0,47m	1,1
0,08-0,25m	1,9			1,35-1,51m	0,2		
		Ponto 5				Ponto 9	
Ponto 3		0-0,12m	2,4	Ponto 7		0-0,08m	4,9
0-0,11m	2,1	0,12-0,19m	0	0-0,10m	4,6	0,08-0,16m	1,3
0,11-0,25m	0,5	0,19-0,27m	0,2	0,10-0,16m	0,2	0,16-0,21m	0,2
		0,27-0,32m	0,2	0,16-0,23m	0,2	0,21-0,29m	0
		0,32-0,40m	0,2	0,23-0,31m	0,2	0,29-0,37m	0
				0,31-0,41m	0,2	0,37-0,46m	0

ANEXO 3 - Gráficos

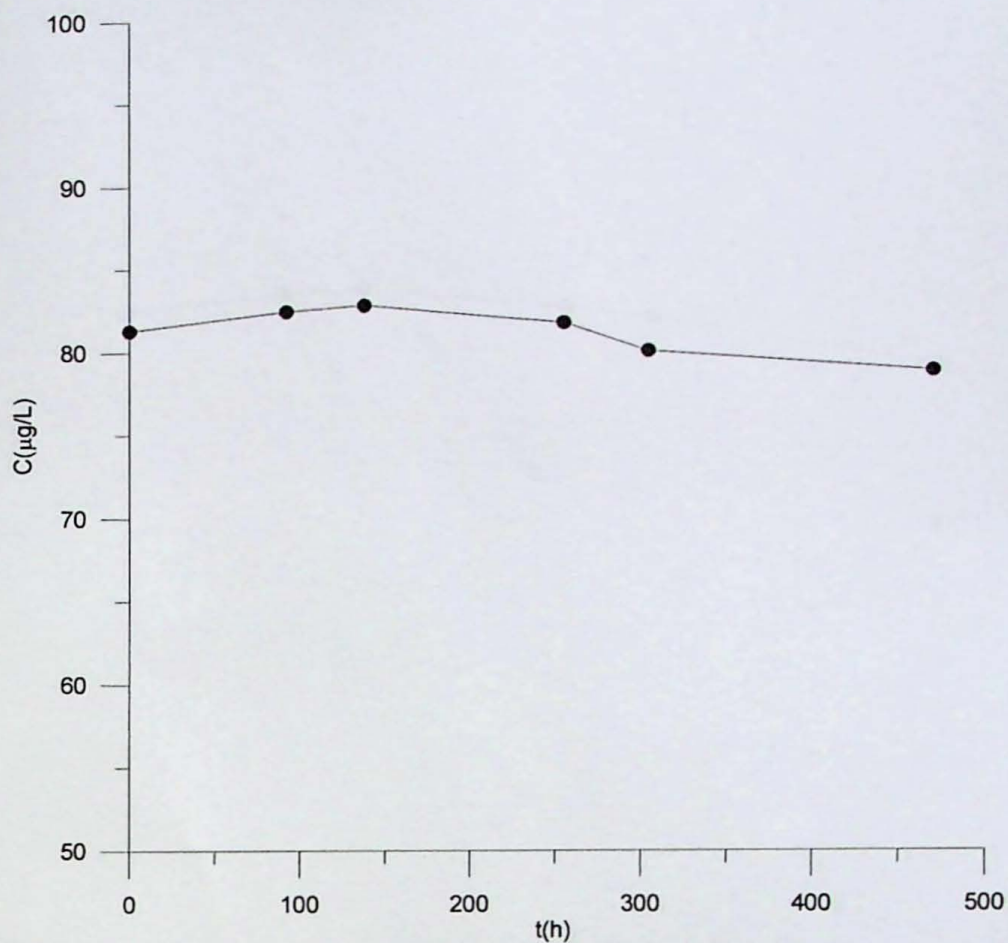


Gráfico 1. Variação da concentração para P1 a 3m de profundidade.

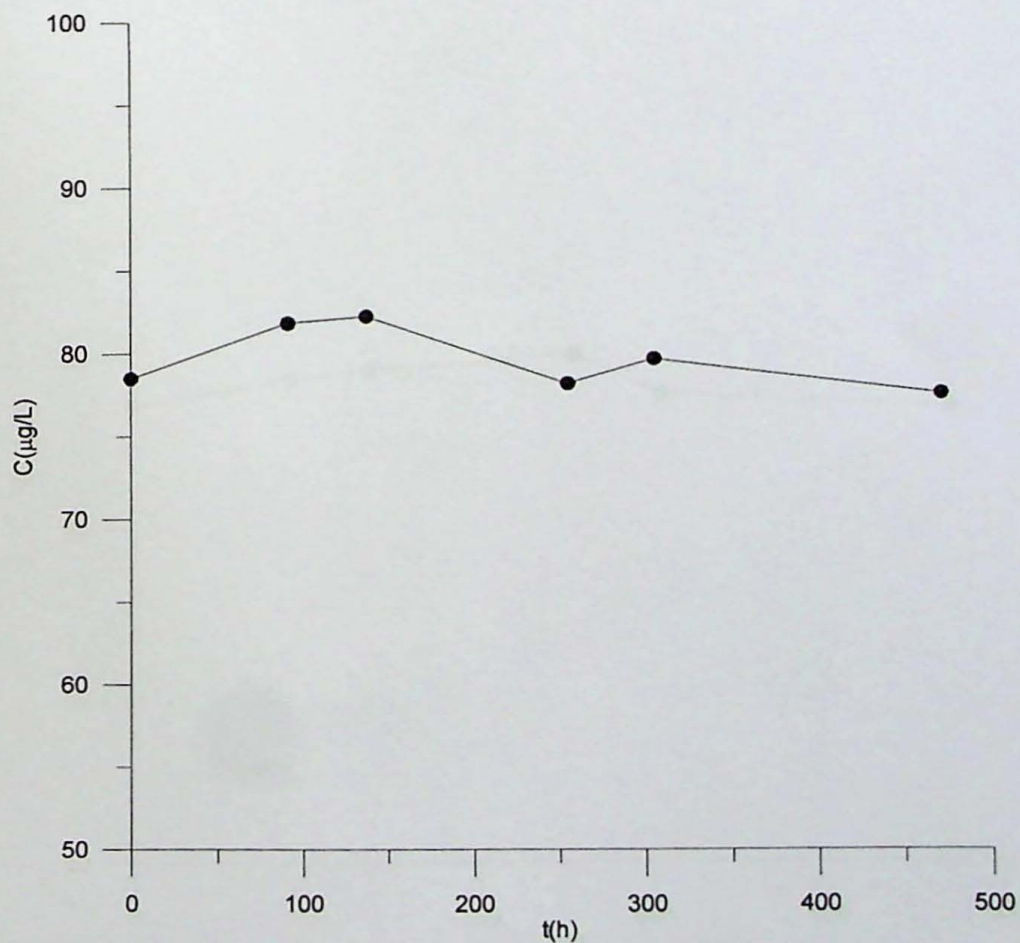


Gráfico 2. Variação da concentração para P1 a 6m de profundidade.

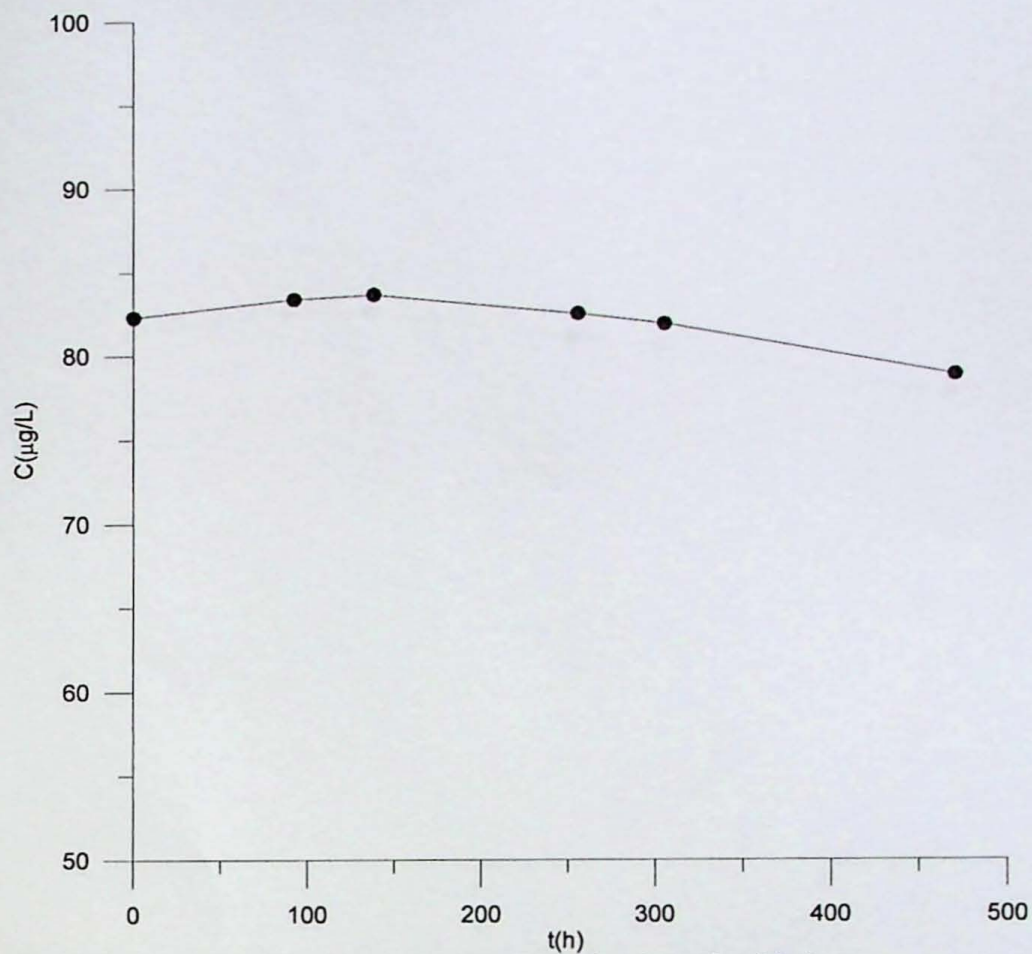


Gráfico 3. Variação da concentração para P1 a 10m de profundidade.

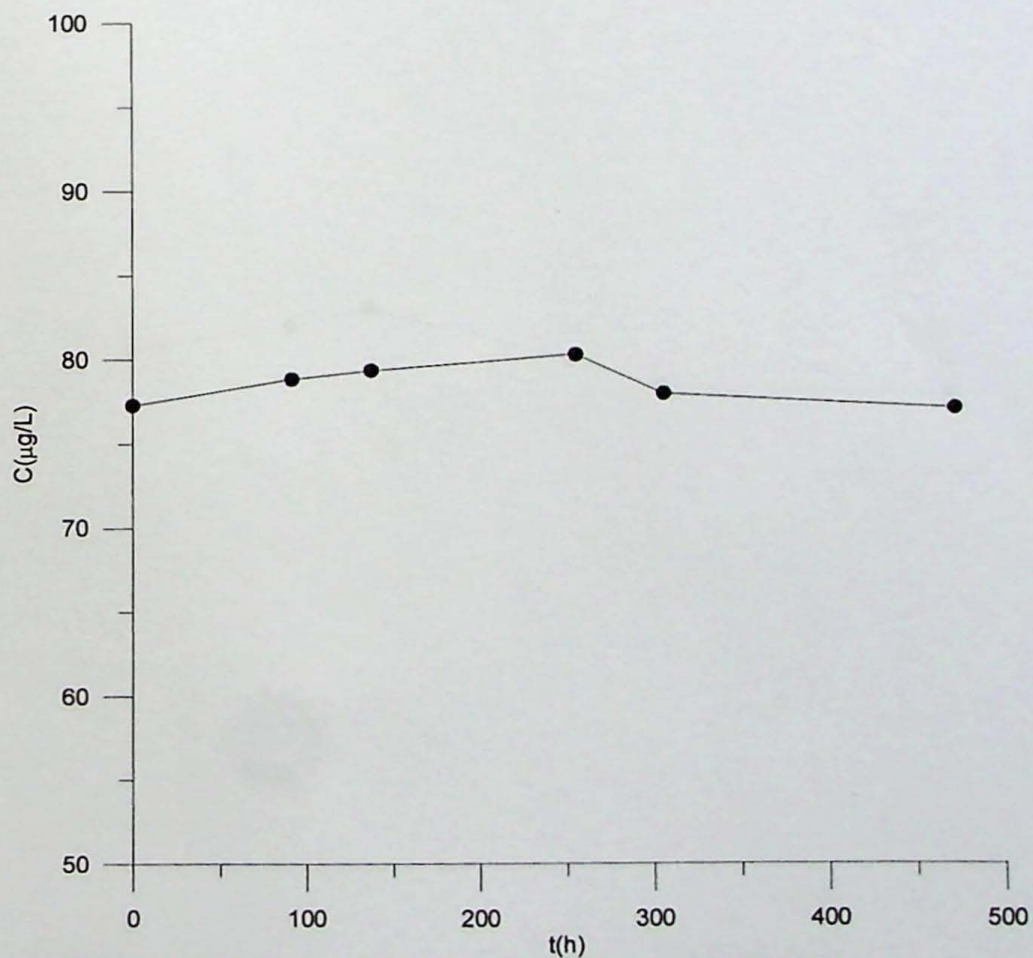


Gráfico 4. Variação da concentração para P30 a 3m de profundidade.

