ADSORSÃO DO TRAÇADOR FLUORESCENTE URANINA EM SEDIMENTOS QUATERNÁRIOS DA BACIA DE SÃO PAULO

ALEXANDRA VIEIRA SUHOGUSOFF¹, RICARDO HIRATA¹ & LUIZ CARLOS FERRARI¹

Resumo O objetivo do trabalho foi determinar o coeficiente de retardo do traçador fluorescente em um aquífero livre no Parque Ecológico do Tietê (São Paulo, SP), através do estabelecimento do coeficiente de partição água e sedimento para o traçador, em experimentos do tipo *batch-tests*. O material foi coletado por sondagens manuais em um depósito quaternário aluvionar da Bacia Sedimentar de São Paulo. O experimento consistiu em se misturar sedimentos e água com *uranina* em concentrações de 10 a 150 mg/L, a um pH observado na água subterrânea (pH = 5), medindo-as após a agitação manual. Os minerais identificados foram quartzo, illita, feldspato potássico e caulinita. Obtiveram-se valores de retardo de $30,76 \pm 0,08$ (areia) e $32,98 \pm 0,002$ (argila), atribuídos à presença de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio disseminados nos sedimentos, tanto nas frações finas como nas grossas.

Palavras-chave: traçador, *uranina*, retardação.

Abstract ADSORTION OF THE FLUORESCENT TRACER URANIN IN QUATERNARY SEDIMENTS OF THE SÃO PAULO BASIN The main objective of this work was to determine the retardation coefficient of the fluorescent tracer (*uranine*) in the unconfined aquifer at Parque Ecológico do Tietê (São Paulo, SP), and determine the partition coefficient using batch-test. The sediments were collected by manual drilling in quaternary alluvial deposits of São Paulo's basin. The experiments consisted in mixing sediments and water with *uranine* (concentration from 10 to 150 mg/L) at pH 5, similar to that observed in area, measuring initial and final tracer concentrations after 30' manual agitation. Retardation factor of 30.76 ± 0.08 (sand) e 32.98 ± 0.01 (clay) were obtained and attributed to the presence of oxides and hydroxides of iron and aluminum disseminated in the sediment.

Keywords: tracer, *uranine*, retardation.

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 aquífero deste tipo vem sendo intensamente estudada no Centro de Lazer Engenheiro Goulart, Parque Ecológico do Tietê (PET), Município de São Paulo, na Bacia Sedimentar de São Paulo. Em um dos primeiros estudos hidrogeológicos na região, dados de carga hidráulica, de parâmetros físico-químicos e de concentrações de elementos da série nitrogenada foram coletados em malha de poços de monitoramento de profundidade aproximada de 2,5 m, com o objetivo de se detalhar o processo de contaminação da água subterrânea por uma fossa séptica (Varnier & Hirata 2000). Os resultados deste monitoramento mostraram, entre outros aspectos, que a grande heterogeneidade da condutividade hidráulica, associada à rapidez com que ocorre a recarga devida à precipitação 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 se compreender estes fenômenos de fluxo e transporte, estuda-se a injeção do traçador orgânico fluorescente *uranina* no aquífero. Para tanto, necessita-se da determinação experimental dos valores de uma série de parâmetros relacionados ao aquífero em questão ou ainda à interação aquífero-traçador (Anderson & 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 estudo pretendeu municiar o trabalho de modelagem numérica com determinações confiáveis do coeficiente de retardação do traçador *uranina* para a área de estudo.

GEOLOGIA DA ÁREA DE ESTUDO Segundo Riccomini *et al.* (1992), a Bacia de São Paulo é composta por sedimentos das formações Resende, Taubaté e São Paulo (Terciário, Paleogeno), superpostos pela Formação Itaquaquecetuba (Terciário, Neogeno) depósitos quaternários.

A área do PET-EG situa-se em aquífero sedimentar livre constituído por sedimentos quaternários de origem aluvionar associados ao rio Tietê. Perfurações a trado manual com até 12 m de profundidade localizadas na área de estudo do projeto atravessam 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. Segundo relatório do DAEE (1975), estes sedimentos apresentam em média 20 m de espessura e recobrem 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.

O material para o experimento foi coletado em sondagens do tipo SPT às profundidades de 6 e 10 m, caracterizadas, respectivamente, por areia fina a grossa contendo expressiva proporção de silte/argila e por argila mais compacta de cor cinza-azulada.

DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE RETARDAÇÃO

¹ - Laboratório de Modelos Físicos (LAMO) - Instituto de Geociências - USP. Rua do Lago, nº 562, CEP 05508-080, São Paulo, SP - Tel: 3091-4804, FAX: 3091-4207 - e-mails: alexandra_vs@hotmail.com, rhirata@usp.br, lcFerrari@uol.com.br.

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

que se estudem as razões $C = \frac{m_d}{v_a}$ e $C^* = \frac{m_s}{m_{aq}}$. Uma vez que o equi-

líbrio entre a fase dissolvida e a fase sorvida é atingido em 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 pela equação (1)

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

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 (2)

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

na qual ρ_b é a densidade do aquífero, n_e sua porosidade efetiva 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 dada pela equação (3)

$$(3)$$

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) através da equação (4)

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

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 único de 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 pela equação

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

com a constante de Langmuir, K_L , $[K_L] = L^3 M^{-1}$ 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 pelo ajuste de uma reta aos pontos (C , 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 .

TRAÇADORES Definição No caso específico de fluxos subterrâneos, traçador é uma matéria ou energia carreada pela água que fornecerá informações concernentes à direção e/ou velocidade da água, assim como de contaminantes potenciais que poderiam ser transportados por ela (Davis *et al.* 1980).

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.

Assim, um traçador deve apresentar alguns quesitos como (Käss 1998, Davis *et al.* 1985): ser bastante solúvel e apresentar boa dispersão; não reagir com a água ou alterar suas propriedades físicas e químicas; não se dissociar da água, seja através da precipitação, seja pela evaporação; ser estável, não sofrendo degradação física, química ou biológica; não existir previamente na área de estudo; não interagir com a matriz sólida do aquífero (ser livre dos fenômenos de adsorção, absorção e troca iônica); poder ser utilizado em baixas concentrações por questões de toxicidade, custo e transporte; não ser prejudicial à saúde humana, de animais, de plantas, ao ambiente como um todo; ser de fácil detecção e mensuração, a baixas concentrações de forma quantitativa por qualquer método.

Além desses aspectos, há aqueles que se referem aos objetivos da pesquisa, sustentados por 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 esses 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

TINTURAS FLUORESCENTES 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 (Baker & Genty 1999).

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. A maioria dos materiais fluorescentes empregados em técnicas de traçadores irradia no comprimento de onda no intervalo 300 e 600 nm (Käss 1998).

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 alvo da pesquisa e do comportamento das tinturas nesse meio são essenciais para a adequação do traçador ao problema a ser estudado.

Podem ser separados três grupos principais, sendo que as que são mais utilizadas estão assinaladas em itálico (Käss 1998):

a) 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: $C_{20}H_{14}I_4Na_2O_5$

b) Outras tinturas fluorescentes (fluorescência azul a esverdeada):

Piranina: $C_{16}H_7Na_3O_5S_3$

Sódio Nafthionato: $C_{10}H_8NNaO_3S$

Amidoflavina: desconhecida

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

c) Alvejantes ópticos (fluorescência azul)

FATORES QUE AFETAM A FLUORESCÊNCIA Smart & Laidlaw (1977) enumeraram os seguintes parâmetros físico-químicos que interferem na fluorescência de amostras analisadas:

Temperatura: a intensidade de fluorescência varia inversamente com a temperatura, ainda que a razão dependa do tipo de tintura utilizada. É conveniente calibrar, em laboratório, o instrumento de mensuração de fluorescência a uma temperatura padrão.

Salinidade: Dependendo da quantidade de sais presentes na água em que se aplicará o traçador, sua intensidade de fluorescência poderá ser comprometida. Todavia, esse problema não tem sido observado com amostras contendo *uranina*.

pH: a intensidade de fluorescência da *uranina* decresce quanto mais ácida se torna a solução, na qual está dissolvida. Uma das explicações é que a *uranina* é uma espécie aniônica 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.

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

Dcaimento fotoquímico: 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. O decaimento fotoquímico é mais acentuado em amostras expostas à luz solar do que a luz artificial.

Turbulência: estudos orientados por Watt (1965, in Smart & Laidlaw 1977) mostraram que agitações vigorosas de soluções

contendo tinturas fluorescentes podem provocar redução na fluorescência, mesmo em condições de ausência de luz.

