

APLICAÇÃO DE TRAÇADORES FLUORESCENTES E  
RADIOATIVOS EM ESTUDOS SEDIMENTOLÓGICOS

Autor: LÚCIA MARIA LABOISSIÈRE DE ALENCAR

Orientador: JEFFERSON MIANNA DANDEIRA

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA NUCLEAR

APLICAÇÃO DE TRAÇADORES FLUORESCENTES E  
RADIOATIVOS EM ESTUDOS SEDIMENTOLÓGICOS

Autor: LÚCIA MARIA LABOISSIÈRE DE ALENCAR

Orientador: JEFFERSON VIANNA BANDEIRA

Tese apresentada ao Corpo Docente do Curso de Pós-  
Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares da UFMG,  
como parte dos requisitos necessários para obten-  
ção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

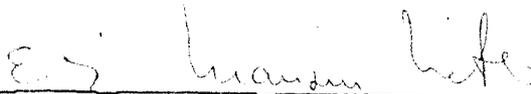
TÍTULO DA TESE

Aplicação de Traçadores Fluorescentes e Radioativos  
em Estudos Sedimentológicos.

NOME DO AUTOR

Lúcia Maria Laboissière de Alencar

Tese defendida e aprovada pela banca exa  
minadora, constituída dos Senhores:

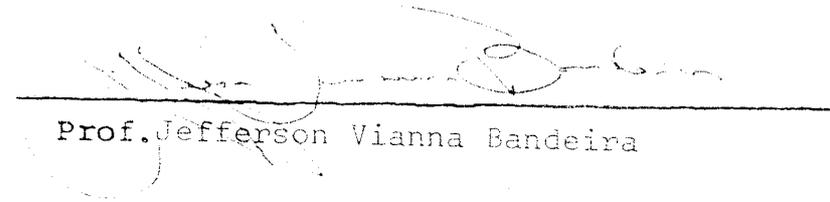


Prof. Elias Mansur Netto



Prof. Pedro Edmundo Aun

Orientador:



Prof. Jefferson Vianna Bandeira

Belo Horizonte, 24 de abril de 1981  
(Data de defesa da tese)

"O importante é criar alto sol  
espiritual para aqueles que for  
mam teses para o sol da vida".

Gustavo Laboissiêre

Dedicação especial:

Ao vovô Gustavo e

tia Iracema.

À minha mãe.

Ao meu marido.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Eng<sup>o</sup> Jefferson Vianna Bandeira, meu orientador, pela sugestão do tema, ajuda científica e conhecimentos transmitidos.

À Comissão Nacional de Energia Nuclear, pela bolsa de estudos concedida, permitindo a realização deste trabalho.

Ao Doutor Elias Mansur Neto, Prof. da UFMG, pela orientação e colaboração durante todo o desenvolvimento da tese.

Ao Eng<sup>o</sup> Pedro Edmundo Aun, Chefe da Divisão de Radioisótopos do CDTN - NUCLEBRÁS, pela dedicação, apoio e participação efetiva neste trabalho.

As Técnicas Químicas Vera Lúcia Mendes Dias da Costa e Altair Drumond de Souza, da Divisão de Radioisótopos do CDTN - NUCLEBRÁS, e a Luiza de Marillac P. Dolabella, do Instituto de Química da UFMG, pela ajuda prestada nas atividades experimentais da tese.

À Seção de Documentação Técnica, em especial a Mabel Scotti, Lenira L.S.P. Ferreira e Laura M. da Costa, pela orientação bibliográfica durante o trabalho de tese.

Ao Departamento de Química do CDTN, na pessoa de Moema Gonçalves de Alvarenga.

Aos Desenhistas Luiz Raphael Aun, Fernando Luiz Pugliese e Daniel Funghi de Souza, pela confecção dos desenhos. Ao Olimpio César B. dos Santos, pelo trabalho de datilografia.

Ao coordenador do Curso de Ciências e Técnicas Nu  
cleares, Professor Milton Vieira Campos, pela condição de rea  
lizar a tese.

A Virgílio Lopardi Bomtempo, Marta de Assis Ferreira,  
Maura de V. Santana, Heloisa Helena V. Machado e Maria José  
de Souza F. da Silva, pelo apoio dedicado.

Ao Sr. Milton Laboissiêre, pela ajuda recebida du  
rante o período de tese.

Meus agradecimentos a todos aqueles que, direta ou  
indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de técnicas de marcação de sedimentos, possibilitando a utilização de traçadores fluorescentes e radioativos ainda não empregados aqui no Brasil, destinados a estudos sedimentológicos.

Esta pesquisa, no que se refere ao emprego de traçadores fluorescentes, foi suscitada pela necessidade de verificar-se qualitativamente o transporte de sedimentos de fundo, junto ao cordão de recifes, próximo à embocadura do rio Potengi, no Rio Grande do Norte.

A técnica utilizada foi baseada nos trabalhos realizados pelos portugueses no Porto de Huelva /1/. Esta consiste na produção de uma tinta fluorescente, visível sob incidência de radiação ultravioleta. Os componentes utilizados nesta tinta para a aplicação em escala industrial foram a Rodamina B como corante, uma mistura de solventes orgânicos polares, o araldite CY-248 e o endurecedor HY-956, ambos produtos comerciais.

A técnica de fixação sobre sedimentos finos (silte e argila) utilizando um traçador radioativo, teve como base o processo de marcação desenvolvido por H. BOUGAULT /19/. Este fundamenta-se na adsorção do isótopo radioativo ao sedimento, que ao entrar em contato com o material, produz uma marcação estável e não altera as propriedades do sedimento.

Os radioisótopos utilizados foram o  $^{198}\text{Au}$  e o  $^{46}\text{Sc}$ , ambos geralmente empregados no estudo do transporte de sedimentos finos em suspensão. A Divisão de Radioisótopos, do CDTN, da NUCLEBRÁS, emprega correntemente o  $^{198}\text{Au}$  (meia vida de 2,7 dias). Os estudos de marcação com o  $^{46}\text{Sc}$  (meia vida de 34,2 dias) desenvolvidos neste trabalho, são uma contribuição para que seu uso, quando necessário, se torne facilitado.

ABSTRACT

The scope of the present work is to develop techniques of sediment labelling, creating the possibility of using fluorescent and radioactive tracers not yet applied in Brazil, in the area of sedimentology.

This research, as far as the application of fluorescent tracers is concerned, arose from the necessity of verifying qualitatively the transport of sediments on the bottom, along the reef line near the mouth of Rio Potengi, in Rio Grande do Norte.

The technique is based upon the work developed by the Portuguese in Porto de Huelva /1/. This consists in the production of fluorescent dye visible under ultra-violet radiation. The components used for application in industrial scale were the Rodhamine B as the dye, a mixture of polar organic solvents, the aglutinant CY-248 and the hardener HY-956, both commercial products.

The technique of labelling sediments with radioactive material was based upon the labelling method for silt and clay developed by H. Bougault /19/. The basic fact concerning this method is the adsorption of the radioactive isotope onto the sediment particle producing a stable labelling, not affecting the properties of the sediment.

$^{198}\text{Au}$  and  $^{46}\text{Sc}$  were the radioisotopes studied, both of them usually applied in the study of suspended sediments. The Radioisotope Division, CDTN-NUCLEBRÁS, has currently

employed  $^{198}\text{Au}$  (half-life = 2,7 days). The studies developed in this work in connection with the labelling with  $^{46}\text{Sc}$  (half-life = 84,2 days) are intended to be a contribution to make its use easier when necessary.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO		
1.1	Generalidades .....	1
1.2	Apresentação do Trabalho .....	3
1.3	Objetivos do Trabalho .....	4
1.3.1	Quanto aos Traçadores Fluorescentes .....	4
1.3.2	Quanto aos Traçadores Radioativos .....	5
1.4	Trabalhos Desenvolvidos .....	5
CAPÍTULO II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE TRAÇADORES FLUORESCENTES		
2.1	A Substância Ligante .....	10
2.1.1	A Adesão .....	10
2.1.2	Adesivos Termoplásticos .....	11
2.1.3	Adesivos Termoendurecíveis .....	13
2.1.4	Elastômeros .....	14
2.1.5	Aditivos .....	16
2.2	A Matéria Corante .....	17
2.3	Requisitos Necessários ao Traçador Fluorescente .....	20
2.3.1	Quanto a Produção da Mistura de Revestimento .....	20
2.3.2	Quanto a Aplicação do Traçador .....	22
2.3.3	Quanto a Observação do Sedimento Coletado .....	24
2.4	Produtos Que Podem Ser Utilizados .....	25
CAPÍTULO III - METODOLOGIA		
3.1	Introdução .....	27
3.2	Ensaio Realizados .....	28
3.2.1	Ensaio com o Tolueno .....	28
3.2.2	Ensaio com a Acetona .....	36
3.2.3	Ensaio com Tolueno e Álcool .....	42
CAPÍTULO IV - ESPECTROFOTOMETRIA		
4.1	Introdução .....	47
4.2	A Absorção - Lei de BEER .....	49

4.3	Descrição do Espectrofotômetro Utilizado.....	50
4.4	Análise Espectrofotométrica - Resistência à Abrasão .....	54
4.4.1	Determinação da Absorbância em Função do Tempo	55
4.4.2	Determinação da Absorbância em Função da Quan- tidade de Sedimento .....	57
CAPÍTULO V - MARCAÇÃO EM ESCALA INDUSTRIAL		
5.1	Introdução .....	51
5.2	A Marcação .....	62
5.3	Lançamento e Detecção .....	63
CAPÍTULO VI - FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE AS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS SEDIMENTOS PE LÍTICOS		
6.1	Introdução .....	67
6.2	O Caráter Coloidal .....	71
6.3	Composição de Uma Vasa .....	73
6.4	Forças que Atuam Sobre Um Sistema Coloidal ...	75
6.4.1	Forças de Van der Waals .....	76
6.4.2	Forças Elétricas de Superfície .....	77
6.4.2.1	Origem das Cargas Superficiais .....	77
6.5	Propriedades Físico-Químicas das Vasas .....	79
6.5.1	O Fenômeno da Floculação .....	80
6.5.2	Influência das Propriedades Eletrocinéticas So- bre as Vasas .....	82
6.6	Caracterização de Uma Vasa .....	83
6.6.1	Partículas Elementares - Velocidade de Queda .	84
6.6.2	Metodologia de Caracterização de Uma Vasa ....	85
6.6.2.1	Técnica Utilizada .....	86
CAPÍTULO VII - ESTUDOS REALIZADOS		
7.1	Introdução .....	89
7.2	Estudo da Vasa em Laboratório .....	91
7.2.1	Medida de Velocidade de Queda das Partículas Elementares .....	91

7.2.1.1	Procedimento .....	91	
7.2.1.2	Análise dos Resultados .....	92	
7.2.2	Influência da Concentração em Partículas Sólidas - (Vasa Natural) .....	103	
7.2.3	Influência da Salinidade .....	109	
CAPÍTULO VIII - A MARCAÇÃO			
8.1	Introdução .....	113	
8.2	Método de Análise .....	115	
8.3	Princípios Gerais de Marcação com Escândio ...	117	
8.4	A Marcação .....	119	
8.4.1	A Fixação de Ouro-198 em Vasas da Baía de Sepetiba .....	119	
8.4.2	A Marcação com $^{46}_{21}\text{Sc}$ .....	127	
8.4.2.1	Procedimentos .....	127	
8.4.2.2	Resultados Obtidos na Marcação com Escândio ..	131	
CAPÍTULO IX - CONCLUSÕES .....			140
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....			145

## CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO1.1 Generalidades

Tendo em vista o vasto litoral brasileiro, os inúmeros portos e praias contidos em nossa costa, bem como o aproveitamento econômico dos rios navegáveis interiores, é de importância fundamental a pesquisa de elementos que são indispensáveis aos estudos de Hidrologia e Sedimentologia.

Um dos meios que se utiliza para o desenvolvimento destes estudos são os traçadores, que servem como indicadores em determinações qualitativas e quantitativas do transporte de sedimentos.

Existem dois tipos de materiais traçadores comumente empregados: os radioativos e os fluorescentes. O traçador radioativo é produzido através de uma técnica que consiste em fixar sobre o sedimento um radionuclídeo, de meia vida adequada aos estudos sedimentológicos.

Os estudos sedimentológicos com a utilização de traçadores são de dois tipos /16/:

- a. Estudo do material que se movimenta por arraste;
- b. Estudo do material que se movimenta por suspensão.

