

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE RETARDAÇÃO DO AQUÍFERO SÃO PAULO
POR MEIO DE *BATCH-TESTS* COM URANINA**

Otávio Barbosa Ferreira

Orientadora: Profa. Dra. Alexandra Vieira Suhogusoff

Coorientadora: Dra. Tatiana Luiz dos Santos Tavares

MONOGRAFIA DE TRABALHO DE FORMATURA
(TF – 18/35)

SÃO PAULO
2018

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE RETARDAÇÃO DO AQUÍFERO SÃO PAULO
POR MEIO DE *BATCH-TESTS* COM URANINA**

De acordo com

Otávio Barbosa Ferreira

Profa. Dra. Alexandra Vieira Suhogusoff

SÃO PAULO
2018

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo por fornecer toda a infraestrutura necessária para o andamento das atividades.

Às minhas orientadoras Alexandra e Tatiana por terem contribuído diretamente com a realização deste trabalho, me guiando nas horas de dúvida e inquietude.

Aos técnicos do LRAC Oderlei, Fábio, Reginaldo e Wilson pelos momentos de aprendizado e descontração.

Aos professores e professoras que fizeram parte da minha formação como geólogo.

Aos meus parceiros de longa data Mario, Guga, Letícia, Bebeto e Lourenço.

Por fim, à minha mãe Vania e ao meu pai Armando por estarem sempre ao meu lado.

“Se podes olhar, vê. Se podes ver, repara”

José Saramago

RESUMO

A aplicação de substâncias fluorescentes como traçadores hidrogeológicos pode fornecer informações relevantes acerca da dinâmica subsuperficial da água, baseadas nas características hidráulicas do aquífero. Para um melhor controle na aplicação dos traçadores, é pertinente definir o comportamento químico e físico dessas substâncias através de experimentos de bancada, a fim de prever seu comportamento durante a injeção diretamente no meio aquífero.

O objetivo do trabalho foi definir o coeficiente de retardação do traçador fluorescente uranina em sedimentos quaternários da porção rasa do Aquífero São Paulo na região do Jaguaré (São Paulo, SP). Por meio de ensaios do tipo *batch-test*, foram obtidos os coeficientes de partição água/solo para uranina. Os experimentos consistiram em misturar três solos distintos (orgânico, argiloso e grosso) com soluções de água deionizada e água do aquífero contendo uranina em cinco concentrações (5, 10, 50, 100 e 150 µg/L), agitar as misturas, repousá-las até que elas atingissem o equilíbrio químico para, então, realizar as medições de fluorescência da fase líquida através de um fluorímetro de laboratório.

Os valores calculados dos coeficiente de partição e retardação para o solo grosso foram, respectivamente: $2,60 \times 10^{-3} \text{ L/g} \pm 0,22 \times 10^{-3} \text{ L/g}$ e $1,51 \pm 0,13$ (água deionizada), e $1,80 \times 10^{-3} \text{ L/g} \pm 0,12 \times 10^{-3} \text{ L/g}$ e $1,35 \pm 0,09$ (água do aquífero).

Para o solos orgânico e argiloso, a fluorescência aparente gerada pelas partículas em suspensão nas soluções contendo uranina se sobrepôs à fluorescência real do traçador, impossibilitando a aferição dos coeficientes de partição e retardação.

Palavras-chave: traçador; retardação; uranina

ABSTRACT

The application of fluorescent substances as hydrogeological tracers can provide relevant information about subsurface water dynamics, based on the hydraulic characteristics of the aquifer. For a better control in the application of tracer, it is relevant to define the chemical and physical behavior of these substances through bench laboratory experiments in order to predict their behavior during the injection directly into the aquifer.

The objective of this work was to define the retardation factor of the fluorescence tracer uranine in quaternary sediments of the upper portion of the São Paulo Aquifer in the Jaguaré region (São Paulo, SP). By means of batch-tests assays, the water/soil distribution coefficients for uranine were obtained. The experiments consisted in mixing three different soils (organic, clayey and coarse) with uranine solutions in deionized water and aquifer water in five concentrations (5, 10, 50, 100 and 150 $\mu\text{g} / \text{L}$). After stirring the mixtures and holding them at rest until they reach the chemical equilibrium, fluorescence measurements of the liquid phase were performed through a laboratory fluorometer.

The calculated values of the distribution coefficient and retardation factor for the coarse soil were, respectively: $2,60 \times 10^{-3} \text{ L/g} \pm 0,22 \times 10^{-3} \text{ L/g}$ and $1,51 \pm 0,13$ (deionized water), and $1,80 \times 10^{-3} \text{ L/g} \pm 0,12 \times 10^{-3} \text{ L/g}$ and $1,35 \pm 0,09$ (aquifer water).

For organic and clayey soils, the apparent fluorescence generated by the suspended particles in the uranine solutions overlapped the real fluorescence of the tracer, preventing the distribution coefficient and the retardation factor from being calculated.

Keywords: tracer; retardation; uranine

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO -----	1
2. METAS E OBJETIVOS-----	2
3. TRABALHOS PRÉVIOS -----	3
3.1. Traçadores em hidrogeologia -----	3
3.2. Uranina -----	5
4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO -----	6
4.1. Contexto geológico do município de São Paulo -----	6
4.1.1. Embasamento da Bacia de São Paulo -----	7
4.1.2. Sedimentos cenozoicos da Bacia de São Paulo -----	7
4.1.2.1. Formação Resende -----	7
4.1.2.2. Formação Tremembé-----	7
4.1.2.3. Formação São Paulo -----	7
4.1.2.4. Formação Itaquaquecetuba-----	8
4.1.2.5. Cobertura quaternária -----	8
4.2. Localização e descrição da área de estudo -----	10
5. MATERIAIS E MÉTODOS -----	11
5.1. Caracterização física do aquífero -----	11
5.1.1. Descrição dos testemunhos de sondagens e elaboração de perfil hidrogeológico da área -----	11
5.1.2. Ensaio de caracterização física dos solos -----	13
5.1.3. Análise de solos por difratometria de raios X -----	13
5.1.4. Amostragem de água subterrânea-----	14
5.2. Ensaio de caracterização do comportamento químico da uranina -----	16
5.2.1. Preparo de amostras e equipamentos-----	16
5.2.2. Ensaio qualitativo de controle-----	18
5.2.3. Ensaio de equilíbrio químico -----	19
5.2.4. Ensaio de tempo de agitação -----	20
5.2.5. Ensaio de variação de pH-----	20
5.2.6. Batch-tests -----	21
6. DIFICULDADES ENCONTRADAS-----	24
7. RESULTADOS OBTIDOS-----	26
7.1. Caracterização física dos solos e da água do aquífero-----	26
7.2. Mineralogia da fração argila -----	27
7.3. Tempo de equilíbrio químico-----	29

7.4.	Tempo de agitação	30
7.5.	Ensaio de variação de pH	30
7.6.	<i>Batch-tests</i>	31
7.6.1.	Solos finos	31
7.6.2.	Solo grosso	34
8.	INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	36
9.	CONCLUSÕES	39
	BIBLIOGRAFIA	40
	ANEXOS	II

1. INTRODUÇÃO

A aplicação de traçadores vem sendo utilizada para melhor compreender o comportamento das águas superficiais e subterrâneas. Atualmente, em hidrogeologia, os traçadores fluorescentes são importantes ferramentas de aprimoramento de modelos conceituais de aquíferos (Oliveira *et al.*, 2016).

Com o aumento da cobrança por uma melhor caracterização do meio subterrâneo por parte dos órgãos ambientais reguladores, busca-se cada vez mais o refinamento das técnicas de investigação de áreas contaminadas. Em ambientes hidrogeológicos mais complexos, onde o meio físico apresenta estratigrafia intrincada, porosidade secundária ou condutividade hidráulica anisotrópica, muitas vezes associados a contaminações, a utilização desses traçadores pode revelar importantes características hidráulicas e de fluxo das águas subterrâneas através de medições diretas de suas concentrações.

O traçador fluorescente selecionado para esse trabalho foi a uranina, também conhecida como fluoresceína sódica. Sua escolha foi fundamentada em pesquisas bibliográficas sobre suas aplicações em hidrogeologia. Características como baixa interação em subsuperfície com os materiais sólidos inorgânicos do aquífero, relativa facilidade de obtenção e baixa toxicidade corroboraram para a escolha do traçador.

A área de estudo, localizada no bairro do Jaguaré, Município de São Paulo, encontra-se em etapa de complementação da investigação ambiental detalhada, conduzida pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). Esse Trabalho de Formatura integra o Projeto de Capacitação 500.414A - Aplicação de traçadores na investigação de áreas contaminadas: parcerias entre o IPT e a Bélgica (Universidade de Liège e *European Water Tracer Services* - EWTS)

2. METAS E OBJETIVOS

Esse estudo objetivou caracterizar a adsorção do traçador fluorescente uranina em sedimentos quaternários da porção rasa do Aquífero São Paulo por meio de experimentos em escala de laboratório, a fim de embasar sua injeção futura diretamente na área de estudo.

Adicionalmente, para um maior controle do traçador durante a elaboração dos ensaios, analisou-se o comportamento da fluorescência da uranina através de experimentos de variação de temperatura e pH, decaimento fotoquímico, tempo de equilíbrio e interação com o solo.

Por meio de *batch-tests*, os coeficientes de partição solo/água ou adsorção (K_d) da uranina, para os diferentes solos do aquífero, foram definidos por meio de ajustes de isothermas lineares em diagramas de dispersão S (massa de adsorvato no meio sólido) *versus* C (concentração final da solução).

Através de uma equação específica que considera as características físicas do aquífero, como porosidade efetiva (n_e) e densidade (ρ_b), além de sua capacidade de adsorção (K_d) para o traçador em questão, buscou-se definir os coeficientes de retardação (R) da uranina para os níveis aquíferos estudados.

Os coeficientes de retardação também servirão como ferramenta de calibração de modelos numéricos elaborados em etapas posteriores de detalhamento do modelo conceitual do site. Desse modo, esse Trabalho de Formatura buscou cooperar com o avanço do conhecimento técnico-científico acerca das propriedades do traçador fluorescente uranina em meio aquífero granular, aplicado ao contexto climático brasileiro.

3. TRABALHOS PRÉVIOS

3.1. Traçadores em hidrogeologia

As técnicas de aplicação de traçadores vêm sendo amplamente utilizadas em diversas áreas da ciência. O início da ampla utilização de corantes fluorescentes como traçadores hidrológicos data do início da década de 1960 (Wilson Jr *et al.*, 1986). Após a segunda guerra mundial, radioisótopos como trítio eram utilizados como traçadores, porém seus usos eram limitados devido à dificuldade em manuseá-los. A pesquisa para uma possível substituição dos traçadores radioativos, até então utilizados, levou à descoberta dos corantes orgânicos como traçadores fluorescentes (Wilson Jr *et al.*, 1986).

Em hidrogeologia, a utilização de traçadores artificiais vem se mostrando muito eficaz na caracterização do meio físico subsuperficial, principalmente no que diz respeito à quantificação dos parâmetros de transporte de um aquífero (Divine e McDonnell., 2005).

Traçadores são espécies químicas ou biológicas utilizadas para definir, pontual ou continuamente, características ou comportamentos de uma fase específica de um sistema. De modo ideal, são espécies estáveis e com densidades próximas à fase carreadora (Silva *et al.*, 2009).

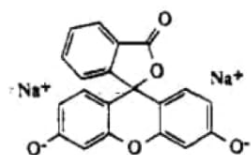
Em hidrogeologia, duas categorias de traçadores podem ser definidas, a depender da maneira como foram inseridos na área alvo de estudo: naturais ou artificiais (Kass, 1998). Os traçadores naturais estão presentes no sistema como parte do contexto hidrogeológico da região, podendo ainda ser ambientais ou antropogênicos (Leibundgut *et al.*, 2009). Traçadores artificiais são aqueles introduzidos proposital e controladamente no sistema com o objetivo de compreender os comportamentos de fluxo e transporte da água subterrânea através de monitoramento (Leibundgut *et al.*, 2009).

Segundo Ribeiro (2007), substâncias fluorescentes são comumente utilizadas como traçadores artificiais em estudos hidrológicos. Tratam-se de compostos orgânicos que apresentam fluorescência, ou seja, são capazes de absorver energia em diferentes comprimentos de onda e retransmiti-la, instantaneamente, sob a forma espectral da luz visível (Wilson Jr *et al.*, 1986). Esse fenômeno físico ocorre devido à emissão de energia na forma de fótons (luz) por parte de alguns elétrons da substância fluorescente, em estado excitado, ao retornarem às suas posições menos energéticas (Wilson Jr *et al.*, 1986). Segundo a Lei de Stokes, a energia emitida por fluorescência quase sempre possui maior comprimento de onda e menor frequência em relação à absorvida devido a perdas energéticas no processo.

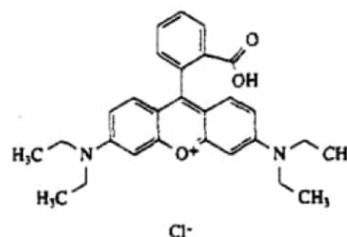
Há uma grande variedade de corantes fluorescentes disponíveis para aplicação, com diferentes cores e intensidades (Wilson Jr *et al.*, 1986). Contudo, as tinturas *xanthene* são preferíveis como traçadores hidrogeológicos por serem (i) solúveis em água, (ii) facilmente detectáveis devido à sua forte fluorescência, (iii) fluorescentes em uma faixa do espectro

incomum para compostos encontrados na água, (iv) atóxicas em baixas concentrações e (v) razoavelmente estáveis sob condições ambientais normais (Wilson Jr *et al.*, 1986).

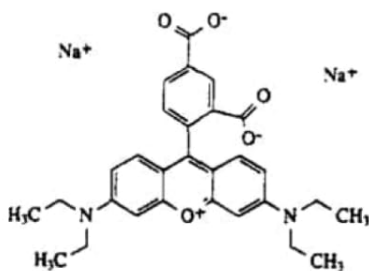
As composições químicas e estruturais dos principais traçadores fluorescentes utilizados em estudos hidrológicos encontram-se na Figura 1.



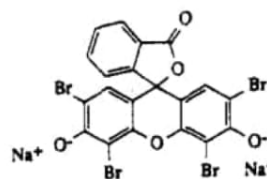
Uranina
Amarelo Ácido 73
 $C_{20}H_{10}Na_2O_5$



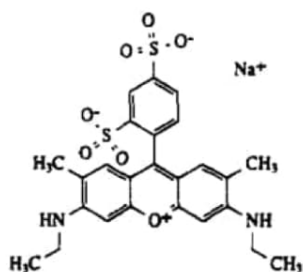
Rodamina B
Violeta Básico 10
 $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$



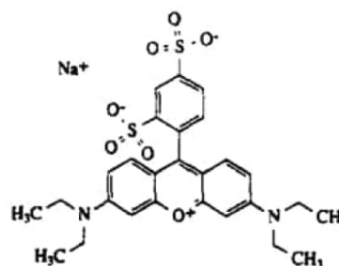
Rodamina WT
Vermelho Ácido 388
 $C_{29}H_{29}ClN_2Na_2O_5$



Eosina
Vermelho Ácido 87
 $C_{20}H_6Br_4Na_2O_5$



Sulforodamina G/ Amidorodamina G
Vermelho Ácido 50
 $C_{25}H_{25}N_2NaO_7S_2$



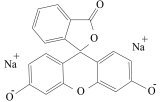
Sulforodamina B
Vermelho Ácido 52
 $C_{27}H_{29}N_2NaO_7S_2$

Figura 1 – Composição química e estrutural dos traçadores fluorescentes mais utilizados em hidrogeologia. (Fonte: Adaptado de Field *et al.*, 1995).

3.2. Uranina

O traçador fluorescente selecionado para esse trabalho foi a uranina, também conhecida como fluoresceína sódica ou amarelo ácido 73. Essa substância desempenha um importante papel entre os traçadores fluorescentes devido à sua elevada intensidade de fluorescência e solubilidade (Leibundgut & Seibert, 2011). Algumas propriedades físico-químicas desse traçador encontram-se na Tabela 1. Smart e Laidlaw (1977) e Suhogusoff *et al.* (2005) reportam a dependência direta da estabilidade da uranina em função do decaimento fotoquímico, pH, sorção e fluorescência de fundo.

Tabela 1 – Características físico-químicas da uranina.

Nome genérico ^a	Grupo ^a	Fórmula ^a	Uranina				
			Estrutura ^b	Massa molecular ^a (g/mol)	Máxima excitação/emissão ^c (nm)	Log K _{ow} ^b	Fornecedor
Amarelo ácido 73	Xanthene	C ₂₀ H ₁₀ O ₃ Na ₂		376	490/520	-0,39	Labsynth

^aGhanem *et al.* (2003)

^bField *et al.* (1995)

^cSmart and Laidlaw (1977)

A uranina apresenta uma das maiores taxas de decaimento fotoquímico entre as tinturas *xanthene* (Smart e Laidlaw, 1977). A exposição à luz (Leibundgut & Seibert, 2011) tem um efeito irreversível sobre a fluorescência, portanto a dependência fotolítica do traçador deve ser levada em consideração durante a sua manipulação. Suhogusoff *et al.* (2005) constataram perdas de até 20% em massa de uranina em solução sob exposição à luz solar e artificial durante 3 h.

Mudanças nos valores de pH são capazes de deslocar a carga elétrica da molécula de negativa para neutra a positiva e vice-versa, alterando o espectro de excitação e emissão do traçador fluorescente (Leibundgut & Seibert, 2011). Smart e Laidlaw (1977) discutiram o comportamento de oito corantes fluorescentes, incluindo a uranina. Foi observada forte dependência da intensidade de fluorescência (IF) do traçador em função do pH, a qual diminui exponencialmente em soluções ácidas e atinge seu valor máximo em pH superior a 9. O caráter reversível da IF em função da variação do pH foi estudado por Suhogusoff *et al.* (2005). No estudo, uma solução de 70 µg/L de uranina em água destilada, inicialmente submetida ao pH 10, foi induzida ao pH 3 para, então, retornar ao pH inicial. Foi constatada a manutenção da concentração do traçador com a recuperação do caráter alcalino da solução.

A sorção dos corantes fluorescentes está diretamente relacionada às questões de conservatividade, dispersão e retardação, principalmente quando a solução apresenta material sólido em suspensão. A mudança de pH, como mencionado anteriormente, tem o potencial de alterar a carga elétrica e, conseqüentemente, controlar a afinidade de sorção dos

traçadores. A presença de fases orgânicas no solo, como serragem, húmus e restos lenhosos, resulta em uma maior taxa de adsorção de uranina comparado a fases inorgânicas, como quartzo, argilas e materiais carbonáticos, chegando a perdas de 100% em massa do traçador em solução (Sabatini e Austin, 1991; Smart e Laidlaw, 1977).

A fluorescência de fundo está diretamente relacionada à presença de sedimentos em suspensão e matéria orgânica (coloidal e dissolvida) na água (Trudgill, 1987). Smart e Laidlaw (1977) reportaram uma correlação linear entre a concentração de carbono orgânico em água natural e sua fluorescência no intervalo de emissão entre 400-600 nm, sendo que diversas substâncias orgânicas apresentam pico de emissão entre 450-500 nm. Partículas em suspensão aumentaram a fluorescência de fundo aparente das soluções e reduziram a fluorescência efetiva dos corantes devido à absorção e espalhamento de luz pelos sedimentos. O espectro de emissão da matéria orgânica em águas naturais pode se sobrepor ao da uranina, cujo pico é de 520 nm, enviesando os resultados obtidos pelo fluorímetro. Portanto, o uso dessa substância deve vir acompanhado de medições de fluorescência de fundo para definir o intervalo ideal das concentrações do traçador a ser utilizado.

A toxicidade dos principais traçadores fluorescentes utilizados em hidrogeologia foi analisada por Field *et al.* (1995). Os estudos revelaram que o traçador não apresenta comportamento cumulativo em níveis tróficos e seus riscos carcinogênicos, oncogênicos e mutagenéticos são baixíssimos quando utilizados em concentrações abaixo de 2 mg/L com permanência máxima de 24 h. O risco toxicológico da uranina, baseado no valor do seu coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}), foi definido como baixo para humanos e moderado para o meio ambiente (Gombert *et al.*, 2017; Field *et al.*, 1995).

4. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

4.1. Contexto geológico do município de São Paulo

O arcabouço geológico do município de São Paulo (Figura 2) insere-se no contexto do Rift Continental do Sudeste do Brasil (Riccomini, 1990). O embasamento cristalino pré-cambriano é formado por rochas metamórficas, migmatitos e granitóides do Cinturão de Dobramentos Ribeira (Hasui *et al.*, 1975; Janasi & Ulbrich, 1991). Sobre elas, assentam-se os sedimentos cenozoicos da bacia de São Paulo, a qual compreende um hemi-graben basculado para NNW (Riccomini, 1990). Depósitos aluviais e coluviais quaternários associados às principais drenagens da região recobrem todas as demais unidades (Rodriguez, 1998).

4.1.1. *Embasamento da Bacia de São Paulo*

Na região do município de São Paulo, o embasamento pré-cambriano é definido pelos metamorfitos do Complexo Embu e dos grupos São Roque e Serra do Itaberaba (Hasui *et al.*, 1975; Rodriguez, 1998). O arcabouço litológico do embasamento também é formado por diversas intrusões graníticas neoproterozoicas indiferenciadas (Janasi & Ulbrich, 1991; Juliani, 1993).

4.1.2. *Sedimentos cenozoicos da Bacia de São Paulo*

A sucessão litoestratigráfica da Bacia Sedimentar de São Paulo, na região do município de São Paulo, é definida, da base para o topo, por rochas sedimentares oligocênicas a miocênicas das formações Resende, Tremembé, São Paulo e Itaquaquecetuba (Riccomini, 1990).

4.1.2.1. *Formação Resende*

Segundo Riccomini (1990), a Formação Resende é formada por sedimentos associados a depósitos oligocênicos de leques aluviais proximais e distais. Nos depósitos de fácies proximal predominam conglomerados polimíticos, brechas e diamictitos, os quais gradam para sedimentos arenosos e siltico-argilosos depositados em sistema fluvial entrelaçado de fácies distal.