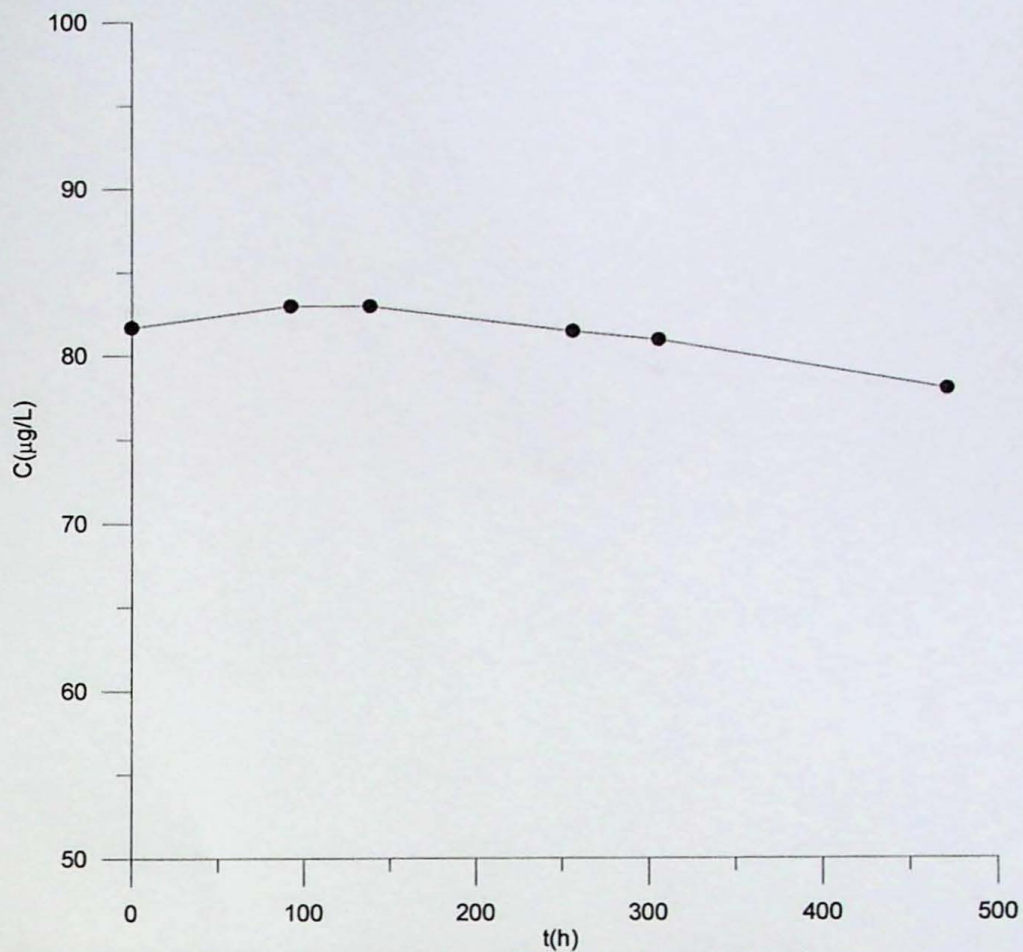


Gráfico 5. Variação da concentração para P30 a 6m de profundidade.

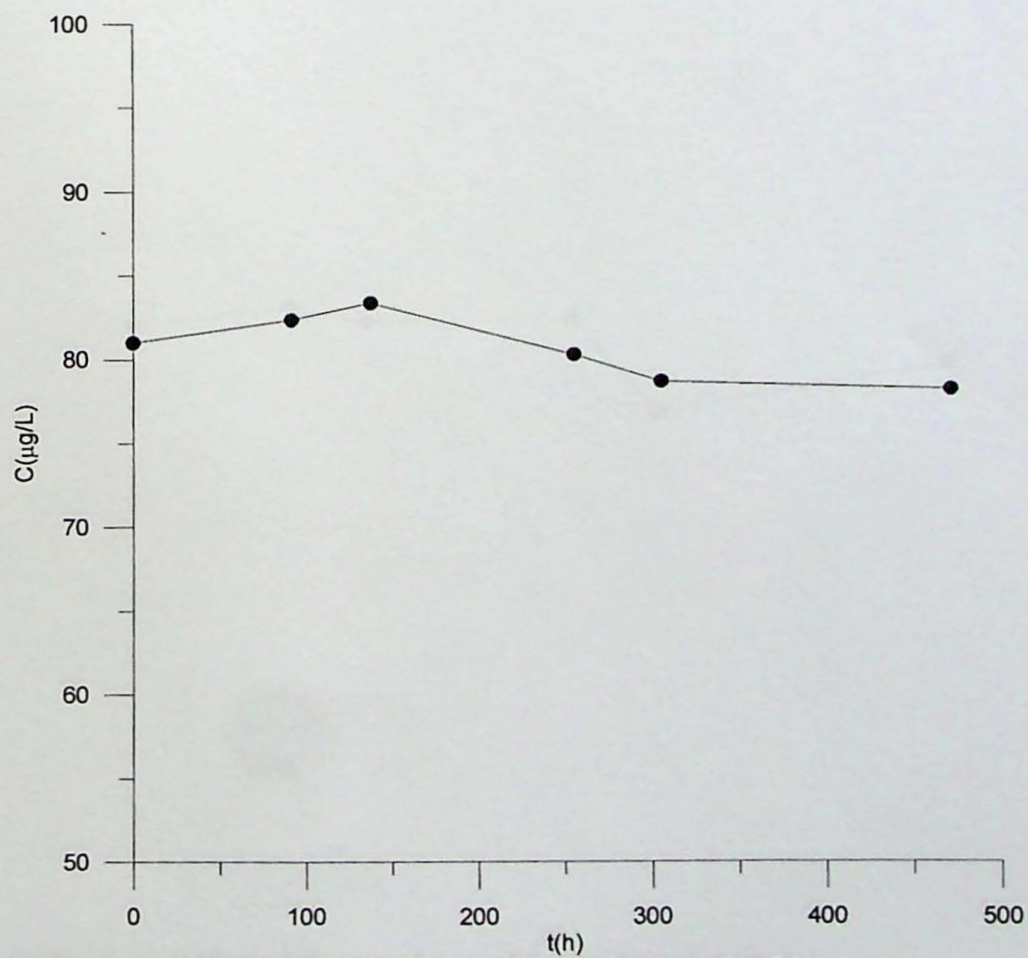


Gráfico 6. Variação da concentração para P30 a 10m de profundidade.

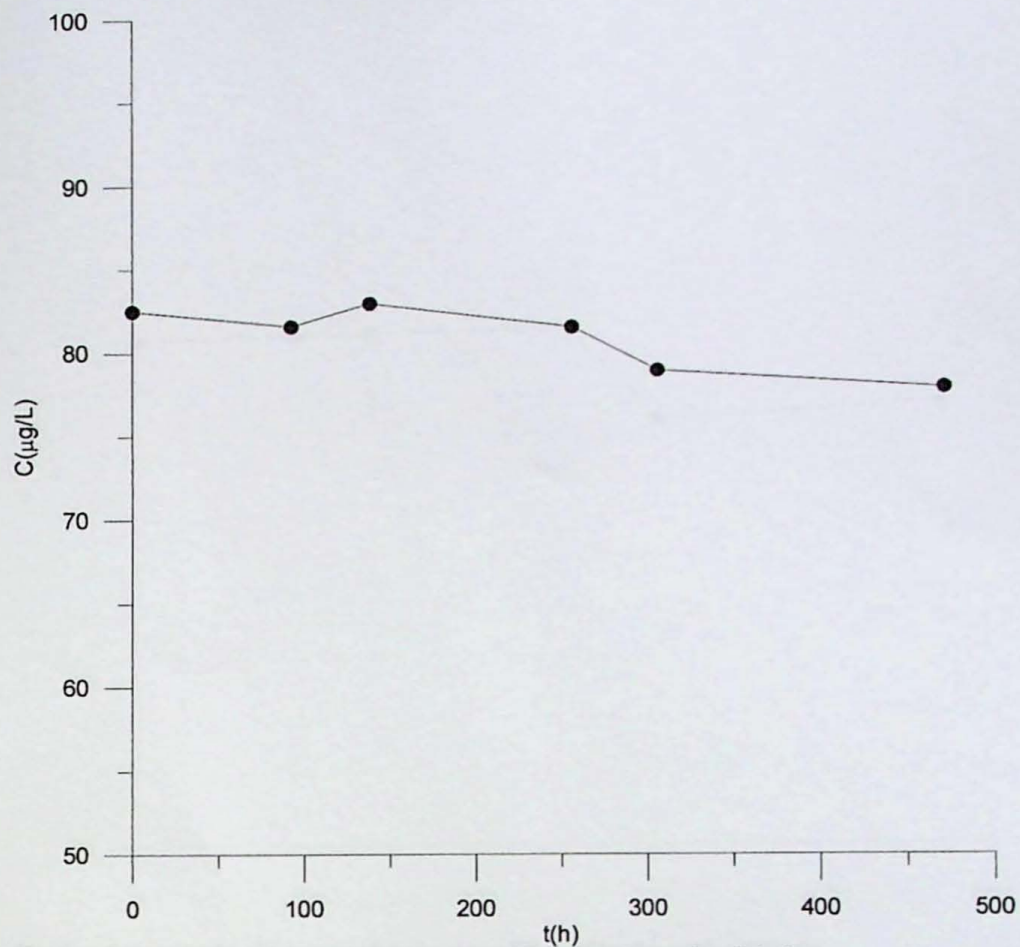


Gráfico 7. Variação da concentração para FII a 3m de profundidade.

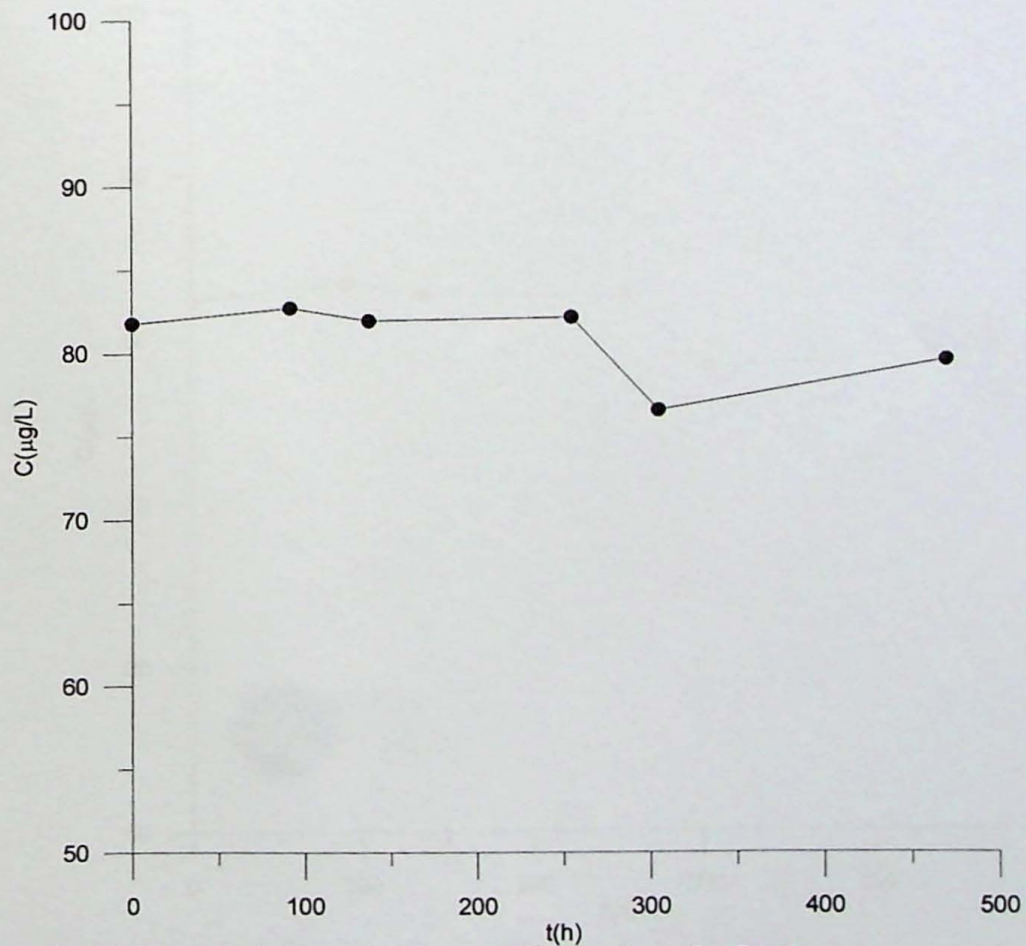


Gráfico 8. Variação da concentração para FII a 6m de profundidade.