URANINA A *uranina*, também conhecida como fluorescina sódica ou ainda amarelo ácido 73, apresenta peso molecular correspondente a 376,28 u.m.a.. Ela 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 pó avermelhado. Quando submetida à diluição em água, há a transição da molécula vermelha para o ânion verde. Em soluções diluídas, o grau de dissociação somente é dependente dos valores de pH.

A concentrações acima de 10.000 mg/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 (IF) nas amostras diz respeito à sua dependência em relação ao pH da amostra. A Figura 1 mostra a IF *versus* o pH. As medições de IF devem ser acompanhadas de medições de pH, de forma que seja possível corrigir matematicamente os valores da intensidade de fluorescência ou concentração. Outra forma 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 9. A pH 7, IF é somente 80% a intensidade máxima, sendo que o máximo de fluorescência ocorre a 512 nm. A posição do máximo de fluorescência é também dependente da concentração; em concentrações de *uranina* superiores a 200 mg/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).

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

MATERIAIS E MÉTODOS Para verificar a aplicabilidade da *uranina* no PET, foi necessário identificar os fatores que poderiam degradar ou reduzir suas propriedades fluorescentes, como pH, turbulência, reação com material geológico e decaimento fotoquímico.

Figura 1 - Intensidade de fluorescência versus pH (modificado de Käss, 1998).

Para a execução dos *batch-tests*, foram utilizados sedimentos provenientes de determinados intervalos de amostragens na área de estudo. Os sedimentos foram submetidos à secagem em estufa a uma temperatura inferior a 50°C, para evitar a alteração ou destruição de argilo-minerais, e 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 – IGc-USP). Posteriormente, procedeu-se o quarteamento do material. A proporção adotada de solução (água destilada + *uranina*) para solo correspondeu a 4:1, 200 mL para 50 g, montada em frascos cor âmbar de 250 mL, encapados por papel alumínio, para evitar 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).

Realizaram-se também *batch-tests* com amostras de quartzo e argilas (caulinita e illita) puros como forma de análise comparativa com os sedimentos pertencentes ao PET. Esses experimentos foram elaborados da mesma maneira que os primeiros.

A fim de melhor conhecer a interação partícula-traçador, os sedimentos do PET foram analisados quanto ao seu conteúdo mineral por meio de análises por Difratomia de Raios-X (IGc-USP) e quanto a seu conteúdo químico pela Fluorescência de Raios-X (IGc-USP). No primeiro laboratório, a análise foi feita por um equipamento Siemens, modelo D5000, a uma voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA e 2θ de 2 a 80°, e tratada segundo o software EVA 7.01 para Windows. No segundo, analisaram-se os elementos maiores através de pastilha fundida por uma instrumental automática Philips, modelo PW2400. O teor de matéria orgânica também foi analisado no laboratório de Sedimentologia (IGc-USP) por meio de ataque com água oxigenada.

Preparam-se todas as soluções manipuladas nos laboratórios de Química, Hidrogeoquímica e de Modelos Físicos (LAMO) do IGc (USP). As concentrações da *uranina* foram medidas por um fluorímetro Turner TD-700.

Calibração do instrumento O equipamento foi calibrado a partir de cinco amostras contendo *uranina* diluída em água deionizada com as seguintes concentrações em mg/L: 0,15; 0,10; 0,07; 0,05 e 0,01. Optou-se pela calibração com o pH mais elevado, acima de 9, em que ocorre o máximo de fluorescência, a fim de se evitar que amostras dentro da faixa de concentração 10 – 150 mg/L e de distintos valores de pH estivessem fora do limite de detecção do traçador pelo fluorímetro.

RESULTADOS Verificação das propriedades da *uranina* ÁGUA DA ÁREA DE ESTUDO E A URANINA A água da área do PET-EG não contém substâncias fluorescentes em amostras coletadas de poços a 3, 6 e 10 m de profundidade, sejam distantes, sejam próximos à fossa séptica existente no local.

Para observar se porventura existiriam na água do PET 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 mg/L, com a água dos mesmos poços e um branco. As concentrações foram medidas em seis dias, sendo ajustadas para pH acima de 9.