4.1.2.2. *Formação Tremembé*

Os sedimentos oligocênicos da Formação Tremembé são formados por argilas pretas a cinza-esverdeadas associadas a depósitos do tipo *playa-lake* (Riccomini, 1990). Sua exposição é mais frequente na Bacia de Taubaté. Na Região Metropolitana de São Paulo, sua ocorrência está restrita ao sul do rio Tietê, nas proximidades do Parque Antártica.

4.1.2.3. *Formação São Paulo*

A Formação São Paulo é formada por conglomerados de idade oligocênica, depositados em sistema fluvial meandrante, que gradam para areias grossas a finas até siltes e argilas, associadas a depósito do tipo *crevasse-splay* (Riccomini, 1990). A exposição mais significativa da Formação São Paulo ocorre no denominado “espigão central de São Paulo”.

4.1.2.4. Formação Itaquaquetuba

Os depósitos da Formação Itaquaquetuba são formados por arenitos arcoseanos associados a níveis argilo-siltosos ricos em matéria orgânica (Campos *et al.*, 2002). Essas rochas encontram-se em contato erosivo e tectônico unicamente com as rochas do embasamento cristalino, sotopostas aos sedimentos aluvionares quaternários da Bacia de São Paulo. Análises palinológicas indicam idade eomiocênica para a Formação Itaquaquetuba (Takiya, 1997).

4.1.2.5. Cobertura quaternária

Takiya (1997) descreveu a cobertura quaternária da Bacia de São Paulo. Os depósitos coluviais são compostos por lentes arenosas ou argilosas com *stone lines* constituídas por quartzo, quartzito e fragmentos laterizados.

Os depósitos aluviais quaternários estão dispostos pelas planícies aluviais dos rios Tietê, Pinheiros, Tamanduateí, Aricanduva, Cabuçu e seus tributários. Eles são formados por conglomerados recobertos por camadas de areia.

4.2. Localização e descrição da área de estudo

A área de estudo está localizada na zona oeste do município de São Paulo (SP), no bairro do Jaguaré (Figura 3). O terreno possui uma forma estreita e alongada na direção noroeste-sudeste com 15.338 m² de área total e 2.532 m² de área construída.

Ao longo da segunda metade do século passado, a área foi designada para diferentes usos e ocupações. Até a década de 1960, operava na área um centro logístico de transporte de carga associado à estação férrea do Jaguaré. No final dos anos 60, foi instalada a sede do Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal (IBDF), antigo Instituto Nacional do Pinho. Após a sua extinção, em 1989, houve a transferência de suas atribuições para a Secretaria Especial do Meio Ambiente (SEMA) e, posteriormente, para o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA).

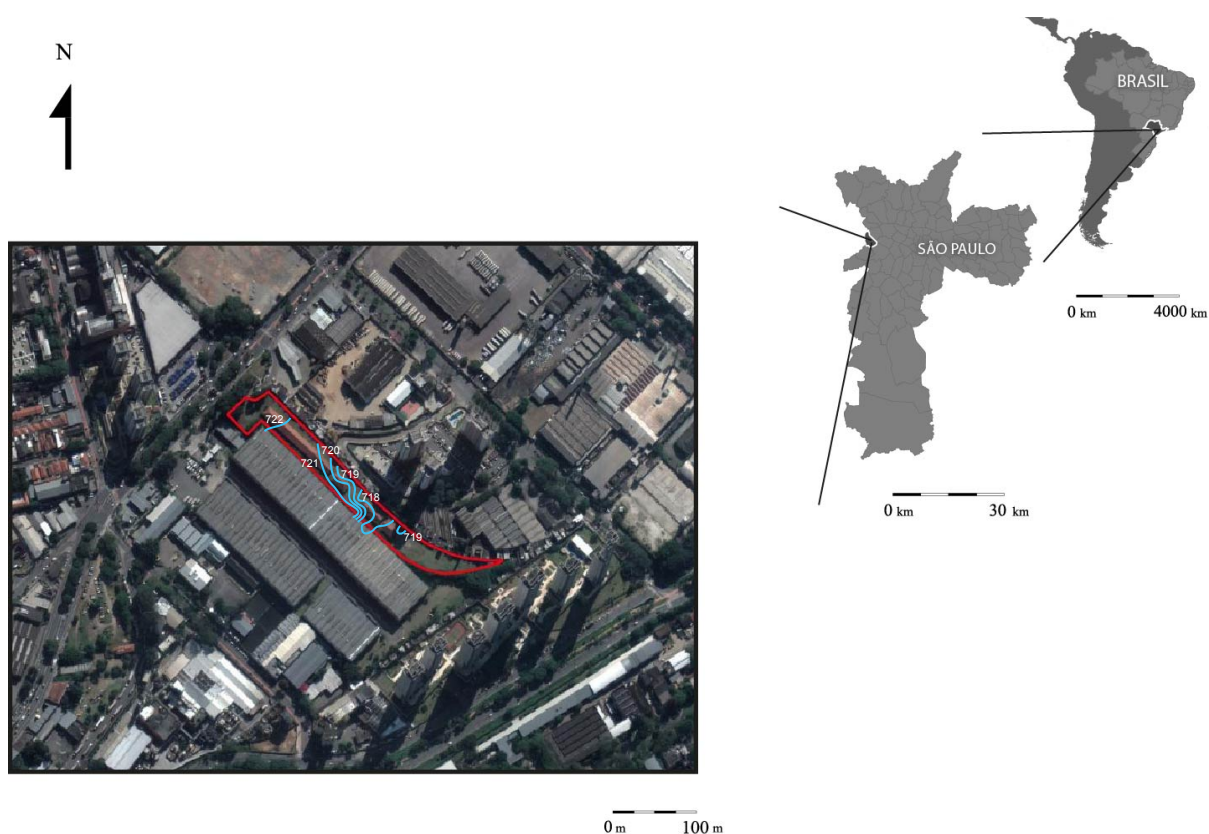


Figura 3 - Localização da área de estudo em vermelho com a potenciométrica da porção rasa do aquífero.

Na década de 1970, foi instalada nessa área a antiga Usina de Tratamento de Madeira do Jaguaré, cuja operação cessou em 2003 com a remoção de todos os tanques de armazenamento.

O terreno é, em sua maior parte, capeado por piso permeável de paralelepípedo com porções recobertas de vegetação rasteira composta por capins e trepadeiras (Figura 4).

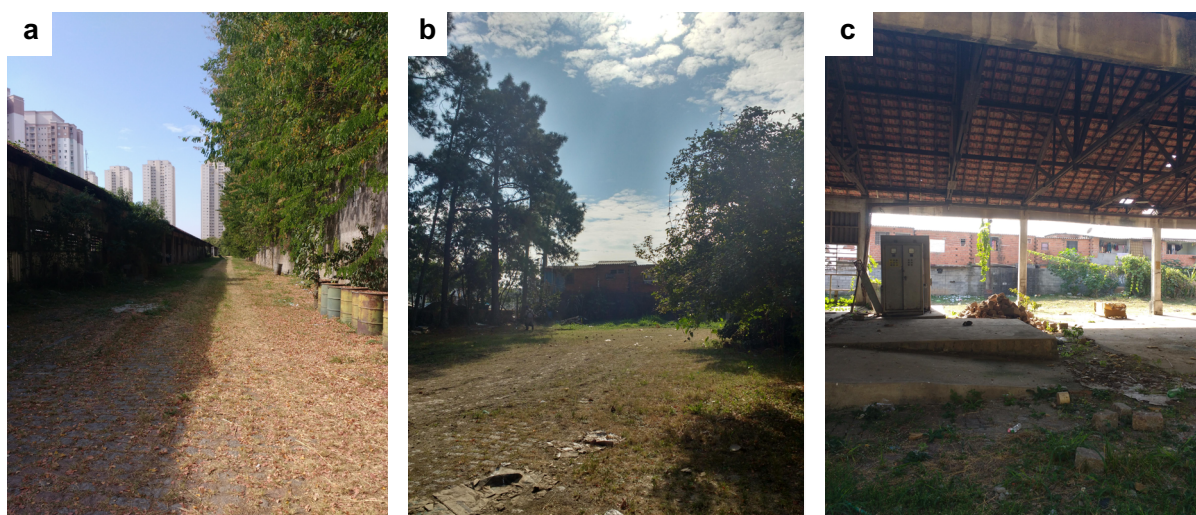


Figura 4 – Condição atual da área de estudo. a) Vista para sudeste. b) Vista para leste. c) Antiga edificação na parte norte do terreno.

A recarga do aquífero ocorre diretamente pela infiltração de água meteórica. O nível d'água subterrânea situa-se entre 5,0 m e 6,5 m de profundidade, com variações decorrentes de corpos d'água suspensos sobre a superfície freática principal.

O fluxo d'água do aquífero possui sentido preferencial de NW para SE, influenciado por dois córregos localizados a cerca de 200 m da área. A descarga regional do aquífero ocorre no Rio Pinheiros, a aproximadamente 1 km da área.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Caracterização física do aquífero

A caracterização física do meio aquífero foi realizada através da coleta de material em campo para posterior tratamento e análise em laboratório (Figura 5). Tanto para a descrição tátil-visual, quanto para os ensaios de caracterização física e difratometria de raios X, foram utilizados os solos do aquífero coletados por amostradores do tipo *liner* de 44 mm de diâmetro até aproximadamente 9 m de profundidade em três perfurações (TR-01, TR-02 e TR-03) na porção norte do *site* (Figura 6).

5.1.1. Descrição dos testemunhos de sondagens e elaboração de perfil hidrogeológico da área

As descrições tácteis-visuais foram baseadas no aspecto físico do material: coloração, aspereza, plasticidade, dispersão em água e resistência a seco. Para a coleta dos amostradores, utilizou-se um equipamento tipo *GeoHammer* composto por martelete fixado no sistema hidráulico, montado em uma base de ferro.

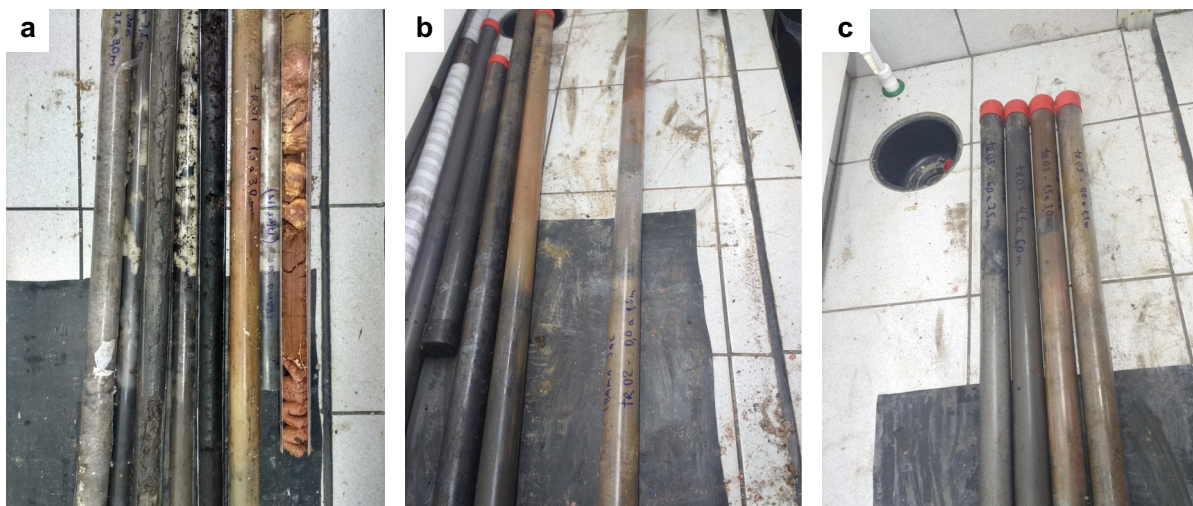


Figura 5 – Abertura dos *liners* para descrição tátil-visual dos solos do aquífero. As imagens a), b) e c) correspondem, respectivamente, às amostras coletadas nas perfurações TR-01, TR-02 e TR-03.

Houve a recuperação de um total de 14 amostradores de 1,5 m para as três perfurações em cravação contínua.

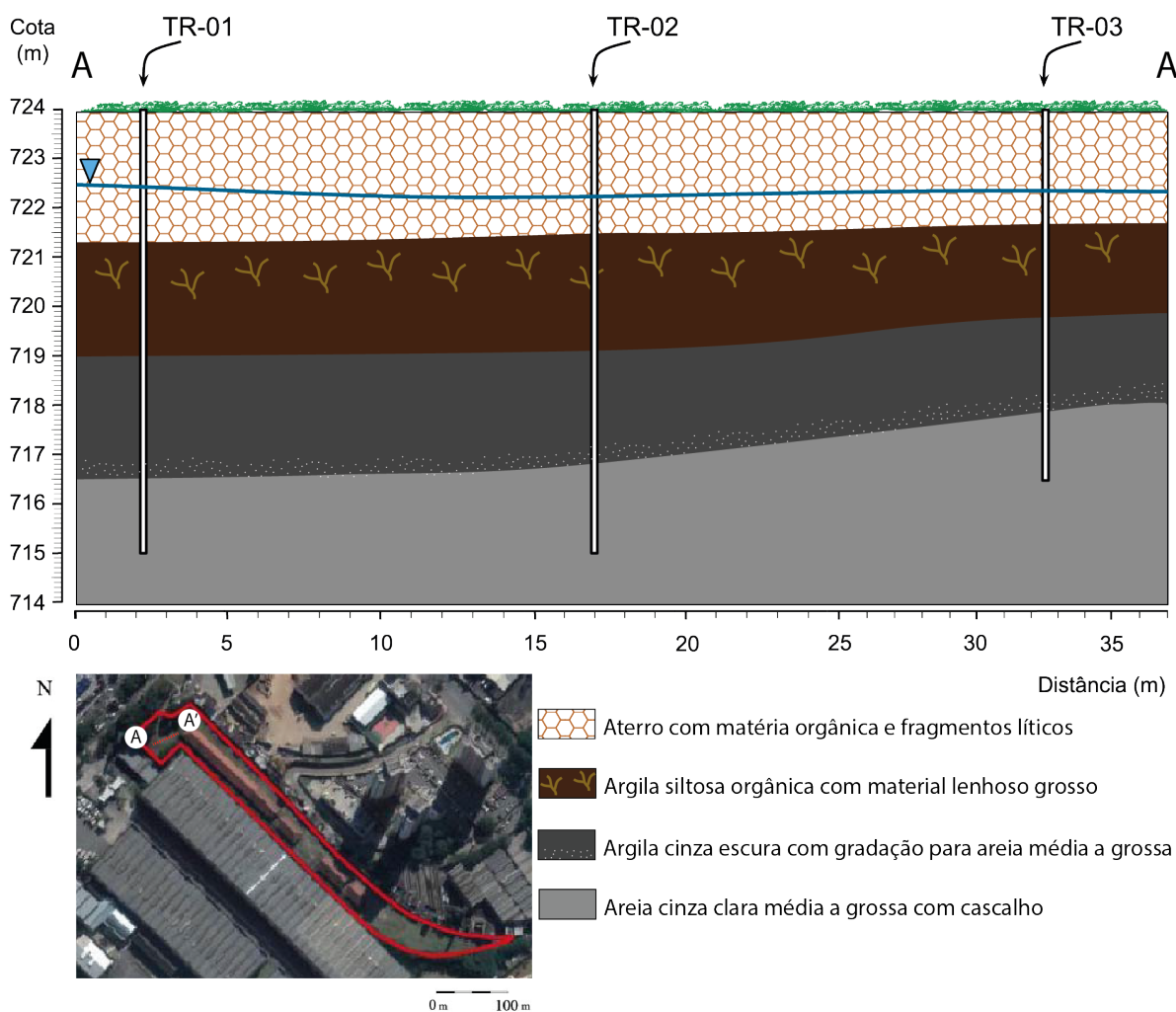


Figura 6 – Perfil geológico A-A' da área de estudo com a localização dos furos de sondagem.

Devido à resistência dos níveis mais grossos do aquífero ao sistema de percussão, 4 *liners* não foram recuperados.

O modelo conceitual do aquífero na porção norte da área foi segmentado em 3 camadas compostas por solos distintos, definidos em função da sua granulometria e composição, são eles: solo orgânico, solo argiloso e solo grosso. Por questão de sistematização, os solos orgânico e argiloso foram designados de solos finos ao longo deste trabalho.

5.1.2. Ensaios de caracterização física dos solos

Foram realizados ensaios de granulometria conjunta, fração de carbono orgânico (foc) e teor de matéria orgânica (MO) para os solos do aquífero. A separação, o preparo e análises dos materiais foram realizados em conjunto com os técnicos do Laboratório de Resíduos e Áreas Contaminadas - LRAC/IPT, assim como o tratamento dos dados obtidos.

5.1.3. Análise de solos por difratometria de raios X

Devido às características sorptivas de alguns grupos de argilominerais capazes de influenciar a dinâmica de transporte da uranina no aquífero, foram feitas análises mineralógicas por difratometria de raios X para caracterizar as fases presentes nos solos em fração argila.

O preparo das amostras de solo orgânico e solo argiloso, presentes no aquífero a aproximadamente 4 m e 6 m de profundidade, respectivamente, iniciou-se com a separação e secagem de 25 g de ambos os materiais. Em seguida, os solos foram submetidos a 17 h de agitação em balões volumétricos de 1 L com água deionizada e 250 mL dos dispersantes hidróxido de sódio (4 g/L) e hexametáfosfato de sódio (8 g/L) em razão 1:1 (Figura 7). Após a agitação, as amostras foram introduzidas em provetas de 1 L por 24 h para decantação do material mais grosso. Foram coletadas alíquotas do material suspenso, as quais passaram por secagem a 50 °C em estufa de renovação e circulação de ar por 3 h. A amostra de argila orgânica foi atacada com peróxido de hidrogênio 30% para a remoção da matéria orgânica. Foi utilizado o difratômetro *Panalytical* modelo Empyrean do Laboratório de Materiais de Construção Civil – LMCC/IPT. A análise foi baseada no Método da Fração Argilosa para materiais menores que 0,002 mm em lâmina orientada.

As amostras foram analisadas sob três condições: natural, saturada com etileno-glicol (glicolada) e aquecida (calcinada) a 490 °C. O método visa caracterizar os argilominerais sensíveis aos processos de glicolagem e calcinação, além dos inertes aos tratamentos.

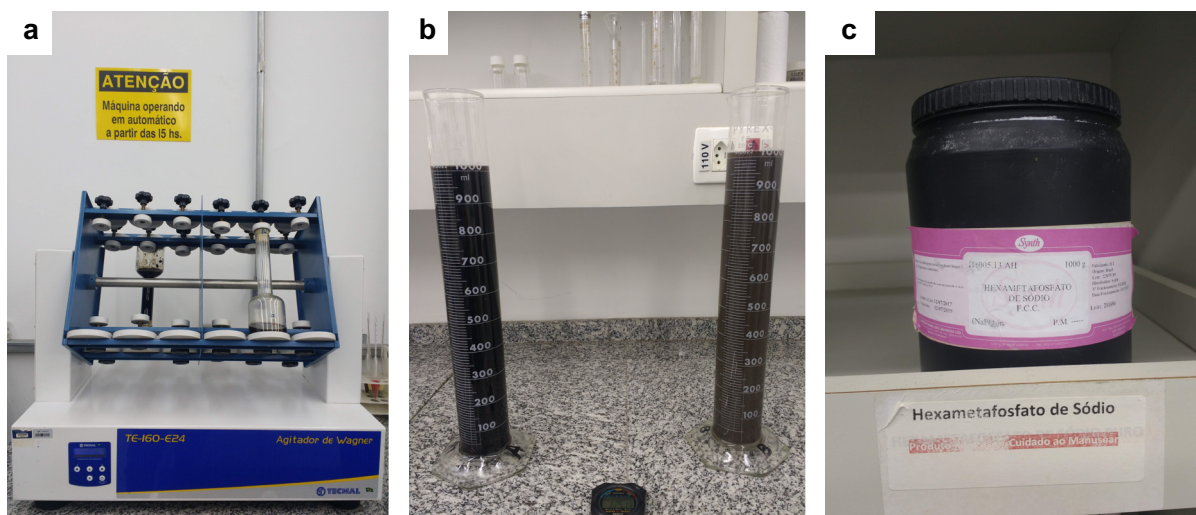


Figura 7 – a) Agitador de Wagner Tecnal TE-160/24 utilizado para agitar as amostras em balões volumétricos de 1 L. b) Provetas de 1 L com o solo orgânico (à esquerda) e solo argiloso (à direita) em processo de decantação. c) Dispersante hexametáfosfato de sódio utilizado no tratamento das amostras.

5.1.4. Amostragem de água subterrânea

Foi realizada atividade de campo para a coleta de 25 L de água do aquífero para utilização nos ensaios de bancada (*batch-tests*). O poço de monitoramento PM-16 (Figura 8) foi selecionado devido à sua localização (mais próximo aos pontos de coleta de solo) e ao seu perfil construtivo (seção filtrante instalada entre 2 m e 5 m de profundidade). A amostragem foi realizada 24 h após o esgotamento do poço de monitoramento PM-16 com o uso de *bailer* (Figura 9). Foram medidos, durante a coleta, temperatura, pH, condutividade elétrica (CE), oxigênio dissolvido (OD), sólidos totais dissolvidos (STD) e potencial de oxirredução (ORP) da água com uma sonda multiparâmetros Hanna HI 9828.

A água coletada passou pelo processo de filtração simples antes do seu armazenamento. Nele, foram instalados funis com papel filtro sobre beakers de 2 L, por onde a água foi percolada para a remoção dos materiais em suspensão. Após ser filtrada, a água foi novamente inserida nos galões de PVC, os quais foram armazenados por aproximadamente 1 mês em câmara fria a 5°C (± 1 °C).