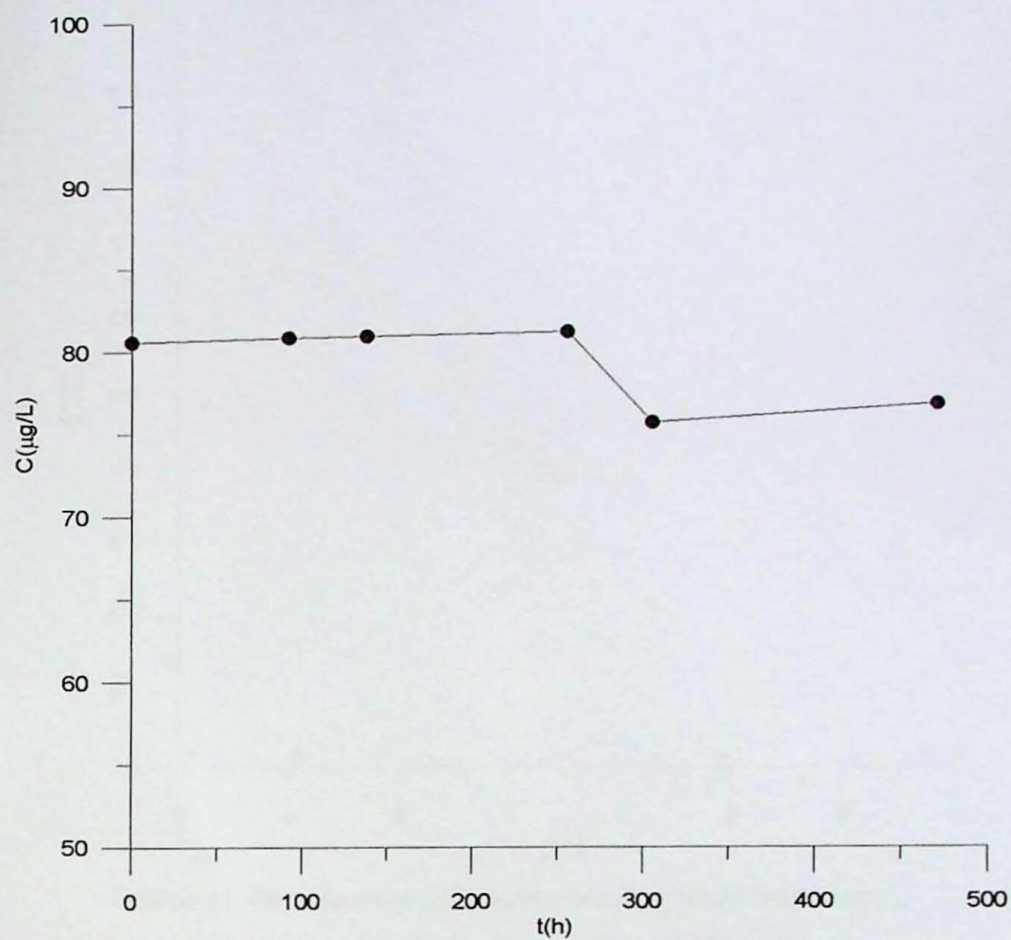


Gráfico 9. Variação da concentração para FII a 10m de profundidade.

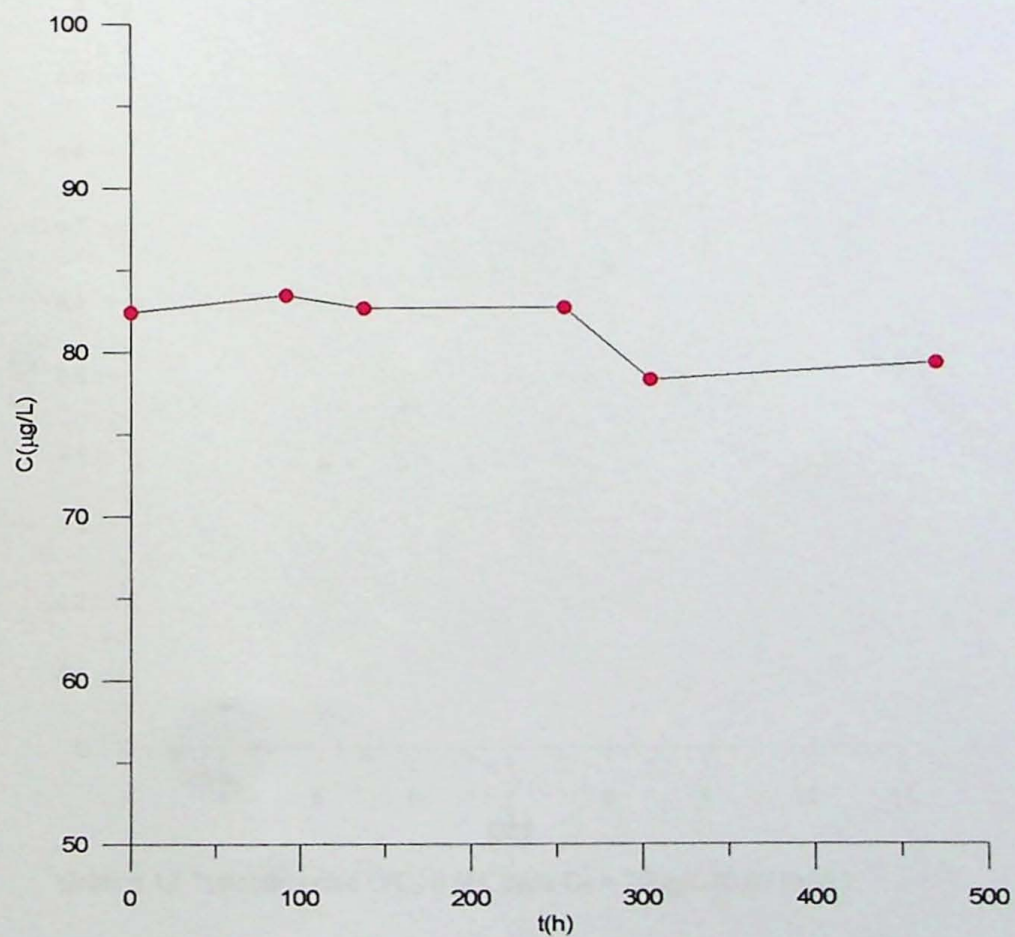


Gráfico 10. Variação da concentração para o branco.

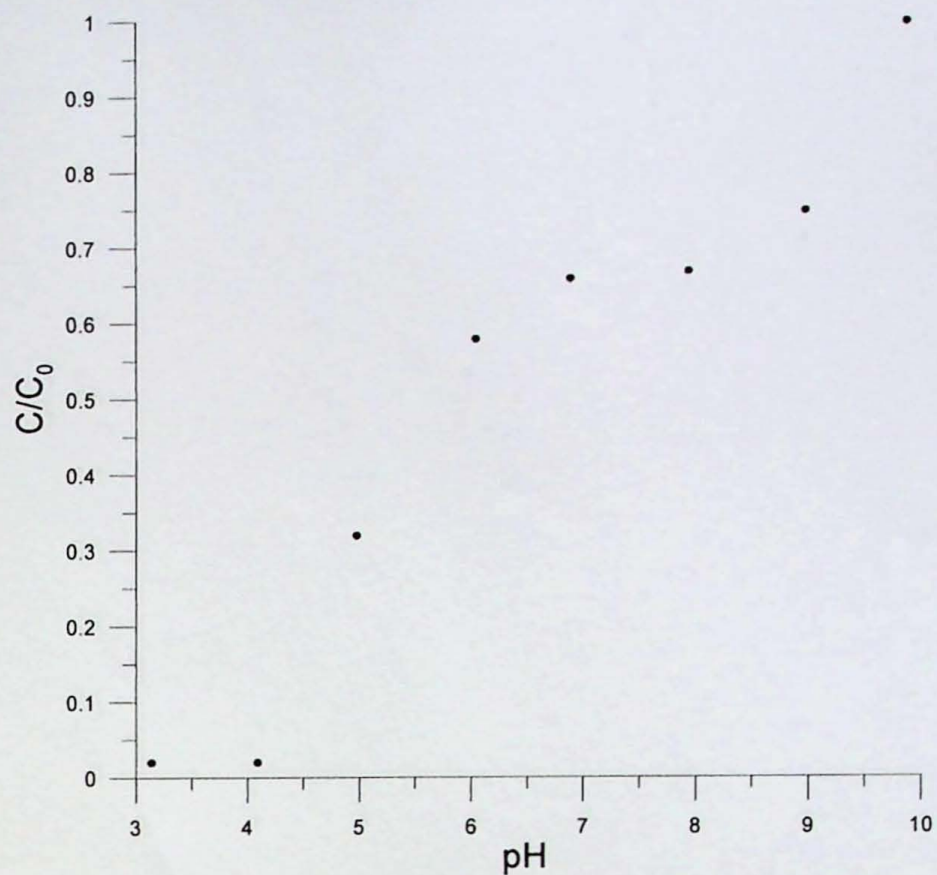


Gráfico 11. Relação entre C/C_0 e pH, para $C_0 = 10\mu\text{g/L}$ (0,01 mg/L).

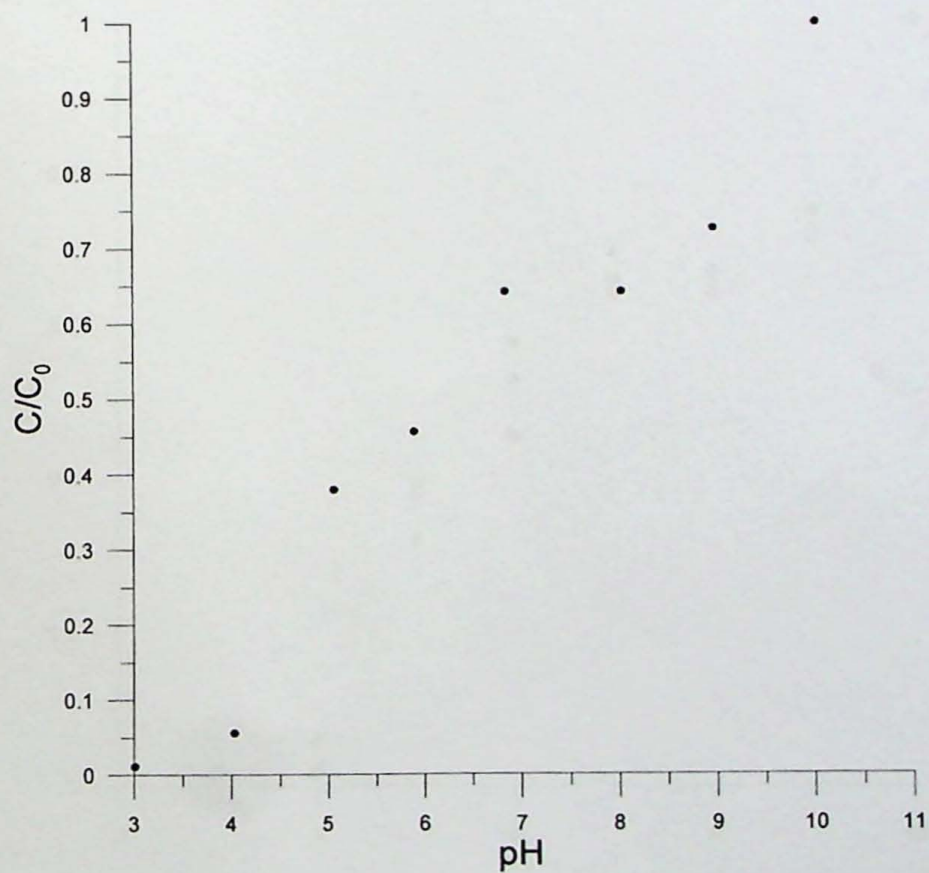


Gráfico 12. Relação entre C/C_0 e pH, para $C_0 = 70\mu\text{g/L}$ (0,07 mg/L).