No caso de estudos de transporte de areia, enquadrados no primeiro tipo, geralmente utiliza-se vidro moído com o

isótopo a ser ativado (Ir-191, Au-197, Cr-50) já incorporado na sua fabricação em reator por reação  $(n, \gamma)$ . A irradiação deste vidro especial produz o traçador adequado, sendo a atividade de cada grão proporcional à massa de vidro (marcação mássica). No estudo de materiais que se movimentam em suspensão, enquadram-se os materiais siltosos e argilosos, cuja marcação é obtida pela adsorção do isótopo radioativo à superfície do grão, produzindo uma marcação aproximadamente mássica /19/.

Em alguns casos, os traçadores radioativos podem apresentar problemas quanto à sua utilização, como de segurança e existência de locais onde estes não podem ser empregados devido à dificuldades de detecção pela técnica utilizada. Esta técnica, consta do emprego de uma embarcação que varre de modo completo a nuvem radioativa. Assim, em local de difícil navegação como a zona de arrebentação das praias, sua aplicabilidade torna-se difícil. Por outro lado, os radioisótopos de meia vida longa, não devem ser empregados em praias destinadas ao lazer e onde haja concentração de pessoas.

Desta forma, houve necessidade de desenvolver-se um outro tipo de traçador, o fluorescente.

Os traçadores fluorescentes são obtidos pela aplicação de substâncias orgânicas fluorescentes, num estado coloidal, ao longo das superfícies das partículas de areia com um material ligante.

A mistura de revestimento a ser fixada no sedimento, constituída de compostos orgânicos com propriedades fluo

rescentes, é basicamente composta de uma substância corante , e uma substância ligante, capaz de manter uma boa adesão entre a tinta e o sedimento. Existe ainda um solvente que é adicionado para dar a devida viscosidade à tinta, e um endurecedor responsável pelo processo de "cura". Entende-se por "cura", o processo pelo qual os monômeros e pré-polímeros da substância ligante se polimerizam e/ou se promove o grau de entrecruzamento das cadeias macromoleculares desta substância /1/.

Ambos os traçadores, radioativos e fluorescentes , são igualmente aplicáveis em laboratório e na natureza, onde é estudado o transporte de sedimentos em rios ou ambientes litorâneos.

## 1.2 Apresentação do Trabalho de Tese

O trabalho de tese foi realizado em duas etapas , tendo em vista o desenvolvimento de diferentes técnicas de produção de traçadores. Os cinco primeiros capítulos referem-se ao estudo feito com traçadores fluorescentes, e estão dispostos da seguinte maneira:

- O capítulo II trata das substâncias envolvidas na produção do revestimento, os mecanismos físicos e químicos presentes, bem como todos aqueles requisitos que são indispensáveis à aplicação do traçador.
- O capítulo III refere-se aos ensaios realizados

com diferentes solventes, às proporções utilizadas e também aos problemas encontrados em cada marcação.

- No capítulo IV é feito um controle de resistência à abrasão do traçador fluorescente, através de análises espectrofotométricas.
- O processo de marcação em escala industrial e a aplicação do traçador são relatados no capítulo V.

### 1.3 Objetivos do Trabalho

O objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento de técnicas de marcação de sedimentos para a produção de traçadores fluorescentes e radioativos, de forma que estes possam ser aplicados em pesquisas hidráulico-sedimentológicas. Diante disto, é de suma importância uma completa assimilação das seguintes etapas:

#### 1.3.1 Quanto aos Traçadores Fluorescentes

- A compreensão dos fenômenos físicos e químicos que ocorrem durante a produção do traçador;
- Saber das substâncias necessárias para a produção de um revestimento, e dos problemas que normalmente ocorrem como dispersão, intensidade da fluores

cência, viscosidade da tinta e homogeneidade;

- A homogeneidade da marcação.

### 1.3.2 Quanto aos Traçadores Radioativos

- A informação a respeito das propriedades das vasas e suas características fundamentais;
- O conhecimento das leis que regem os fenômenos de sedimentação e de como se comportam os materiais finos em suspensão;
- A fixação do  $^{198}\text{Au}$  e  $^{46}\text{Sc}$  em vasas, assim como a compreensão do processo de marcação com estes radioisótopos;
- O rendimento da marcação.

### 1.4 Trabalhos Desenvolvidos

Já em 1938, foram feitas tentativas para revestir partículas de areia com substâncias luminescentes (WASMUND - 1938) /3/. Nas duas décadas seguintes, as tentativas concentraram-se nos meios de aplicação de tintas sobre os grãos de areia, obtendo-se um relativo sucesso (GRASSY - 1941, KING - 1951) /3/.

Nos primeiros anos da década de 50, o Instituto

Oceanográfico da U.R.S.S., durante um programa de pesquisas visando um estudo do transporte de sedimentos na região costeira do Mar Negro, desenvolveu trabalhos de marcação de areias com traçadores fluorescentes. Estes, foram empregados em prolongados estudos do transporte litorâneo (transporte de sedimentos entre a linha de arrebentação e a costa, paralelamente à linha de costa, tendo como principal agente responsável a corrente litorânea, gerada pela arrebentação oblíqua das ondas).

Estes trabalhos utilizaram, como adesivos, produtos naturais tais como: AGAR-AGAR, cola de amido e outros.

O primeiro material adesivo derivado sinteticamente que poderia ser aplicado na areia, foi usado na Grã-Bretanha (NEWMAN, 1960). Esta resina, Uréia-formaldeído, solúvel em água, mostrou-se resistente à abrasão e de uma coloração inalterável, satisfazendo duas das mais importantes exigências de um traçador fluorescente /3/.

Nos Estados Unidos, os primeiros trabalhos envolvendo traçadores fluorescentes foram feitos na Califórnia, medindo-se a dispersão dos sedimentos na região da praia, coberta e descoberta pela maré, incluindo o espraiamento das ondas (INGLE, 1962) /3/, e em Sand Hook, New Jersey, onde o movimento da areia foi relacionado com a geometria da praia (YASSO-1962, WRIGHT-1962). Todas estas aplicações foram estudos piloto sobre aspectos quantitativos do movimento de sedimentos/3/.

Segundo Zenkovitch - 1960, Aibulatov et al - 1961, v. K. Matveev e V. V. Patrikeev /3/, do Instituto de Química Or

gânica da Academia de Ciências da U.R.S.S., desenvolveram um processo de marcação que foi empregado pelo Instituto de Oceanologia da U.R.S.S. /4/. Foram utilizados como corantes, o Antraceno (yellow-green) e o lumogen (reddish orange), bem como várias proporções de Agar-Agar, cola de osso, goma elástica, amido, açúcar e água. A técnica foi realizada com areia da praia seca, e as seguintes observações foram feitas:

- 1) Usando-se uma proporção definida de cola e amido com um corante fluorescente, o filme permanece sobre os grãos cinco dias sob condições de forte ressaca.
- 2) Usando-se somente amido, o filme permanece sobre os grãos cerca de dez dias nas mesmas condições.
- 3) A quantidade de corante necessária para dar um bom revestimento, varia de acordo com o tamanho e a cor do sedimento a ser corado. Quanto menor o tamanho do grão ou mais escuro o sedimento, maior a quantidade de corante necessária.

Com base em informações obtidas por Russel - 1960/4/, a Estação de Pesquisas Hidráulicas de Wallingford, na Grã-Bretanha, desenvolveu um procedimento de marcação utilizando vários corantes, tais como a Rodamina B (vermelha), a Erosina (laranja-CIBA), a Primulina (azul) e a Auramina (amarela). Usou-se ainda como ligante a Aerolite C.B.U. (resina líquida de uréia) combinada com um endurecedor ao ácido G.B.Q. (manufaturado pela CIBA). As diferentes técnicas foram aplicadas em

cascalhos naturais e artificiais bem como em areia natural .

Conforme uma comunicação pessoal de Wright - 1963 , este desenvolveu uma técnica de marcação de sedimentos na Universidade de Columbia, New York, USA, em 1962, utilizando o Antracono (fluorescência amarelo-esverdeada) e o clorofórmio na produção da tinta /4/. A vida efetiva do Antracono como revestimento foi estimada em duas semanas, embora alguns grãos pudessem ser identificados após esse tempo.

Nessa mesma época, Yasso -1962 /4/, na Universidade de Columbia, New York, USA, desenvolveu sete formulações diferentes de revestimento, utilizando corantes fluorescentes comerciais e lacas.

O Laboratório de Engenharia de Costas da Universidade de da Flórida, desenvolveu uma técnica de marcação utilizando diversos corantes. A resina ligante foi a uréia-formaldeído em combinação com o cloreto de amônia (BRUUN -1962/1963, e TELEKI-1963 a) /4/.

No Laboratório Nacional de Engenharia Civil, em Lisboa /1/, foram realizadas várias marcações utilizando-se a cola de caseína. Os resultados não foram satisfatórios tendo em vista dois motivos principais:

- 1) Perda rápida da coloração sob agitação em água salgada;
- 2) Após quinze dias a areia exalava um cheiro putre fato significativo da decomposição da cola.

Foram ainda realizados outros ensaios com diversos pigmentos e resinas. Os resultados encontrados, bem como as observações feitas, são descritos na referência /1/.

Recentes avanços na tecnologia de traçadores na Universidade da Flórida, mostram que os fluorescentes são importantes instrumentos na determinação da taxa de movimentação e procedência dos sedimentos que transitam pelo fundo.

Trinta resinas adesivas sintéticas e cento e seis corantes orgânicos sintéticos (entre os quais, cinquenta e cinco eram fluorescentes), testados por P.G. Teleki, entre 1961 e 1965, mostraram, através de determinações espectrofotométricas, que os traçadores podem ter uma duração variável e ilimitadas possibilidades de coloração.

## CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE TRAÇADORES FLUORESCENTES2.1 A Substância Ligante

A substância ligante é aquela que confere dois tipos de forças à ligação. A primeira, chamada força coesiva, resulta da ação de forças atrativas existentes entre as partículas (moléculas, átomos e íons). A segunda, denomina-se força de adesão, sendo responsável pela união da substância ligante ao substrato, ou seja, forças atrativas entre partículas e superfícies.

Para referir-se ao problema das forças de adesão, é necessário uma definição do que seja um substrato e um adesivo. Chama-se substrato a superfície sobre a qual se realizará a adesão de uma substância. O adesivo é um material que pode ligar outros dois materiais, aderindo-se fortemente à superfície de ambos.

2.1.1 O Fenômeno da Adesão

O estado no qual duas superfícies mantêm-se unidas por forças interfaciais, as quais podem ter origem em forças de valência ou serem produzidas pela ação de entrelaçamentos, ou ambos, chama-se adesão. Anteriormente acreditava-se que a adesão envolvia principalmente uma ligação mecânica na qual o

líquido adesivo era forçado para dentro dos poros da superfície, onde endurecia produzindo, assim, uma "adesão mecânica" /11/.

Atualmente considera-se que adesão seja provavelmente produzida devido a forças químicas ou físicas, de mesma natureza daquelas que mantêm os átomos e moléculas do substrato ligados. Estas forças são freqüentemente referidas como forças de valência primária e secundária e denominam-se "adesão específica". As forças primárias compreendem as ligações iônicas, metálicas e as ligações covalentes. São responsáveis pelas afinidades atômicas, possuindo maior energia e produzem as ligações cruzadas que são a base de formação de polímeros tridimensionais. As forças secundárias são resultantes das forças de Van Der Waals. Estas forças são maiores para compostos do que para átomos ou moléculas de elementos. As moléculas assimétricas também apresentam estas ligações com maiores energias do que as simétricas.

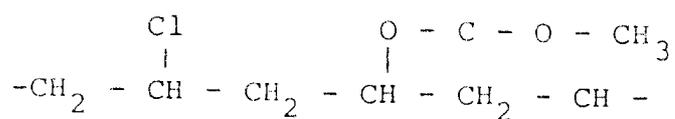
Do ponto de vista físico-químico, é necessário que exista uma "interação" completa do substrato com o adesivo de forma que o contato em dimensões moleculares seja estabelecido.

### 2.1.2 Adesivos Termoplásticos

São as resinas que diminuem a rigidez quando aquecidas, voltando ao seu estado original quando resfriadas. A

maioria é solúvel em solventes específicos e suportam um certo grau de calor.

As resinas acrílicas e vinílicas, dois importantes grupos pertencentes a esta classe, são geralmente agrupadas para formar as resinas do "tipo vinil" devido às suas semelhanças estruturais. As resinas vinílicas, formam-se a partir de monômeros que contêm duplas ligações, polimerizando-se por adição linear em moléculas de grandes cadeias. As resinas vinílicas fornecem um filme altamente resistente, juntamente com excelente resistência à absorção de água, sob prolongada imersão /3/. A resina mais útil do grupo polivinil é o acetato de cloro vinil, num arranjo de uma única cadeia.