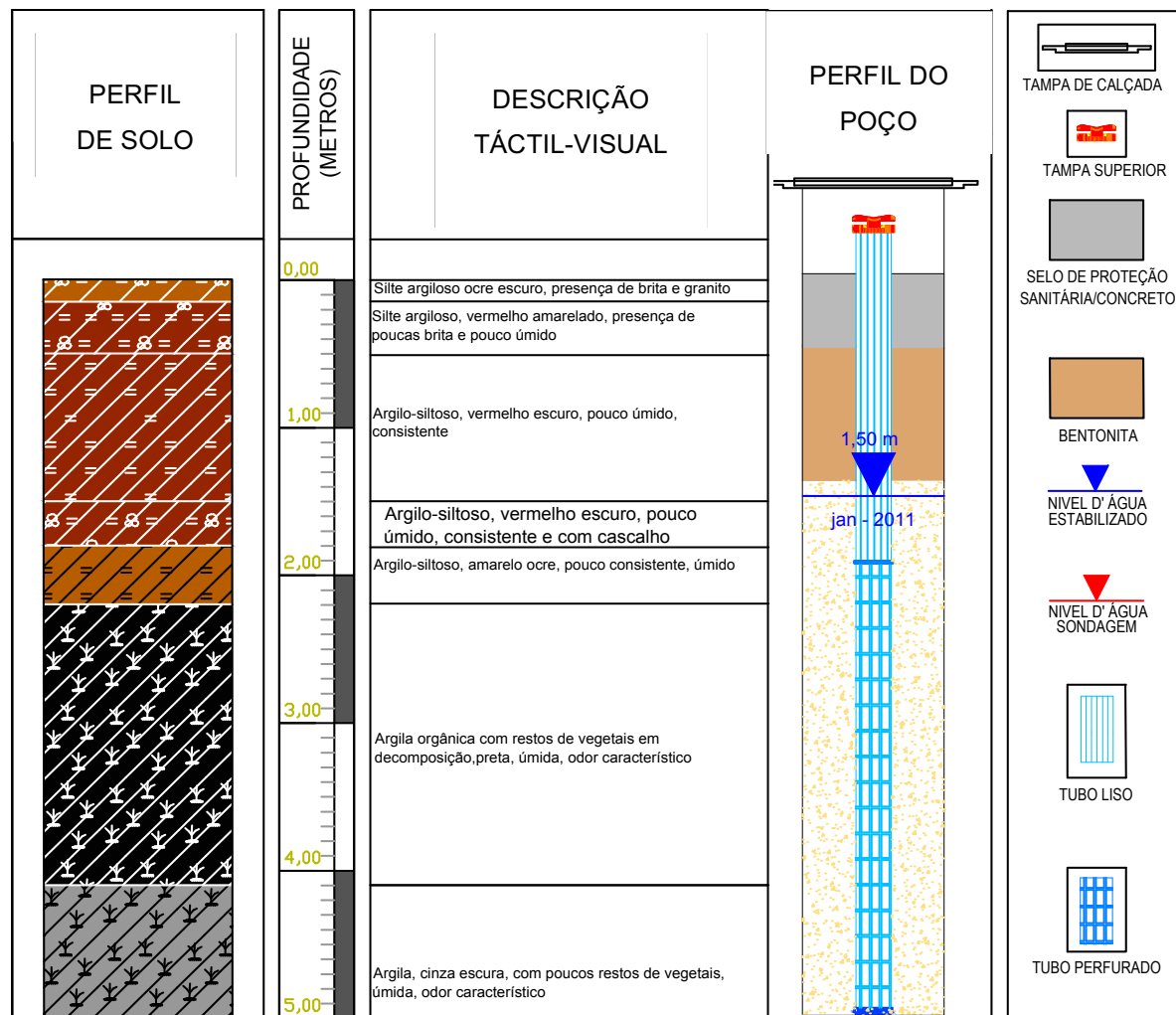


Figura 8 – Perfil construtivo do poço de monitoramento PM-16. (Fonte: Adaptado de IPT, 2005).

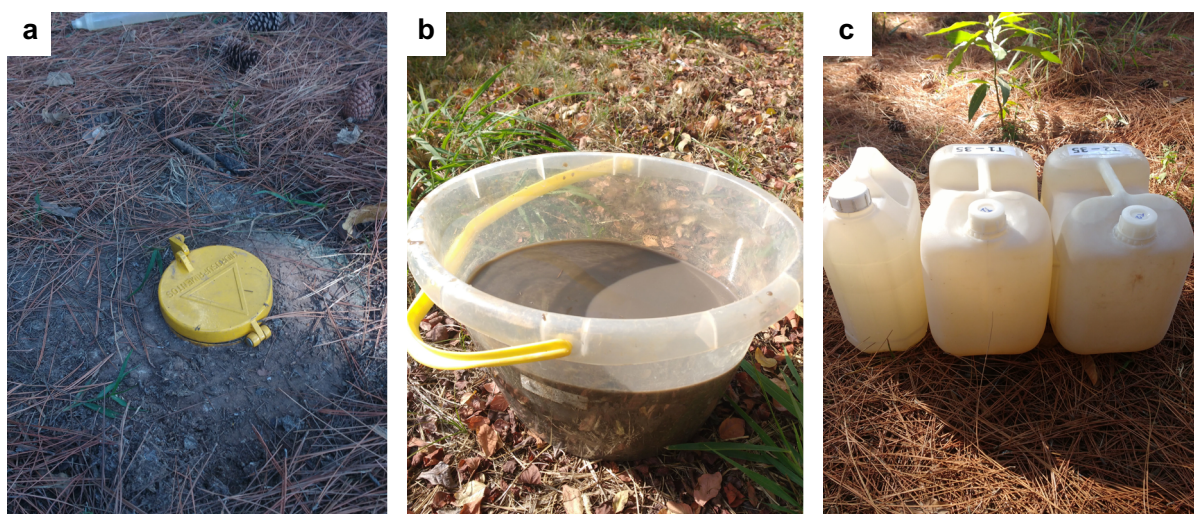


Figura 9 – a) Poço de monitoramento PM-16. b) Água de esgotamento para descarte. c) Água do aquífero armazenada em galões de PVC.

5.2. Ensaios de caracterização do comportamento químico da uranina

A escolha da uranina para a realização dos testes foi fundamentada em pesquisas bibliográficas sobre suas aplicações em hidrogeologia. Características como baixa interação em subsuperfície com os materiais sólidos do aquífero, baixa toxicidade, relativa facilidade de obtenção, alta solubilidade, fluorescência e detectibilidade corroboraram para a escolha do traçador. Outra circunstância concludente para a sua escolha foi a disponibilidade para pronto uso do kit óptico para uranina, cuja ausência poderia resultar em atrasos no andamento do trabalho. A uranina utilizada foi adquirida através da empresa *Labsynth*.

Outros corantes fluorescentes, como eosina, amino-G e rodamina WT, também foram avaliados mediante consulta bibliográfica acerca de suas características físicas e químicas. Contudo, tendo em vista o comportamento dessas substâncias em materiais semelhantes aos encontrados na área de estudo e à dificuldade de obtenção desses traçadores, assim como dos seus respectivos kits ópticos, foram descartadas suas possibilidades de uso.

5.2.1. Preparo de amostras e equipamentos

O preparo das amostras teve início com a secagem de 6 kg (total) dos três solos em estufa de circulação e renovação de ar a 48°C. O solo grosso permaneceu na estufa por 6 h, já os dois solos finos permaneceram 40 h até a secagem completa (Figura 10). Um moinho de panela foi utilizado para a desagregação dos solos finos após a secagem. As amostras foram quarteadas e individualizadas em porções de 10g.

Os ensaios foram realizados com um fluorímetro Turner TD-700 equipado com o *kit* óptico para uranina. O *kit* é composto por uma lâmpada de vapor de mercúrio e filtros de excitação e emissão de 486 nm e 510-700 nm, respectivamente.

Sua calibração foi feita através do método *Multi-point for Direct Concentrations*, no qual foram utilizadas as seguintes concentrações de uranina em água deionizada, em µg/L: 5; 10; 50; 100 e 150. Todos os ensaios foram precedidos por esse método de calibração.

Foi constatado que o limite de linearidade da curva de calibração do fluorímetro para uranina é de 1-2 mg/L. Sendo assim, as concentrações empregadas nos testes estão dentro do limite de linearidade do equipamento.

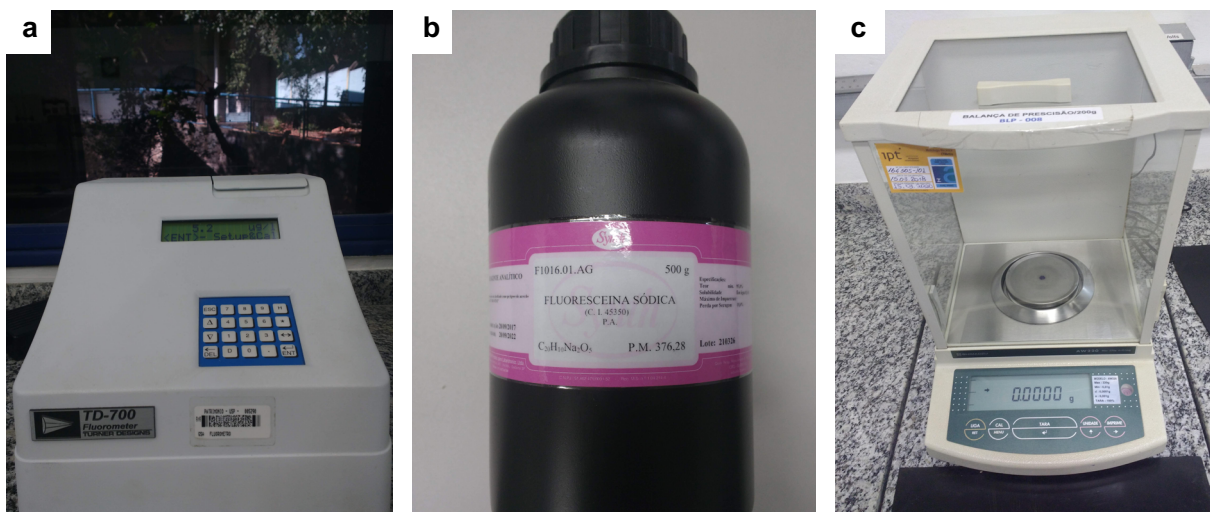
Antes de cada leitura realizada pelo fluorímetro durante a calibração e os ensaios propriamente ditos, as amostras eram induzidas ao pH 10 por adição de uma gota de solução concentrada de hidróxido de sódio, para que a maior intensidade de fluorescência da uranina fosse atingida. As pipetagens eram realizadas a aproximadamente 2 cm abaixo da superfície das soluções nos frascos âmbar para que as partículas menos densas que a água não fossem coletadas pelo pipetador.

O laboratório de análise foi mantido a uma temperatura ambiente de 22 °C ($\pm$ 2 °C). Para os *batch-tests*, durante o período de agitação das amostras, uma manta refratária opaca era mantida sobre o agitador horizontal a fim de impedir a exposição dos frascos à luz ambiente. As soluções padrão utilizadas nos experimentos foram preparadas através da diluição de 10 mg ($\pm$ 1 mg) de uranina em 1 L de água – deionizada e do aquífero – condicionadas em balões volumétricos de 1 L.

As vidrarias de laboratório e os frascos âmbar utilizados nesse trabalho eram descontaminados antes e após os ensaios, respeitando-se a seguinte sequência de lavagem:

- i) Água potável
- ii) Detergente alcalino não fosfatado
- iii) Água potável
- iv) Água deionizada
- v) Ácido clorídrico (5%)
- vi) Água deionizada
- vii) Acetona
- viii) Hexano
- ix) Secagem ao ar livre

A reutilização das pipetas e dos tubos de ensaio, durante um mesmo experimento, era acompanhada por lavagem com água deionizada.



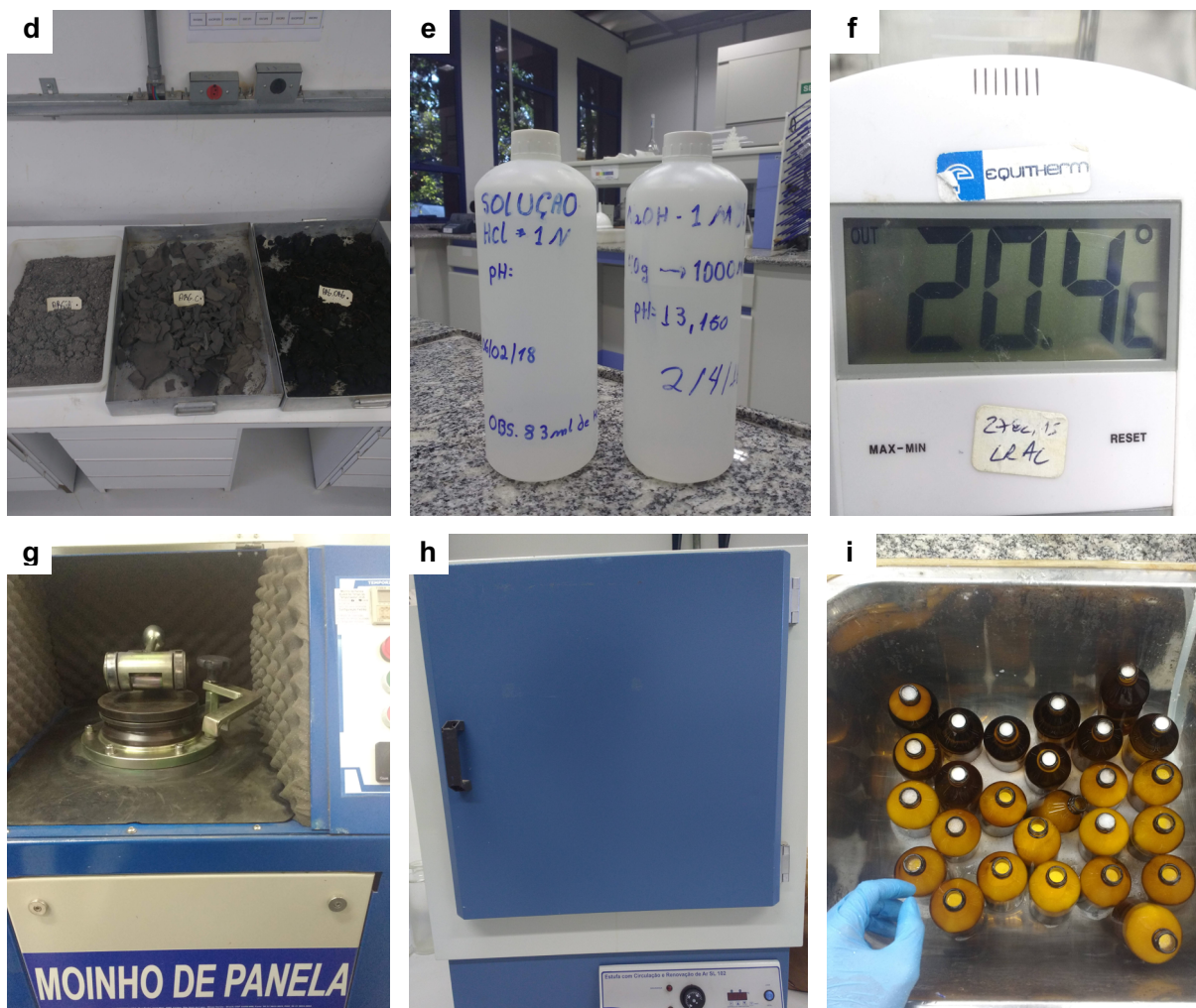


Figura 10 – a) Fluorímetro Turner TD-700. b) Uranina da fabricante LabSynth utilizada nos experimentos. c) Balança analítica Shimadzu AW200. d) Solo grosso (esquerda), solo argiloso (centro) e solo orgânico (direita) após a secagem. e) Soluções padrão de NaOH e NaCl utilizadas durante os testes com uranina. f) Termômetro digital Equitherm Tm882 utilizado para o controle de temperatura durante os testes. g) Moinho de panela Contenco I-4227 utilizado no destorroamento dos solos finos após a secagem. h) Estufa de circulação e renovação e ar Solab SL102. i) Descontaminação dos frascos âmbar antes e depois de cada utilização.

5.2.2. Ensaios qualitativos de controle

Para aferir a estabilidade das soluções de uranina em função da temperatura e do fotodecaimento durante seu armazenamento em frascos âmbar, testes qualitativos precederam o início dos ensaios. Neles, foram montadas três soluções de 100 mL de uranina em água deionizada a 150 µg/L.

O primeiro teste consistiu em expor, em frasco âmbar fechado, a solução à luz artificial do laboratório em temperatura ambiente. Após 2 h de exposição, foi constatada a manutenção da concentração de uranina.

Outro frasco foi submetido a aquecimento em estufa por 30 minutos a 38 °C. Após o término do aquecimento, duas alíquotas de solução foram retiradas, uma foi analisada a 38 °C e a

outra foi resfriada à temperatura do laboratório. Ambas as medições apresentaram perda aproximada de 10 % de fluorescência, evidenciando a degradação permanente da substância em função do aumento de temperatura.

No terceiro teste, dois tubos de ensaio transparentes de 10 mL foram preenchidos com a solução e expostos à luz solar plena: um deles na parte externa, sem controle de temperatura, e outro na parte interna do laboratório, sob a temperatura padrão. Após 2 h de exposição, as duas amostras apresentaram perdas de aproximadamente 75 % de uranina na solução, validando o caráter fotossensível do traçador.

5.2.3. Ensaio de equilíbrio químico

Foram realizados ensaios para definir o tempo de equilíbrio entre os adsorventes (sedimentos) e o adsorvato (uranina).

Em frascos âmbar, foram montadas, em duplicatas, 5 soluções de 100 ml de uranina em água destilada (75 µg/L) para 10 g de solo (Figura 11), totalizando 10 frascos por solo. As amostras foram submetidas à agitação por meia hora com o uso de um agitador horizontal Solab SL180/D a 33 rpm, e depois foram mantidas em repouso, abrigadas da luz. Em intervalos de 1, 2, 4, 8 e 24 h, foram amostradas alíquotas de 7 mL das soluções contidas em 3 frascos, um para cada solo, para serem medidas as concentrações de uranina. Antes das leituras, os frascos foram centrifugados a 1500 rpm por 10 min para que ocorresse a decantação das partículas em suspensão.

Através do fluorímetro, foram feitas as medições de concentração de uranina nas soluções para a elaboração das curvas de equilíbrio $S/m_{\text{sedimentos}}$ (concentração adsorvida no solo por massa de solo) *versus* t (tempo) para cada solo.

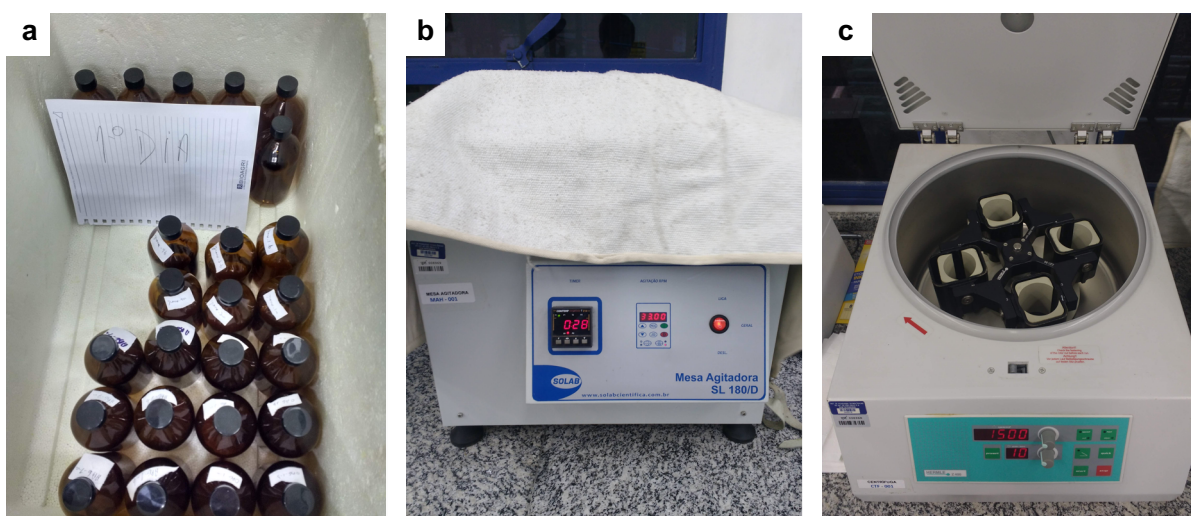


Figura 11 – a) Lote de soluções armazenado em isopor. b) Mesa agitadora Solab SL180/D recoberta por manta refratária opaca. c) Centrífuga de mesa Hermle Z400.

5.2.4. Ensaio de tempo de agitação

O ensaio de tempo de agitação foi realizado para caracterizar a relação entre o tempo de interação solo/uranina com a concentração final de uranina na solução.

Foram montadas, em duplicatas, 3 soluções de 100 mL com água deionizada e uranina (75 µg/L) para os 3 tipos de solo, totalizando 18 frascos (Figura 12).

Cada par de soluções de cada solo foi agitados para os intervalos de tempo de 30, 120 e 240 minutos em uma mesa agitadora a 33 rpm. Após a agitação, as amostras foram submetidas a um descanso de 24 h.

Antes das medições realizadas pelo fluorímetro, as amostras foram centrifugadas por meia hora a 2250 rpm para que ocorresse a decantação de partículas em suspensão.