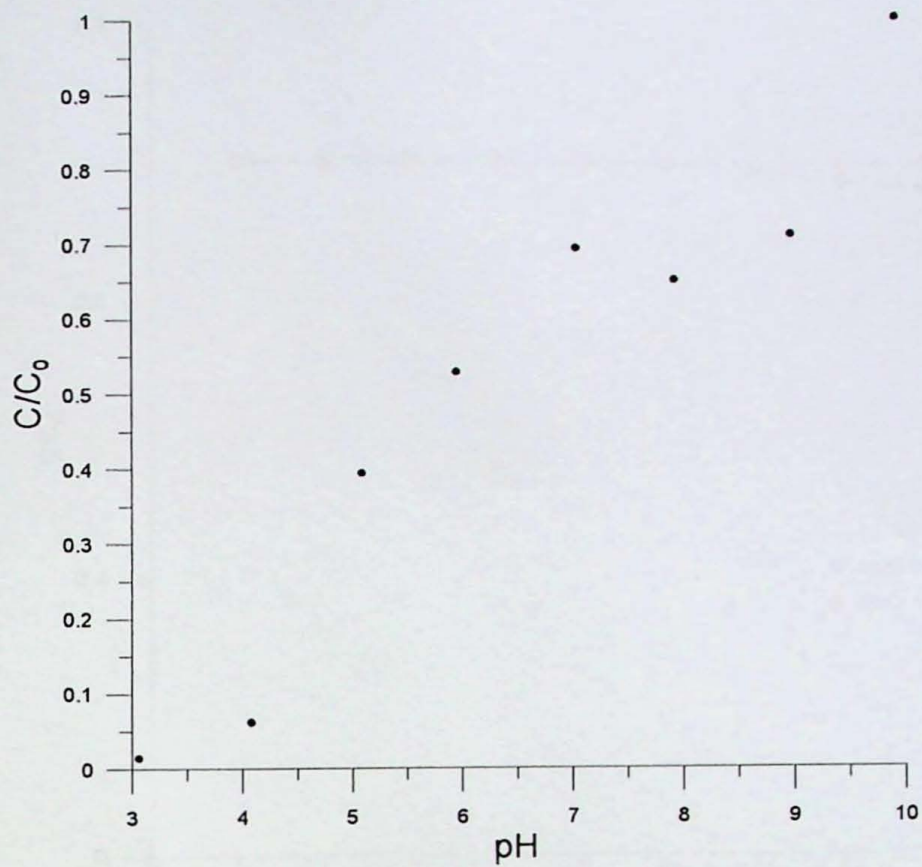


Gráfico 13. Relação entre C/C_0 e pH, para $C_0 = 150 \mu\text{g/L}$ (0,15 mg/L).

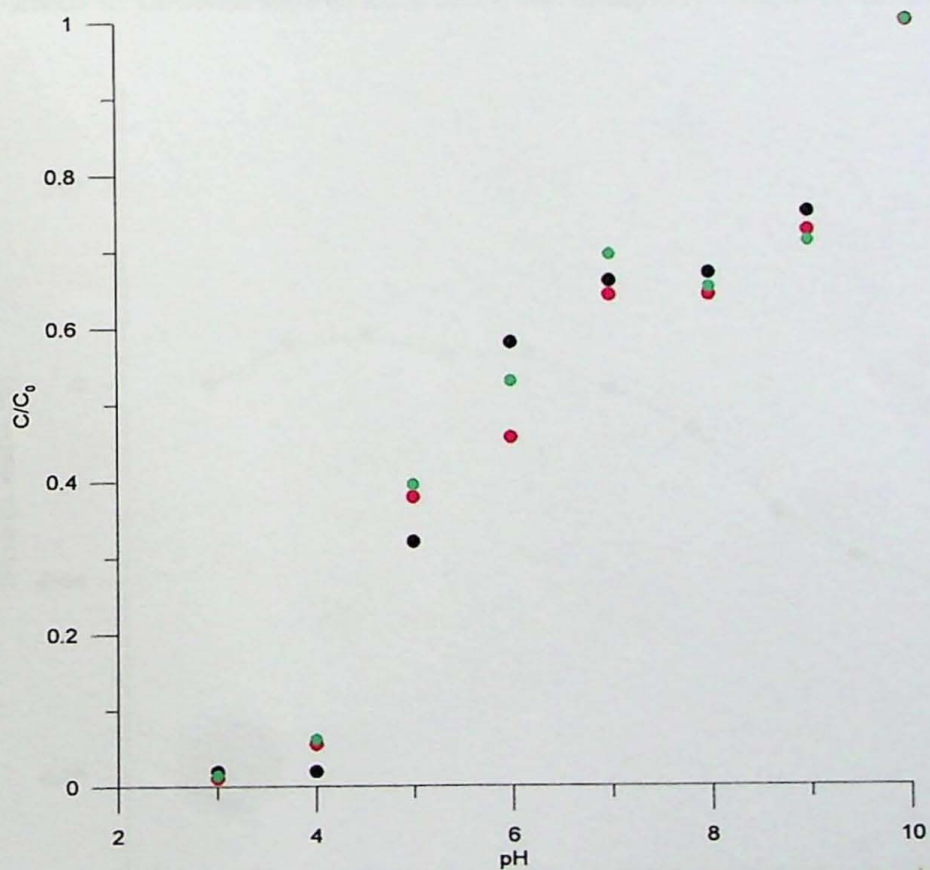


Gráfico 14. Relação entre C/C_0 e pH, para as três concentrações iniciais.

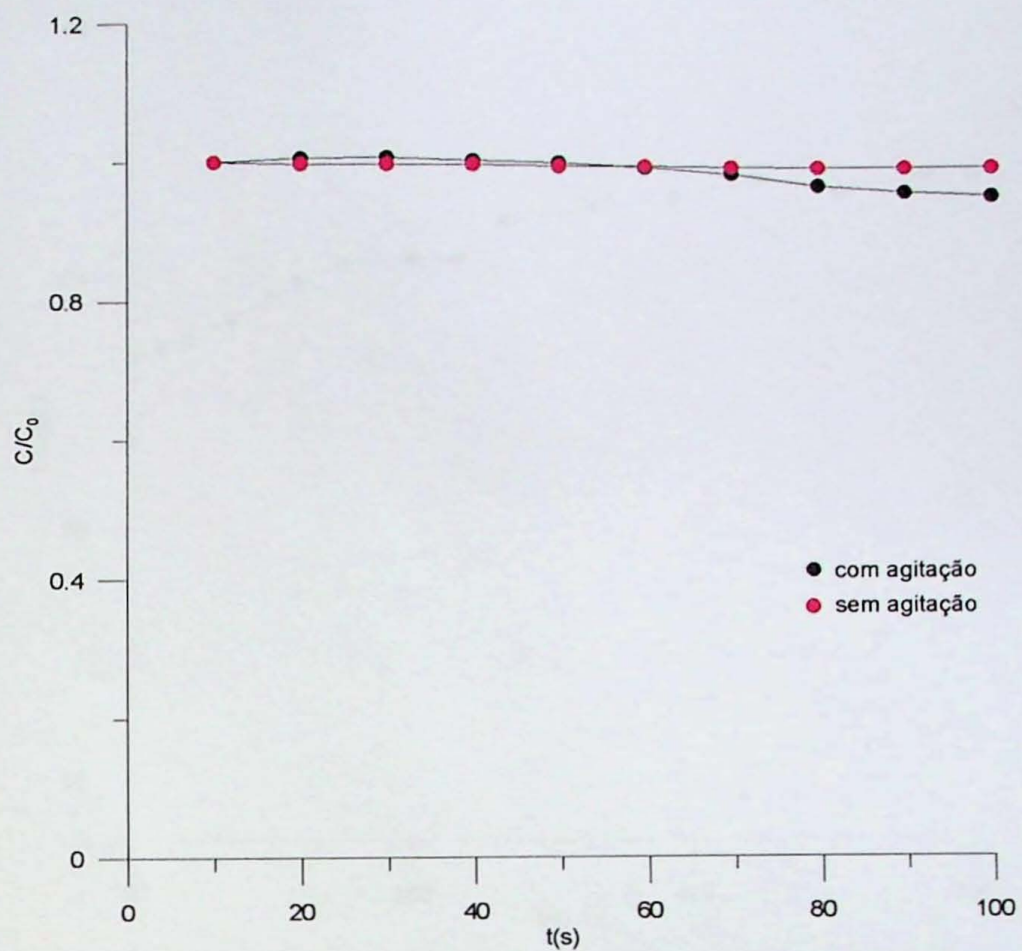


Gráfico 15. Diferença entre os tubos com e sem agitação em relação ao que não sofreu agitação.

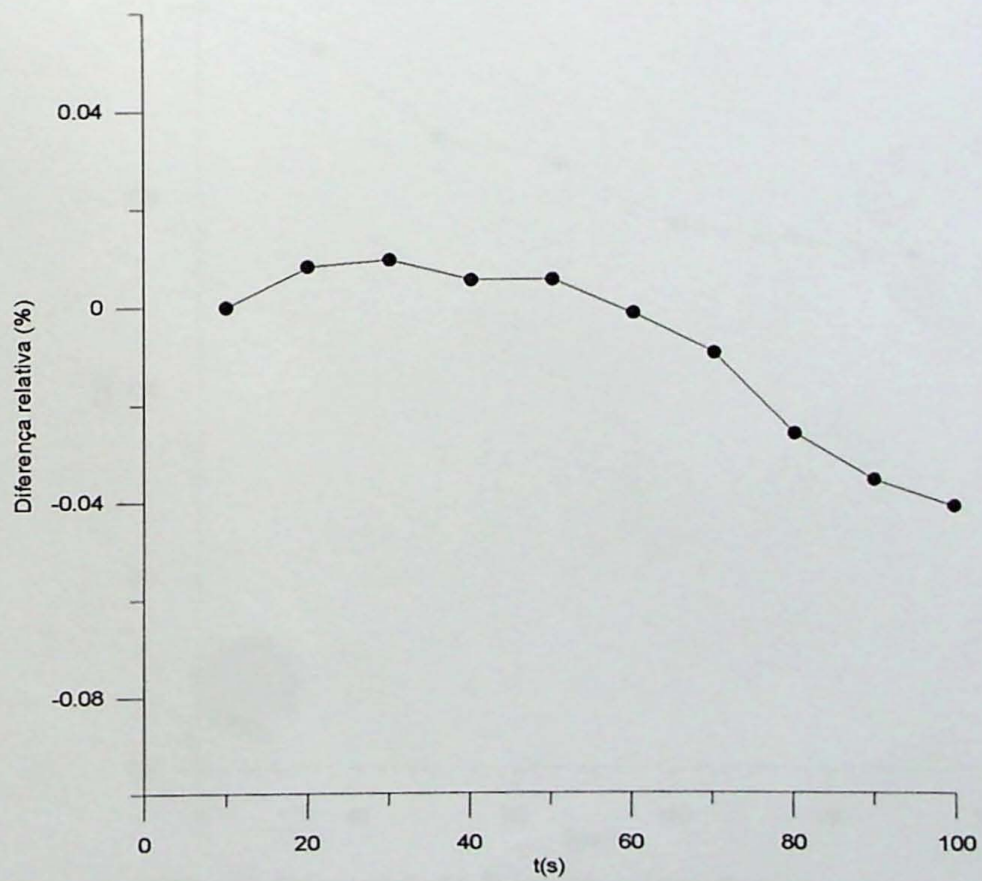


Gráfico 16. Diferença relativa, expressa em %, entre as concentrações dos tubos com e sem agitação.

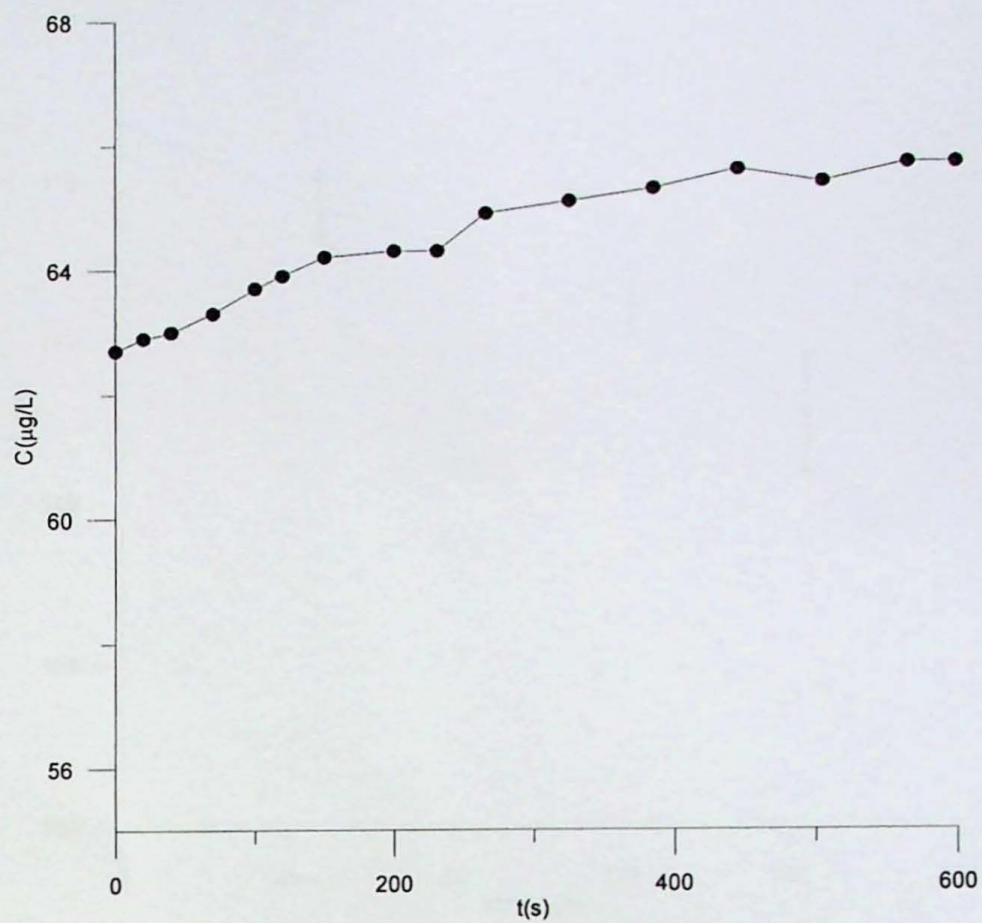


Gráfico 17. Variação de concentração conforme a decantação de sedimentos finos.