Os copolímeros do "cloreto de vinila" e "acetato de vinila", são termoplásticos, podendo ser removidos da película de revestimento dos grãos de areia, por solventes. As resinas PVCA são mais utilizadas com pigmentos orgânicos fluorescentes básicos, produzindo ótima fluorescência. Uma vez que o PVCA possui alta polaridade, os revestimentos preparados formam uma ligação resistente com grãos de quartzo não polar. O PVCA contém aproximadamente 80% de cloreto de vinila e 20% de acetato de vinila. As resinas acrílicas, possuem características para filme de revestimento devido à resistência à exposição de ácidos, álcoois e água, apresentando boa reação aos corantes e boa resistência à perda de cor, tanto sob exposição

à luz solar como à radiação ultravioleta. O procedimento de marcação utilizando resinas acrílicas e vinílicas é descrito na referência /3/.

### 2.1.3 Adesivos Termoendurecíveis

São resinas que sofrem variações químicas sob a ação do calor, durante o processo de polimerização, tornando-se in fusíveis e insolúveis.

Este adesivo é extremamente útil em condições am bientais variadas, devido às forças coesivas e adesivas que se formam.

Entre os principais tipos de resinas sintéticas pa ra revestimento, deste grupo, estão as resinas amínicas. A química das resinas amínicas é extremamente complexa, devido ao grande número de reações em sua síntese e mesmo porque os compostos amínicos podem existir em formas tautoméricas /12/.

A uréia-formaldeído apareceu no mercado em 1936 e o tipo melamina-formaldeído foi introduzida em 1940. P.G. Teleki descreve em seu artigo /3/ a preparação de um revesti mento com base nas duas resinas citadas, a uréia-formaldeído e a melamina-formaldeído, bem como os resultados de sua utili zação.

As resinas epoxídicas foram sintetizadas comercial mente pela primeira vez em 1947. Sua aceitação para revesti mentos de superfícies foi praticamente imediata devido a po

der-se constituir com elas revestimentos que, quando se aplica a "cura" adequadamente possuem excepcional aderência, flexibilidade, tenacidade e dureza. Estas resinas apresentam também um grande brilho, resistência à abrasão, à maioria dos solventes e ao ataque químico. Possuem um grau de polimerização relativamente baixo, de maneira que podem ser aplicadas em soluções heterogêneas, em que a fase dispersa contendo alta concentração, quando "cura", fornece películas secas de boa espessura /12/. Embora esta resina dê um filme de ótimas características, sua utilização é dispendiosa, considerando-se ser necessária grande quantidade para trabalhos de campo /3/.

#### 2.1.4 Elastômeros

São resinas que podem ser alongadas repetidamente em temperatura ambiente, retornando à sua condição original quando se aplica uma determinada pressão. Os polímeros considerados como elastômeros incluem termoplásticos modificados, bem como borrachas naturais e sintéticas. A maioria dos elastômeros atinge suas propriedades por um processo de vulcanização que os tornam incapazes de reprocessamento, como é possível com os termoplásticos /10/.

As resinas de silicóna são compostos de uma cadeia de átomos de oxigênio e silício alternados, aos quais se unem diversos grupos orgânicos para modificar as propriedades das mesmas e para torná-las solúveis em solventes orgânicos. As

resinas de silicona são obtidas a partir de compostos intermediários, conhecidos como silanos, que são agentes químicos, monômeros, que contém silício combinado com diversos grupos orgânicos. As resinas de silicona, com altas percentagens de grupos metila e etila, são relativamente frágeis, pois cedem facilmente à pressão, e são solúveis somente em solventes aromáticos. Aumentando-se o comprimento dos radicais alquila, decrece a dureza e resistência ao calor, aumenta a solubilidade nos solventes alifáticos e aumenta o tempo de "cura" /12/. Os revestimentos à base desta resina são excepcionalmente resistentes ao calor, à água e à maioria das substâncias químicas, possuindo com certas exceções uma ótima durabilidade para aplicação em estudo do transporte de sedimentos. Entretanto, estes revestimentos são sensíveis à radiação ultravioleta e ao calor, pelo fato de não fornecerem um limite efetivo contra a deterioração. Desta forma, a resina, após fixada, não estabiliza a matéria corante. Algumas resinas deste tipo produzem filmes com fissuras próximas à "cura", podendo haver uma má distribuição do corante.

O procedimento de marcação com resinas silicônicas é descrito por P.G. Teleki /3/.

Da mesma forma que o PVA, as siliconas podem ser mais úteis em trabalhos de curta duração.

2.1.5 Aditivos

Nas misturas adesivas, encontram-se, freqüentemente, outros componentes além das substâncias ligantes, conforme o quadro abaixo:

I	Agentes Intervenientes na Cura	Endurecedores	- Combinam-se quimicamente com o material ligante promovendo o processo de "cura" (polimerização e entrecruzamento)
		Catalizadores	- Possuem o mesmo efeito dos endurecedores, embora permaneçam quimicamente imutáveis
		Aceleradores Retardadores Inibidores	- Controlam a velocidade do processo
II	Solventes e Diluentes	- Necessário como veículo líquido para os componentes do adesivo - Quando se deseja controlar a viscosidade ou produzir um revestimento tão fino quanto possível	
III	Modificadores	Cargas e Estabilizadores	Destinação: Aumentar a resistência da ligação às condições mais severas
		Plastificantes ou Flexibilizantes	Conferir um certo grau de flexibilidade à mistura adesiva
		Agentes de Umectação e Controladores de Fluxo	Melhorar a adesão, aumentando as propriedades de umectação e de distribuição, respectivamente.
		Anti-espumantes	Diminuir a produção de bolhas de ar durante o manuseio e processamento da matéria adesiva

/Ref. 1/.

## 2.2 O Fenômeno da Fluorescência - Aplicação

Entende-se por fluorescência a característica que alguns compostos possuem de absorverem energia radiante na região do ultravioleta (na faixa de  $2000\text{Å}^{\circ}$  a  $4000\text{Å}^{\circ}$ ) emitindo esta energia radiante como luz, na faixa do visível. Desta maneira, a luminosidade das cores fluorescentes se produz por uma combinação da luz normal refletida somada com a luz emitida, em uma região de comprimento de onda relativamente estreita.

O fenômeno da fluorescência está relacionado com a estrutura molecular dos compostos e com o efeito da energia radiante sobre suas formas de ressonância e os níveis de energia dos elétrons.

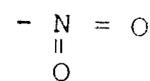
A explicação da atividade corante de grupos cromóforos está intimamente associada à teoria da ressonância e à insaturação (existência de duplas ligações). Segundo /1/ e /3/, para um composto orgânico apresentar fluorescência, é necessário que ele contenha pelo menos quatro ligações duplas num sistema conjugado. A presença destas ligações em anéis benzênicos ou heterocíclicos, aumenta bastante a probabilidade da substância apresentar fluorescência. Estes compostos possuem ainda um grupo de átomos receptores e um outro doador de elétrons, colocados numa posição de orto ou para em relação ao primeiro. Pela interação com a energia radiante, os elétrons são desviados do grupo doador até o anel benzênico, o qual por sua vez, os cede ao grupo receptor. Este estado de mais alta

energia só se mantém enquanto a molécula está sob o efeito da absorção de um fóton /1/.

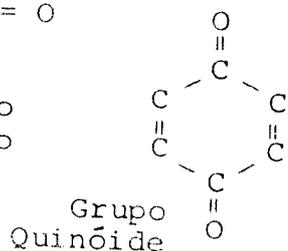
Se a absorção luminosa se situa na região de bandas do espectro, existem várias opções para a molécula excitada formada no estágio primário:

- 1) Pode reemitir um fóton da mesma ou diferente frequência.
- 2) Pode colidir com outras moléculas, transferindo-lhes parte ou toda sua energia de excitação. Esta energia tanto pode promover uma reação em outra molécula, quanto degradar-se gradualmente em calor.
- 3) Pode decompor-se espontaneamente se a energia de excitação alcançar uma ligação que possa ser removida (pré-dissociação).

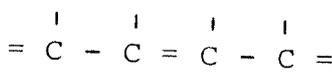
As estruturas que se caracterizam por frequentemente darem cor aos compostos orgânicos são os seguintes grupos estruturais:



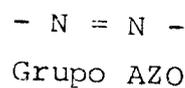
Grupo Nitro



Grupo Quinóide



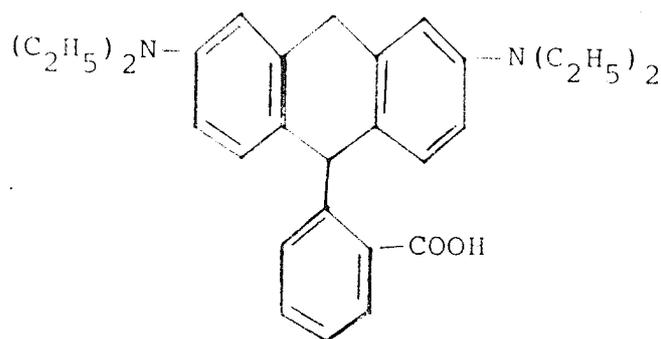
Sistema de duplas ligas conjugadas



Grupo AZO

Os corantes utilizados para obtenção de revestimentos, geralmente são aqueles que possuem propriedades fluorescentes.

Poucas classes contêm corantes de fluorescência intensa; entre os principais está a classe dos xantenos, incluindo corantes bem conhecidos e largamente usados, tais como a Rodamina B.



(C.I. 45170  
Colour Index,  
1956)

Figura 1 - RODAMINA B

Considerando que existem vantagens na utilização de substâncias solúveis em  $H_2O$ , na técnica para revestimento para traçadores, devem ser enfatizados aqueles grupos de corantes que mostram forte fluorescência em solução aquosa. Os XANTENOS, ESTILBENOS e ACRIDINAS pertencem a esta categoria. Muitos destes também apresentam fluorescência em soluções alcólicas, embora mudem de cor. As QUINOLINAS, TIAZÓIS, AZINAS, TIAZINAS e ainda algumas lactonas, apresentam fluorescência somente em soluções alcólicas. No entanto, para excitar-se a fluorescência nos compostos ANTRAQUINONA e INDIGÓIDES, o meio solvente deve ser XILENO ( $C_6H_4(CH_3)_2$ ) ou TOLUENO ( $C_6H_5CH_3$ ).

Os corantes orgânicos podem também ser unidos com um material adesivo adequado, de forma a produzirem uma mistura de revestimento luminescente. Neste caso, o material é fornecido

cido sob forma de uma solução sólida. Esta, apresenta-se fi  
namente dividida e recebe o nome de pigmento. Os pigmentos<sup>(\*)</sup> pos  
suem melhores propriedades de resistência que as substâncias  
orgânicas fluorescentes, as quais entram em uma pequena pro  
porção na composição dos pigmentos /1/.

### 2.3 Requisitos Necessários ao Traçador Fluorescente

A mistura de revestimento deve possuir requisitos  
que a priori são indispensáveis à sua aplicação. Vários pro  
blemas podem ocorrer tanto na produção como na utilização do  
traçador. Conforme é descrito na referência /1/, o principal  
requisito de qualquer material traçador, natural ou artificial,  
é aquele que simula todas as características físicas do sed  
imento no qual ele será dispersado em uma dada quantidade, tor  
nando-se assim, uma parte integrante daquele corpo.

Fundamentalmente, os pré-requisitos podem ser clas  
sificados segundo três fases distintas, referentes ao proce  
so de marcação do sedimento e seu emprego como traçador /1,3/.

#### 2.3.1 Quanto a Produção da Mistura de Revestimento

Uma das maiores preocupações na produção do traça  
dor é obter-se uma distribuição uniforme da tinta sobre os  
\_\_\_\_\_

(\*) - Soluto e solvente são sólidos.

grãos. A homogeneidade dos grãos corados é fundamental quando se considera o rendimento da marcação, porque ele está diretamente ligado à relação entre a quantidade de grãos corados e não corados.

Sob um outro aspecto, deve-se observar o tempo de aplicação da mistura, a fim de que haja um contato, se possível, até ao nível molecular da tinta com os grãos de areia. Com isto, tem-se o máximo de probabilidades de formação de ligações primárias e secundárias responsáveis por uma boa adesão. Neste ponto, deve-se considerar que, quanto maior for o número de ligações primárias, principalmente de origem covalente, tanto entre a cola e o substrato como no próprio substrato, maior será a resistência da mistura de revestimento à ação física e química da água e à abrasão /1/.

Quanto à secagem, esta deve ser feita a temperatura ambiente, uma vez que a utilização de estufas ou mesmo secagem ao sol, causaria uma atenuação gradual da coloração dos grãos. É conveniente também, deixar o material solidificar sem muito contato com outros grãos, para não ocorrer deformação dos grãos revestidos ou aglomeração dos mesmos.