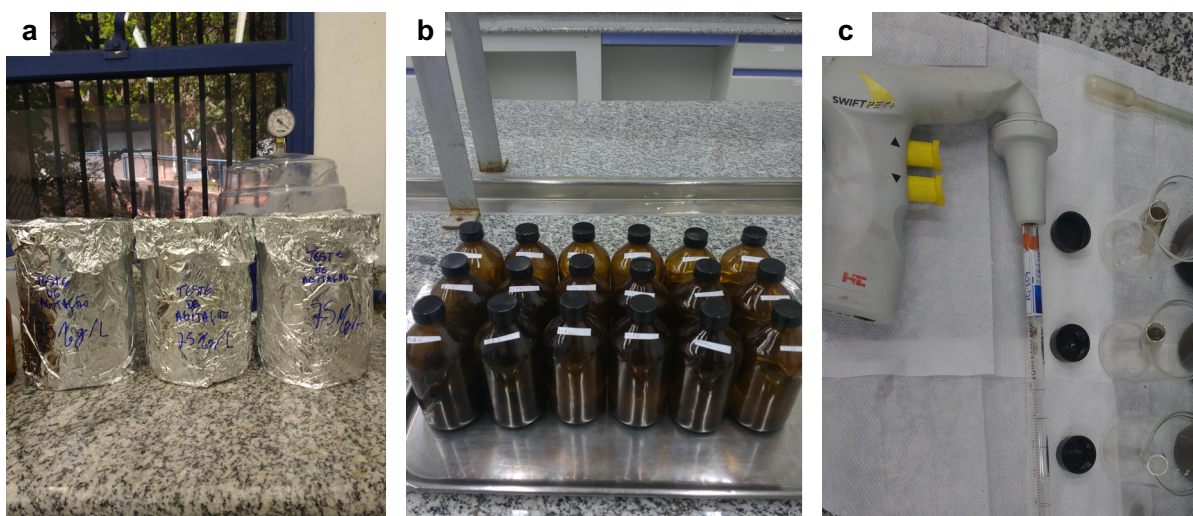


Figura 12 – a) Soluções padrão de 75 µg/L. b) Lote de soluções para o ensaio de tempo de agitação. c) Pipetador eletrônico HTL SwiftPet com pipeta de 10 mL.

5.2.5. Ensaio de variação de pH

O ensaio de variação de pH foi elaborado para aferir o comportamento fluorescente da uranina em função da variação do pH da solução.

O ensaio foi precedido pela calibração do pHmetro Digimed DM22 com soluções tampão de pH 4,00 ($\pm 0,02$) e 7,00 ($\pm 0,02$). As medições foram realizadas com um nível de confiança de 96,4 %, constante durando todo o ensaio.

Em frascos âmbar, foram montadas 30 soluções de 100 mL de uranina em água deionizada, totalizando 60 soluções, sendo 10 para cada concentração, em duplicatas: 10, 75 e 150 µg/L. Por meio do gotejamento de soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) diluídas em água deionizada (10:1), através de buretas de 25 mL, o pH das amostras foi variado entre 3 e 12 (Figura 13).

Durante o gotejamento, as soluções foram homogeneizadas por uma leve agitação para, então, serem submetidas à leitura pelo pHmetro. Esse processo foi reiterado sequencialmente até que o valor de pH fosse atingido com precisão de duas casas decimais.

Após os ajustes de pH, as concentrações de uranina nas soluções eram lidas através do fluorímetro.

Para induzir as soluções aos pHs mais ácidos e mais alcalinos (3, 11 e 12), foram utilizadas soluções mais concentradas de HCl e NaOH (sem diluição em água deionizada), uma vez que para esses valores de pH, o volume utilizado de solução diluída ultrapassaria 5% do volume total da solução contendo uranina.

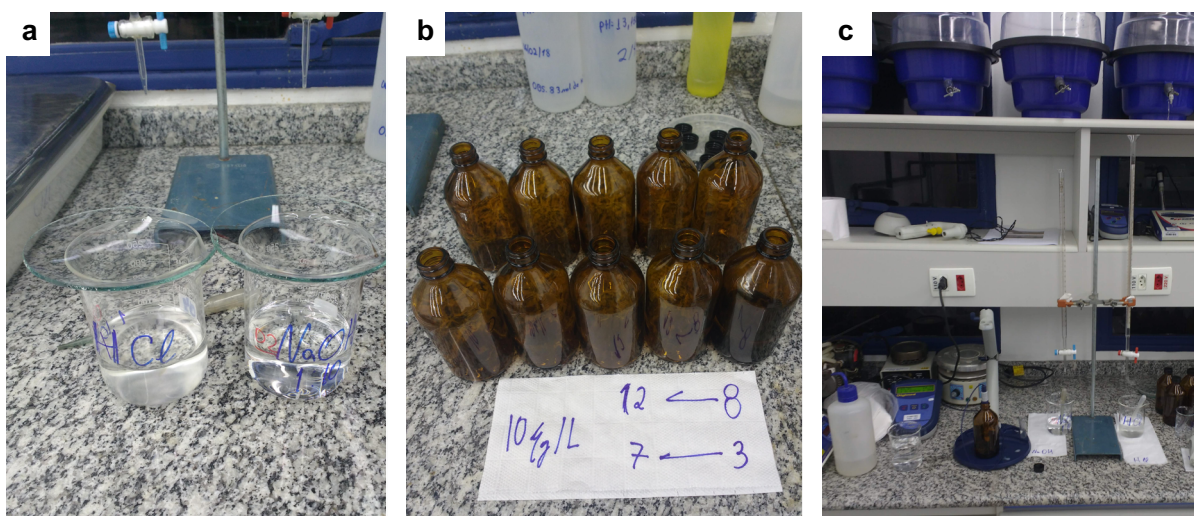


Figura 13 – a) Soluções de HCl e NaOH diluídas em 10:1 em água deionizada. b) Primeiro lote para o ensaio de variação de pH com soluções de 10 µg/L de uranina em água deionizada. c) pHmetro Digimed DM22 utilizado na leitura de pH das soluções (à esquerda) e buretas de 25 mL com soluções diluídas de HCl e NaOH, utilizadas para titulação (à direita).

5.2.6. Batch-tests

Os *batch-tests* são ensaios realizados em laboratório que permitem determinar a massa de um determinado soluto sorvida (Equação 1) em um aquífero através da determinação do seu coeficiente de partição ou adsorção (K_d) entre o sólido e a água (Equação 2), a partir do qual será estimado o coeficiente de retardação (R).

O termo sorção refere-se ao processo de transferência de massa entre o soluto dissolvido na água e o soluto presente no meio físico poroso (Zheng, 1990), no qual se assume que uma concentração de equilíbrio entre as fases é atingida.

Estes ensaios consistem em montar frascos com uma solução do soluto de interesse dissolvido em água destilada ($V_{\text{solução}}$) em contato com uma massa do solo do aquífero ($m_{\text{sedimentos}}$) durante um certo intervalo de tempo, submetido a etapas de agitação. Após o sistema atingir o equilíbrio, é medida a concentração final na solução (C) para se estimar a massa de soluto sorvida no meio sólido (S). São realizados experimentos para diversas

concentrações iniciais (C_0) a fim de se construir uma curva que relacione fase adsorvida (S) e fase dissolvida (C). O coeficiente de partição corresponde ao coeficiente angular do ajuste entre C e S, considerando a isoterma linear.

A isoterma linear descreve de maneira satisfatória o comportamento do adsorvato em baixas concentrações, assumindo que os sítios de adsorção são suficientes.

$$S = \frac{(C_0 - C) \cdot V_{\text{solução}}}{m_{\text{sedimentos}}} \quad \text{Equação 1}$$

$$K_d = \frac{S}{C} \quad \text{Equação 2}$$

$$R = 1 + (\rho_b / n_e) \cdot K_d \quad \text{Equação 3}$$

Onde,

S: Concentração adsorvida [M/M]

C_0 : Concentração inicial da solução [M/L³]

C: Concentração final da solução [M/L³]

$V_{\text{solução}}$: Volume da solução [L³]

$m_{\text{sedimentos}}$: massa de sedimentos [M]

K_d : Coeficiente de partição ou adsorção [L³/M]

R: Coeficiente de retardação []

ρ_b : densidade seca do solo ou sedimentos [M/L³]

n_e : porosidade específica []

Os *batch-tests* foram realizados para três solos (orgânico, argila e areia grossa) e dois tipos de água - deionizada e do aquífero - na razão de 10 g de solo para 100 mL de solução, conforme a Figura 14. Foram utilizadas soluções com as seguintes concentrações de uranina, em µg/L: 5, 10, 50, 100 e 150.

Três lotes foram montados, um para cada solo, os quais compreenderam triplicatas para as cinco concentrações em dois tipos de água, totalizando 90 amostras (Figuras 14 e 15). Foram realizadas, para cada lote, medições de branco: um de cada água no início e dois de solo, um no início e outro no término das medições de leitura de uranina.

As alíquotas de solo foram inseridas nos frascos por meio de funis de PVC com cautela para que não houvesse contato do material com a solução.

A fluorescência de fundo da água natural e dos solos foi definida através da análise dos brancos. Após agitação por meia hora a 33 rpm na mesa agitadora, as amostras foram mantidas em repouso por um tempo de equilíbrio (t_{eq}), definido para cada solo através dos resultados dos ensaios de equilíbrio: 2 h para os solos finos e 24 h para o solo grosso. Os frascos foram centrifugados a 1500 rpm por 10 min para que ocorresse a decantação das partículas finas ante das medições.

A alíquotas destinadas à leitura pelo fluorímetro eram coletadas a aproximadamente 2 cm das superfícies das soluções contidas nos frascos.

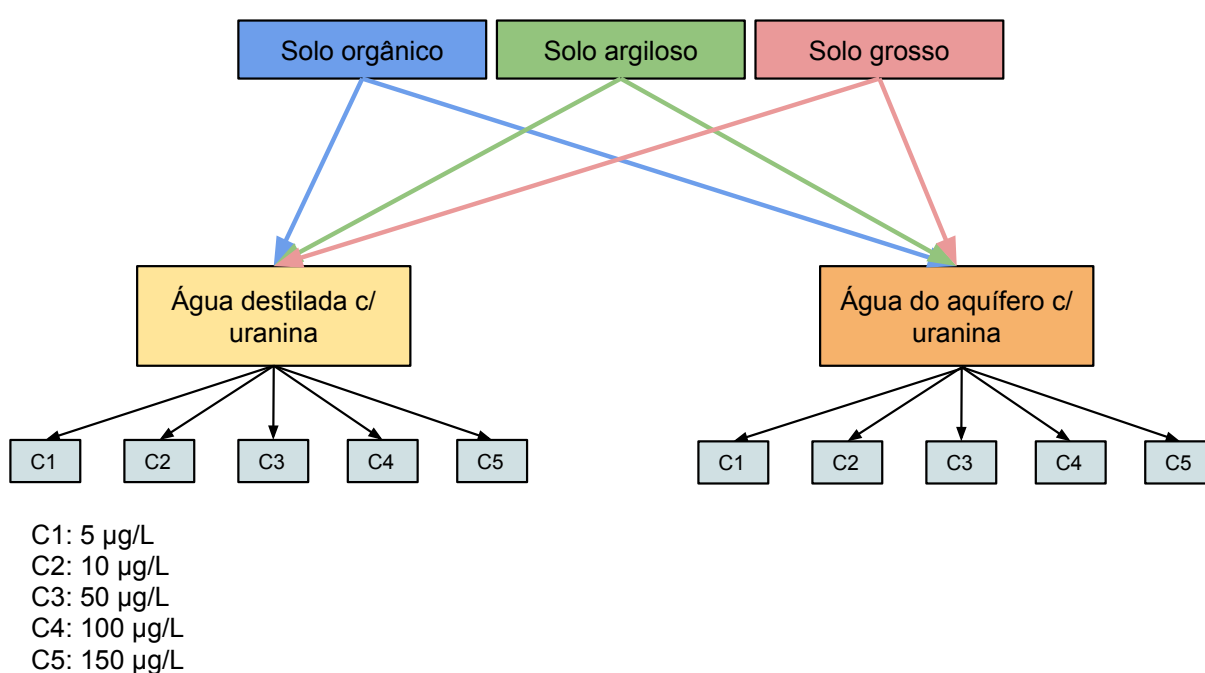


Figura 14 – Fluxograma dos *batch-tests* realizados.

Com a finalidade de evitar os efeitos do decaimento fotoquímico na uranina, as soluções foram mantidas em frascos âmbar e acondicionadas em caixas de isopor, abrigadas da luz. No final de cada lote, o aparelho foi novamente calibrado para maior conformidade das leituras.

Para o solo grosso com água do aquífero, um segundo teste foi realizado a fim de ratificar ou refutar os resultados não esperados obtidos no primeiro ensaio. Dessa forma, um novo lote de soluções foi montado, mantendo-se os procedimentos dos ensaios anteriores. Contudo, optou-se pelo aumento da intensidade e do tempo de rotação dos frascos na centrífuga, respectivamente: de 1500 rpm para 2250 rpm, e de 15 min para 30 min.

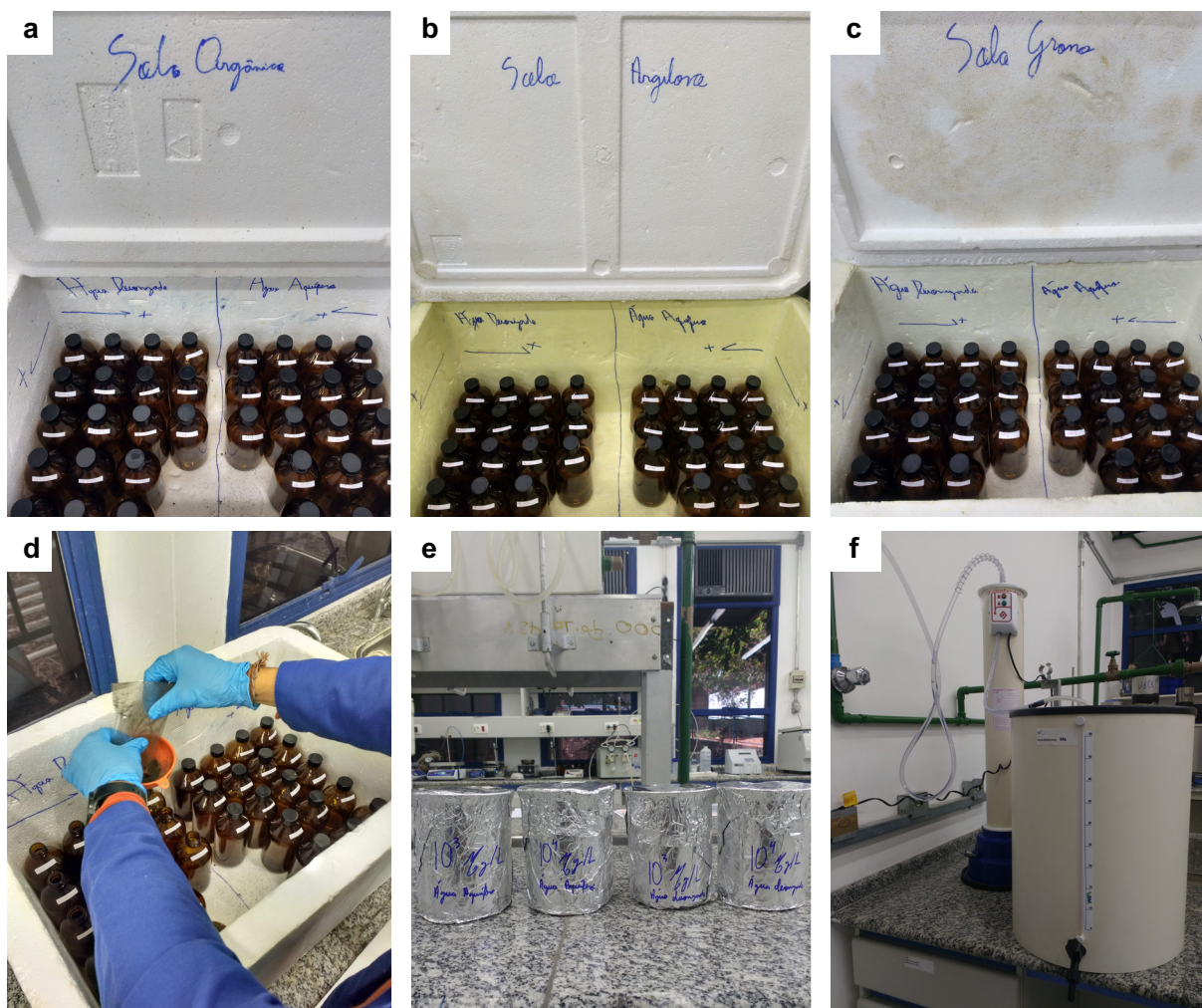


Figura 15 – a), b) e c) Lotes de amostras de solo orgânico, solo argiloso e solo grosso, respectivamente. d) Montagem dos lotes com a adição dos solos. e) Soluções padrão para diluição das soluções com uranina. f) Deionizador leito misto Q380M utilizado durante os ensaios.

6. DIFICULDADES ENCONTRADAS

Algumas dificuldades foram encontradas ao longo do Trabalho de Formatura, motivando modificações no escopo inicial do projeto (Figura 16). Quatro alterações foram realizadas:

- i) Foi revista a divisão estratigráfica inicialmente admitida para o aquífero. O modelo vigente segue a estratigrafia proposta durante a elaboração do perfil hidrogeológico da área.
- ii) Foram definidas equivocadamente as cinco concentrações das soluções de uranina a serem utilizadas nos *batch-tests*. Ao calibrar o fluorímetro, os valores das concentrações de uranina foram reavaliados e reduzidos em três ordens de grandeza, de mg/L (ppm) para µg/L (ppb).

- iii) Foi inicialmente proposta a calibração do fluorímetro através do método *Multi-point for Direct Concentrations* para as cinco concentrações, em µg/L: 1, 5, 50 100 e 150. Contudo, foi observado um melhor ajuste da curva de calibração do fluorímetro para as seguintes concentrações, em µg/L: 5, 10, 50, 100 e 150. Sendo assim, o segundo intervalo de concentrações foi definido para o procedimento de calibração do fluorímetro durante todos os ensaios.
- iv) Inicialmente, a preparação das colunas de sedimentos seria baseada na coleta de amostras indeformadas por cravação de amostrador tipo *Shelby*. A proposta deixou de integrar o conjunto de atividades desde a elaboração do Relatório de Progresso devido ao possível comprometimento do prazo de entrega do Trabalho de Formatura.

Uma nova proposta foi, então, elaborada para o projeto, a qual contava com a substituição do amostrador do tipo *Shelby* pela cravação contínua de amostradores tipo *liner* para a confecção das colunas de sedimentos, método pelo qual seriam obtidas amostras deformadas. Entretanto, em função do tempo de entrega da Monografia do Trabalho de Formatura, a segunda proposta foi desenvolvida até a etapa de campo para a coleta de material.

A confecção das colunas será realizada no Projeto de Capacitação 500.414A - Aplicação de traçadores na investigação de áreas contaminadas: parcerias entre o IPT e a Bélgica, posteriormente, porém, à elaboração do presente Trabalho de Formatura.

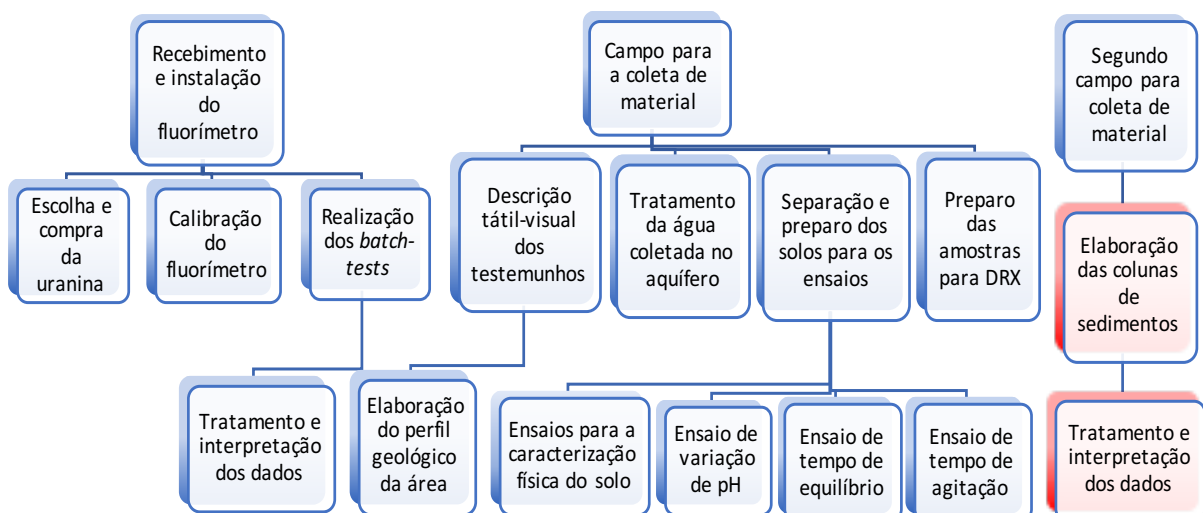


Figura 16 – Fluxograma de atividades do Trabalho de Formatura. As atividades realizadas e as não realizadas encontram-se destacadas em azul e vermelho, respectivamente.

7. RESULTADOS OBTIDOS

As atividades realizadas no presente Trabalho de Formatura serão exibidas no XX Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas e um resumo expandido será publicado nos anais do evento. Os resultados dos experimentos conduzidos nesse trabalho encontram-se relacionados abaixo.

7.1. Caracterização física dos solos e da água do aquífero

No *site*, a porção rasa da cobertura aluvionar do Aquífero São Paulo foi segmentada em três camadas litológicas.

Recoberta por 2,5 m de aterro, a primeira camada é composta por uma argila orgânica siltosa pouco arenosa de cor preta em presença de material lenhoso grosso, com diminuição descendente gradual em volume de matéria orgânica até a sua base, a 5,0 m de profundidade. Sotoposto à camada de solo orgânico, entre 5,0 m e 7,0 m, o segundo nível compreende uma argila plástica cinza-escura com gradação para areia média argilosa moderadamente selecionada e subangulosa, sob forma de lentes milimétricas a centimétricas. A terceira camada é formada por uma areia quartzosa média a grossa de coloração cinza-clara com presença de cascalho e, subordinadamente, minerais micáceos.

As Tabelas 2 e 3 fornecem algumas características físicas dos solos dos três níveis do aquífero e físico-químicas da água subterrânea no PM-16, respectivamente.

Cabe dizer que a fração de carbono orgânico (foc) do solo orgânico (TR02/2,65-4,50) não pôde ser definida devido à extrapolação do limite de quantificação do método empregado (IPT-11940). Para o mesmo solo, o teor de matéria orgânica (MO), estabelecido pelo método da perda por ignição a 400°C (IPT-6914), ultrapassou, em massa, 60% do total da amostra. O ensaio de granulometria conjunta (IPT-38520) também não foi realizado para essa amostra em virtude da presença de grande volume de material lenhoso grosso.