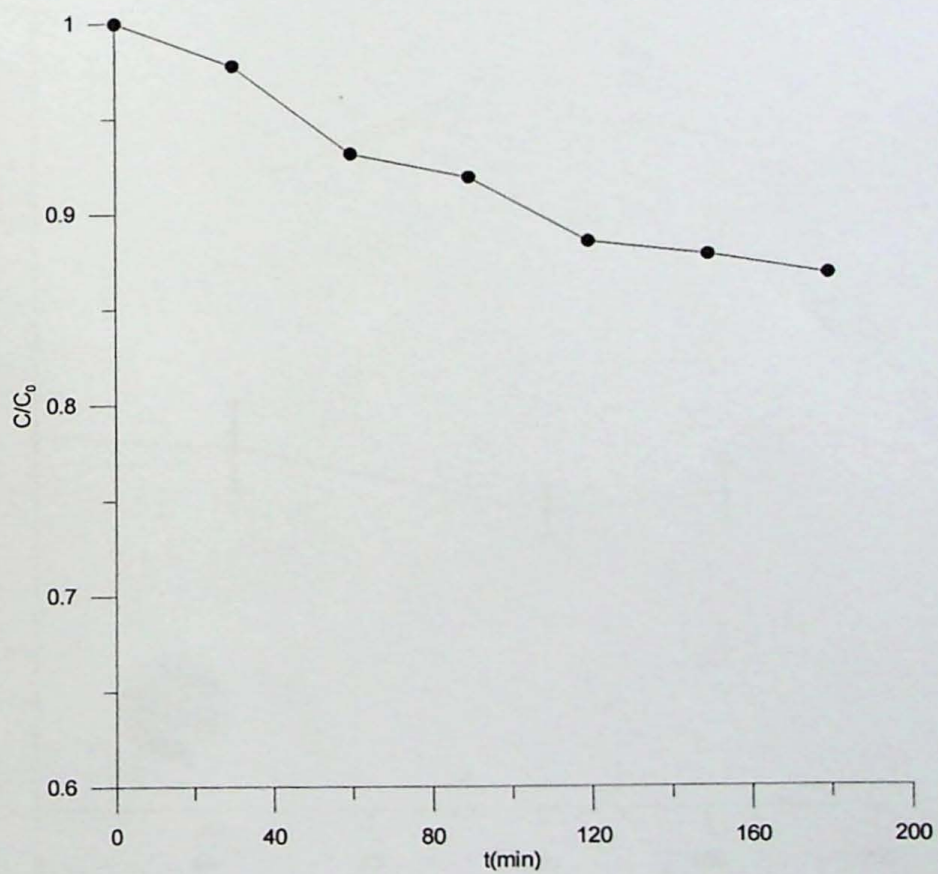


Gráfico 18. Fotodegradação da *uranina* ao longo do tempo.

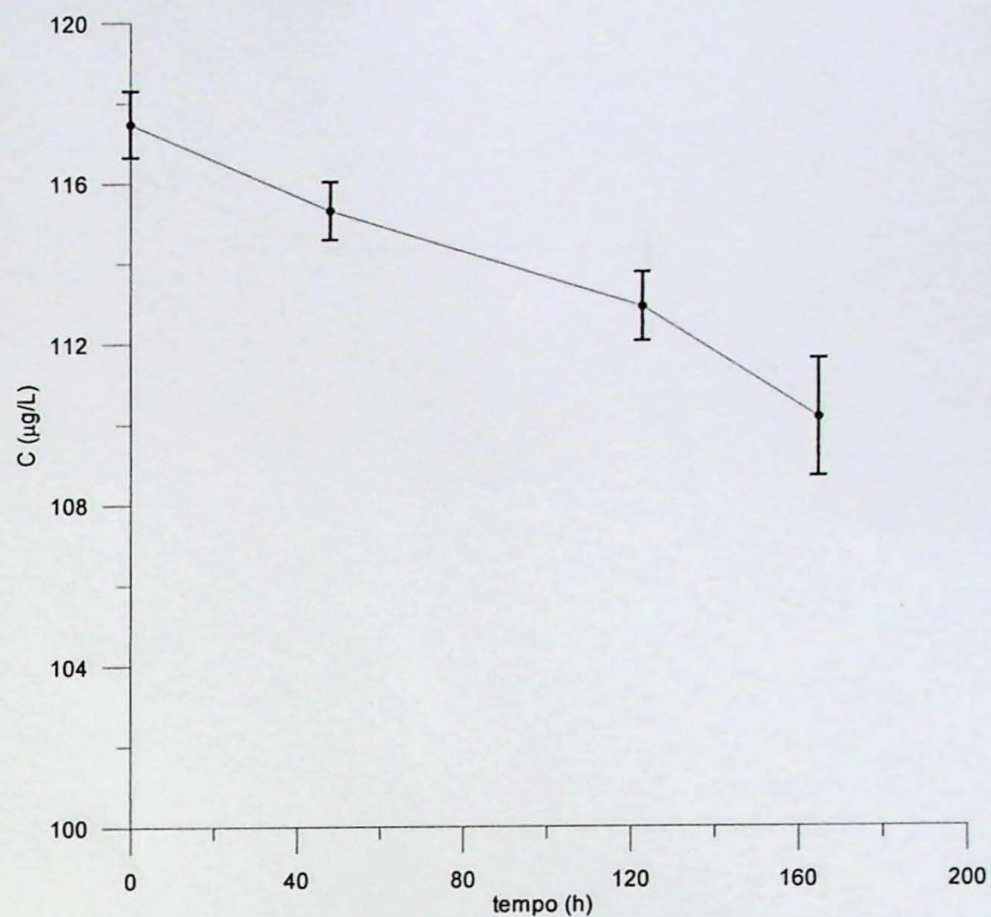


Gráfico 19. Fotodegradação da *uranina* em amostra de P1, a profundidade de 3m.

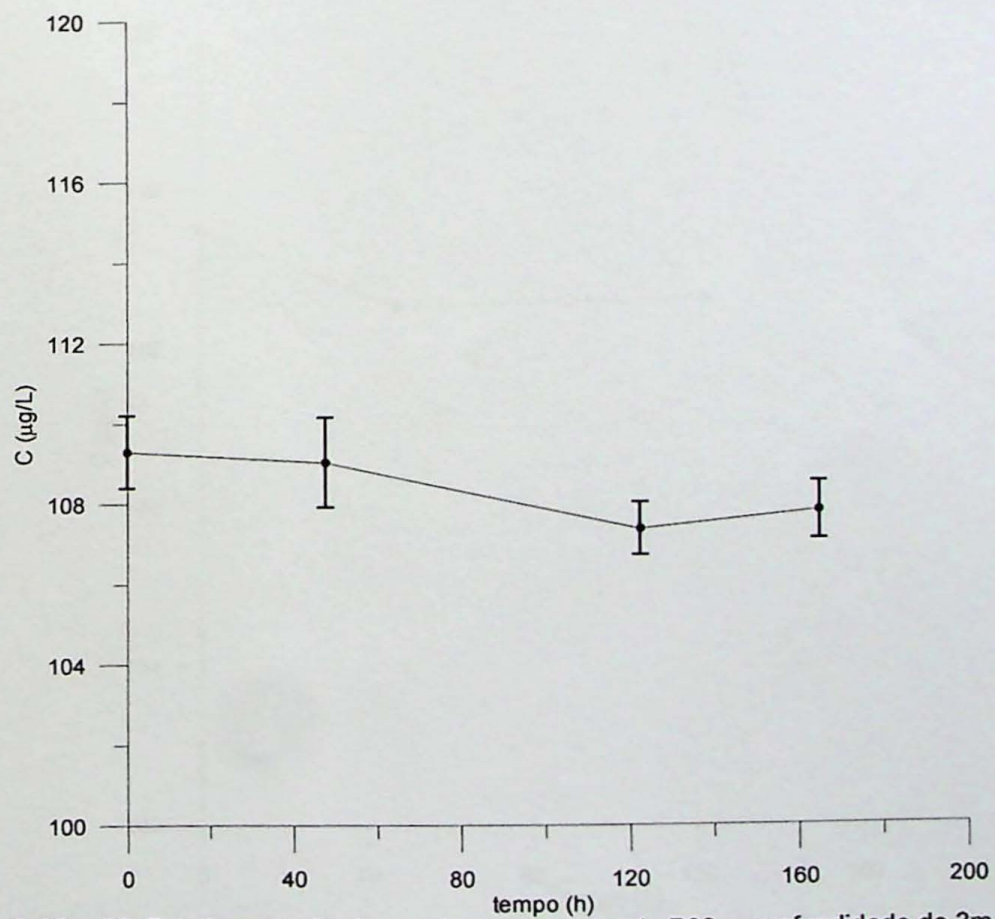


Gráfico 20. Fotodegradação da *uranina* em amostra de P30, a profundidade de 3m.

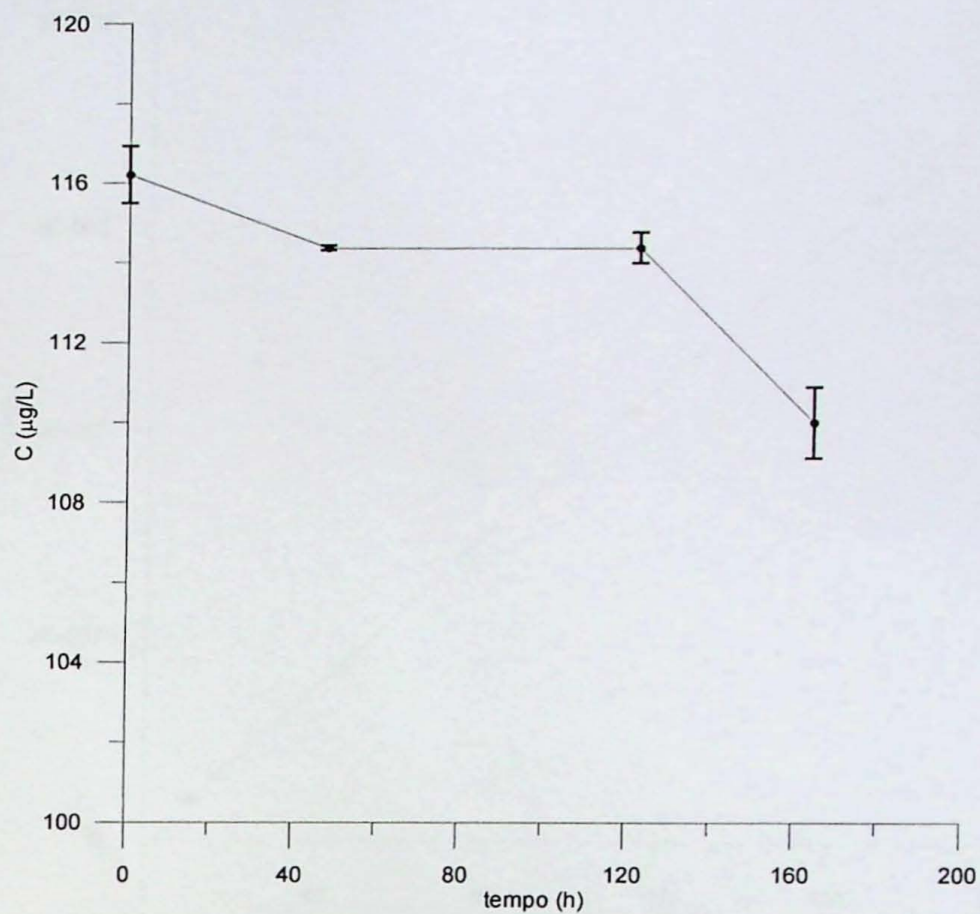


Gráfico 21. Fotodegradação da *uranina* em amostra de Fossa II, a profundidade de 3m.