Notou-se uma pequena oscilação entre os valores de concentração para cada profundidade, sendo muito semelhantes ao padrão ditado pelo branco, que corresponde à água destilada

Figura 2 - Relação entre C/C_0 e pH, para as três concentrações iniciais.

com *uranina* à mesma concentração de 70 mg/L. As pequenas variações devem ser, em grande parte, devidas mais ao grau de aferição do instrumento, o que permitiu usar água destilada ao invés da água do PET 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 (Fig. 1), foi induzido um intervalo de valores de pH de 3 a 10 para três tipos de concentração (C_0) de *uranina* em mg/L (10, 70 e 150). Dessa forma, elaboraram-se 9 amostras de 100 ml 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 ultrapassar o volume de 100 ml e consequentemente modificar de maneira notável a concentração original do traçador. Com a mudança do pH, as concentrações também foram alteradas, constituindo as concentrações finais.

As respostas das concentrações frente às variações do pH são similares para as três concentrações iniciais selecionadas. A Figura 2 mostra a relação entre C/C_0 e pH, para cada uma delas. Isso demonstra que há um padrão no comportamento dessas variáveis. 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 mg/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 mg/L, 0,7 mg/L e 70,7 mg/L.

INFLUÊNCIA DA TURBULÊNCIA NA FLUORESCÊNCIA A fim de observar a influência da agitação de amostras na resposta da fluorescência, foi montada uma solução de água destilada com *uranina* concentrada a 70 mg/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.

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. Houve uma perda de fluorescência de cerca de 4%.

MATERIAL EM SUSPENSÃO Realizou-se um experimento quanto à influência na fluorescência de partículas em suspensão na água do PET com concentração de 70 mg/L de *uranina*. Verificou-se uma forte instabilidade na leitura da concentração do traçador, 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. 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 valor de fundo. A Figura 3 apresenta a variação de concentração da *uranina* pelo tempo conforme a decantação de sedimentos finos.

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 70 mg/L de *uranina*, a pH 10, em uma bancada, sujeita a luz do ambiente (artificial e natural). Mediuse, então, de meia em meia hora, a concentração da amostra durante

Figura 3 - Variação de concentração conforme a decantação de sedimentos finos.

três horas. Houve uma perda em massa de *uranina* de até 20%.

Realizou-se outro experimento com amostras de água de três poços do PET, a diferentes distâncias da fossa, à profundidade de 3 m, com concentração em torno de 100 mg/L de *uranina*, expostas somente à luz artificial do laboratório. Foram montadas triplicatas e mediram-se, a um pH ajustado para acima de 9, as concentrações de *uranina* a cada 2 dias, totalizando 4 dias de medições. A degradação da *uranina* para esse caso não foi muito significativa, uma vez que a perda de fluorescência foi inferior a 4%.

Batch-Tests SEDIMENTOS DO PARQUE ECOLÓGICO DO TIETÊ

Foram montadas, para cada um dos três tipos de sedimentos escolhidos, triplicatas para cada uma das cinco concentrações selecionadas (10, 40, 70, 100 e 150 mg/L) a pH 5 (pH médio da área de estudo). Os sedimentos corresponderam a areia (proporção de 1:1:1 de areia fina, média e grossa/muito grossa), a argila (<0,064 mm) e a uma mistura entre essas duas granulações (60% argila e 40% areia). Os sedimentos mais arenosos foram obtidos a uma profundidade de 6 m e os argilosos, a 10 m.

Montaram-se lotes de 15 amostras por sedimento (triplicata x 5 concentrações), tomando-se o cuidado de quarteá-las. Uma fração da solução (cujo total era de 200mL) era introduzida no frasco âmbar recoberto de papel alumínio, que recebia os 50g de solo por meio de um funil de papel, completando-se a seguir o recipiente com o resto da solução. 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 manual pouco vigorosa por cerca de um minuto, e guardado em local de pouca luminosidade.

A fim de se obter alíquotas para as medições, removendo-se os sedimentos em suspensão, testaram-se algodão hidromórfico, filtros de acetato de celulose, de PVDF (difluoreto de polivinilideno) e de PTFE ou teflon (politetrafluoroetileno hidrofilizado), todos com 0,47 mm. Esses materiais apresentaram baixa concentração de fundo (<1 mg/L) e ausência de adsorção a pH > 9. Contudo, a pH 5, observou-se adsorção variável de 68 a 87% para os filtros de acetato de celulose, de 25 a 35% para membranas de PVDF, de aproximadamente 50% para membrana de teflon e de 60% para o algodão. Também foram utilizadas uma centrífuga Excelsa baby II Modelo 206-R, de 4000 rpm e outra Rotanta 46R de 3000 rpm. Todavia, não foi um método muito eficaz, uma vez que permaneceram materiais finos e coloidais em suspensão. A adição de cloreto de sódio PA, em conjunto com a centrifuga, 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 centrifuga.