A amostra de solo argiloso (TR01/6,30-7,50) apresentou elevada contribuição, em massa, de carbono orgânico na MO total, com 73,93 g por kg de solo.

Através da análise granulométrica conjunta, as amostras de solo argiloso e solo grosso apresentaram, em percentagem de areia total, respectivamente, 48,87 % e 9,04 % de areia fina, 5,46 % e 25,89 % de areia média e 0,10 % e 58,65 % de areia grossa.

Tabela 2 – Características físico-químicas dos solos utilizados nos *batch-tests*.

Solo	Amostra	fco (g/kg)	Teor MO (%)	Classificação Granulométrica (%)		
				Argila	Silte	Areia Total
Solo orgânico	TR02/2,65-4,50	> máx.*	66,07	**	**	**
Solo argiloso	TR01/6,30-7,50	73,93	5,52	19,53	26,04	54,44
Solo grosso	TR02/7,15-9,00	0,83	0,46	3,21	3,21	93,58

*Valor superior ao limite de quantificação do método.

**Ensaio não realizado.

As características físico-químicas da água do aquífero, medidas *in situ* no poço de monitoramento PM-16, cuja seção filtrante encontra-se entre 2 m e 5 m de profundidade, estão representadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros físico-químicos da água do aquífero do PM-16.

Temperatura (°C)	pH	CE (μS/cm)	OD (mg/L)	STD (ppm)	ORP (mV)
21,2	6,45	1006	0,53	536	-48,2

7.2. Mineralogia da fração argila

As amostras de solo orgânico e de solo argiloso foram submetidas à análise mineralógica por meio de Difração de Raio-X. Os valores da análise semiquantitativa estão expressos em percentagem normativa das fases presentes nas lâminas.

Os resultados apresentados na Tabela 4 indicam uma predominância de argilominerais 1:1 do grupo da caulinita tanto no solo orgânico (entre 95% e 96%) quanto para o solo argiloso (entre 80% e 85%). Ocorrem subordinadamente, para ambos os solos, argilominerais 2:1 dos grupos da vermiculita, illita e sepiolita, associados a hidróxido de alumínio (gibbsita).

Nas Figuras 17 e 18 são apresentados os difratogramas para as três determinações.

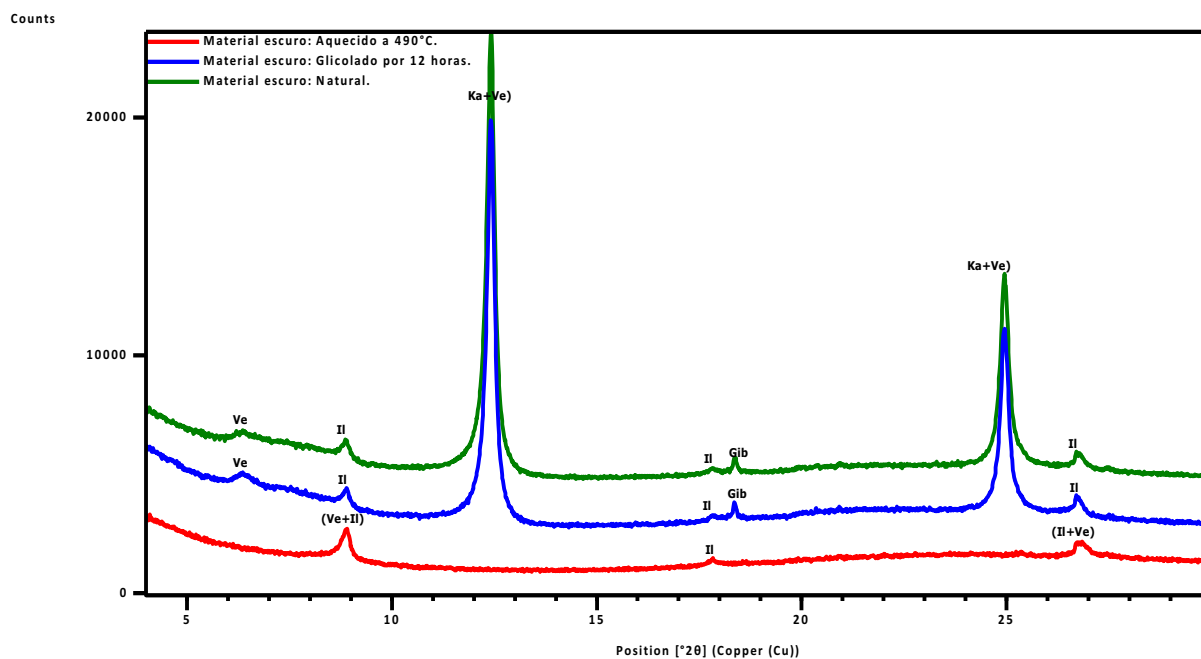


Figura 17 – Difratomogramas de raios X da amostra de solo orgânico em três determinações (aquecida, glicolada e natural). Notação utilizada: Ka = Caulinita, Ve = Vermiculita, II = Illita, Gib = Gibbsita.

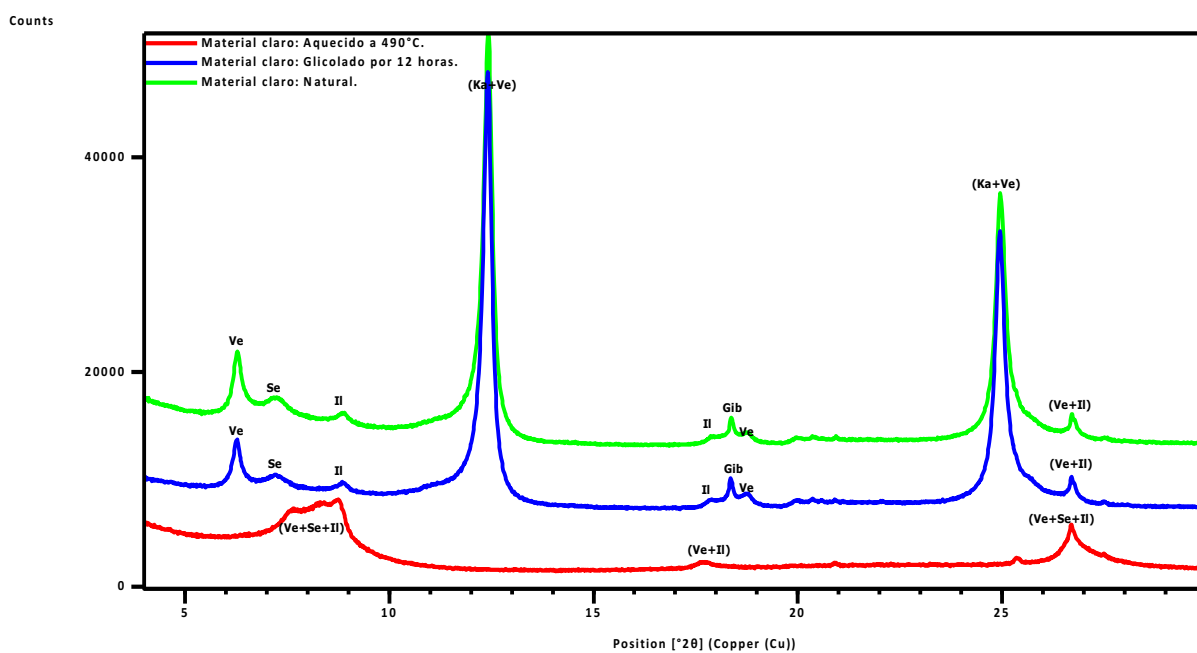


Figura 18 – Difratomogramas de raios X da amostra de solo argiloso em três determinações (aquecida, glicolada e natural). Notação utilizada: Ka = Caulinita, Ve = Vermiculita, II = Illita, Gib = Gibbsita.

Tabela 4 - Resultados das análises semiquantitativas de argilominerais por difração de raios-X.

Identificação	Semiquantificação do teor em (%)
Solo Orgânico	Argilomineral do grupo da Caulinita (95-96); Argilomineral do grupo da Vermiculita (1-2); Argilomineral do grupo da Illita (2-3);
Solo Argiloso	Argilomineral do grupo da Caulinita (80-85); Argilomineral do grupo da Vermiculita (5-10); Argilomineral do grupo da Sepiolita (2-3); Argilomineral do grupo da Illita (<2);

7.3. Tempo de equilíbrio químico

A Figura 19 apresenta as curvas de adsorção da uranina em relação aos três solos ao longo de 24 h. As três curvas atingiram patamares a diferentes concentrações.

Para o solo grosso, o equilíbrio foi atingido com cerca de 20% de uranina adsorvida em de aproximadamente 8 h de repouso. As soluções contendo o solo orgânico e o solo argiloso entraram em equilíbrio na primeira hora, com aproximadamente 90% e 35% de uranina adsorvida, respectivamente.

Desta forma, foram obtidos os intervalos de descanso das soluções durante os *batch-tests* para cada tipo de solo, tendo em vista o tempo de equilíbrio químico entre o adsorvato e o adsorvente.

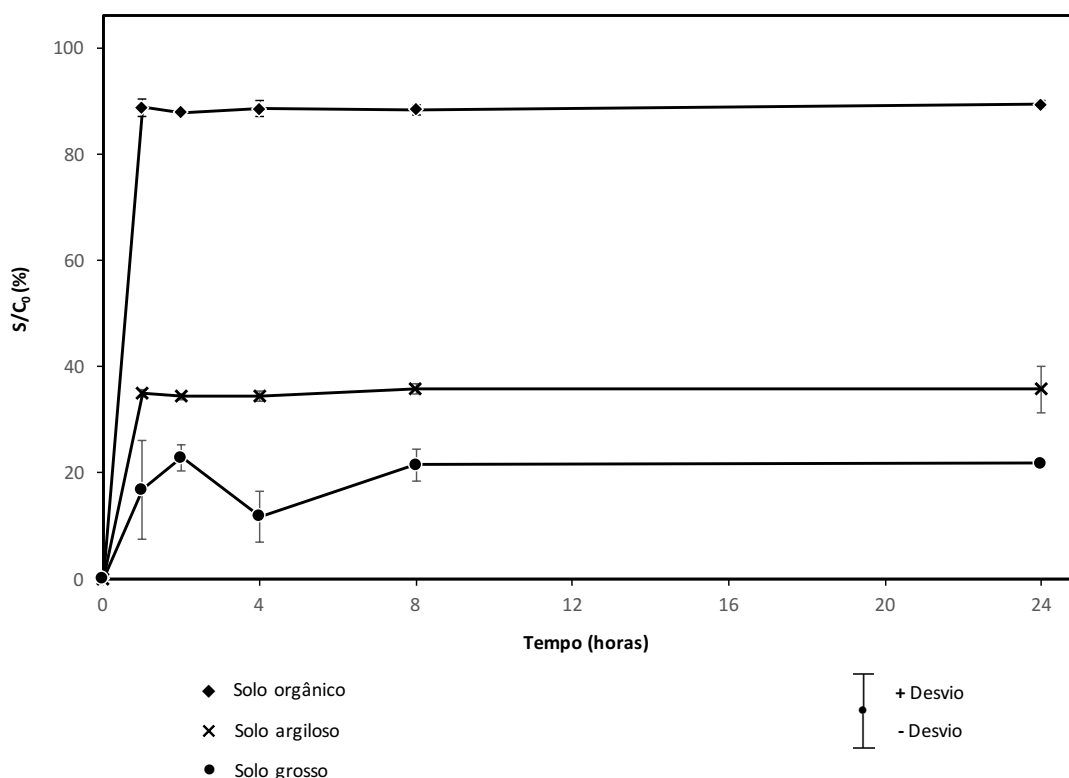


Figura 19 – Curva de adsorção da uranina em função do tempo de repouso para os três solos avaliados.

7.4. Tempo de agitação

A Figura 20 apresenta a variação da concentração final da uranina na solução em função do tempo de agitação das amostras contendo os solos avaliados.

A influência do tempo de agitação das soluções na adsorção da uranina não é significativa para nenhum dos três solos. A maior variação foi constatada para o solo argiloso, cuja diferença entre o valor máximo e o valor mínimo foi de 3,9 $\mu\text{g/L}$, observados respectivamente para o tempo mínimo (30 min) e tempo máximo (240 min). Para o solo grosso, a variação entre o valor máximo e o valor mínimo foi de 3,1 $\mu\text{g/L}$, contudo essa diferença não é linearmente crescente em relação ao tempo de agitação. A concentração final de uranina na solução contendo o solo orgânico manteve-se praticamente constante para os três intervalos de agitação.

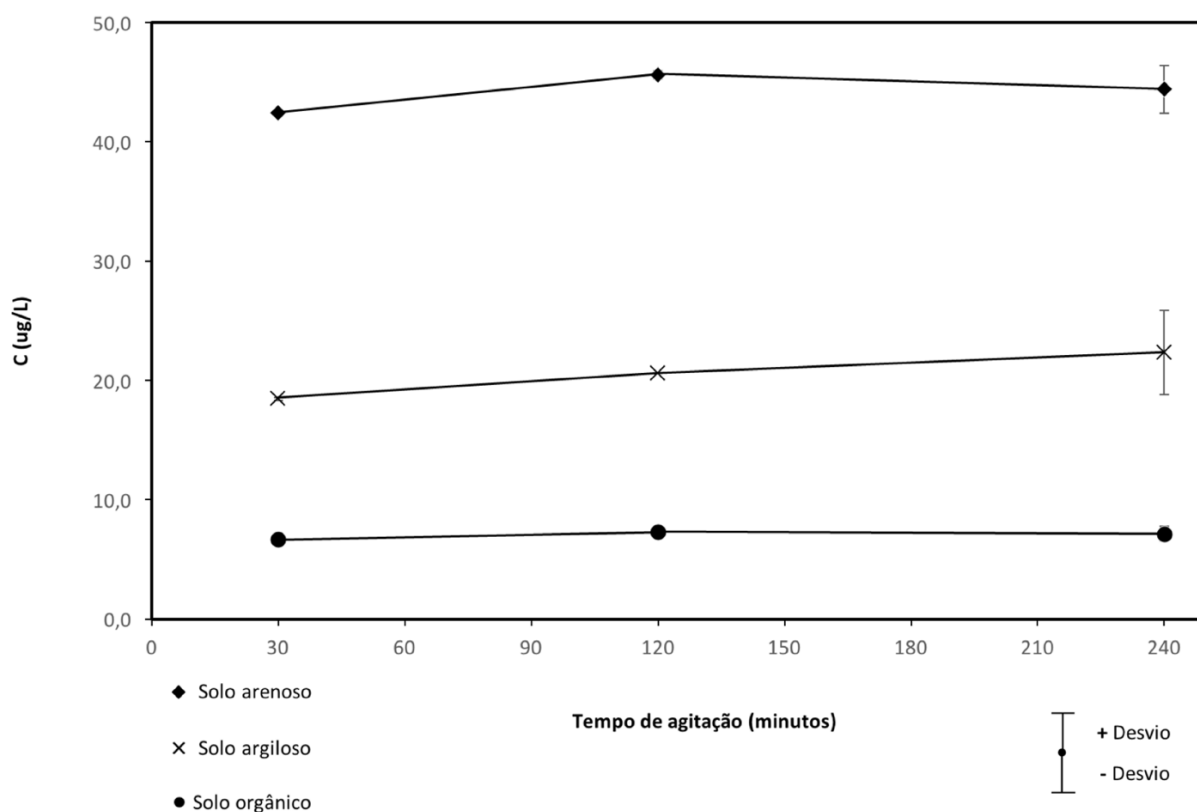


Figura 20 – Concentração final de uranina na solução *versus* tempo de agitação para os três tipos de solo.

7.5. Ensaio de variação de pH

A propriedade fluorescente das moléculas de uranina está diretamente relacionada ao pH da solução (Figura 21).

Em pHs ácidos, os valores de C não ultrapassam 50% da concentração inicial do traçador nas soluções, tendendo a zero com o incremento da acidez. Para valores de pH entre 3 e 7, as curvas C/C_0 *versus* pH apresentam um crescimento exponencial em função do aumento do

grupo funcional hidroxila nas soluções para as três concentrações iniciais de uranina (10, 75 e 150 µg/L). Os pontos de inflexão das curvas ocorrem em pHs levemente alcalinos, já com valores de C entre 70% e 90% em relação a C_0 . A partir do pH 9, as curvas atingem um patamar e se estabilizam com a razão C/C_0 próxima a 1, quando a uranina exibe sua máxima intensidade de fluorescência.

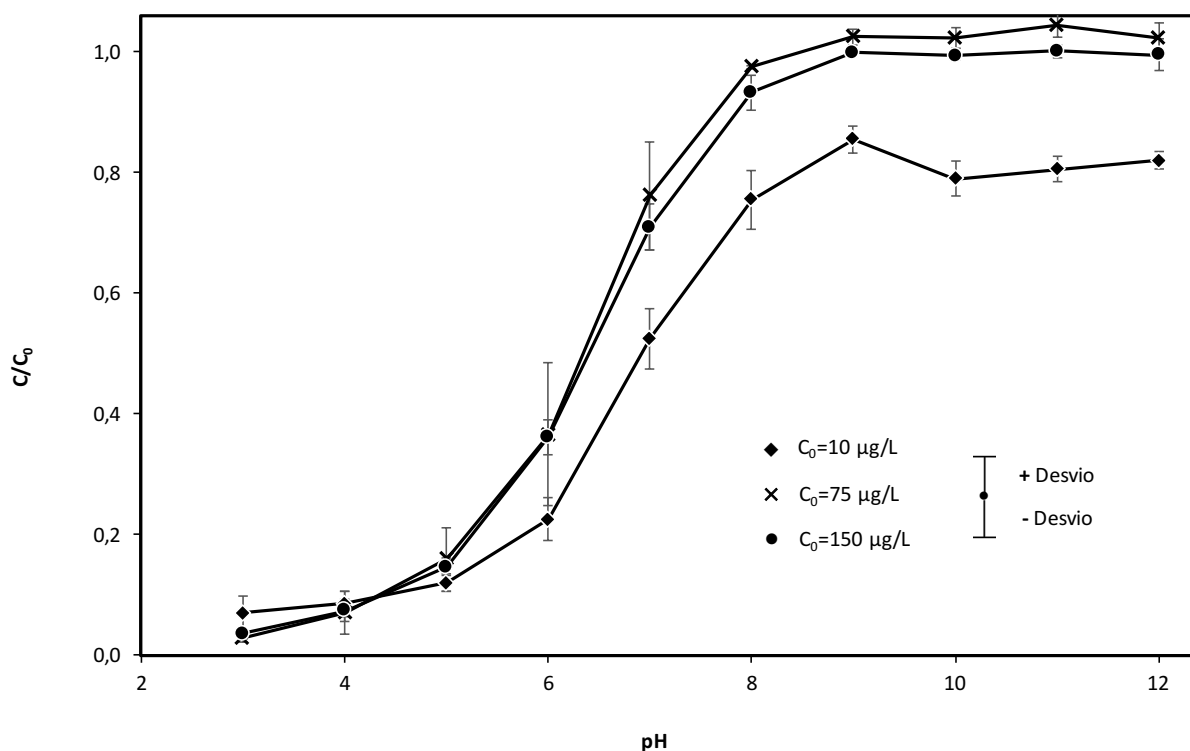


Figura 21 – Variação da concentração de uranina em função do pH das soluções.

7.6. Batch-tests

7.6.1. Solos finos

Os gráficos nas Figuras 22, 23, 24 e 25 indicam, para ambos os solos finos, uma correlação não esperada entre a concentração adsorvida (S) de uranina nos sedimentos, em µg/g, e a concentração final (C) do traçador, em µg/L. A distribuição dos pontos nos diagramas de dispersão S versus C mostram um alinhamento subvertical, cujas variações dos valores de C são muito baixas.

As medições obtidas de C para o solo orgânico, tanto com a água deionizada quanto com a água do aquífero, para as cinco concentrações iniciais (C_0) de traçador na solução, variaram de 8,1 µg/L a 10,2 µg/L.

Os valores de C nos brancos iniciais (BOi)) com solo orgânico, em ausência de uranina, foi de BOi = 8,2 µg/L e 9,5 µg/L, e BOf = 8,2 µg/L e 7,8 µg/L, respectivamente para os testes com água deionizada e com água do aquífero. Ainda para o solo orgânico, a concentração

adsorvida do traçador variou entre $-3,3 \times 10^{-2} \mu\text{g/g}$ e $1,42 \mu\text{g/g}$, nos testes com água deionizada, e entre $-4,3 \times 10^{-2} \mu\text{g/g}$ e $1,41 \mu\text{g/g}$ com água do aquífero.