É importante ainda, que a mistura de revestimento produza sobre os grãos um filme de espessura mínima, suficiente para resistir aos ataques do meio e não produzir alterações acentuadas na granulometria e massa específica dos grãos. Um dos aspectos fundamentais neste ponto, é a estrutura química da resina ligante. Quanto mais ramificada é a estrutura, maior a probabilidade de formação de ligações entrecruzadas,

conduzindo à formação de filmes com espessuras maiores que a das estruturas lineares /1/. Por outro lado, se a quantidade de meio ligante for elevada, poderá haver aglomerações de grãos de areia, provocando diferenças nas composições granulométricas das areias revestidas e não revestidas.

Em relação ao pigmento, o diâmetro médio das partículas corantes deve ser o mínimo, de modo que sua completa incorporação na mistura de revestimento se faça com a menor espessura de filme possível. As partículas de pigmento tendem a formar aglomerados, devido a forças de coesão. A intensidade com que estes aglomerados são formados, dependerá do tipo de pigmento. As forças coesivas, variam desde floculados quase sem coesão, até agregados de partículas que são praticamente inseparáveis. É evidente que estes aglomerados podem diminuir a intensidade e o poder de revestir. Entretanto, existem alguns processos pelos quais estas partículas podem ser separadas /12/.

Por fim, é necessário que exista uma boa adesão entre o filme e o grão de areia, a fim de evitar-se a formação de bolhas. Este fato poderia alterar a densidade dos grãos corados e conduzir uma parte do material marcado a ficar em suspensão.

### 2.3.2 Quanto à Aplicação do Traçador

Considerando-se o local em que o traçador será lan

gado e o tempo no qual ele será detectado, salientam-se algumas características importantes do ponto de vista físico-químico.

Em relação ao tempo em que o sedimento será monitorado, exige-se que a mistura de revestimento possua uma ótima resistência à abrasão. Isto é explicável uma vez que os grãos rolarão uns sobre os outros, produzindo atrito nas suas superfícies e, com isso, provocando desgaste dos grãos corados. Além disso, pode ocorrer a desagregação do revestimento da superfície do grão.

O traçador quando aplicado em estudos sedimentológicos no mar, ficará sujeito ao ataque de vários sais em diferentes concentrações. Considerando que a concentração do NaCl na água do mar é em média 35 g/l, existe a possibilidade de interação do cloreto com algumas das substâncias formadoras do filme.

Outro requisito importante é o que se refere à provável desagregação luminosa do traçador; esta origina-se tanto pelo efeito fotoquímico, como através da perda de coloração pela incidência de radiação ultravioleta de origem solar.

Genericamente, o traçador deve possuir também resistência ao ataque biológico, ou seja, de macro ou micro-organismos presentes na água que poderão causar a deterioração da mistura de revestimento. Os micro-organismos podem tornar-se catalizadores do processo de ataque pela água salgada. É necessário que exista uma certa resistência aos resíduos orgânicos e inorgânicos em locais onde desagoram esgotos, bem como

aos produtos químicos eliminados pelas indústrias e a óleos e resíduos de petróleo largados pelos navios.

### 2.3.3 Quanto a Coleta e Observação da Areia

Quando se faz a coleta do sedimento nos trabalhos de campo, este é observado sob a ação da luz ultravioleta. É importante que o filme de revestimento possua uma coloração intensa, resistência à degradação pelo calor e também à radiação luminosa.

Um outro ponto a ser considerado é a concentração do sedimento marcado em relação ao que é coletado. Esta concentração em geral é extremamente baixa, e depende da quantidade de material injetado e da dispersão do mesmo, sendo portanto necessário que todos os grãos estejam bem pintados.

Salienta-se ainda, que deve existir um cuidado espe<sup>cial</sup> na escolha da cor, para evitar-se o emprego de materiais fluorescentes que eventualmente possam se confundir com conchas e outros detritos de mesma luminescência. Diante disso, antes do emprego de traçadores fluorescentes em uma determina<sup>da</sup> região, deve-se fazer a coleta do material e examiná-lo na luz ultravioleta, determinando-se assim um "background" luminescente, a partir do qual se escolhe a cor do pigmento para a marcação da areia.

Quando as amostras de sedimento são coletadas, elas chegam ao laboratório umedecidas, sendo necessário secá-las .

Portanto, se o revestimento for resistente ao calor, é possível fazer sua secagem em estufas; se isto não acontecer, é conveniente deixá-las em temperatura ambiente. Também durante a observação em câmara escura e sob incidência de radiação ultravioleta, o traçador não deve perder a sua coloração, tendo em vista o tempo de observação, que pode ser relativamente longo.

Salienta-se que estas resistências dependerão em grande parte do corante a ser utilizado, bem como da resina que melhor se compatibilize com este corante.

#### 2.4 Produtos Que Podem Ser Utilizados

Segundo a referência /1/, os revestimentos com base em polímeros termoendurecíveis são mais convenientes que os termoplásticos, que tem tendência a amolecer quando aquecidos.

Destes adesivos, são preferíveis os que curam a temperatura ambiente e utilizam  $H_2O$  como solvente; mas isto somente se não houver degradação do traçador. As substâncias adesivas naturais devem ser utilizadas somente no caso de evitar-se uma contaminação da área em estudo.

As resinas epoxies compostas com poliaminas lineares ou aromáticas, poliamidas, polisulfuretos, satisfazem as condições acima citadas. Também os sistemas epoxi-poliamida fornecem um bom revestimento e as vezes podem ser processados com  $H_2O$ . Podem ainda ser considerados os poliuranos, a uréia-formal

deído e a melanina-formaldeído. Nestes casos poderá haver necessidade de calor e adição de melhorantes.

No que se refere aos adesivos termoplásticos, faz-se referências aos acrílicos e o meta-acrilato de metilo.

Por outro lado, aconselha-se o uso de pigmentos que facilmente se compatibilizam com a substância corante. A compatibilidade significa miscibilidade ou solubilidade mútua . A incompatibilidade produz algumas vezes um aumento ou diminuição excessiva da viscosidade.

## CAPÍTULO III

METODOLOGIA3.1 Introdução

A marcação de areia para o estudo sedimentológico de Natal, foi baseada no processo já utilizado na referência /1/, que tinha dado bons resultados em vários trabalhos realizados em Portugal e Espanha.

Esta técnica de produção de traçadores consiste na fixação sobre cada grão de um revestimento luminescente de tal forma que a areia marcada obedeça às seguintes condições:

- Fixação da substância fluorescente na areia;
- Conservação das características granulométricas, morfológicas e densimétricas;
- Coloração uniforme e intensa quando observada sob radiação ultravioleta.

O revestimento luminescente é fixado na areia com o auxílio de um determinado ligante, que colará a tinta à superfície do grão. Como substâncias básicas para a produção da tinta utilizamos a Rodamina B, já existente na Divisão de Radioisótopos, e que se apresentava em boas condições. A resina escolhida foi a Araldite D da Ciba-Geigy, por já ter sido utilizada em vários ensaios /1/ e com bons resultados. Por sugestão do Departamento de Matérias Plásticas da CIBA, utilizou-se o endurecedor HY-956 em conjugação com a resina fundível Aral

dite. Os solventes utilizados foram o tolueno e o álcool, am bos produtos comerciais, por razões que serão explicadas no decorrer deste capítulo.

Todas estas marcações, foram realizadas com areias sem pré-tratamento, apenas lavadas com água para eliminação de sais solúveis. A granulometria escolhida foi do sedimento com diâmetro entre 0,35 mm e 0,50 mm, constituindo a fração média do sedimento. Esta escolha teve por objetivo eliminar a influência do diâmetro dos grãos nos estudos comparativos com diversas proporções. Os passos fundamentais realizados, refe rentes à técnica de marcação com fluorescentes foram os se guintes:

- 1) Produção de areia marcada;
- 2) Lançamento, percurso e recolha do traçador;
- 3) Observação das amostras coletadas após determina do período.

### 3.2 Ensaio Realizados

#### 3.2.1 Ensaio com o Tolueno

Os ensaios de laboratório consistiram em marcações de pequenas quantidades de areia com uma mistura de componentes em proporções conhecidas. A areia após marcada era subme tida à observação sob luz ultravioleta, bem como a ensaios

prolongados de agitação, para observação do graude fixação em água salgada. Foram feitos cinco ensaios utilizando-se como diluente o tolueno. Na Tabela 1 podem ser verificadas as quantidades em gramas utilizadas em cada ensaio, bem como as observações feitas durante os trabalhos. Nestes, deu-se uma importância primordial à homogeneidade da marcação.

Tabela 1 - Peso dos componentes em cada ensaio (em gramas)

Ensaio com Tolueno					
	I	II	III	IV	V
Corante (Rodamina B)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Resina (Araldite D)	1,88	1,88	1,88	1,88	1,88
Endurecedor (HY-956)	0,94	0,94	0,94	0,94	0,47
Solvente (Tolueno)	9,00	12,0	18,0	27,0	18,0
Areia	300	300	300	300	300
Observações	marcação não homogênea				

No primeiro ensaio foi tomada uma certa quantidade de areia previamente lavada com água comum. Esta foi seca a uma temperatura em torno de 200°C. A secagem completa da areia é quase impossível por razões de ordem tecnológica, pois a água só evapora totalmente da superfície do grão a cerca de 1000°C; mas pode-se obter uma areia suficientemente seca a cerca de 180°C /1/.

Foi feita a classificação granulométrica a qual é mostrada na Figura 1. A massa bruta de areia utilizada nesta classificação foi de 2860 g. Deste total de sedimento, obteve-se 31% com diâmetro entre 0,35 mm e 0,50 mm, quantidade esta suficiente para a realização dos dois primeiros ensaios. Pesaram-se separadamente a resina, o endurecedor, o pigmento e a areia, conforme as quantidades indicadas na Tabela 1. Efetuou-se então sua mistura, seguida da aplicação no sedimento em agitação. A marcação obtida não foi homogênea. Havia grãos fortemente corados, outros medianamente corados e uma concentração razoável de grãos fracamente corados. Além disso, observou-se durante a produção da tinta, a formação de um sistema bifásico que mais tarde descobriu-se ser devido à incompatibilidade polar entre o solvente utilizado (tolueno) e o corante (Rodamina B).

No segundo ensaio, aumentou-se a proporção de solvente (tolueno) com o objetivo de diluir-se mais a mistura de revestimento e com isto melhorar a distribuição da tinta sobre os grãos. Os resultados obtidos foram semelhantes ao primeiro ensaio. Fez-se também um teste de agitação da areia marcada com o seguinte procedimento:

- 200 g de areia marcada;
- 400 ml de água destilada.

As amostras foram colocadas em quatro erlenmeyers, cada um contendo 50 gramas de areia e 100 ml de água. O sobrenadante de uma das amostras não foi trocado. Com as três amostras restantes o procedimento foi o seguinte:

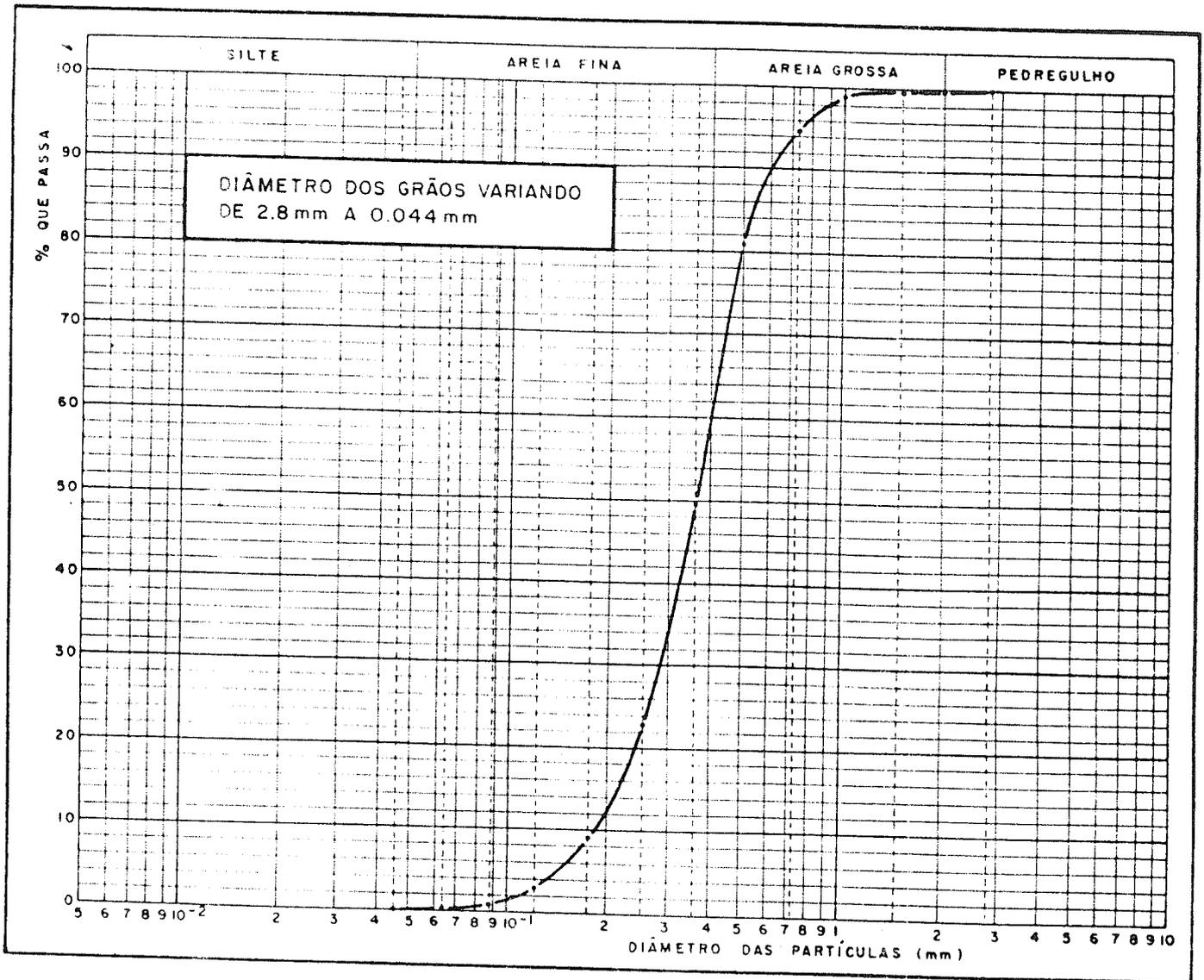
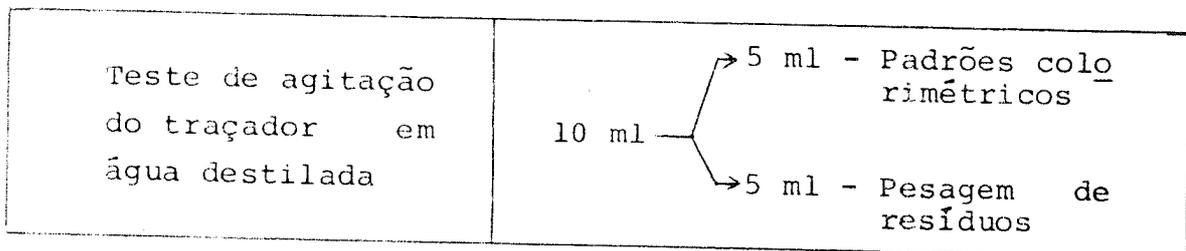


Figura 1 - Curva da Classificação Granulométrica da Areia



Para determinação dos padrões, mergulhou-se papel de filtro no sobrenadante retirado. Os tempos no qual o papel ficou em contato com o líquido estão indicados na Tabela 2 .

Através do método gravimétrico, foram feitas determinações da quantidade de tinta no sobrenadante. As coletas de amostras em béckers previamente pesados foram efetuadas em espaços de uma hora, e a secagem do resíduo durante uma noite.

Tabela 2 - Determinação da quantidade de tinta no sobrenadante

Coluna		1	2	3	4	5
		Peso do becker	Peso do becker mais pigmento (g)	Peso do pigmento (g)	Tempo de agitação acumulado	Tempo de contato do papel com o sobrenadante
A	1	6.0185	6.0578	0.0393	1 hora	5 minutos
	2	5.7224	5.7344	0.0120	2 horas	10 minutos
	3	5.2570	5.2593	0.0013	4 horas	15 minutos
B	4	5.9074	5.9083	0.0009	1 hora	5 minutos
	5	5.6505	5.6505	0.0001	2 horas	10 minutos
	6	6.0535	6.0537	0.0002	4 horas	15 minutos
C	7	5.7318	5.7330	0.0012	1 hora	5 minutos
	8	5.8398	5.8400	0.0002	2 horas	10 minutos
	9	5.9079	5.9089	0.0010	4 horas	15 minutos

Há indícios pelos padrões colorimétricos visuais e a análise gravimétrica (Tabela 2), de que a quantidade de tinta que se desprende da superfície dos grãos é intensificada apenas nos primeiros minutos, sendo desprezível após algumas horas.

Não se pode tirar conclusões quantitativas desta análise gravimétrica pois a diferença de peso, coluna 2 menos a coluna 1, a partir da segunda hora de agitação é da mesma ordem de grandeza da sensibilidade da balança. A Tabela 2 fornece somente uma indicação do processo de desprendimento em

relação ao tempo de agitação, mas não prova com exatidão a eficiência do processo de adesão do traçador.

Para o ensaio escolhido (2º ensaio, item 3.2.3), visando uma aplicação em escala industrial, fizeram-se testes de agitação com a amostra marcada, tomando-se pequenas quantidades do sobrenadante em tempos determinados. Estas foram analisadas em um espectrofotômetro, através da medida da intensidade de absorção da radiação pelo sobrenadante em função do tempo. O processo de análise bem como os resultados obtidos, serão vistos com maiores detalhes no Capítulo IV.

Num terceiro e quarto ensaio, tentou-se aumentar ainda a proporção do solvente a ser utilizado. A marcação obtida foi semelhante às anteriores, assim como os resultados obtidos com o teste de agitação.

Por fim, como última tentativa de marcação utilizando o tolueno como solvente (5º ensaio), resolveu-se reduzir a massa do endurecedor conservando-se a proporção de diluente já utilizada no terceiro ensaio (Tabela 1). A técnica foi análoga às anteriores, ressaltando-se que 10 g do diluidor foram adicionadas na tinta e as 8 g restantes, colocadas no restante da marcação. A escolha desta proporção de diluidor foi apenas uma tentativa de conseguir-se melhores resultados, mantendo-se uma das concentrações de solvente conhecidas e reduzindo-se a quantidade de endurecedor.

Pela comparação das curvas, antes e após a marcação (Figuras 2 e 3), nota-se que praticamente não houve alteração na granulometria do material. O resultado obtido foi seme

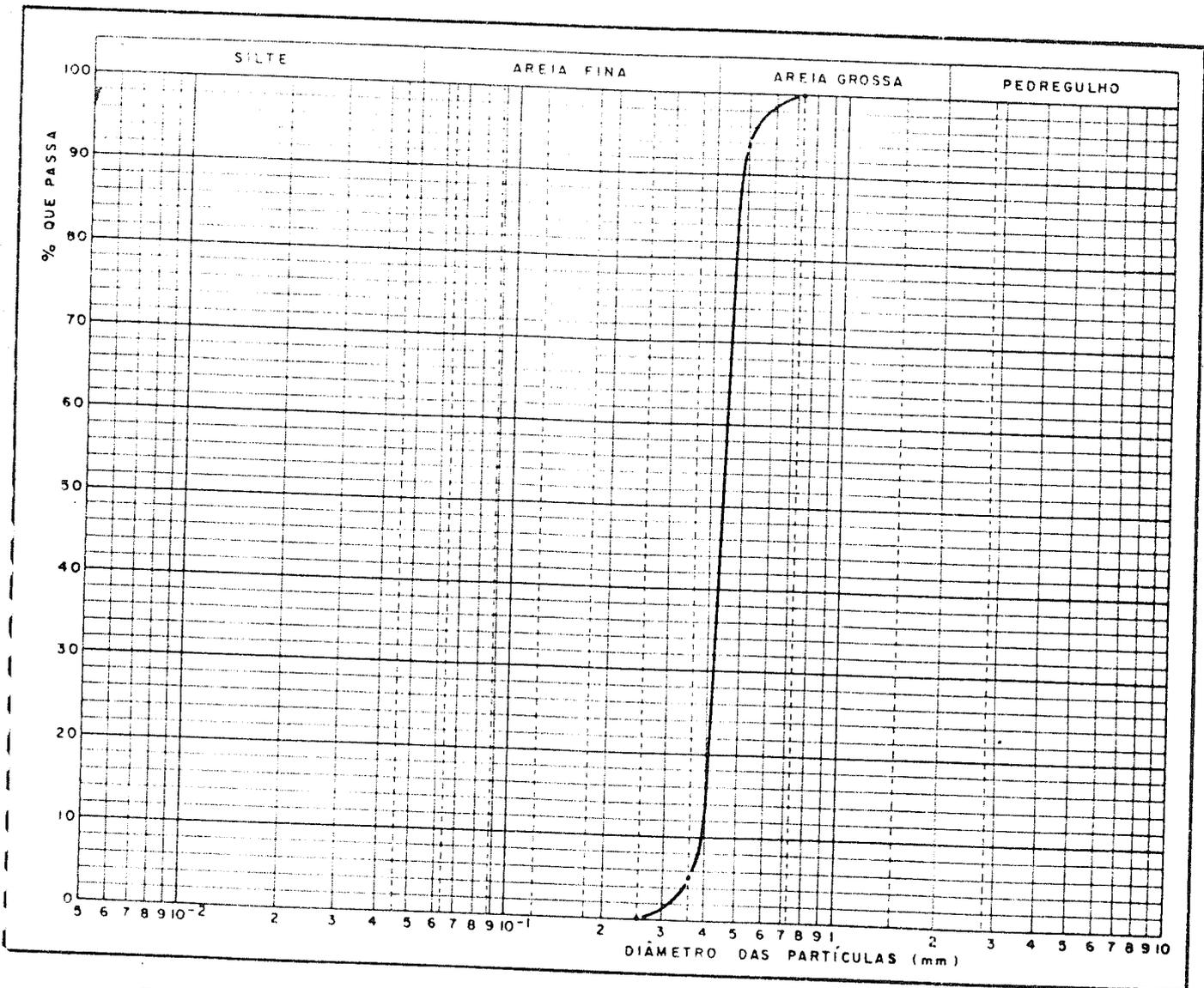


Figura 2 - Quinto ensaio - 300 g de areia com diâmetro de 0,35 mm (antes da marcação)

lhante aos ensaios anteriores, com as curvas granulométricas praticamente iguais. No entanto, obteve-se uma areia marcada mais homogênea, mas não o suficiente para uma aplicação em grande escala, principalmente considerando-se o problema constante da formação de um sistema bifásico. Outro problema importante que deve ser considerado para a realização destas marcações, é a proporção adequada entre os componentes da mistura de revestimento. Observou-se que os melhores resultados ob

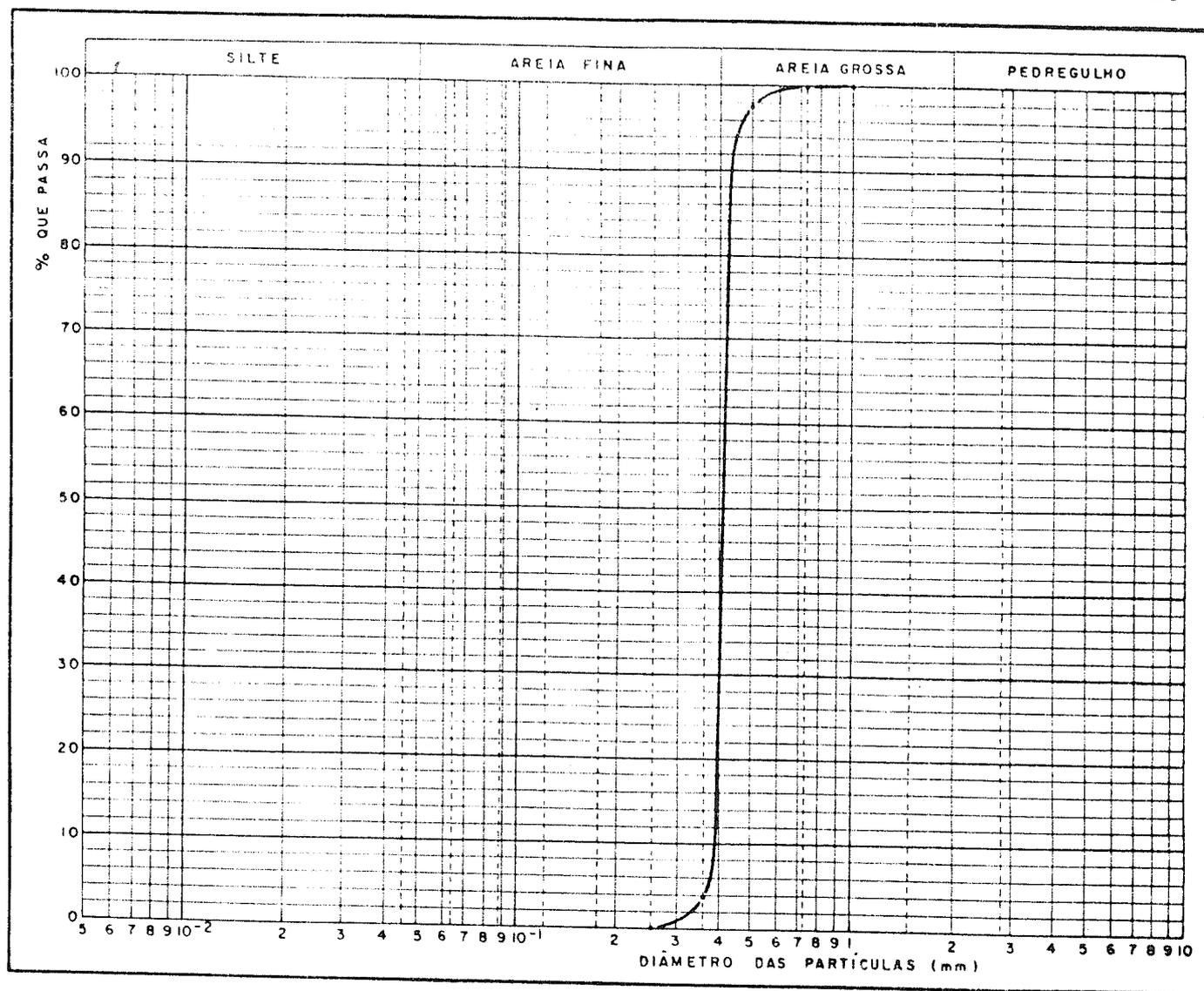


Figura 3 - Quinto ensaio - 300 g de areia com diâmetro de 0,35 mm (após a marcação)

tidos foram no quinto ensaio, com a redução em 50% da quantidade de endurecedor. As proporções utilizadas em cada ensaio estão na tabela a seguir.