A fim de resolver o problema de turbidez das amostras, uma técnica alternativa foi a de deixar as amostras em repouso por uma semana e meia, no caso da areia, e três semanas para os outros dois solos argilosos. Esses prazos foram estabelecidos em função do tempo de decantação das partículas.

Após ajustar o pH das soluções para acima de 9, as medições de fluorescência eram efetuadas. Os dados de concentração do soluto (C) versus concentração de soluto sorvido na matriz sólida (C*) para os sedimentos argila, areia + argila e argila são apresentados na Figura 4.

O parâmetro C* é obtido pelo desenvolvimento das fórmulas:

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.

$$m_s = m_d - m_{\text{restante}} \quad (6)$$

$$m_d = C \cdot V_a \quad (7)$$

$$m_{\text{restante}} = C_{\text{restante}} \cdot V_a \quad (8)$$

$$C^* = \frac{m_s}{m_{\text{aq}}} = \frac{(C - C_{\text{restante}}) \cdot V_a}{m_{\text{aq}}} \quad (9)$$

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 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 (Bevington & Robinson 1992).

Faz-se necessária a obtenção do valor de K_d a fim de se descobrir o valor de retardação através da equação 2.

Admitindo uma densidade para o aquífero (ρ_p) de 2000 kg/m³, considerando uma porosidade total de 0,25 e a densidade relativa dos minerais quartzo e caulinita (argilo-mineral), foram estimados os valores de retardação. A Tabela 1 apresenta os valores de K_d e de retardação para os sedimentos experimentados.

Os elevados valores de retardação obtidos nas condições específicas desses experimentos contradizem a menção desse traçador como pouco adsorvente (Käss 1998).

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

Análises químicas A análise mineralógica por meio da difratometria de raios X mostrou a presença de quartzo, illita, feldspato potássico e caulinita, em proporções decrescentes de ocorrência. A Figura 5 mostra a análise por DRX da amostra do PET. Houve coerência também na análise química, com a presença

Tabela 1 - Valores de K_d e de retardação para cada litologia selecionada.

Material	K_d (10 ⁻⁹ L/ μ g)	Retardação (R)
PET		
Areia	3,72 $\pm$ 0,01	30,76 $\pm$ 0,08
Areia + Argila	3,945 $\pm$ 0,003	32,560 $\pm$ 0,024
Argila	3,997 $\pm$ 0,003	32,976 $\pm$ 0,024
Amostras Padrão		
Quartzo grosso	0,08 $\pm$ 0,0015	1,64 $\pm$ 0,01
Quartzo Fino	0,02 $\pm$ 0,0015	1,16 $\pm$ 0,01
Illita	0,13638 $\pm$ 0,015	2,12 $\pm$ 0,12
Caulinita	2,82 $\pm$ 0,05	23,4 $\pm$ 0,4

de SiO₂, Al₂O₃, K₂O, Fe₂O₃ e TiO₂, em teores decrescentes, feita através de fluorescência de raios X, como se pode observar pela Tabela 2, na qual consta a análise de teor dos elementos maiores na amostra do PET, à profundidade de 6 m.

O teor de matéria orgânica foi verificado por meio de ataque com peróxido de hidrogênio a quente e correspondeu a cerca de 5,7% em massa.

AMOSTRAS PADRONIZADAS Optou-se por fazer *batch-tests* com substâncias homogêneas 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 (0,38 mm); quartzo fração 400 mesh (0,038 mm); caulinita fração 325 mesh (0,045 mm); illita fração 325 mesh.

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

Há o mesmo padrão linear dos dados mostrado pelos sedimentos do PET. A Figura 6 apresenta os dados de concentração do soluto (C) versus concentração de soluto sorvido na matriz sólida (C*) para os materiais de pureza illita, quartzo fino, quartzo grosso e caulinita. A Tabela 1 mostra que não há adsorção que se refere às partículas de quartzo e de illita, ao passo que ela é expressiva nas amostras de caulinita, embora não tão intensa quanto

Figura 4 - Concentração de uranina inicial versus sorvida para litologias areia, areia + argila e argila.

Tabela 2 - 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
Perda total ao fogo	5,68
Total	99,77

nas do PET.

A ausência de adsorções nas amostras de quartzo e de illita reflete que a superfície específica (< 0,1 e de 80-100 m²/g, respectivamente), 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.