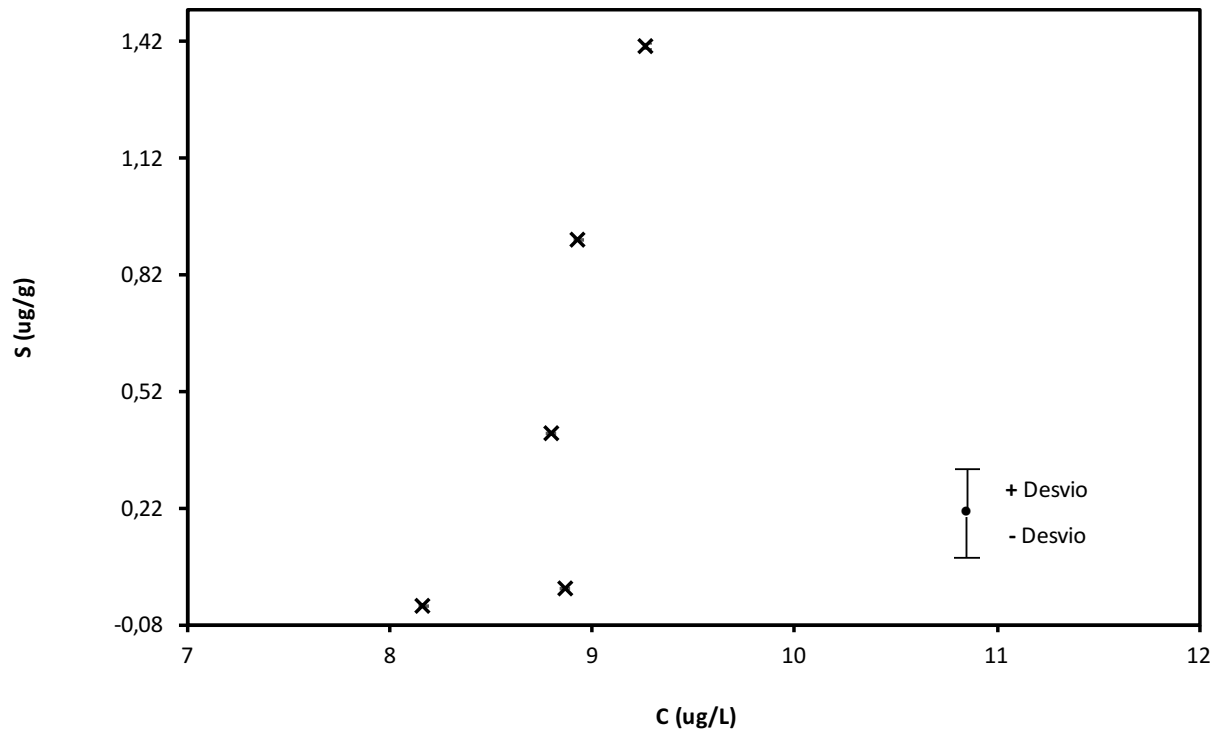


Figura 22 – Concentração de uranina adsorvida no solo orgânico *versus* concentração final de uranina na solução com água deionizada.

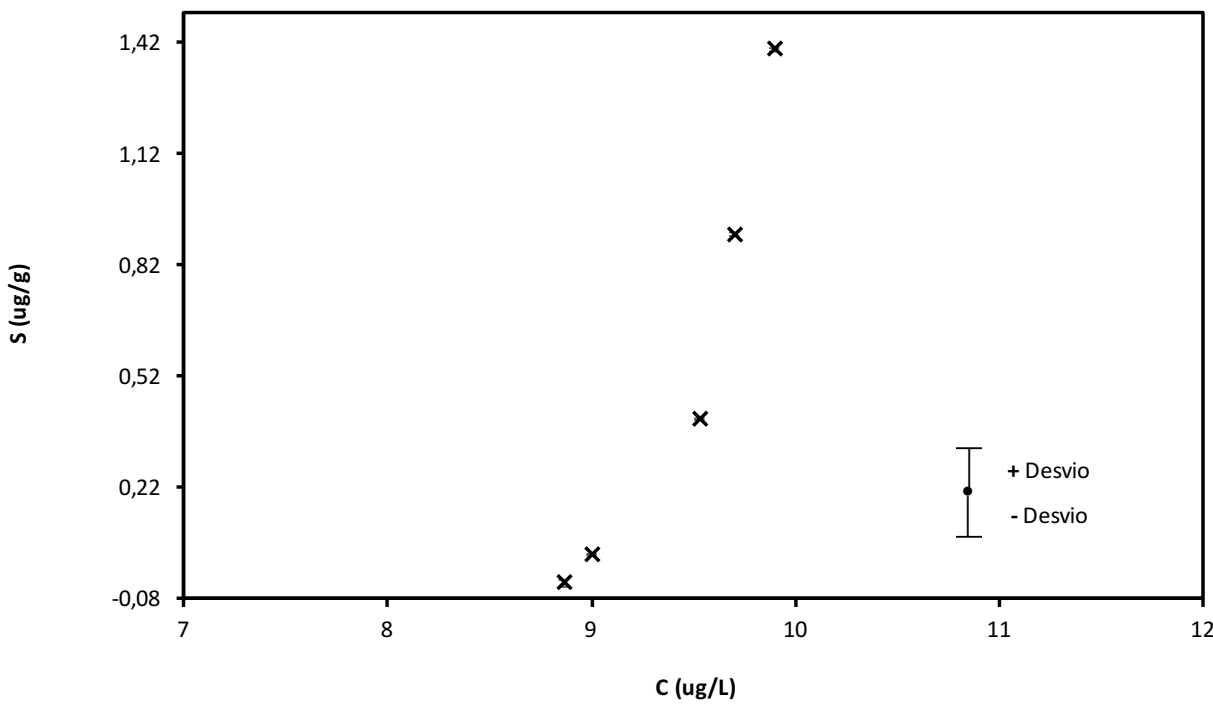


Figura 23 – Concentração de uranina adsorvida no solo orgânico *versus* concentração final de uranina na solução com água do aquífero.

Os brancos iniciais (BAi) e finais (BAf) para o solo argiloso, com as águas deionizada e do aquífero, em ausência de uranina, apresentaram resultados semelhantes, com valores de C próximos a 40 µg/L. As concentrações finais do traçador nas soluções com água deionizada variaram de 40,4 µg/L a 47,4 µg/L. Nas soluções contendo a água do aquífero, as variações de C foram muito afins em relação às soluções contendo água deionizada, com concentrações oscilando entre 43,9 µg/L e 42,9 µg/L, para C_0 entre 5 µg/L e 150 µg/L. A concentração adsorvida de uranina no solo argiloso em função da variação de C_0 foi semelhante para ambas as águas, com valores variando entre $-3,9 \times 10^{-1}$ µg/g e 1,0 µg/g.

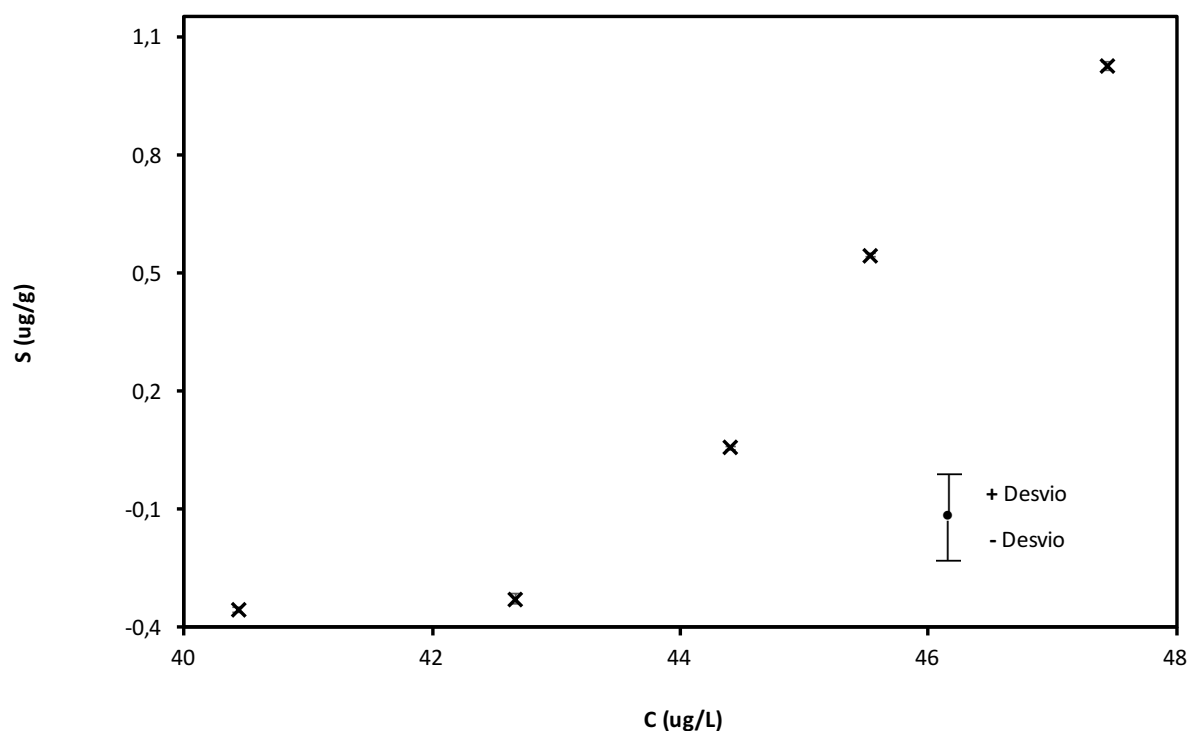


Figura 24 – Concentração de uranina adsorvida no solo argiloso *versus* concentração final de uranina na solução com água deionizada.

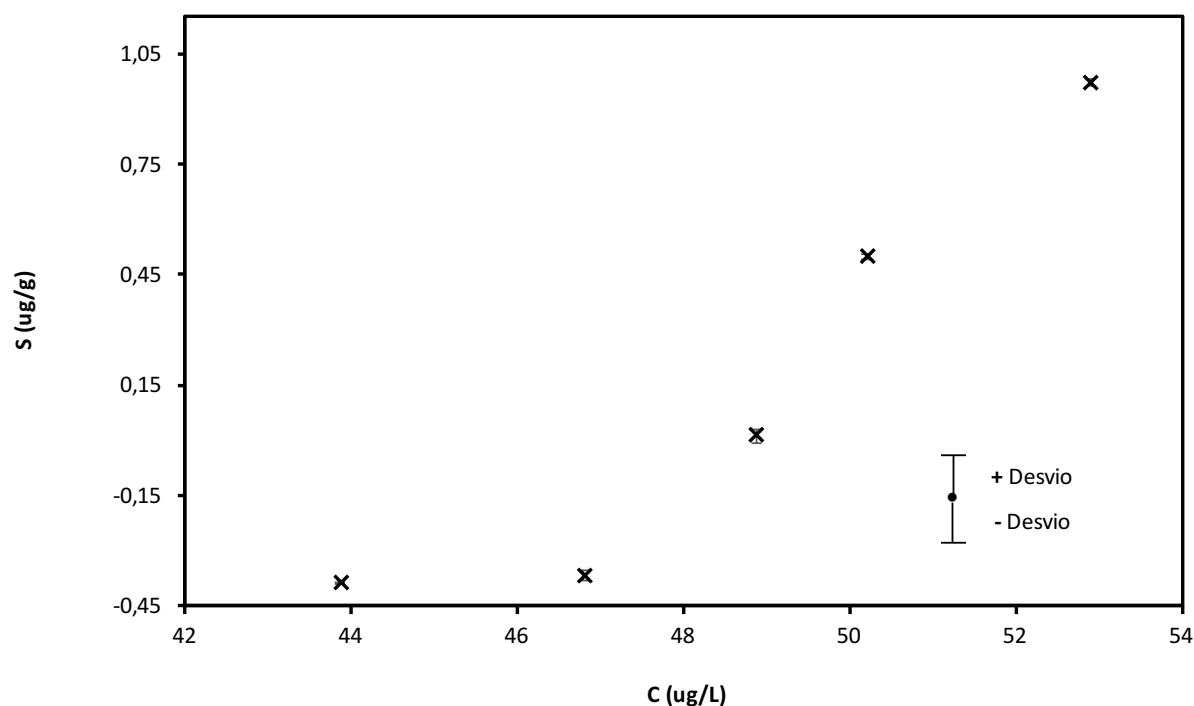


Figura 25 – Concentração de uranina adsorvida no solo argiloso *versus* concentração final de uranina na solução com água do aquífero.

7.6.2. Solo grosso

Os resultados dos *batch-tests* para o solo grosso, em ambas as águas utilizadas, definiram uma distribuição de tendência linear com expressiva variação de C nos diagramas de dispersão S *versus* C, representados nas Figuras 26 e 27.

A medição dos brancos iniciais (BGi) e finais (BGf) com solo grosso foram: BGi = 3,1 µg/L e 0,7 µg/L; BGf = 4,3 µg/L e 1,8 µg/L, alusivos às águas deionizada e do aquífero, respectivamente.

Nas condições representadas pela Figura 26, os valores obtidos de S variaram de $-1,90 \times 10^{-2}$ µg/g a $2,67 \times 10^{-1}$ µg/g. Para os ensaios realizados com água do aquífero, a concentração adsorvida do traçador no solo variou entre $4,00 \times 10^{-3}$ µg/g e $2,88 \times 10^{-1}$, respectivamente para $C_{0\text{mín}}$ e $C_{0\text{máx}}$.

As concentrações finais de uranina nas soluções, para os cinco valores de C_0 , atingiram valores muito próximos para as duas águas, variando entre 4,4 µg/L e 127,8 µg/L.

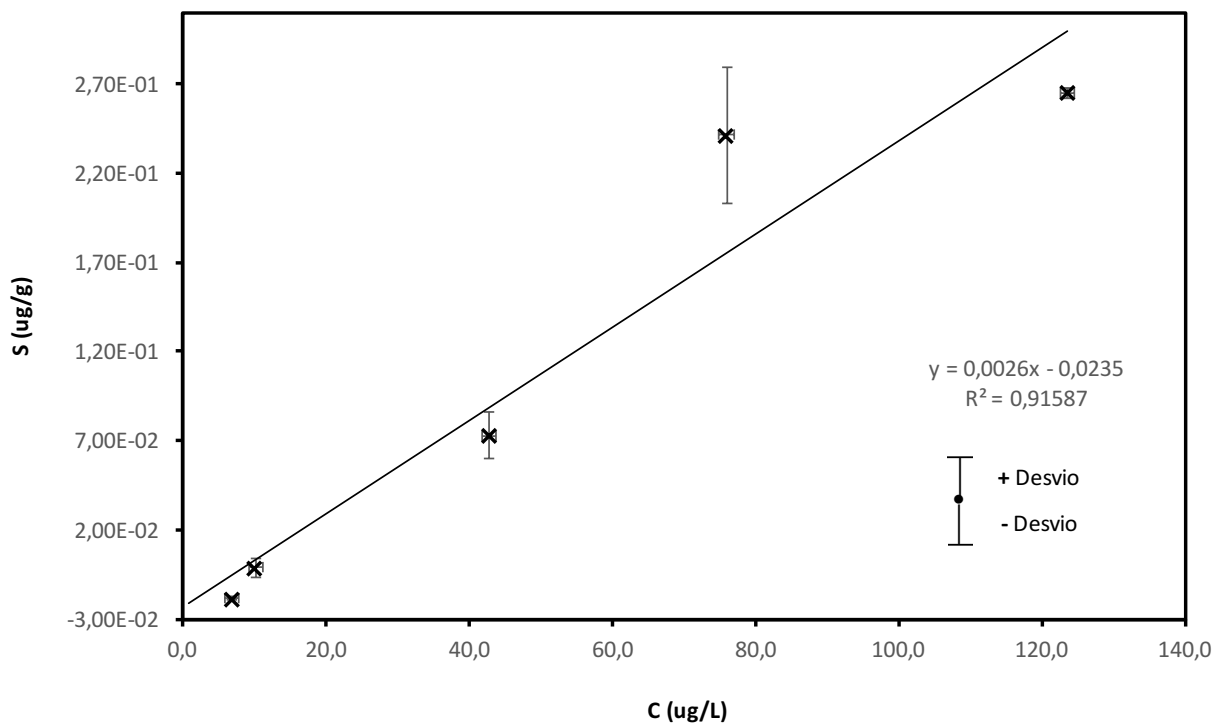


Figura 26 – Concentração de uranina adsorvida no solo grosso *versus* concentração final de uranina na solução para água deionizada com reta ajustada à distribuição dos pontos.

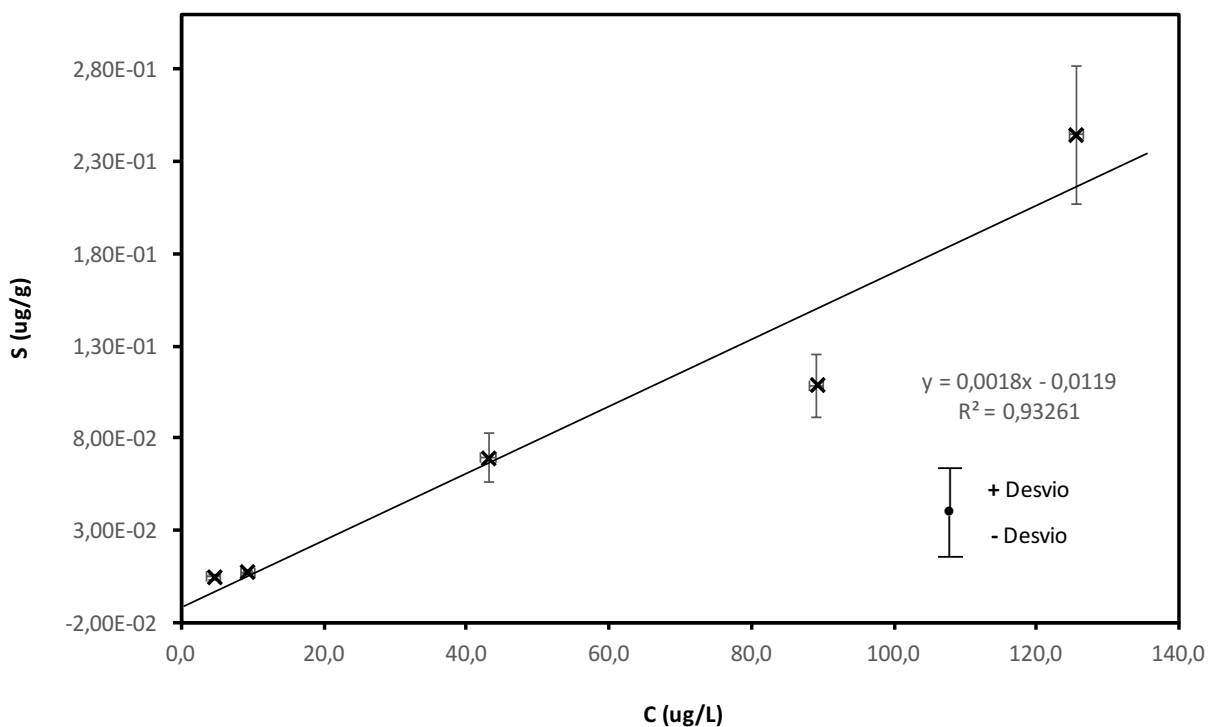


Figura 27 – Concentração de uranina adsorvida no solo grosso *versus* concentração final de uranina na solução para água do aquífero com reta ajustada à distribuição dos pontos (segundo ensaio).

8. INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O ensaio de variação de pH das amostras contendo 10, 75 e 150 µg/L de uranina apresentou resultados que confirmam a forte susceptibilidade do traçador em função do grau de acidez das soluções.

Os resultados obtidos estão de acordo com as referências literárias (Figura 28), conforme Kass (1998) e Suhogusoff *et al.* (2005). A dissimilaridade do comportamento da curva para $C_0 = 10$ µg/L em relação às curvas para $C_0 = 75$ µg/L e $C_0 = 150$ µg/L, na Figura 21, pode ser entendida através da maior sensibilidade a erros associados ao método (diluição, variação de temperatura, titulação e leitura) para concentrações iniciais mais baixas.

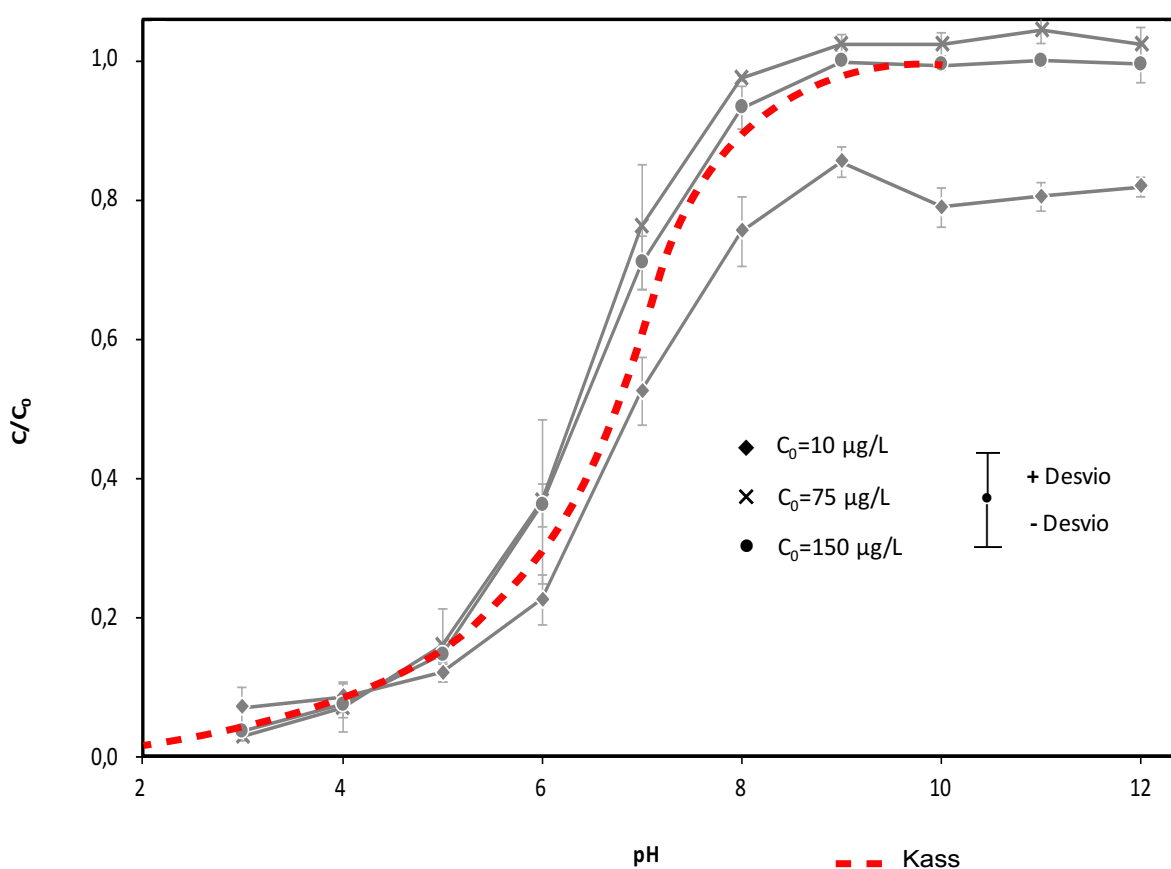


Figura 28 – Variação da intensidade de fluorescência da uranina em função do pH comparado com Kass (1998).