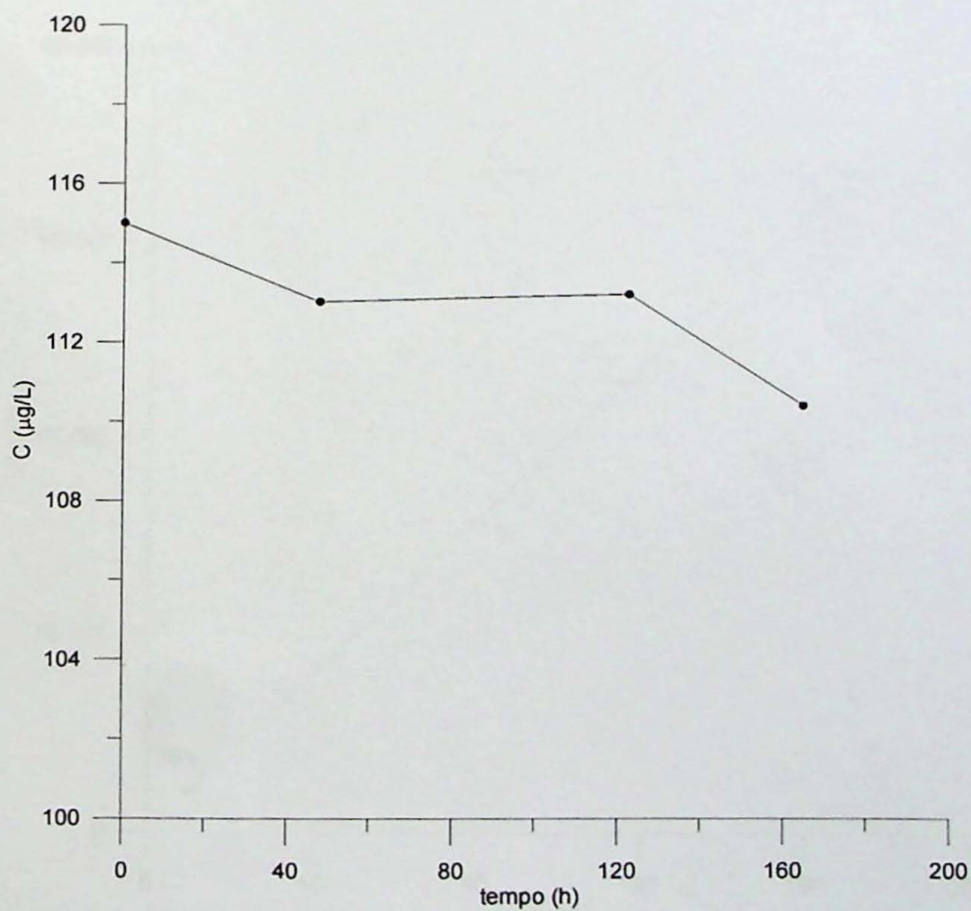


Gráfico 22. Fotodegradação da *uranina* em amostra de água destilada.

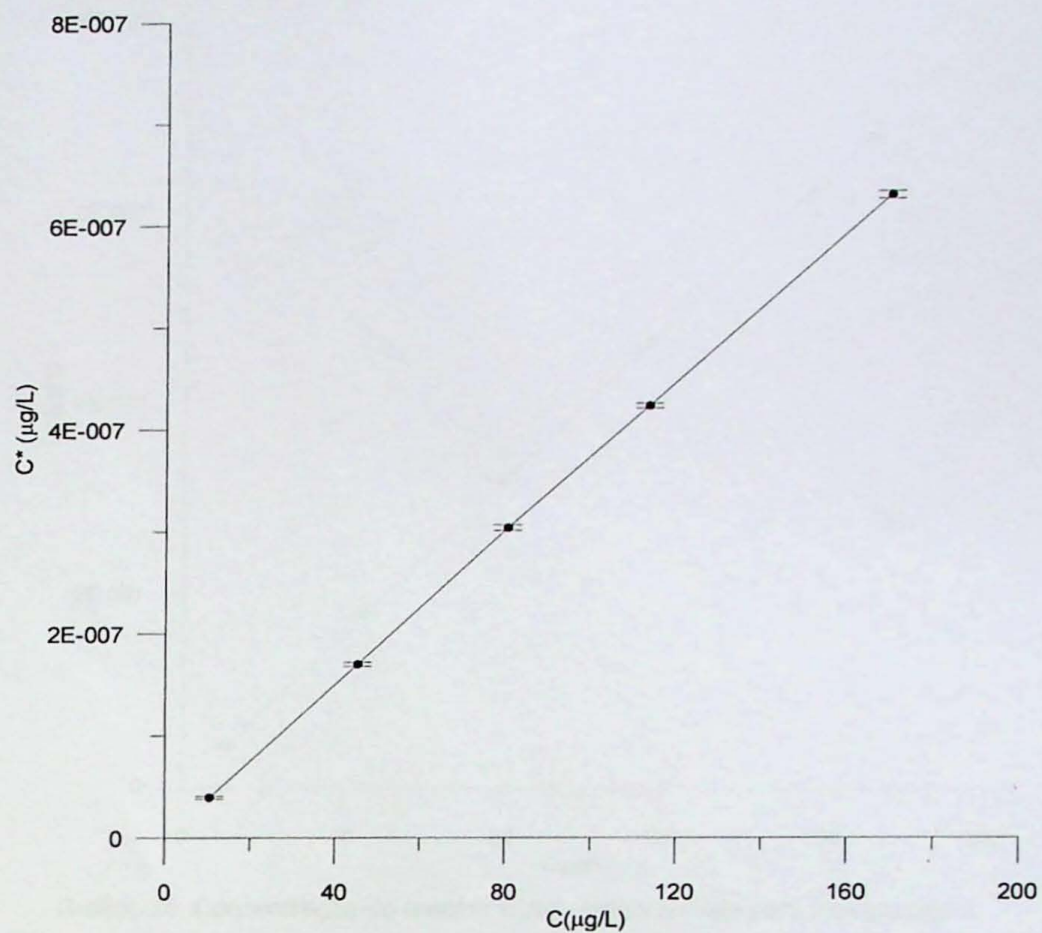


Gráfico 23. Concentração de *uranina* inicial versus sorvida para litologia areia.

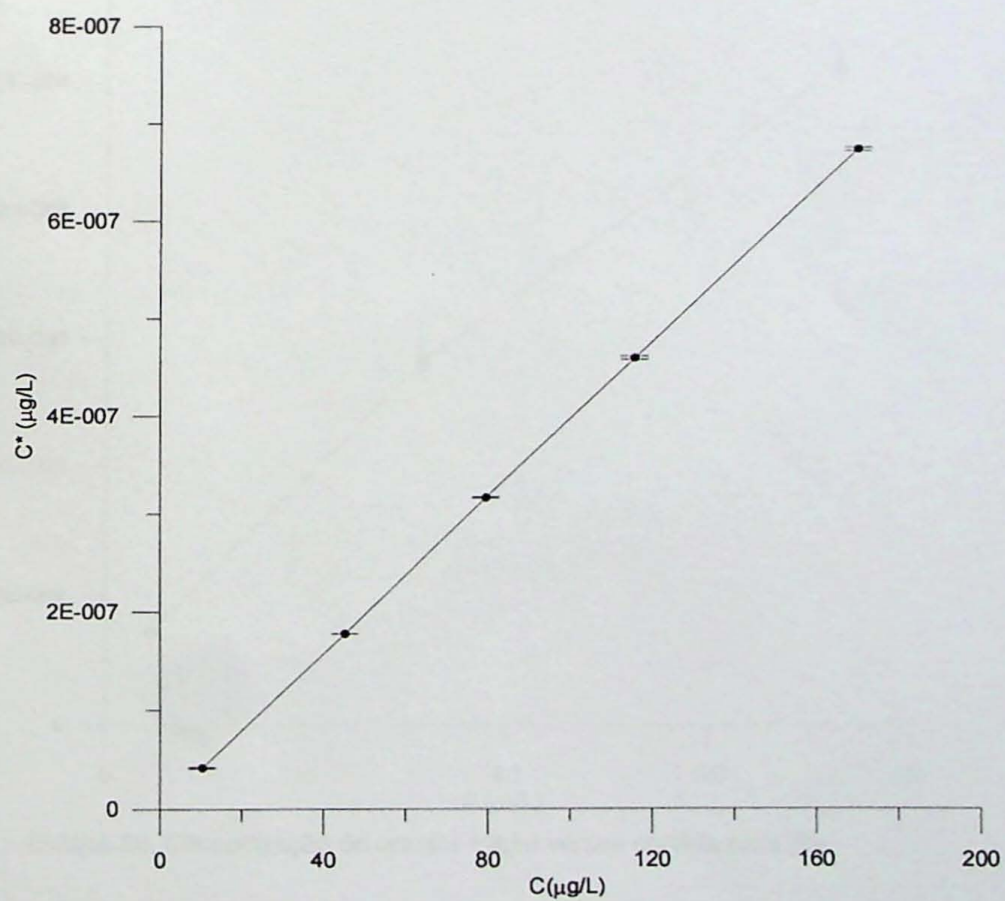


Gráfico 24. Concentração de *uranina* inicial versus sorvida para litologia argila + areia.

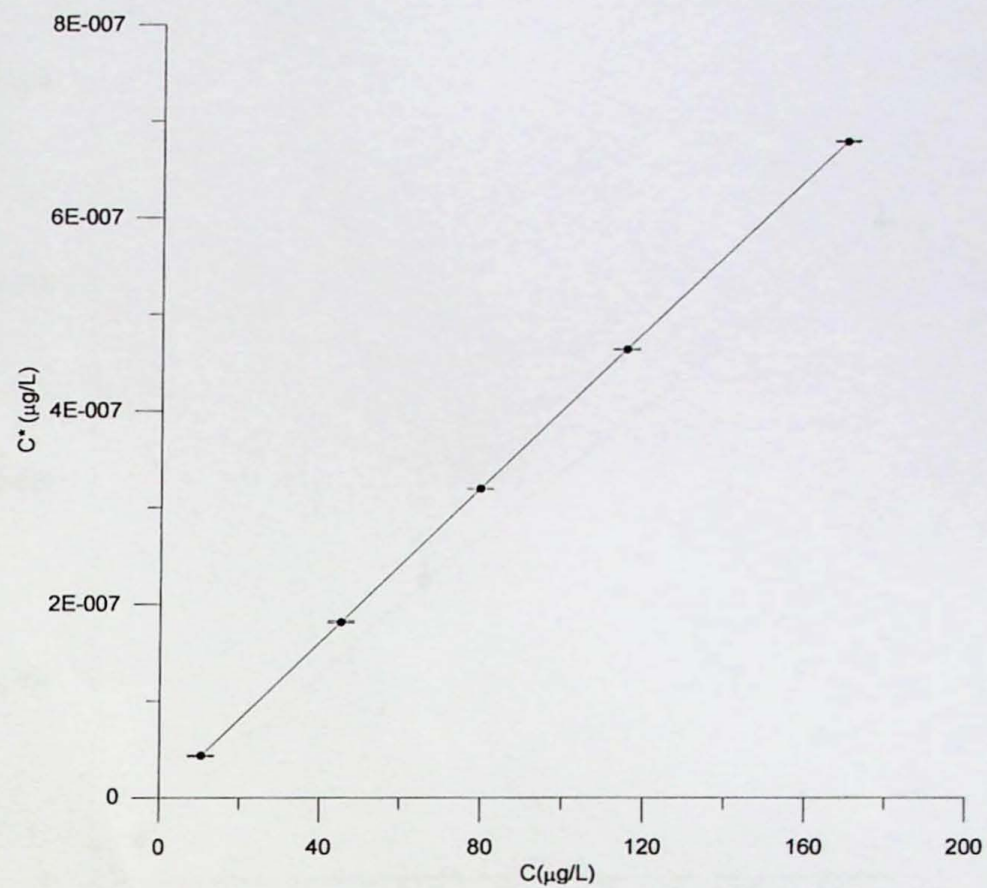


Gráfico 25. Concentração de *uranina* inicial *versus* sorvida para litologia argila.

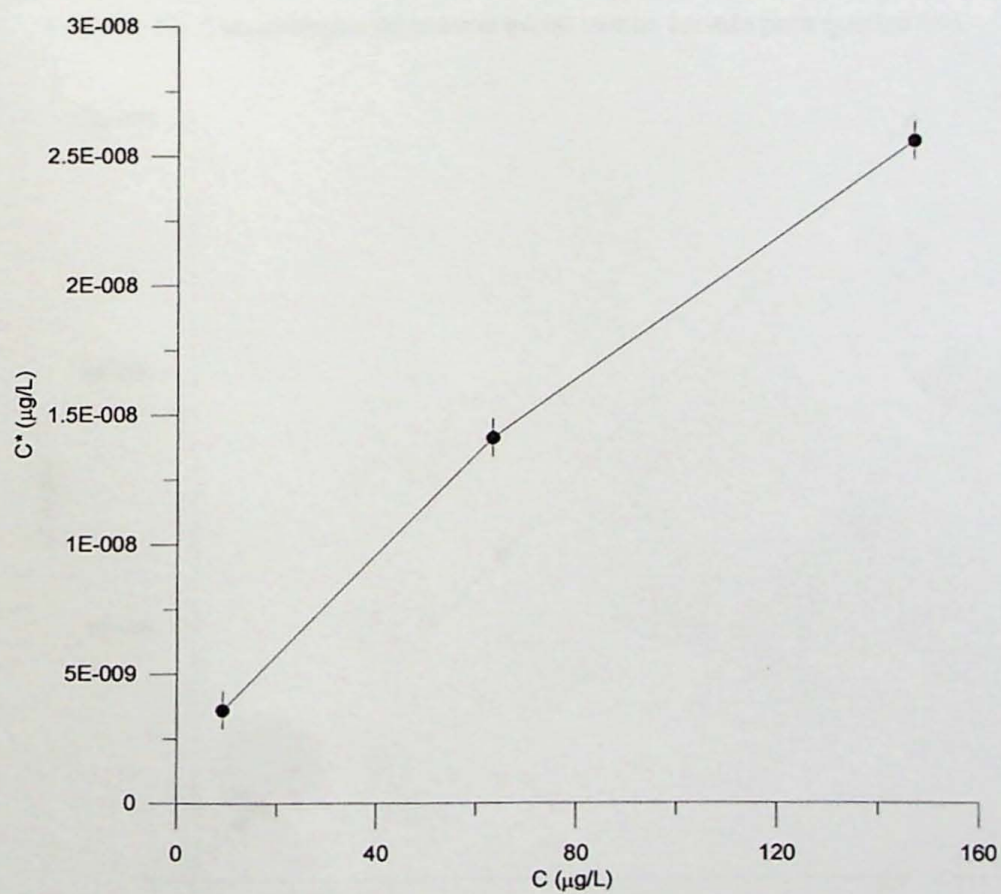


Gráfico 26. Concentração de *uranina* inicial *versus* sorvida para ilita.