	Corante/areia Rodamina B	Resina/areia Araldite D	Endurecedor/resina HY-956	Diluidor/areia Tolueno
		CIBA	CIBA	
1º ensaio	0.05/100	0.625/100	50/100	3/100
2º ensaio	0.05/100	0.625/100	50/100	4/100
3º ensaio	0.05/100	0.625/100	50/100	6/100
4º ensaio	0.05/100	0.625/100	50/100	9/100
5º ensaio	0.05/100	0.625/100	25/100	6/100

### 3.2.2 Ensaaios com Acetona

Nos ensaios realizados utilizando o tolueno como solvente, não se obteve uma marcação homogênea devido à incompatibilidade entre o corante e o solvente utilizados. Esta incompatibilidade polar foi responsável pela formação de uma mistura heterogênea durante a produção da tinta. Por este motivo, foi feito um estudo da solubilidade do corante e da resina utilizados na marcação, com vários solventes, a fim de encontrar-se um diluidor adequado às duas substâncias.

A araldite da CIBA e a Rodamina apresentaram-se bastante solúveis no clorofórmio e acetona. O clorofórmio possui o inconveniente de ser altamente volátil, podendo prejudicar a homogeneização da tinta sobre os grãos. Por outro lado, a acetona é moderadamente tóxica e sua tolerância é bem maior que a do clorofórmio. É um produto de fácil aquisição, sendo de custo bem inferior ao clorofórmio. Por isso utilizou-se a acetona nos ensaios descritos a seguir. Para amenizar-se a incompa

tibilidade anterior, que vinha ocorrendo freqüentemente na produção do revestimento, entre o corante (Rodamina) e o solvente (tolueno), solubilizou-se nas marcações em questão cada componente da tinta em acetona antes da produção da mistura. Esta solubilização teve como objetivo a obtenção de soluções mais homogêneas. Foram efetuados ao todo três ensaios. Na primeiro ensaio realizado a técnica utilizada foi a seguinte:

- a) Solução de Rodamina na proporção em peso de 1:10;
- b) 1 ml de solução de Rodamina mais 10 ml de acetona;
- c) Pesou-se 1 g de araldite e adicionou-se 10 ml de acetona;
- d) Pesou-se 0,47 g do endurecedor e adicionou-se 10 ml de acetona;
- e) O endurecedor diluído foi unido à "tinta": solução de Rodamina mais Araldite diluída em acetona.

A areia marcada (100 g) sofreu um novo peneiramento com o objetivo de verificar-se a existência de alguma alteração na granulometria. Pela Figura 4 pode-se observar que houve uma mudança na granulometria da areia na marcação com acetona. Isto deve ter sido devido à quebra de grãos no peneiramento e não ao processo de marcação, pois a granulometria inicial e a técnica utilizada foram as mesmas.

As marcações de areia com tinta fluorescente utilizando acetona como solvente, apresentaram uma fraca intensidade luminescente quando sujeitas à luz ultravioleta. Uma possível explicação para este fato é que os compostos que contém somente uma dupla ligação absorvem fortemente no ultravioleta

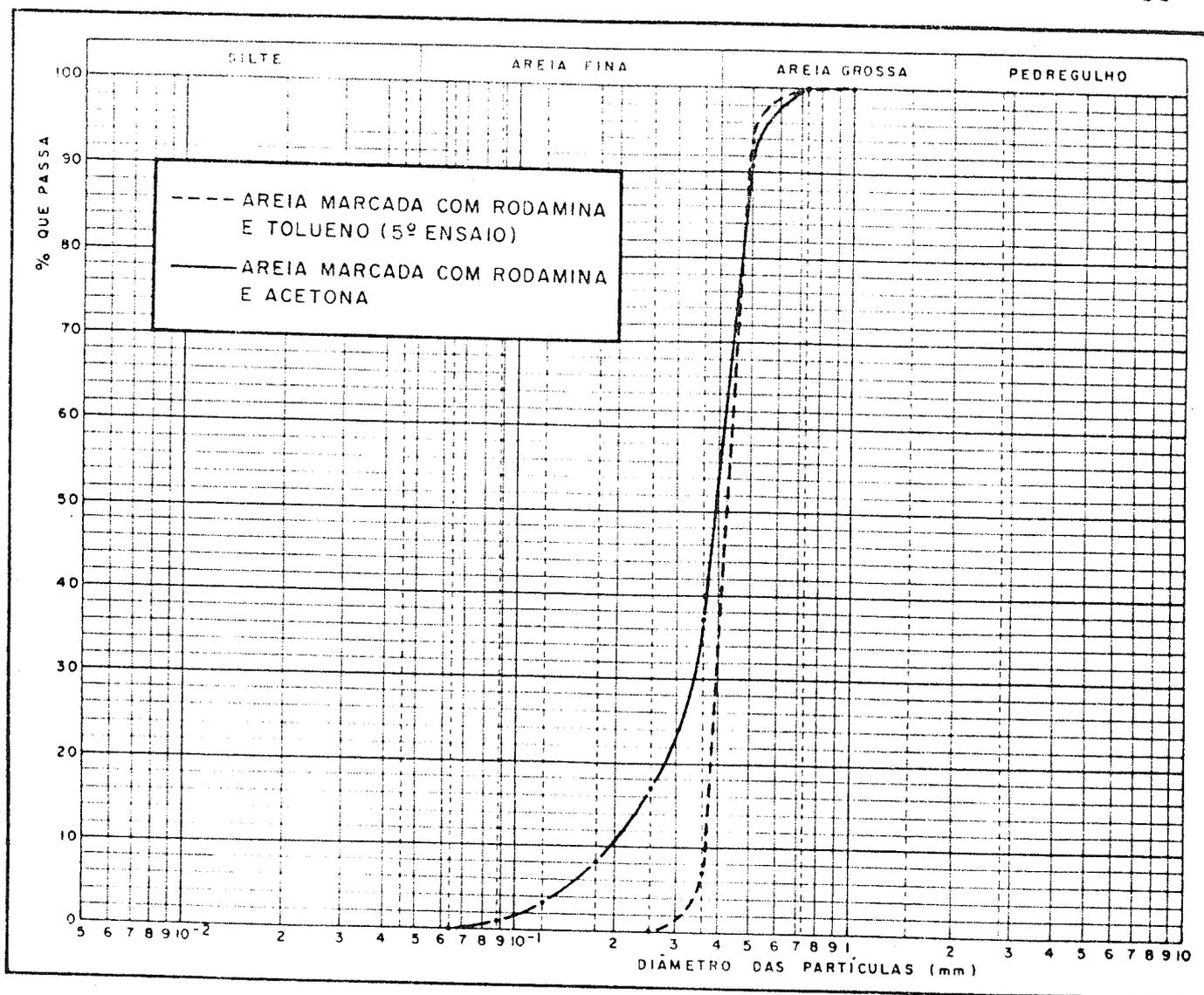


Figura 4 - Estudo comparativo das marcações utilizando como diluente a acetona e tolueno (marcação - 100 g de areia)

afastado /13/. Considerando que a acetona só contém um grupo cromóforo na sua estrutura ( $\lambda_{C=0}$ ) e seu comprimento de onda máximo é da ordem de  $1880\text{\AA}$  /13/, isto pode, em parte, justificar a fraca intensidade de fluorescência sob incidência de luz ultravioleta. Pode também ter havido uma redução na intensidade da fluorescência devido aos efeitos específicos de constituintes da própria solução. Este fenômeno traduz-se como supressão, podendo ocorrer simplesmente como resultado

da absorção parcial da luz fluorescente por algum componente da solução. Um outro fator que ocasiona esta redução é a possibilidade da transferência da energia, por colisão, de moléculas excitadas da substância fluorescente com moléculas do solvente ou de outros solutos, resultando um mecanismo paralelo mas não radiante para voltar ao estado fundamental /13/.

Realizou-se também um teste de agitação variando-se o pH do sobrenadante. Esta variação teve como objetivo testar ao máximo a resistência do traçador ao ataque químico. Numa solução suficientemente ácida, por exemplo, pode haver uma diminuição na intensidade da fluorescência, bem como uma alteração de espectro pela mudança do comprimento de onda /14/. O teste de agitação teve o seguinte procedimento: separaram-se cinco recipientes e em cada um colocou-se 10 g de areia marcada com Rodamina e 100 ml de solução de NaCl - 35 g/l (concentração aproximada de cloreto de sódio na água do mar). A areia foi agitada durante duas horas, período no qual observou-se coloração no sobrenadante. Após este tempo de agitação, iniciou-se a adição de 1 ml de solução de ácido clorídrico conforme os tempos indicados na Tabela 4, observando-se qualquer efeito que poderia haver pelo aumento da acidez, fazendo-se baixar o pH do sobrenadante, conforme a tabela.

Este teste de agitação foi realizado com areia marcada do ensaio 1 (Tabela 5).

Algumas substâncias são sensíveis ao pH. As substâncias que exibem fluorescência no ultravioleta podem ter esta fluorescência "apagada" numa solução suficientemente ácida .

Tabela 4 - Variação do pH - areia marcada com Rodamina e Acetona  
(pH inicial: 5)

Recipiente	1	2	3	4	5	Tempo de agitação acumulado	Adição de solução de HCl	Quantidade Total
Solução de HCl HCl	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml			
Proporções H <sub>2</sub> O utilizadas	1000ml	100 ml	10 ml	5 ml	1 ml			
pH resultante	5	5	(<) 2.0	(<) 1.5	(>) 1.5	2h30min	1 ml	1 ml
pH resultante	4.5	4.5	2.0	1.5	1	3h30min	1 ml	2 ml
pH resultante	4.5	4.5	1.5	1.0	(<) 10.5	4h30min	1 ml	3 ml

No ensaio descrito, não se chegou a observar este fenômeno, pois antes do teste de agitação esta fluorescência já era de pouca intensidade, devido à marcação ter sido feita com acetona. No entanto, a marcação obtida foi bastante homogênea, mostrando coloração intensa à luz visível.

Tendo em vista os pontos abordados, realizaram-se mais dois ensaios (II e III) utilizando a mesma técnica citada anteriormente, mas variando-se a concentração dos componentes da mistura de revestimento, com a finalidade de melhorar-se a intensidade de coloração dos grãos revestidos.