Segundo Smart e Laidlaw (1977), as duas maiores causas de *background fluorescence* são fluorescência natural e sedimentos em suspensão, cujos efeitos podem reduzir em até 50 % a concentração de alguns traçadores (Figura 29). De acordo com os ensaios de caracterização física dos solos do aquífero, o solo orgânico apresentou 66 % em teor de MO e predominância de materiais finos (silte e argila) na sua composição. O solo argiloso também apresentou grande contribuição de finos, totalizando cerca de 46 % em massa.

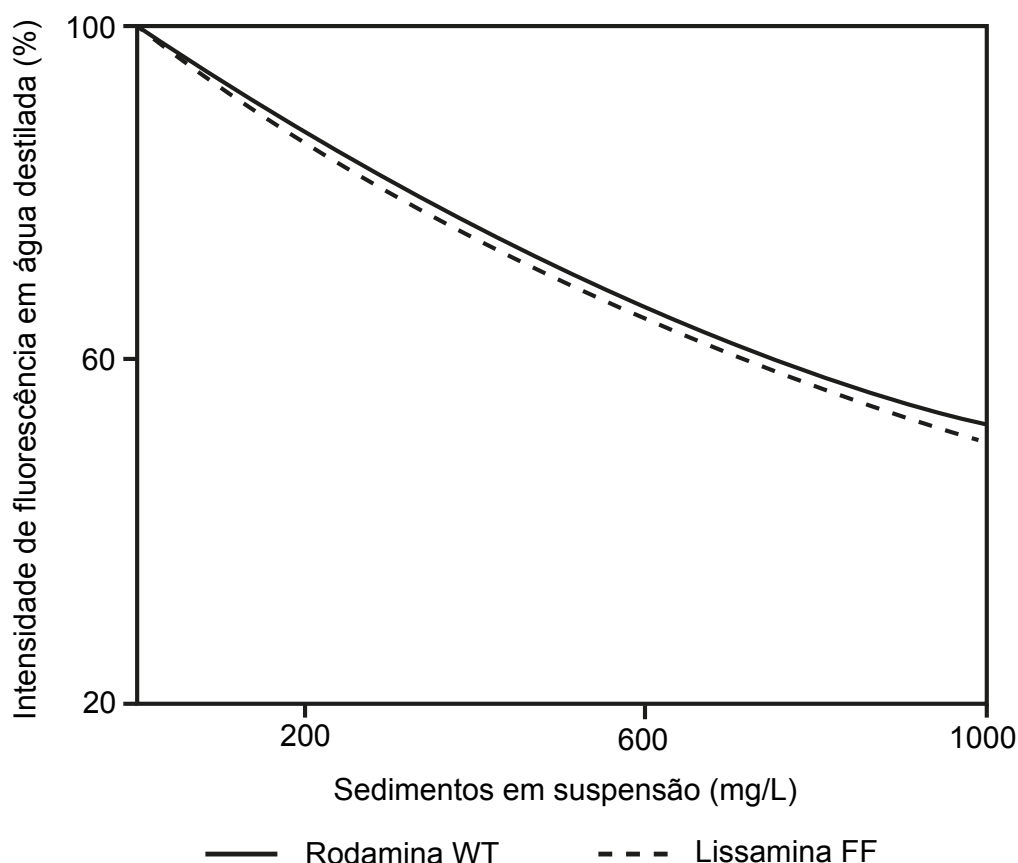


Figura 29 – Variação da intensidade de fluorescência das substâncias fluorescentes rodamina WT e lissamina FF em função da concentração de sedimentos em suspensão em água deionizada. (Fonte: Simplificado de Smart e Laidlaw, 1977).

A influência do grau de cristalinidade da água nas leituras realizadas pelo fluorímetro pôde ser constatada através das medições dos brancos contendo apenas as águas utilizadas nos experimentos (I) e dos brancos compreendendo solo + água (II). O tempo e a intensidade do processo de centrifugação não foram suficientes para a decantação total dos sedimentos em suspensão, gerando medições em soluções moderadamente turvas.

Em (I), as concentrações obtidas variaram entre -1,8 µg/L e 0,9 µg/L, denotando caráter não fluorescente de ambas as águas para os espectros de excitação e emissão trabalhados. As medições em (II) indicaram valores muito semelhantes às concentrações finais obtidas durante os *batch-tests* para as cinco concentrações iniciais utilizadas, tanto para o solo orgânico quanto para o solo argiloso. Dessa forma, os *batch-tests* realizados para os solos finos não apresentaram os resultados esperados, uma vez que a fluorescência aparente provocada pela presença de partículas em suspensão nessas soluções se sobrepôs à fluorescência da uranina dissolvida.

A determinação do coeficiente de retardação (R) para o solo grosso foi baseada no coeficiente de partição (K_d) obtido através do ajuste de isothermas lineares nos diagramas S *versus* C. Os ajustes das funções afins (Figura 26 e 27) foram obtidos por meio do método dos mínimos quadrados lineares, para os quais os coeficientes de determinação foram superiores a 0,9. Os valores de porosidade específica do solo (n_e) e densidade do aquífero (ρ_b) utilizados na estimativa do fator de retardação através da Equação 3 foram $n_e = 9,2\%$ e $\rho_b = 1,79 \text{ g/cm}^3$ (Tabela 5).

Tabela 5 – Valores de densidade seca, porosidade específica, K_d e coeficiente de retardação para o solo grosso com as duas águas utilizadas.

Solo	Água	ρ_b (g/cm^3)	n (%)	K_d (10^{-3} L/g)	Coeficiente de retardação (R)
Grosso	Deionizada	1,79	9,2	$2,60 \pm 0,22$	$1,51 \pm 0,13$
	Aquífero			$1,80 \pm 0,12$	$1,35 \pm 0,09$

Os valores calculados dos coeficientes de partição e retardação, respectivamente, foram $K_d = 2,60 \times 10^{-3} \text{ L/g} \pm 0,22 \times 10^{-3} \text{ L/g}$ e $R = 1,51 \pm 0,13$ (água deionizada), e $K_d = 1,80 \times 10^{-3} \text{ L/g} \pm 0,12 \times 10^{-3} \text{ L/g}$ e $R = 1,35 \pm 0,09$ (água do aquífero).

Através de ensaios do tipo *batch-test* com a substância fluorescente uranina, Suhogusoff *et al.* (2005) definiram, para os sedimentos arenosos da Bacia de São Paulo, um valor de K_d próximo aos obtidos neste trabalho ($3,72 \times 10^{-3} \text{ L/g} \pm 0,01 \times 10^{-3} \text{ L/g}$). Experimentos com uranina realizados por Sabatini e Austin (1991) e Smart e Laidlaw (1977) indicam que o traçador sofre com altas taxas de adsorção em matéria orgânica e argilominerais do grupo da caulinita em suspensão, porém, em sedimentos arenosos esse comportamento não foi observado.

Os resultados obtidos neste trabalho apontam que a uranina não se comporta como um traçador artificial ideal em meio aquífero para níveis que contêm alto conteúdo de matéria orgânica e argilominerais, apresentando susceptibilidade aos fenômenos de sorção e, por conseguinte, retardação. Em solo tropical francamente quartzoso com contribuição discreta de matéria orgânica e argilominerais, é possível estudar a hidráulica do aquífero, uma vez que o fator de retardação é baixo ($V_{\text{água subterrânea}} \approx V_{\text{traçador}}$).

Desta forma, para melhor definir a dinâmica do aquífero no *site* sem que haja uma perda excessiva de massa de traçador por adsorção, a solução contendo uranina deve ser precisamente injetada na camada arenosa, em profundidades superiores a 7,5 m.

9. CONCLUSÕES

As atividades realizadas por este Trabalho de Formatura permitem as seguintes conclusões:

- Através da descrição de testemunhos de sondagem coletados na porção norte da área, a porção rasa (até 9 m) da cobertura aluvionar do Aquífero São Paulo foi segmentada em três camadas distintas de solo, são eles: solo argilo-siltoso orgânico preto; solo argiloso cinza-escuro e solo grosso francamente quartzoso
- A uranina em solução sofre degradação permanente com o incremento da temperatura, com perda de aproximadamente 10% da sua fluorescência quando aquecida por 30 min a 38 °C.
- Soluções com uranina apresentam um notável caráter fotossensível, com perdas de até 75% de intensidade de fluorescência por decaimento fotoquímico ao serem expostas por 2 h à luz solar.
- A caulinita é o argilomineral predominante nos solos orgânico e argiloso, com teores superiores a 80%. As fases minerais vermiculita, illita, sepiolita e gibbsita ocorrem subordinadamente nesses solos.
- O tempo de agitação das soluções contendo uranina + solo não desempenha um papel significativo na variação da concentração final de uranina na fase líquida.
- A intensidade de fluorescência da uranina é muito susceptível às variações de pH da solução. A IF máxima é atingida em pHs superiores a 9.
- Independentemente da concentração inicial de uranina utilizada, a fluorescência aparente gerada pelas partículas em suspensão nas soluções de uranina com solo fino se sobrepôs à fluorescência do traçador, mesmo após a decantação da maior parte dos sedimentos através de centrifugação.
- Em solos com contribuição mínima de matéria orgânica e argilominerais, cuja composição é predominantemente quartzosa, é recomendada a utilização de uranina como um recurso para a caracterização detalhada da dinâmica hidráulica e de fluxo do aquífero devido ao seu baixo coeficiente de retardação.

BIBLIOGRAFIA

- Campos, J.E., Ferreira, L.R., Filho, J.A., Kakazu, M.A. (2002). Síntese do conhecimento hidrogeológico da bacia sedimentar de São Paulo. *Anais do XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas*.
- Divine, C.E., McDonnell, J.J. (2005). The future of applied tracers in hydrogeology. *Hydrogeology Journal* 13:255-258.
- Field, M.S., Wilhelm, R.G., Quinlan, J.F., Aley, T.J. (1995). An assessment of the potential adverse properties of fluorescent tracer dyes used for groundwater tracing. *Environ. Monit. Assess.* 38:75-97.
- Ghanem, A., Soerens, T.S., Adel, M.M., Thoma, G. J. (2003). Investigation of fluorescent dyes as partitioning tracers for subsurface nonaqueous phase liquid (NAPL) characterization. *J. Environ. Eng.* 129, 740-744.
- Gombert, P., Biaudet, H., de Seze, R., Pandard, P., Carré, J. (2017). Toxicity of fluorescent tracers and their degradation byproducts. *International Journal of Speleology*, 46 (1), 23-31.
- Hasui, Y., Carneiro, C.D.R., Coimbra, A.M. (1975). The Ribeira Folded Belt. *Revista Brasileira de Geociências*. 5 (4), 257-266.
- Instituto de Pesquisas Tecnológicas. (2005). Relatório de Investigação Detalhada, Avaliação de Risco à Saúde Humana e Plano de Intervenção – Área da UTM Jaguaré, São Paulo – SP.
- Janasi, V.A., Ulbrich, H.H.G.J. (1991). Late Proterozoic granitoid magmatism in the state of São Paulo, southeastern Brazil. *Precambrian Research*, 51 (1), 351- 374.
- Juliani, C. (1993). Geologia, petrogênese e aspectos metalogenéticos dos grupos Serra do Itaberaba e São Roque na região das Serras do Itaberaba e da Pedra Branca, NE da Cidade de São Paulo, SP. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, SP.
- Kass, W. (1998). *Geohydrologische Markierungstechnik*. Gebruder Bornstraeger. Berlin/ Stuttgart. 581 p.
- Leibundgut, C., Maloszewski, P., Külls, C. (2009). *Tracers in Hydrology*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Leibundgut, C., Seibert, J. (2011). *Tracer Hydrology Volume 2: The Science of Hydrology*. Amsterdam: Elsevier Science. p. 215-236.

- Oliveira, M. F., Galvez, M. N., Bodelão, T. G., Freitas, J. G., Oliveira, E. (2016). Uso combinado de traçadores ideais e reativos para verificação do desempenho de poços multiníveis. ABAS – Associação Brasileira de Águas Subterrâneas.
- Ribeiro, C.B.M. (2007). Sistema de alerta ambiental fundamentado em estudo teórico-experimental de transporte e dispersão de poluentes solúveis em cursos d'água. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil.
- Riccomini, C. (1990). O Rift Continental do Sudeste do Brasil. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Rodriguez, S.K. (1998). Geologia urbana da região metropolitana de São Paulo. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Sabatini, D. A., Austin, T. (1991). Characteristics of rhodamine WT and fluorescein as adsorbing ground-water tracers. *Groundwater*, 29(3), 341–349.
- Silva, L.L., Donnici, C.L., Ayala, J.D., Freitas, C.H., Moreira, R.M., Pinto, A.M.F. (2009). Traçadores: o uso de agentes químicos para estudos hidrológicos, ambientais, petroquímicos e biológicos. *Química Nova*, São Paulo, v.32, n.6, p.1576-1585.
- Smart, P.L., Laidlaw, I.M.S. (1977). An evaluation of some fluorescent dyes for water tracing. *Water Resources Research*, 13:15–32.
- Suhogusoff, A. V., Hirata, R., Ferrari L. C. K. M. (2005). Adsorção do traçador fluorescente uranina em sedimentos quaternários da Bacia de São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências* (35): 551-558.
- Takiya, H. (1997). Estudo da sedimentação Neogênico-Quaternário no município de São Paulo: caracterização dos depósitos e suas implicações na geologia urbana. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Trudgill, S.T. (1987). Soil water dye tracing with special reference to the use of rhodamine WT, lissamine FF, and amino G acid. *Hydrological Processes* 1, 149-170.
- Wilson JR, J. F., Cobb, E. D., Kilpatrick, F. A. (1986). Techniques of water-resources investigations of the United States Geological Survey. Fluorometric Procedures for Dye Tracing. *Book 3 – Applications of Hydraulics, U. S. Geological Survey*, 34 p.

ANEXOS

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº NNN NNN-203

Cliente: LMCC – Laboratório de Materiais da Construção Civil.

Natureza do trabalho: Análises mineralógicas por difratometria de raios-X.

Referência:

1 MATERIAL

Duas (02) amostras de argila entregue ao Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMCC) do IPT e registradas entre os dias 16.03.2018. Na Tabela 1 estão descritas informações complementares referentes à identificação do material.

Tabela 1: Dados de identificação do material

Identificação		DRX	Interessado
Cliente		Argila	
Argila	Material escuro	X	Otávio Ferreira
	Material claro		

2 MÉTODO UTILIZADO

2.2 Análises mineralógicas por difratometria de raios-X (DRX): Procedimento CT-OBRAS-LMCC-Q-PE 092 "Análise mineralógica por difratometria de raios-X (*fração argila*)". Equipamento utilizado: Panalytical modelo Empyrean, fenda divergente de $1/4^\circ$, anti scatter: $1/2^\circ$, e tubo de raios-X com anodo de cobre (radiação K-alfa com comprimento de onda de $1,54056\text{\AA}$) operando a 45kV e 40mA, com velocidade de varredura de 2° $2\theta/\text{min}$, variando de 4° a 30° , controlado por um sistema Panalytical, acoplado a microcomputador. Foi empregado **o método da fração argilosa**, onde o material submetido à DRX é menor que 0,002mm, analisada em lâmina orientada, com tratamento específico para a análise de argilominerais. Os difratogramas obtidos foram interpretados segundo as fichas de minerais do JCPDS¹.

3 RESULTADOS

3.1 Análises mineralógicas por difração de raios-X (fração argila)

O resultado das análises por difratometria de raios-X da fração argilosa encontra-se na Tabela 2, conforme Figuras 01 e 02 a seguir.

¹ JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS – JCPDS. 1974. **Selected powder diffraction data for minerals, data book**, Swarthmore. 833p.

Tabela 2 - Resultados da análise por difração de raios-X (fração argila).

Identificação <i>Cliente</i>		Semiquantificação Teor em (%)
Argila	Material escuro	Argilomineral do grupo da Caulinita (95-96); Argilomineral do grupo da Vermiculita (1-2); Argilomineral do grupo da Illita (2-3);
	Material claro	Argilomineral do grupo da Caulinita (80-85); Argilomineral do grupo da Vermiculita (5-10); Argilomineral do grupo da Sepiolita (2-3); Argilomineral do grupo da Illita (<2);

NOTA: A semiquantificação foi efetuada com base nas áreas dos picos mais intensos de cada um dos minerais presentes na amostra. Outros minerais presentes nas amostras não foram quantificados.

Na figura 01 e 02, são apresentados os difratogramas de três determinações para a amostra, de acordo com o tratamento recebido, a fim de se determinar os argilominerais sensíveis aos processos de glicolagem e aquecimento, além dos inertes aos tratamentos, onde: Natural – linha verde, glicolada – linha azul e aquecida – linha vermelha.

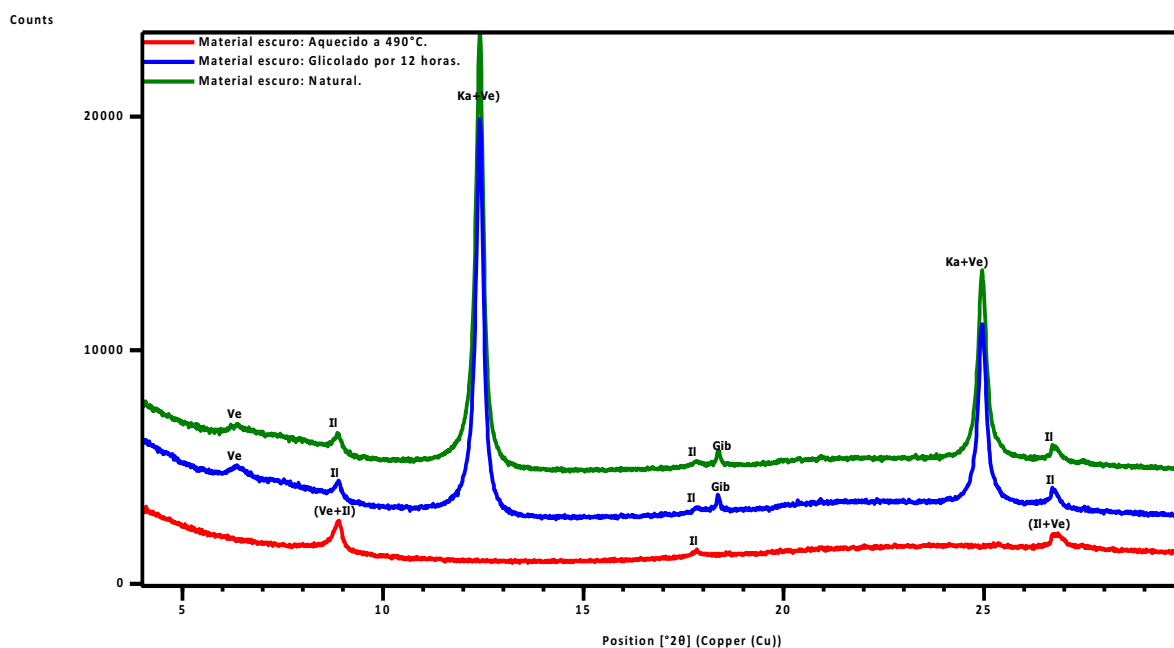


Figura 01 – Difratogramas de raios-X (fração argila) da amostra: “**Mineral escuro**”, em três determinações, de acordo com o tratamento, (Natural, glicolada e aquecida) onde: Aquecida – linha vermelha, glicolada – linha azul e Natural – linha verde. Notação utilizada: Ka = Caulinita, Ve = Vermiculita, II = Illita, Gib = Gibbsita.

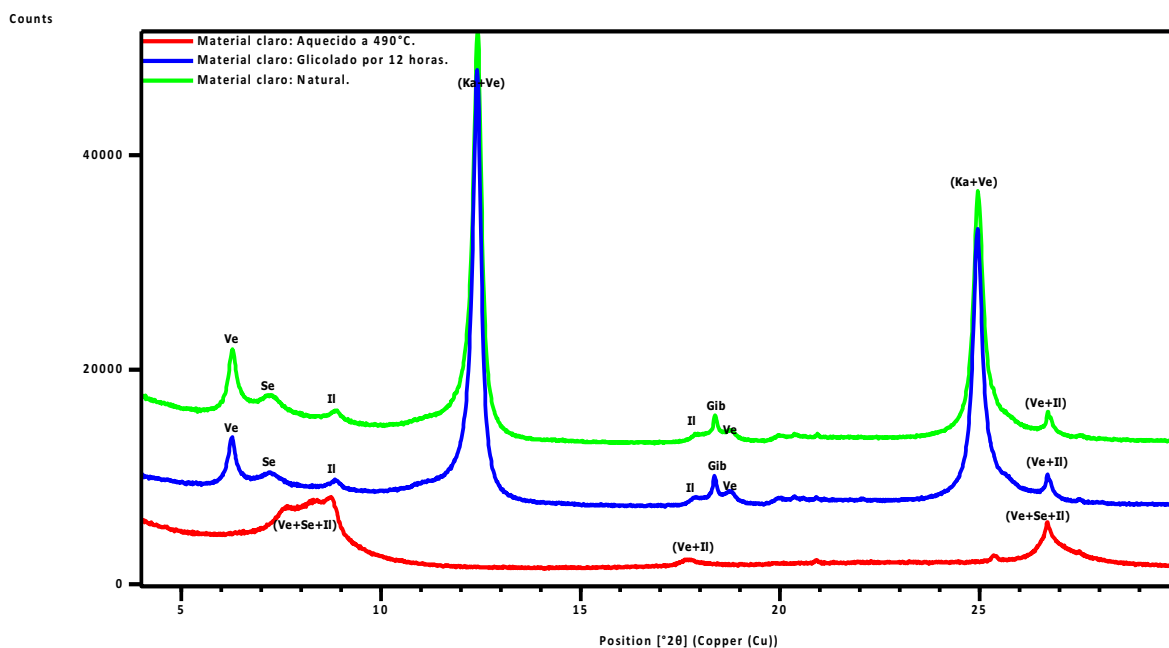


Figura 01 – Difratomogramas de raios-X (fração argila) da amostra: “**Mineral claro**”, em três determinações, de acordo com o tratamento, (Natural, glicolada e aquecida) onde: Aquecida – linha vermelha, glicolada – linha azul e Natural – linha verde. Notação utilizada: Ka = Caulinita, Ve = Vermiculita, Se = Sepiolita, II = Illita, Gib = Gibbsita.