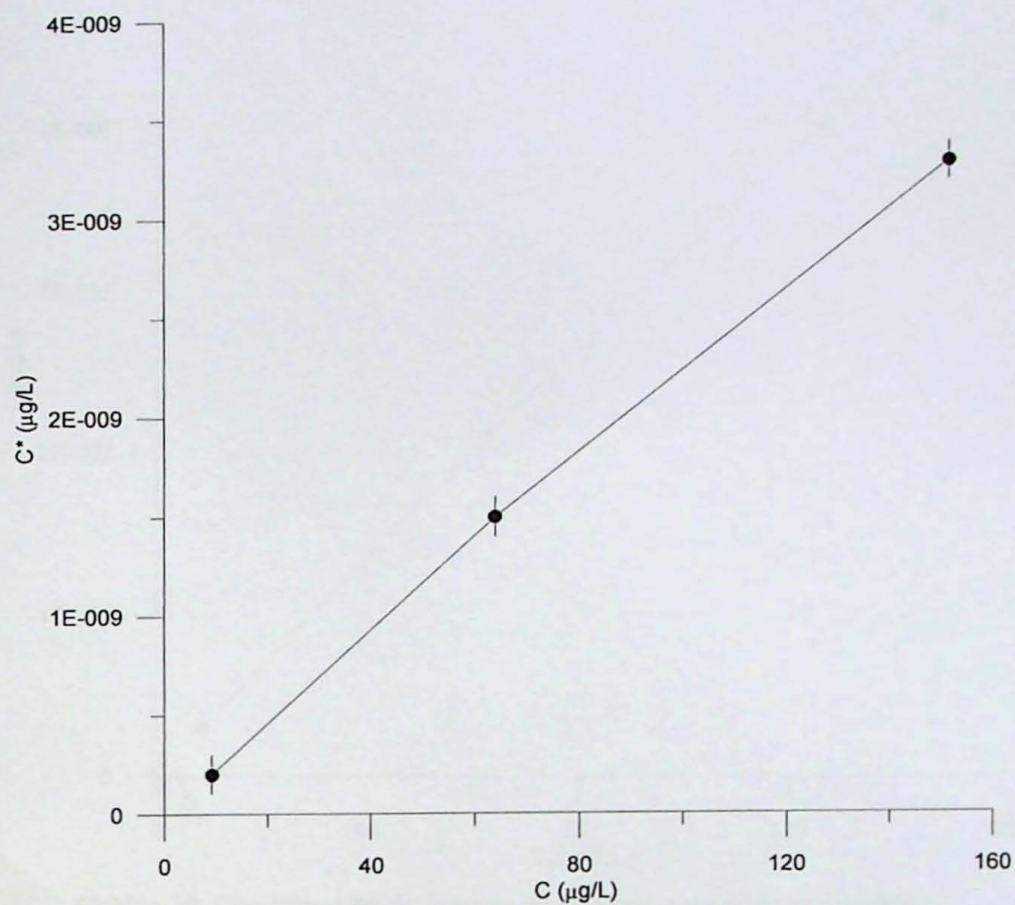


Gráfico 27. Concentração de *uranina* inicial versus sorvida para quartzo fino.

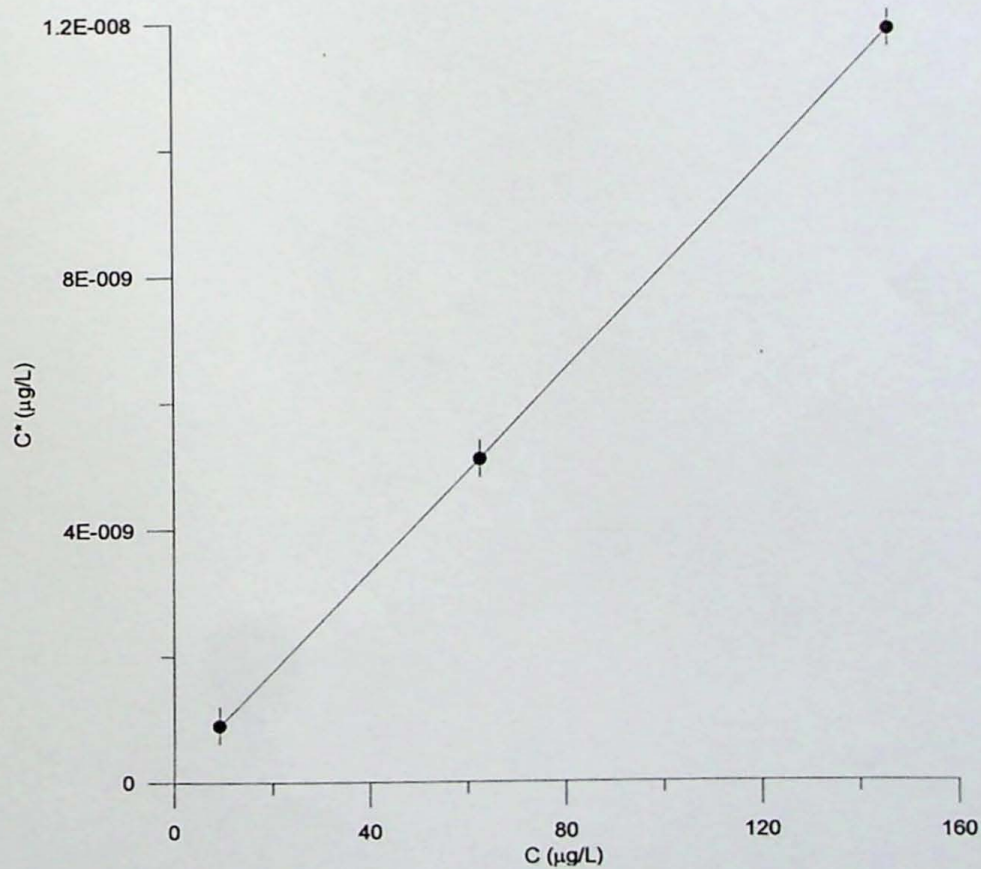


Gráfico 28. Concentração de *uranina* inicial versus sorvida para quartzo grosso.

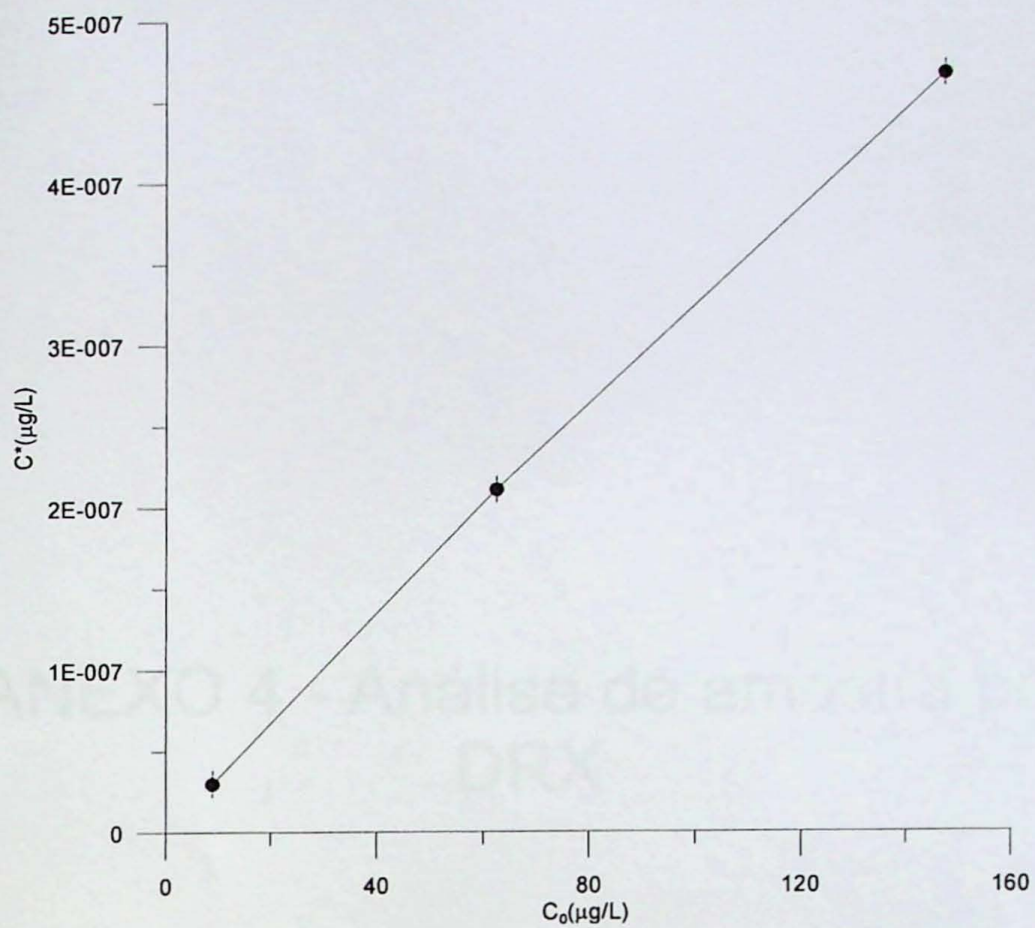
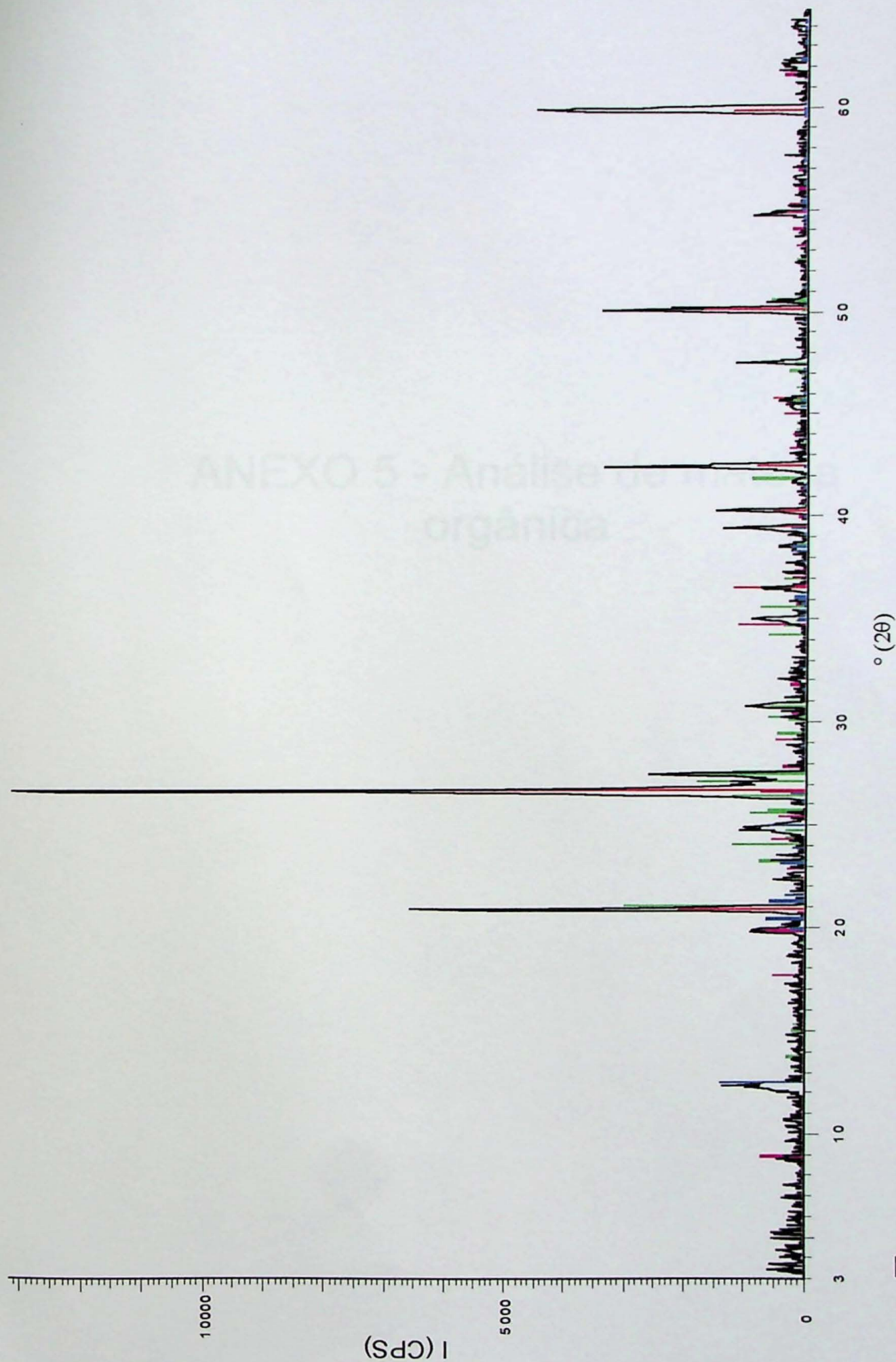


Gráfico 29. Concentração de *uranina* inicial *versus* sorvida para caulinita.