Da mesma forma, os valores similares dos coeficientes de partição em amostras do PET nas frações areia, argila+areia e argila (Tabela 1) indicam que a adsorção é devida exclusivamente à caulinita (superfície específica de 10-20 m²/g), pois esta é ausente na fração areia. A presença de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio parece ser a responsável por essa adsorção, visto que estão presentes nas três granulometrias estudadas.

CONCLUSÕES Foram encontrados valores expressivos de adsorção para a *uranina*. Isso contradiz os resultados obtidos por outros pesquisadores (Feuerstein & Selleck 1963; Käss 1964, Käss 1967; Klotz 1982 in Käss 1998) que recomendam sua utilização como traçador em função de sua baixa capacidade de adsorção. Esse trabalho foi relevante à medida que foi verificada a aplicabilidade da *uranina* para um material geológico típico de clima tropical. Observou-se, a um pH 5, uma adsorção elevada que causa retardação no seu transporte, relativamente à água subterrânea, de R=30, tanto nas frações argilosa, como na arenosa. Testes realizados descartaram a adsorção causada pela decantação das partículas de quartzo e illita, e indicaram que a adsorção pode ocorrer em função da presença de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio e matéria orgânica disseminados nos solos ensaiados. A caulinita pode também ter algum papel na adsorção caso se conheça o comportamento da estrutura dessa argila a esse pH e se averigüe se uma quantidade mínima possa ser responsável por valores elevados de retardação, como o observado na fração arenosa. Outros estudos (Leibundgut 1974; Scott *et al.*, 1969 in Käss 1998) com traçadores mostraram que concentrações baixas e elevadas

Figura 5 - Análise por Difratometria de Raios X de amostra do PET-EG.

para tinturas fluorescentes e sedimentos, respectivamente, são mais favoráveis à adsorção do que o inverso para essas condições. Fica evidente que o uso de *uranina* como traçador de água subterrânea em solos tropicais deve sempre vir acompanhado de determinações de coeficientes de retardação como as procedidas neste trabalho

Agradecimentos À Fapesp pelos apoio financeiro ao projeto (01/12880-8), à empresa de Mineração BrasilMinas Indústria e Comércio Ltda que cedeu materiais de pureza, aos colegas de laboratório Cláudia Varnier e Marcos Mondin pela ajuda nos experimentos. Aos revisores da RBG pelas sugestões ao manuscrito.

Figura 6 - Concentração de uranina inicial versus sorvida para os materiais de pureza.

Referências

- Anderson M.P. & Woessner W.W. 1992. *Applied groundwater modeling. Simulation of Flow and Advective Transport*. Academic Press, San Diego, California, 381p.
- Baker A. & Genty D. 1999. Fluorescence wavelength and intensity variations of cave waters. *J. Hydrology*, **217**:19–34.
- Bevington P.R. & Robinson D.K. 1992. *Data reduction and error analysis for the physical sciences*. New York. 328p.
- Departamento de Águas e Energia do Estado de São Paulo. 1975. *Estudo de águas subterrâneas, região administrativa I – Grande São Paulo*. São Paulo, vol. 1. 220p.
- 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., Stiles G. 1980. Groundwater tracers – A short review. *Groundwater*, **18**:14–22.
- Fetter C.W. 1993. *Contaminant Hydrogeology*. Macmillan Publishing Company, New York, 458p.
- Käss W. 1998. *Tracing technique in geohydrology*. Balkema, Rotterdam, 586 p.
- Riccomini C., Coimbra A.M., Takiya H. 1992. Tectônica e sedimentação na bacia de São Paulo. In: *Seminário de problemas geológicos e geotécnicos na região metropolitana de São Paulo*. Atas, São Paulo, ABAS/ABGE/SBG, p. 21–45.
- Smart P.L. & Laidlaw I.M.S. 1977. An evaluation of some fluorescent dyes for water tracing. *Water Resources Research*, **13**:15–32.
- Varnier C.L. & Hirata R. 2000. Contaminação da água subterrânea por nitrato no Parque Ecológico do Tietê, São Paulo, Brasil. In: *Congr. Mundial Integrado de Água Subterrânea*, 1, Fortaleza, 12p.
- 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.

Manuscrito A-1537

Recebido em 10 de setembro de 2004

Revisão dos autores em 26 de setembro de 2005

Revisão aceita em 8 de setembro de 2005