4. EQUIPE TÉCNICA

Técnico Químico - Jilson Cardoso - IPT

São Paulo, 12 de julho de 2018.

Anexo 2 – Resultados dos ensaios de caracterização física dos sedimentos do aquífero.

Cliente / Projeto:	0		ORÇAMENTO CTGeo LRAC Nº 0		
Número de Ordem do LRAC	Identificação da Amostra	Nº Cápsula / Cadinho	Teor de Umidade (natural)		
			Umidade à Massa (g/g)	Umidade à Massa (%)	Média (%)
1	TR02/2,65-4,50	02	2,930	293,0%	293,0%
2	TR01/6,30-7,50	08	0,318	31,8%	31,8%
3	TR02/7,15-9,00	04	0,037	3,7%	3,7%

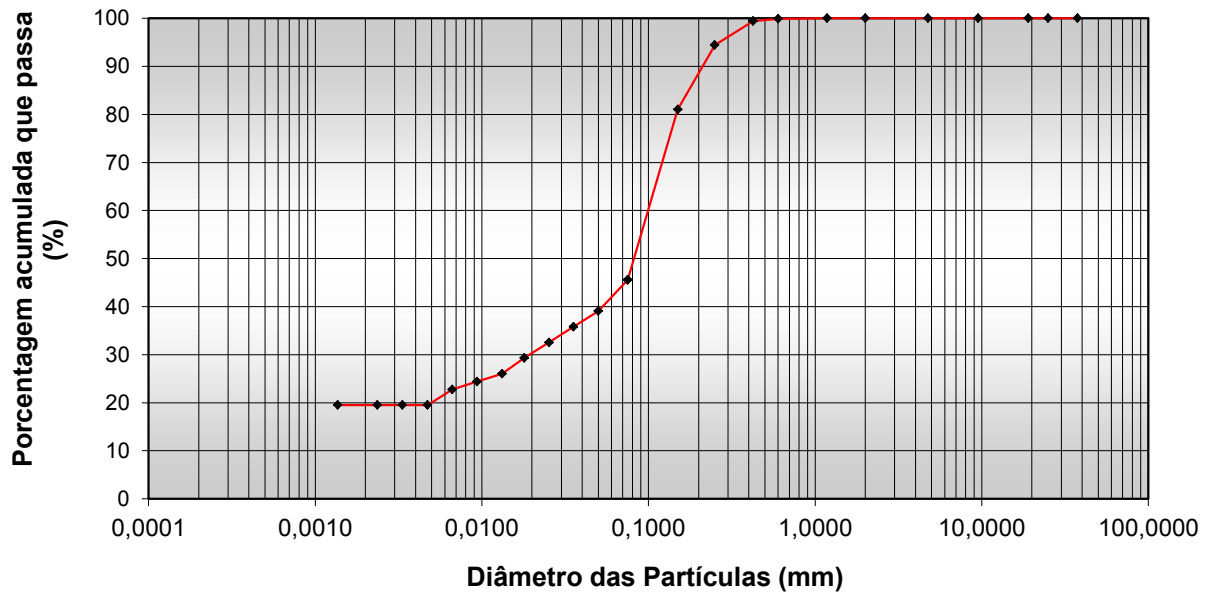
IPT-6914 TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA - MÉTODO DA PERDA DE MASSA POR IGNIÇÃO 440°C		
Cliente / Projeto: #REF!		ORÇAMENTO IPT N° 0
Número de Ordem do LRAC	Identificação da Amostra / profundidade	Teor de Matéria Orgânica (%)
1	TR02/2,65-4,50	66,07
2	TR01/6,30-7,50	5,52
3	TR02/7,15-9,00	0,46

IPT-7921 DETERMINAÇÃO DO pH DE MATERIAIS GRANULARES - FO 17340									
CLIENTE: 0						ORÇAMENTO IPT Nº 0			
PROJETO: 0									
Nº de Ordem do LRAC	Identificação da Amostra / Profundidade (cm)	Média das Leituras da CE (µS/cm)	Desvio Padrão	Variância	Incerteza	Intervalo de Confiança		% de Confiança	
1	TR02/2,65-4,50	4,63	0,01	0,0002	0,03	4,60	4,66	0,993	1,007
2	TR01/6,3-7,50	5,61	0,07	0,0056	0,19	5,42	5,80	0,967	1,033
3	TR02/7,15-9,00	6,24	0,04	0,0017	0,10	6,14	6,34	0,984	1,016

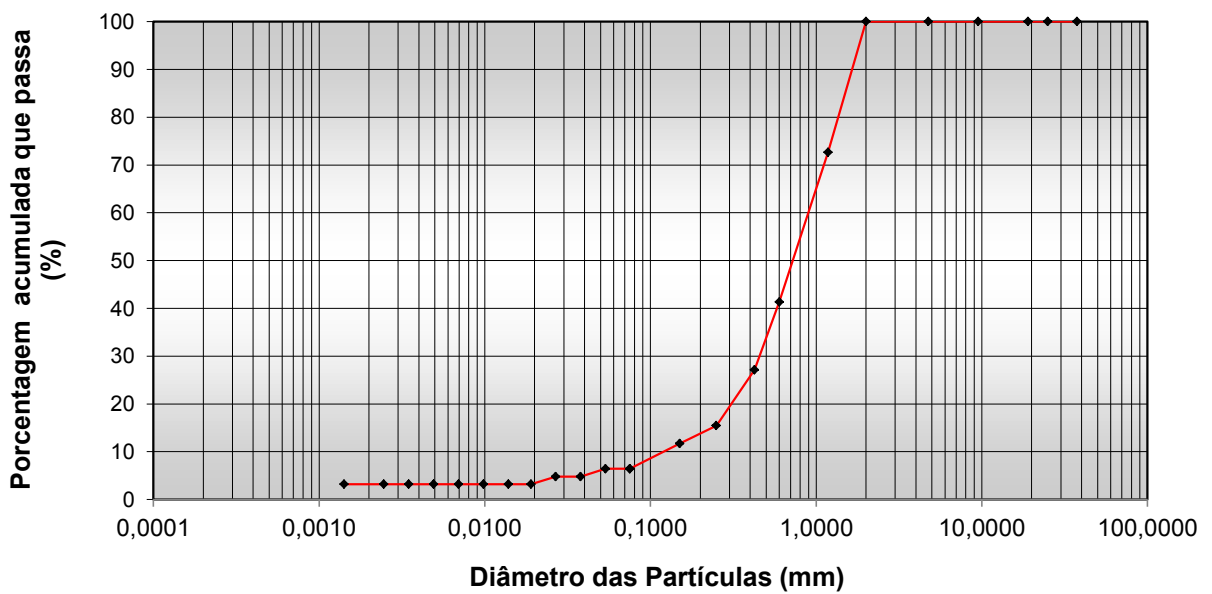
Cliente: IPT		Projeto: IPT-BÉLGICA						ORÇ IPT Nº					0		
GRANULOMETRIA -IPT-3852															
Número de Ordem do LRAC	Identificação da Amostra	Argila	Silte	Areia Total	Classificação do Solo	Fração Grossa (%)									Porcentagem de Finos
						Areia Fina	Areia Média	Areia Grossa	Grãos Retidos nas Peneiras						
		0.002 mm	0.06 mm	<2.00mm		0.2mm	0.6mm	<2.00mm	2.00mm	4.75mm	9,5mm	19,0mm	25,0mm	< 0.075mm	
		(%)	(%)	(%)		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
2	TR01/6,30-7,50	19,53	26,04	54,44	Areia Silto-argilosa	48,87	5,46	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	45,56	

Cliente: IPT		Projeto: IPT-BÉLGICA						ORÇ IPT N°					0	
GRANULOMETRIA -IPT3852														
Número de Ordem do LRAC	Identificação da Amostra	Argila	Silte	Areia Total	Classificação do Solo	Fração Grossa (%)								Porcentagem de Finos
						Areia Fina	Areia Média	Areia Grossa	Grãos Retidos nas Peneiras					
		0.002 mm	0.06 mm	<2.00mm		0.2mm	0.6mm	<2.00mm	2.00mm	4.75mm	9,5mm	19,0mm	25,0mm	< 0.075mm
		(%)	(%)	(%)		(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
3	TR02/7,15-9,00	3,21	3,21	93,58	Arenoso	9,04	25,89	58,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,42

Curva granulométrica conjunta
AMOSTRA: TR01/6,30-7,50



Curva granulométrica conjunta
AMOSTRA: TR02/7,15-9,00



IPT-11940 Fração de Carbono Orgânico - FO 17358					
Cliente / Projeto:	0			ORÇAMENTO CTGeo LRAC Nº	0
Número de Ordem do LRAC	Identificação da Amostra	Nº Balão	Teor de Matéria Orgânica (g/kg)	Teor de Matéria Orgânica (%)	Fração de Carbono Orgânico (g de carbono orgânico / kg de solo)
2	TR01/6,30-7,50	03	127,45	12,75	73,93
3	TR02/7,15-9,00	08	1,43	0,14	0,83

IPT-7925 DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE MATERIAIS GRANULARES - FO 17341									
CLIENTE: IPT						ORÇAMENTO IPT Nº			
PROJETO: IPT BÉLGICA						0			
Nº de Ordem do LRAC	Identificação da Amostra / Profundidade (cm)	Média das Leituras da CE (µS/cm)	Desvio Padrão	Variância	Incerteza	Intervalo de Confiança		% de Confiança	
1	TR02/2,65-4,50	27,40	0,16	0,0267	0,41	26,99	27,81	0,985	1,015
2	TR01/6,30-7,50	13,26	0,04	0,0018	0,10	13,16	13,37	0,992	1,008
3	TR02/7,15-9,00	21,20	0,16	0,0267	0,41	20,79	21,61	0,981	1,019

Anexo 3 – Dados do ensaio de variação de pH.

C ₀ (ug/L)		Concentração final (C) de uranina (ug/L)									
		pH									
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	a	0,90	0,70	1,10	2,00	4,90	7,20	8,40	8,10	8,20	8,10
	b	0,50	1,00	1,30	2,50	5,60	7,90	8,70	7,70	7,90	8,30
75	a	1,80	3,40	9,10	21,20	52,40	72,90	77,60	77,70	79,40	78,10
	b	2,50	7,10	14,70	33,70	61,90	73,30	76,20	75,90	77,30	75,40
150	a	4,40	9,20	20,50	51,00	102,40	136,80	150,40	149,80	151,20	152,10
	b	6,10	13,00	23,40	57,40	110,50	143,10	149,40	148,50	149,10	146,50

Anexo 4 – Dados do ensaio de tempo de equilíbrio químico.

		Concentração final (C) de uranina na fase líquida (ug/L)				
		1h	2h	4h	8h	24h
Solo orgânico	a	9,3	9,0	7,8	9,3	7,6
	b	7,5	9,2	9,3	8,2	8,3
Solo argiloso	a	48,4	48,9	48,7	48,6	50,5
	b	49,1	49,5	49,6	47,6	45,9
Solo grosso	a	57,4	56,5	63,6	57,3	58,9
	b	67,3	59,1	68,7	60,5	58,4

C₀ = 75ug/L

Anexo 5 – Dados do ensaio de tempo de agitação.

ID Amostra	Concentração (ug/L)	ID Amostra	Concentração (ug/L)	ID Amostra	Concentração (ug/L)
0300a	6,9	030Aa	18,7	030Ga	42,9
0300b	6,5	030Ab	18,2	030Gb	42,0
1200a	7,4	120Aa	20,6	120Ga	43,1
1200b	7,2	120Ab	20,6	120Gb	48,1
2400a	7,3	240Aa	22,6	240Ga	45,8
2400b	7,0	240Ab	22,1	240Gb	43,0

C₀ = 75ug/L

Anexo 6 – Dados dos *batch-tests* com solo orgânico.

ID Amostra	Concentração (ug/L)	ID Amostra	Concentração (ug/L)
OD005a	8,1	OA005a	9,3
OD005b	8,3	OA005b	8,0
OD005c	8,1	OA005c	9,3
OD010a	9,1	OA010a	8,9
OD010b	8,7	OA010b	8,8
OD010c	8,8	OA010c	9,2
OD050a	8,8	OA050a	9,4
OD050b	8,9	OA050b	9,7
OD050c	8,7	OA050c	9,5
OD100a	8,6	OA100a	9,9
OD100b	9,0	OA100b	9,9
OD100c	9,2	OA100c	9,3
OD150a	9,5	OA150a	9,4
OD150b	10,0	OA150b	10,2
OD150c	8,3	OA150c	10,1
BDi	-1,8	BDi	-0,4
BDOi	8,2	BDOi	9,5
BDOf	8,2	BDOf	7,8

Anexo 7 – Dados dos *batch-tests* com solo argiloso.

ID Amostra	Concentração (ug/L)	ID Amostra	Concentração (ug/L)
CD005a	40,8	CA005a	44
CD005b	39,8	CA005b	44,2
CD005c	40,7	CA005c	43,4
CD010a	41,8	CA010a	47,8
CD010b	42,1	CA010b	45,2
CD010c	44,1	CA010c	47,4
CD050a	44,7	CA050a	49,4
CD050b	44,1	CA050b	50,5
CD050c	44,4	CA050c	46,7
CD100a	46	CA100a	51,1
CD100b	45,2	CA100b	49,8
CD100c	45,4	CA100c	49,7
CD150a	48,4	CA150a	53,9
CD150b	47,3	CA150b	52,1
CD150c	46,6	CA150c	52,7
BDi	-1,2	BDi	0,9
BDCi	40,1	BDCi	42,8
BDCf	43,3	BDCf	39,4

Anexo 8 – Dados dos *batch-tests* com solo grosso.

ID Amostra	Concentração (ug/L)	ID Amostra	Concentração (ug/L)	ID Amostra	Concentração (ug/L)
GD005a	6,9	GA005a	8,4	RGA005a	4,6
GD005b	6,7	GA005b	7,9	RGA005b	
GD005c	6,9	GA005c	7,7	RGA005c	4,4
GD010a	10,5	GA010a	14,4	RGA010a	9,4
GD010b	10,3	GA010b	13,2	RGA010b	9,2
GD010c	9,5	GA010c	13,7	RGA010c	
GD050a	43,1	GA050a	53,7	RGA050a	41,7
GD050b	42,7	GA050b	55,2	RGA050b	43,2
GD050c	42,3	GA050c	54,8	RGA050c	44,3
GD100a	80,3	GA100a	102,5	RGA100a	91,1
GD100b	73,8	GA100b	104,6	RGA100b	88,4
GD100c	73,5	GA100c	101,6	RGA100c	87,9
GD150a	123,8	GA150a	152,1	RGA150a	127,8
GD150b	123,4	GA150b	146,6	RGA150b	127,6
GD150c	123,3	GA150c	150,3	RGA150c	121,2
BDi	-0,3	BDi	-1,2	RBDi	-0,3
BDGi	3,1	BDGi	6,7	RBDGi	0,7
BDGf	4,3	BDGf	6,5	RBDGf	1,8

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Composição química e estrutural dos traçadores fluorescentes mais utilizados em hidrogeologia. (Fonte: Adaptado de Field <i>et al</i> , 1995)	Página 4
Figura 2- Mapa geológico 1:125.000 do município de São Paulo. (Fonte: Adaptado de Rodriguez, 1998). Retirado de: http://www.prefeitura.sp.gov.br/cidade/secretarias/upload/meio_ambiente/arquivos/eva_fabrica_dos%20sonhos/figura_7_3_1_1.pdf	Página 9
Figura 3 - Localização da área de estudo em vermelho com a potenciometria da porção rasa do aquífero	Página 10
Figura 4 – Condição atual da área de estudo. a) Vista para sudeste. b) Vista para leste. c) Antiga edificação na parte norte do terreno	Página 11
Figura 5 – Abertura dos <i>liners</i> para descrição tátil-visual dos sedimentos do aquífero. As imagens a), b) e c) correspondem, respectivamente, às amostras coletadas nas perfurações TR-01, TR-02 e TR-03	Página 12
Figura 6 – Perfil geológico A-A' da área de estudo com a localização dos furos de sondagem	Página 12
Figura 7 – a) Agitador de Wagner utilizado para agitar as amostras em balões volumétricos de 1 L. b) Provetas de 1 L com o solo orgânico (esquerda) e solo argiloso (direita) em processo de decantação. c) Dispersante hexametáfosfato de sódio utilizado no tratamento das amostras	Página 14
Figura 8 – Perfil construtivo do poço de monitoramento PM-16. (Fonte: Adaptado de IPT, 2005)	Página 15
Figura 9 – a) Poço de monitoramento PM-16. b) Água de esgotamento para descarte. c) Água do aquífero armazenada em galões de PVC	Página 15
Figura 10 – a) Fluorímetro Turner TD-700. b) Uranina (fluoresceína sódica) da fabricante LabSynth utilizada nos experimentos. c) Balança analítica Shimadzu AW200. d) Solo grosso (esquerda), solo argiloso (centro) e solo orgânico (direita) após a secagem. e) Soluções padrão de NaOH e NaCl utilizadas durante os testes com uranina. f) Termômetro digital Equitherm Tm882 utilizado para o controle de temperatura durante os testes. g) Moinho de panela Contenco I-4227 utilizado no destorroamento dos solos finos após a secagem. h) Estufa de circulação e renovação de ar Solab SL102. i) Descontaminação dos frascos âmbar antes e depois de cada utilização	Página 18
Figura 11 – a) Lote de soluções armazenado em isopor. b) Mesa agitadora Solab SL180/D recoberta por manta refratária opaca. c) Centrífuga de mesa Hermle Z400	Página 19
Figura 12 – a) Soluções padrão de 75 µg/L. b) Lote de soluções para o ensaio de tempo de agitação. c) Pipetador eletrônico HTL SwiftPet com pipeta de 10 mL	Página 20

Figura 13 – a) Soluções de HCl e NaOH diluídas em 10:1 em água deionizada. b) Primeiro lote para o ensaio de variação de pH com soluções de 10 µg/L de uranina em água deionizada. c) pHmetro Digimed DM22 utilizado na leitura de pH das soluções (à esquerda) e buretas de 25 mL com soluções diluídas de HCl e NaOH, utilizadas para titulação (à direita)	Página 21
Figura 14 – Fluxograma dos <i>batch-tests</i> realizados	Página 23
Figura 15 – a), b) e c) Lotes de amostras de solo orgânico, solo argiloso e solo grosso, respectivamente. d) Montagem dos lotes com a adição dos sedimentos. e) Soluções padrão para diluição das soluções com uranina. f) Deionizador leito misto Q380M utilizado durante os ensaios.....	Página 24
Figura 16 – Fluxograma de atividades do Trabalho de Formatura. As atividades realizadas e as não realizadas encontram-se em azul e vermelho, respectivamente	Página 25
Figura 17 – Difrátogramas de raios X da amostra de solo orgânico em três determinações (aquecida, glicolada e natural). Notação utilizada: Ka = Caulinita, Ve = Vermiculita, Il = Illita, Gib = Gibbsita	Página 28
Figura 18 – Difrátogramas de raios X da amostra de solo argiloso em três determinações (aquecida, glicolada e natural). Notação utilizada: Ka = Caulinita, Ve = Vermiculita, Il = Illita, Gib = Gibbsita	Página 28
Figura 19 – Curva de adsorção da uranina em função do tempo de repouso para os três solos avaliados	Página 29
Figura 20 – Concentração final de uranina na solução <i>versus</i> tempo de agitação para os três tipos de solo	Página 30
Figura 21 – Variação da concentração de uranina em função do pH das soluções	Página 31
Figura 22 – Concentração de uranina adsorvida no solo orgânico <i>versus</i> concentração final de uranina na solução com água deionizada	Página 32
Figura 23 – Concentração de uranina adsorvida no solo orgânico <i>versus</i> concentração final de uranina na solução com água do aquífero	Página 32
Figura 24 – Concentração de uranina adsorvida no solo argiloso <i>versus</i> concentração final de uranina na solução com água deionizada	Página 33
Figura 25 – Concentração de uranina adsorvida no solo argiloso <i>versus</i> concentração final de uranina na solução com água do aquífero	Página 34
Figura 26 – Concentração de uranina adsorvida no solo grosso <i>versus</i> concentração final de uranina na solução para água deionizada com reta ajustada à distribuição dos pontos	Página 35
Figura 27 – Concentração de uranina adsorvida no solo grosso <i>versus</i> concentração final de uranina na solução para água do aquífero com reta ajustada à distribuição dos pontos (segundo ensaio)	Página 35

Figura 28 – Variação da intensidade de fluorescência da uranina em função do pH comparado com Kass (1998)
..... Página 36

Figura 29 – Variação da intensidade de fluorescência das substâncias fluorescentes rodamina WT e lissamina FF em função da concentração de sedimentos em suspensão em água deionizada. (Fonte: Adaptado de Smart e Laidlaw, 1977) Página 37

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Características físico-químicas da uranina	Página 5
Tabela 2 – Características físico-químicas dos solos utilizados nos <i>batch-tests</i>	Página 27
Tabela 3 - Parâmetros físico-químicos da água do aquífero do PM-16	Página 27
Tabela 4 - Resultados das análises semiquantitativas de argilominerais por Difração de raios-X	Página 29
Tabela 5 – Valores de densidade seca, porosidade específica, K_d e coeficiente de retardação para o solo grosso com as duas águas utilizadas	Página 38

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1 – Relatório de ensaio das análises mineralógicas por difratometria de raios X	Página I
Anexo 2 – Resultados dos ensaios de caracterização física dos sedimentos do aquífero	Página IV
Anexo 3 – Dados do ensaio de variação de pH	Página IX
Anexo 4 – Dados do ensaio de tempo de equilíbrio químico	Página IX
Anexo 5 – Dados do ensaio de tempo de agitação	Página IX
Anexo 6 – Dados dos <i>batch-tests</i> com solo orgânico	Página X
Anexo 7 – Dados dos <i>batch-tests</i> com solo argiloso	Página X
Anexo 8 – Dados dos <i>batch-tests</i> com solo grosso	Página XI