No segundo ensaio, não se obteve bons resultados quanto à homogeneidade da marcação. Embora não haja uma razão precisa para este fato, deve ser observado que não se adicionou acetona à solução de Rodamina como no ensaio anterior. Também, deve ser observado, como mostra a Tabela 5 que, enquanto a quantidade de corante foi bastante reduzida em relação ao primei

Tabela 5 - Proporções utilizadas, de substâncias, nos ensaios com acetona

	Corante	Diluidor	Resina	Diluidor	Endurecedor	Diluidor	Endurecedor/Resina	Diluidor	Areia
Ensaio I	Rodamina + H <sub>2</sub> O	Acetona	Araldite D	Acetona	HY-956	Acetona	HY-956/Araldite	Acetona	(0,35ml)
	1g Rodamina + 10ml H <sub>2</sub> O	10 ml	1 g	10 ml	0,47 g	10 ml	0,47 g/1 g	30 ml	100 g
	Solução de Rodamina 1:10 (ml)	1:8	1:8	1:8	1:17		1:2		
Proporção em relação a areia	1:100	8:100	1:100	1:100	0,47:100		-	23,7:100	-
Ensaio II	Rodamina + H <sub>2</sub> O	Acetona	Araldite D	Acetona	HY-956	Acetona	HY-956/Araldite D	Acetona	Areia
	0,15g Rodamina + 15ml H <sub>2</sub> O	-	1,88 g	47 ml	0,47 g	11,4ml	0,47 g/1,88 g	58,4 ml	300 g
	Sol. de Rodamina na 1:100	1:20	1:20	1:19	1:4				
Proporção em relação a areia	0,05:100		0,625:100		0,16:100		-	15,35:100	-
Ensaio III	Rodamina + H <sub>2</sub> O	Acetona	Araldite D	Acetona	HY-956	Acetona	HY-956/Araldite D	Acetona	Areia
	1 g de Rodamina + 30ml H <sub>2</sub> O	10 ml	1g	10 ml	0,47g	10 ml	0,47 g/1 g	30 ml	100 g
	Sol. 1:30	1:8	1:8	1:17	1:2				
Proporção em relação a areia	1:100	8:100	1:100	1:100	0,47:100		-	23,7:100	-

ro ensaio, a quantidade de resina foi praticamente o d $\hat{o}$ bro . Desta forma, as proporções entre os v $\acute{a}$ rios componentes da tinta, diversificaram bastante em rela $\tilde{c}$ o ao ensaio anterior. Estas varia $\tilde{c}$ oes podem ter sido a causa dos resultados obtidos.

No terceiro ensaio, a  $\acute{u}$ nica vari $\acute{a}$ vel foi a quantidade de solu $\tilde{c}$ o de Rodamina utilizada. Enquanto que na primeira marca $\tilde{c}$ o se utilizou apenas 1 ml de solu $\tilde{c}$ o de Rodamina, na propor $\tilde{c}$ o 1:10, neste, toda a solu $\tilde{c}$ o foi usada para a produ $\tilde{c}$ o do revestimento.

Quanto a homogeneidade a marca $\tilde{c}$ o foi boa, mas se observou aglomera $\tilde{c}$ o dos gr $\acute{a}$ os de areia.

Como na primeira marca $\tilde{c}$ o com acetona, estas tamb $\acute{e}$ m apresentaram uma fraca fluoresc $\tilde{e}$ ncia sob incid $\tilde{e}$ ncia de radia $\tilde{c}$ o ultravioleta.

### 3.2.3 Ensaio com Tolueno e $\acute{A}$ lcool

Em face destas considera $\tilde{c}$ oes b $\acute{a}$ sicas a respeito da utiliza $\tilde{c}$ o da acetona como solvente, resolveu-se fazer um estudo da solubilidade do tolueno em solventes polares, com o objetivo de estabelecer-se um agente de miscibilidade entre o tolueno e a Rodamina.

Admitindo-se que o gr $\acute{a}$ o de areia seja essencialmente constitu $\tilde{i}$ do por di $\acute{o}$ xido de sil $\acute{i}$ cio, a superf $\acute{i}$ cie onde ocorrer $\acute{a}$  a ades $\tilde{a}$ o  $\acute{e}$  polar, pois subst $\acute{a}$ ncias polares adsorvem muito fortemente sobre s $\acute{o}$ lidos como a s $\acute{i}$ lica. Diante disto, sub

tâncias que contém grupos polares são as mais adequadas para a produção da mistura de revestimento.

A Rodamina B é um composto polar devido aos grupos  $-COOH$  e  $=N-$  presentes em sua estrutura. Por outro lado, a fraca polaridade do tolueno se deve unicamente ao grupo metila ligado ao anel benzênico. Experimentou-se então, utilizar o álcool como agente de miscibilidade entre a solução de Rodamina e o tolueno. A primeira marcação não teve concentrações definidas. Foi feita uma diluição da Rodamina em água, a qual juntou-se primeiramente o álcool e em seguida o tolueno. O araldite e o endurecedor foram homogeneizados no tolueno e álcool, e após adicionados à solução de Rodamina, produzindo-se assim a tinta. Obteve-se uma marcação bastante homogênea de coloração intensa, tanto a luz visível como sob radiação ultravioleta. Com os resultados obtidos nesta primeira marcação utilizando tolueno e álcool, já no segundo ensaio estipulou-se, numa tentativa, as concentrações a serem usadas na mistura de revestimento conforme a Tabela 6 (Iª marcação). Este ensaio, como o primeiro, forneceu ótimos resultados referentes aos dois aspectos citados acima: marcação homogênea e fluorescência intensa. No terceiro e quarto ensaios (IIª e IIIª marcações), só se utilizou o álcool na solução do corante, sendo mais uma tentativa de obter-se marcações ainda melhores, mas os resultados obtidos não diferiram em grandes proporções das marcações anteriores. Os ensaios utilizando a mistura de tolueno e álcool, estão assinalados na Tabela 6.

Devido à urgência da marcação para aplicação práti

ca em estudos no Rio Grande do Norte, optou-se, para a primeira marcação, em grande escala, por um dos ensaios já realizados. Escolheram-se as proporções utilizadas na primeira marcação, por terem apresentado os melhores resultados quanto à uniformidade de coloração e durabilidade dos grãos revestidos. Como nos ensaios anteriores, foi construída a curva da fração de areia (100 g) a ser utilizada, antes e após a marcação, não se evidenciando grandes diferenças na granulometria do material, como pode ser visto nas Figuras 5 e 6. O material marcado, após seco, foi observado na luz ultravioleta, apresentando fluorescência intensa e uma boa homogeneidade quanto à coloração. Esta observação deve ser feita, se possível, alguns dias após a marcação, pois quanto mais seca está a areia marcada, tanto mais intensa se torna a coloração dos grãos. Deve-se levar em conta que a volatilização do tolueno é lenta, não ocorrendo totalmente na hora da marcação. Foi feito também um teste de agitação comprovando a eficiência da marcação para um possível uso em escala industrial. Isto será visto, com maiores detalhes, no quarto capítulo deste trabalho.

Tabela 6 - Marcações utilizando tolueno e álcool

Marcação	Solução de Rodamina	Resina/tolueno Araldite D	Endurecedor/tolueno HY-956	Areia	Quantidade total de solvente
Iª	corante-0,1g água - 2ml álcool- 5ml tolueno-2ml	1g            10 ml - 5ml C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,47g            5 ml - 5ml C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	100 g	17 ml
IIª	corante-0,1g água - 2ml álcool -5ml tolueno-2ml	1g            10 ml	0,47g            5 ml	100 g	17 ml
IIIª	corante-0,3g água - 2ml álcool- 5ml tolueno-2ml	1g            10 ml	0,47 g            5 ml	100 g	17 ml

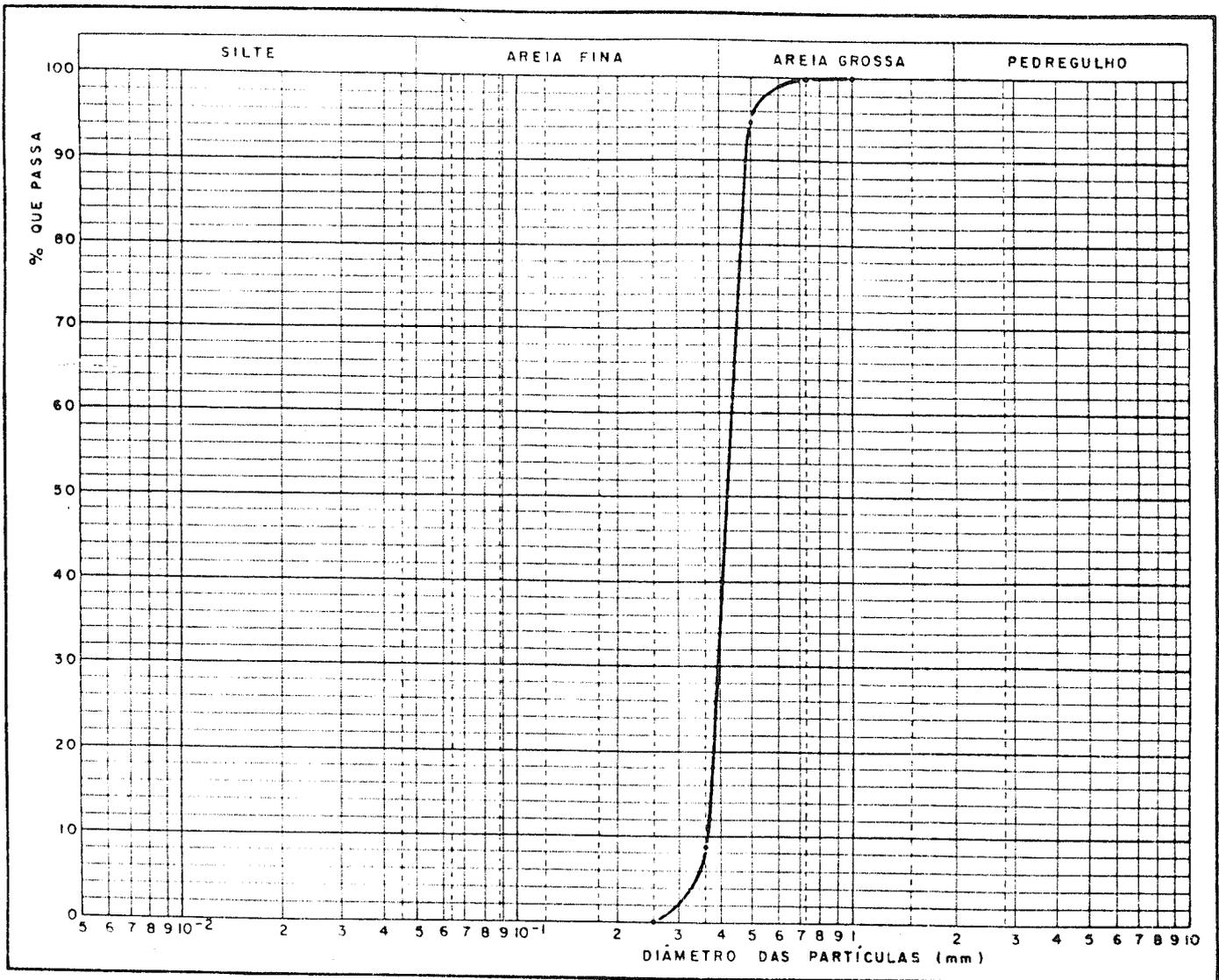


Figura 5 - 100 g de areia com diâmetro de 0,35 mm  
(antes da marcação)