ANEXO 4 - Análise de amostra por DRX



W PET-DF 12 - File: petdf12.RAW - Type: PSD fast-scan - Start: 3.000 ° - End: 64.931 ° - Step: 0.041 ° - Step time: 0.1 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 16 s -
 Operations: Background 14.454, 1.000 | Import
 [1] 46-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 100.00 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 5.40524 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 121
 [1] 19-0926 (*) - Microcline, ordered - KAlSi₃O₈ - Y: 22.92 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Triclinic - a 8.581 - b 12.961 - c 7.223 - alpha 90.65 - beta 115.94 - gamma 87
 [1] 43-0685 (I) - Illite-2M2 [NR] - KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH)₂ - Y: 8.33 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Monoclinic - a 9.017 - b 5.210 - c 20.437 - alpha 90.000 - beta 100.4 - gamma 83-0971 (C) - Kaolinite 1A - Al₂(Si₂O₅)(OH)₄ - Y: 10.42 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - Triclinic - a 5.15350 - b 8.94190 - c 7.39060 - alpha 91.926 - beta 105.046 - gamma

ANEXO 5 - Análise de matéria orgânica

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
LABORATÓRIO DE SEDIMENTOLOGIA

**Resultados de dosagem de matéria orgânica
por ataque com peróxido de hidrogênio a quente**

Projeto: Coeficiente de retardação de traçador em sedimentos
Usuário: Alexandra
Data de entrada: 09/04/03
Data de saída: 05/05/03

Amostra	Teor de M.O. (%)
PET 01	5,68
Máximo	5,68
Mínimo	5,68
Média	5,68
Desvio padrão	0,00

ANEXO B - Especificações Minerais

ANEXO 6 - Especificações Minerais



BRASILMINAS

Indústria e Comércio Ltda.

Rua Dr. Freire, 85 - Mooca - CEP 03101-020 - São Paulo - SP - Fones: 0055 (11) 3209-4411
3209-4894 - 3209-4482 - 3209-4773 - 3209-2628 - Fax: 0055 (11) 3209-2451
Site: www.brasilminas.net - E-mail: vendas@brasilminas.net - quali@brasilminas.net

PRODUTO	Ord.	REVISÃO	000	Data	14/07/00
ILITA	611/325	EPA	093		
		Pág.	1/1		
ESPECIFICAÇÃO PARA APROVAÇÃO					
CARACTERÍSTICAS	ESPECIFICAÇÃO	MÉTODO DE ENSAIO			
COR	ESVERDEADO À BEGE	VISUAL			
RETENÇÃO # 325 MESH	MÁXIMO 1,0 %	007			
CARACTERÍSTICAS INFORMATIVAS					
1 - Composição Básica : Silicato de Alumínio ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$)					
2 - Características físico-químicas :					
2.1. Análise Química		2.2 - Aspectos Físicos			
	Características	Limite de Variação	Mét. ensaio		
SiO_2 69,48%	pH (sol. aqu. 5%)	7,0 A 10,5	008		
Al_2O_3 16,39%	Densidade Aparente	0,70 A 1,10 (g/cc)	020		
Fe_2O_3 2,26%	Peso Específico	2,70 A 2,96 (g/cc)	005		
K_2O 4,42%	Absorção DOP	35,0 A 39,0 (%)	002		
Na_2O 0,09%	Absorção Óleo Linhaça	26,0 A 30,0 (%)	001		
MgO 3,22%	Perda ao Fogo (850° C)	MÁXIMO 5,0 %	011		
3 - Embalagem :					
Sacos de papel Kraft de 2 folhas com peso líquido de 35 Kg por saco, com 50 sacos por pallet com total de 1750 Kg .					
4 - Aspectos diagnósticos :					
Pó , insolúvel em água , inodoro , não inflamável , não perecível , atóxico .					
5 - Manuseio e estocagem :					
O produto não é tóxico . Devido a baixa granulometria , recomenda-se o uso de mascaras e óculos de proteção , manuseio em local arejado e com boa ventilação .					
Estocar em local seco com empilhamento máximo de 2 pallets .					
6 - Aplicações principais :					
Defensivos agrícola , mangueiras de alta pressão , borrachas , massas com resina , ração animal , produtos veterinários , tintas , etc .					
7 - Alterações :					
Revisão e mudança geral do layout documento .					
ELABORADO	REVISADO	APROVADO			
LABORATÓRIO	LABORATÓRIO	CONTROLE DE QUALIDADE			



BRASILMINAS

Indústria e Comércio Ltda.

Rua Dr. Freire, 85 - Mooca - CEP 03101-020 - São Paulo - SP - Fones: 0055 (11) 3209-4411
3209-4894 - 3209-4482 - 3209-4773 - 3209-2628 - Fax: 0055 (11) 3209-2451
Site: www.brasilminas.net - E-mail: vendas@brasilminas.net - quali@brasilminas.net

PRODUTO	Ord.	REVISÃO	002	Data	12/08/02
QUARTZO	401/400-H	EPA	173		
		Pág.	1/1		
ESPECIFICAÇÃO PARA APROVAÇÃO					
CARACTERÍSTICAS	ESPECIFICAÇÃO	MÉTODO DE ENSAIO			
COR	BRANCA	VISUAL			
RETENÇÃO # 400 MESH	MÁXIMO 2,0 %	007			
CARACTERÍSTICAS INFORMATIVAS					
1 - Composição Básica : DIÓXIDO DE SILÍCIO (SiO ₂)					
2 - Características físico-químicas :					
2.1. Análise Química		2.2 - Aspectos Físicos			
		Características	Limite de Variação	Mét. ensaio	
SiO ₂ 99,66%		pH (sol. aqu. 5%)	7,0 A 10,0	008	
Al ₂ O ₃ 0,15%		Densidade Aparente	0,95 A 1,20 (g/cc)	020	
Fe ₂ O ₃ 0,04%		Peso Específico	2,70 A 2,80 (g/cc)	005	
TiO ₂ 0,01%		Absorção DOP	25 A 30 (%)	002	
		Absorção Óleo Linhaça	17 A 20 (%)	012	
		Perda ao Fogo (850° C)	MÁXIMO 0,25 %	011	
3 - Embalagem :					
Sacos de papel Kraft de 2 folhas com peso líquido de 35 Kg por saco, com 50 sacos por pallet com total de 1750 Kg .					
4 - Aspectos diagnósticos :					
Pó , insolúvel em água , inodoro , não inflamável , não perecível , atóxico .					
5 - Manuseio e estocagem :					
O produto não é tóxico . Devido a baixa granulometria , recomenda-se o uso de mascaras e óculos de proteção , manuseio em local arejado e com boa ventilação .					
Estocar em local seco com empilhamento máximo de 2 pallets .					
6 - Aplicações principais :					
Fluidos de perfuração , porcelana , tintas , lixas e materiais abrasivos , filtros , vidrarias , indústria química , fundição , etc .					
7 - Alterações :					
Revisão 002. Alteração do número de Ordem do Produto de 402/400 para 401/400-H.					
ELABORADO	REVISADO	APROVADO			
LABORATÓRIO	CONTROLE QUALIDADE	CONTROLE DE QUALIDADE			



BRASILMINAS

Indústria e Comércio Ltda.

Rua Dr. Freire, 85 - Mooca - CEP 03101-020 - São Paulo - SP - Fones: 0055 (11) 3209-4411
3209-4894 - 3209-4482 - 3209-4773 - 3209-2628 - Fax: 0055 (11) 3209-2451
Site: www.brasilminas.net - E-mail: vendas@brasilminas.net - quali@brasilminas.net

PRODUTO QUARTZO	Ord. 403/50	REVISÃO EPA Pág.	000 208 1/1	Data 14/07/00
ESPECIFICAÇÃO PARA APROVAÇÃO				
CARACTERÍSTICAS	ESPECIFICAÇÃO	MÉTODO DE ENSAIO		
COR	BRANCA	VISUAL		
RETENÇÃO # 40 MESH	MÁXIMO 5 %	007		
CARACTERÍSTICAS INFORMATIVAS				
1 - Composição Básica : DIÓXIDO DE SILÍCIO (SiO₂)				
2 - Características físico-químicas :				
2.1. Análise Química		2.2 - Aspectos Físicos		
	Característica	Limite de Variação	Mét.ensaio	
SiO ₂ 99,66%	pH (sol.aqu.5%)	7,0 A 9,0	008	
Al ₂ O ₃ 0,15%	Densidade Aparente	1,40 A 1,60 (g/cc)	020	
Fe ₂ O ₃ 0,04%	Peso Específico	2,70 A 2,92 (g/cc)	005	
TiO ₂ 0,01%	Absorção DOP	Não apresenta	002	
	Absorção Óleo Linhaça	Não apresenta	001	
	Perda ao Fogo (850° C)	MÁXIMO 0,25 %	011	
3 - Embalagem : Sacos de papel Kraft de 2 folhas com peso líquido de 40 Kg por saco, com 50 sacos por pallet com total de 2000 Kg .				
4 - Aspectos diagnósticos : Pó , insolúvel em água , inodoro , não inflamável , não perecível , atóxico .				
5 - Manuseio e estocagem : O produto não é tóxico . Devido a baixa granulometria , recomenda-se o uso de mascaras e óculos de proteção , manuseio em local arejado e com boa ventilação . Estocar em local seco com empilhamento máximo de 2 pallets .				
6 - Aplicações principais : Fluidos de perfuração , porcelana , tintas , lixas e materiais abrasivos , filtros , vidrarias , indústria química , fundição , etc .				
7 - Alterações : Revisão e mudança geral do layout documento .				
ELABORADO	REVISADO	APROVADO		
LABORATÓRIO	LABORATÓRIO	CONTROLE DE QUALIDADE		



BRASILMINAS

Indústria e Comércio Ltda.

Rua Dr. Freire, 85 - Mooca - CEP 03101-020 - São Paulo - SP - Fones: 0055 (11) 3209-4411
3209-4894 - 3209-4482 - 3209-4773 - 3209-2628 - Fax: 0055 (11) 3209-2451
Site: www.brasilminas.net - E-mail: vendas@brasilminas.net - quali@brasilminas.net

PRODUTO CAULIM	Ord. 608/325	REVISÃO EPA Pág.	000 089 1/1	Data 14/07/00
ESPECIFICAÇÃO PARA APROVAÇÃO				
CARACTERÍSTICAS	ESPECIFICAÇÃO	MÉTODO DE ENSAIO		
COR	BRANCO	VISUAL		
RETENÇÃO # 325 MESH	MÁXIMO 1,0 %	007		
CARACTERÍSTICAS INFORMATIVAS				
1 - Composição Básica : Silicato de Alumínio ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$)				
2 - Características físico-químicas :				
2.1. Análise Química		2.2 - Aspectos Físicos		
SiO_2 44,20%	Característica	Limite de Variação	Mét.ensaio	
Al_2O_3 40,20%				
Fe_2O_3 0,34%	pH (sol.aqu.5%)	6,0 A 10,5	008	
K_2O 0,41%	Densidade Aparente	0,65 A 0,85 (g/cc)	020	
TiO_2 0,50%	Peso Específico	2,4 A 2,6 (g/cc)	005	
Na_2O 0,38%	Absorção DOP	42,0 A 47,0 (%)	002	
MnO_2 0,02%	Absorção Óleo Linhaça	34,0 A 38,0 (%)	001	
MgO 0,09%	Perda ao Fogo (850° C)	MÁXIMO 15 %	011	
3 - Embalagem :				
Sacos de papel Kraft de 2 folhas com peso líquido de 30 Kg por saco, com 50 sacos por pallet com total de 1500 Kg .				
4 - Aspectos diagnósticos :				
Pó , insolúvel em água , inodoro , não inflamável , não perecível , atóxico .				
5 - Manuseio e estocagem :				
O produto não é tóxico . Devido a baixa granulometria , recomenda-se o uso de mascaras e óculos de proteção , manuseio em local arejado e com boa ventilação .				
Estocar em local seco com empilhamento máximo de 2 pallets .				
6 - Aplicações principais :				
Defensivos agrícola , mangueiras de alta pressão , borrachas , massas com resina , ração animal , produtos veterinários , tintas , etc .				
7 - Alterações :				
Revisão e mudança geral do layout documento .				
ELABORADO	REVISADO	APROVADO		
LABORATÓRIO	LABORATÓRIO	CONTROLE DE QUALIDADE		