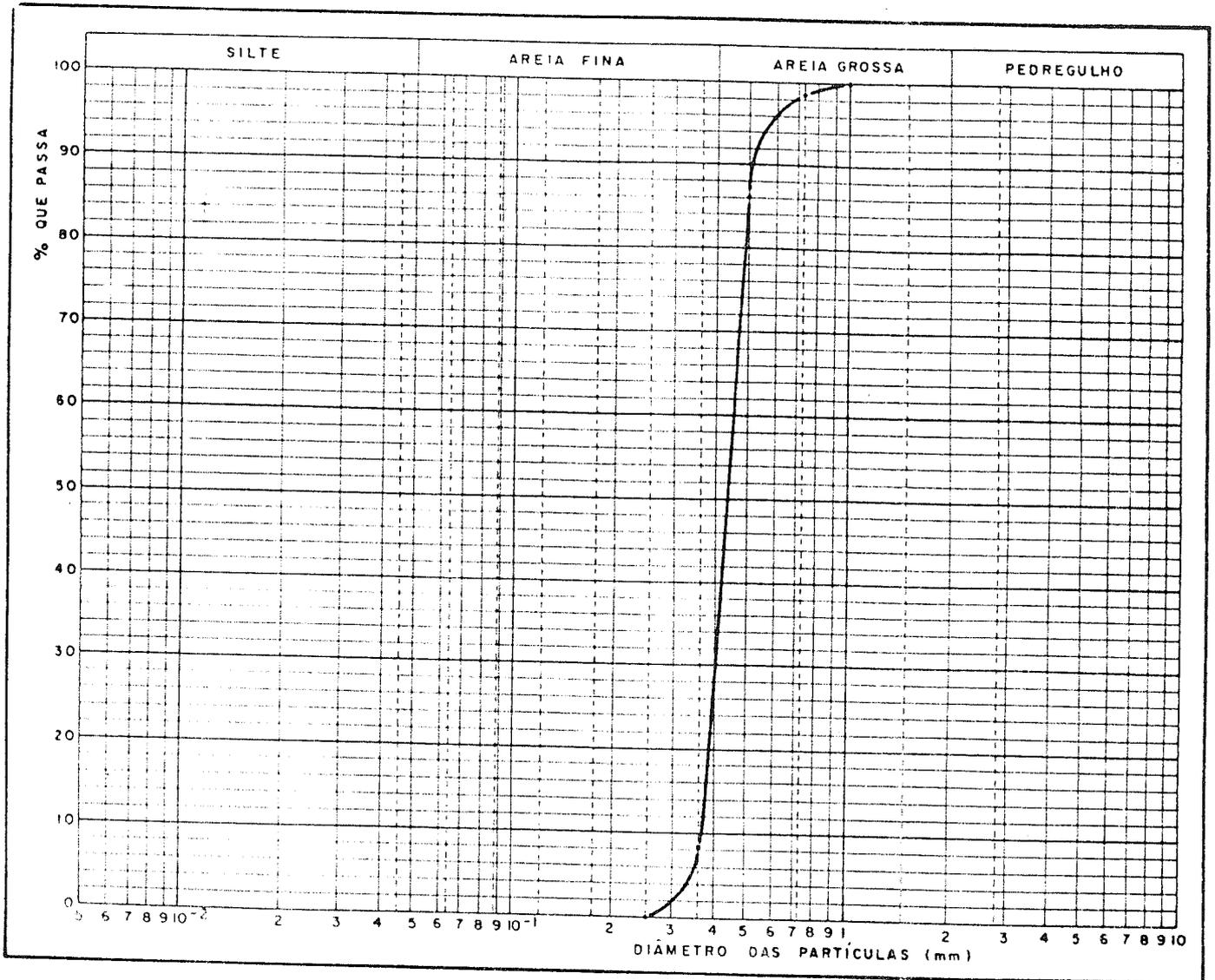


Figura 6 - 100 g de areia com diâmetro de 0,35 mm  
(após a marcação)

## CAPÍTULO IV

ESPECTROFOTOMETRIA4.1 Introdução

Para verificação da resistência à abrasão da tinta fluorescente aplicada em grãos de areia, foram feitos ensaios espectrofotométricos de sobrenadantes, resultantes de testes de agitação da areia marcada. A seguir, são vistos alguns princípios básicos da espectrofotometria.

Os elétrons, no seu estado natural, ocupam vários níveis de energia, de acordo com as regras quânticas conhecidas. Estes elétrons podem mudar seu estado energético através de uma excitação eletrônica. O elétron que é excitado possui uma forte tendência a voltar ao seu estado de energia normal, emitindo um fóton, e a energia deste fóton dependerá da distância percorrida por ele. Nesse caso, tem-se uma radiação de ressonância.

Quando se trata de uma molécula, esta também possui o estado fundamental que corresponde ao seu estado normal de equilíbrio. No entanto, podem existir numa molécula duas séries de estados excitados, que se referem a uma diferença no "spin" eletrônico dos átomos em vários níveis.

A cada nível eletrônico se associa uma série de "subníveis vibracionais" que correspondem à energia necessária para excitar vários modos de vibração dentro da molécula. Em

cada nível vibracional existem subníveis que correspondem à energia de rotação dos átomos dentro da molécula, e são chamados "subníveis rotacionais". As transições dos elétrons dentro destes, são geralmente estudadas pela absorção seletiva das radiações, e quando acontecem entre níveis eletrônicos, ocorrem nas regiões do ultravioleta e visível. As transições eletrônicas envolvem saltos de elétrons para vários subníveis, de modo que o espectro de absorção no ultravioleta consiste de bandas. Estas formam-se devido ao espalhamento da energia dos fótons, que é necessária para excitar moléculas de todos os estados vibracionais e rotacionais, do nível fundamental aos estados excitados.

No estudo dos espectros de absorção, em geral utiliza-se uma faixa estreita de comprimento de onda. Para seleção destes comprimentos, existem dois métodos básicos:

- 1) Uso de filtros;
- 2) A dispersão geométrica por meio de um prisma ou de uma rede de difração.

Os filtros são dispositivos que transmitem radiações de alguns comprimentos de onda, mas que absorvem total ou parcialmente outros comprimentos. Os prismas são elementos dispersantes entre o ultravioleta próximo e as regiões do infravermelho médio. Em princípio, qualquer meio transparente pode ser usado para constituir um prisma, mas sua utilidade é determinada por sua "dispersão", isto é, a relação da variação de seus índices de refração com o comprimento de onda/14/.

#### 4.2 A Absorção - Lei de BEER

A absorção seletiva entre os compostos orgânicos está relacionada com a deficiência de elétrons na molécula. Os compostos totalmente saturados não apresentam absorção nas regiões do visível e ultravioleta.

As duplas ligações conjugadas (ligas simples e duplas alternadas) produzem absorção, e quanto mais extenso for o sistema conjugado, mais longos serão os comprimentos de onda onde se observa este fenômeno.

O tratamento quantitativo da absorção da energia radiante pela matéria depende do princípio geral conhecido como "Lei de Beer". Esta lei afirma que numa solução que contém uma substância absorvente, a absorbância é diretamente proporcional à concentração do material absorvente; ou então, um incremento  $dn$  de número de moléculas de igual poder de absorção situadas no percurso de um feixe de radiação monocromática, produz um incremento  $dP$  na absorção da energia radiante que incide sobre elas /14/. Matematicamente pode-se expressar a lei de Beer como:

$$\frac{dP}{dn} = -KP \quad (4.1)$$

onde  $dP$  é a fração da energia radiante absorvida por um aumento no número de moléculas absorventes e  $K$  uma constante de proporcionalidade.

A integração de (4.1) conduz a:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -KN_s \quad (4.2)$$

sendo  $N_s$  o número total de moléculas,  $P_0$  a energia radiante que atravessa a amostra de referência e  $P$  a energia radiante que atravessa a amostra em estudo.

Por conveniência, costuma-se substituir  $N_s$  pelo produto da concentração ( $c$ ) e comprimento do percurso do feixe ( $l$ ), expressando-se também a equação acima por outra que possui a constante "a", a qual inclui o fator de conversão dos logaritmos naturais em decimais, tal como:

$$\log \frac{P_0}{P} = acl = A \quad (4.3)$$

A razão  $\log \frac{P_0}{P}$  denomina-se absorbância  $A$ . A absorbância é propriedade de uma determinada amostra, e portanto varia com a concentração e a espessura do recipiente, sendo uma medida do grau de absorção da radiação por substâncias coloridas. Chamamos de "a" a absortividade, característica para um comprimento de onda fixo, de uma determinada combinação de soluto e solvente /14/.

Fazendo-se referência aos ensaios que serão abordados neste capítulo, salienta-se que a quantidade de tinta que se desprende dos grãos e permanece no sobrenadante em função do tempo de agitação, possui uma proporcionalidade direta com a medida de absorbância (Figura 12).

#### 4.3 Descrição dos Espectrofotômetros Utilizados

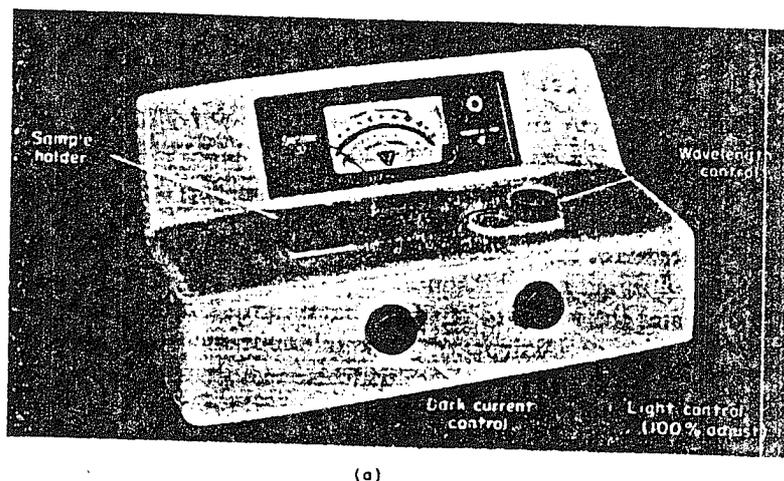
O espectrofotômetro é um instrumento formado por uma

fonte de radiação contínua, um monocromatizador e um detector tal como uma célula fotoelétrica adequada para observar e medir um espectro de absorção.

Para uma fonte contínua no ultravioleta, pode-se recorrer a uma descarga em gás à pressão relativamente alta. Uma descarga elétrica através de um gás, produz um espectro de linha típico, e dependendo da pressão aplicada a este gás, as linhas se aproximam de um único comprimento de onda ou unem-se formando um espectro contínuo. O monocromatizador, por outro lado, isola uma banda de comprimento de onda. Este é formado por um elemento de dispersão (prisma ou rede de difração), junto com duas fendas estreitas que servem como abertura de entrada e saída da radiação /14/.

Para analisar o sobrenadante (solução de NaCl 3,5%) durante o teste de agitação, foram utilizados dois espectrofotômetros:

- O espectrofotômetro de Coleman Instruments Corporation, ilustrado na Figura 7, é um instrumento de leitura direta com janela de 20 milimicra. O procedimento normal para determinar a absorbância de uma solução neste instrumento, consiste em ajustar o diafragma de modo que a leitura na escala seja máxima (100%) com o solvente puro na cubeta. A amostra é inserida sem mudar-se o diafragma, e a escala marcará então a porcentagem de transmitância, a partir da qual se calcula a absorbância /14/.



(a)

Figura 7 - Espectrofotômetro da Coleman Instruments Corporation

- O espectrofotômetro ultravioleta-visível da Perkin-Elmer, modelo 202, (Figuras 8 e 9), é um instrumento de feixe duplo, para uso em análises quantitativas, e projetado como um espectrofotômetro de registro da absorvância através das regiões espectrais citadas, com alto poder de resolução. Este cobre duas faixas: 190 a 390 milimicra no ultravioleta e 350 a 750 milimicra no visível.

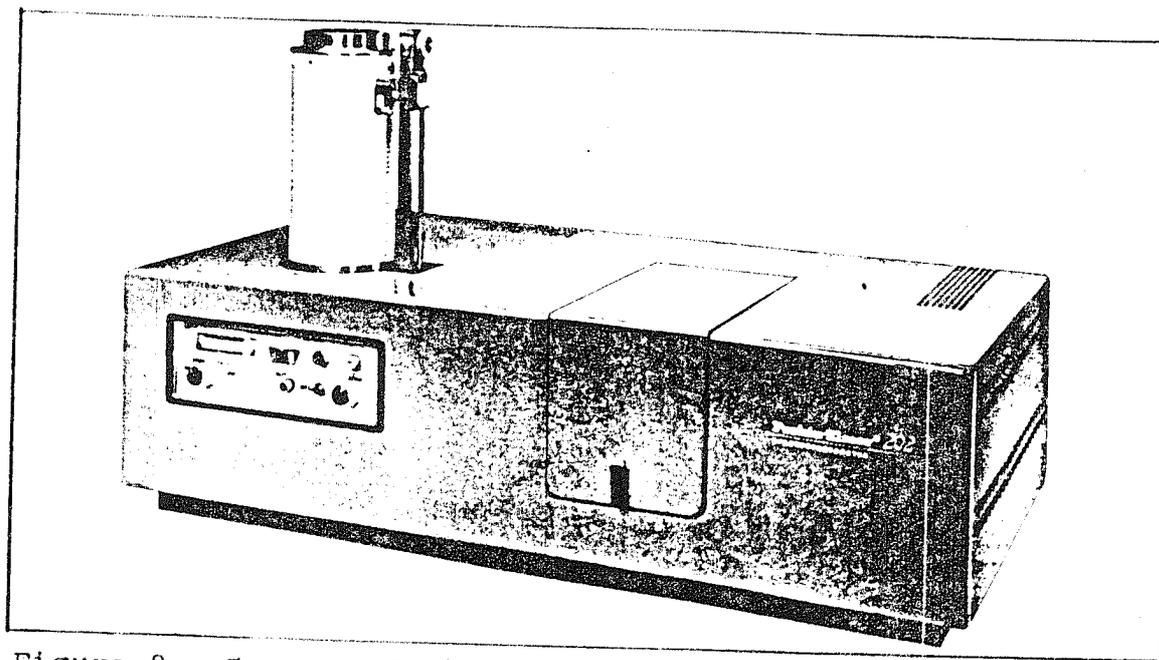


Figura 8 - Espectrofotômetro Perkin-Elmer 202

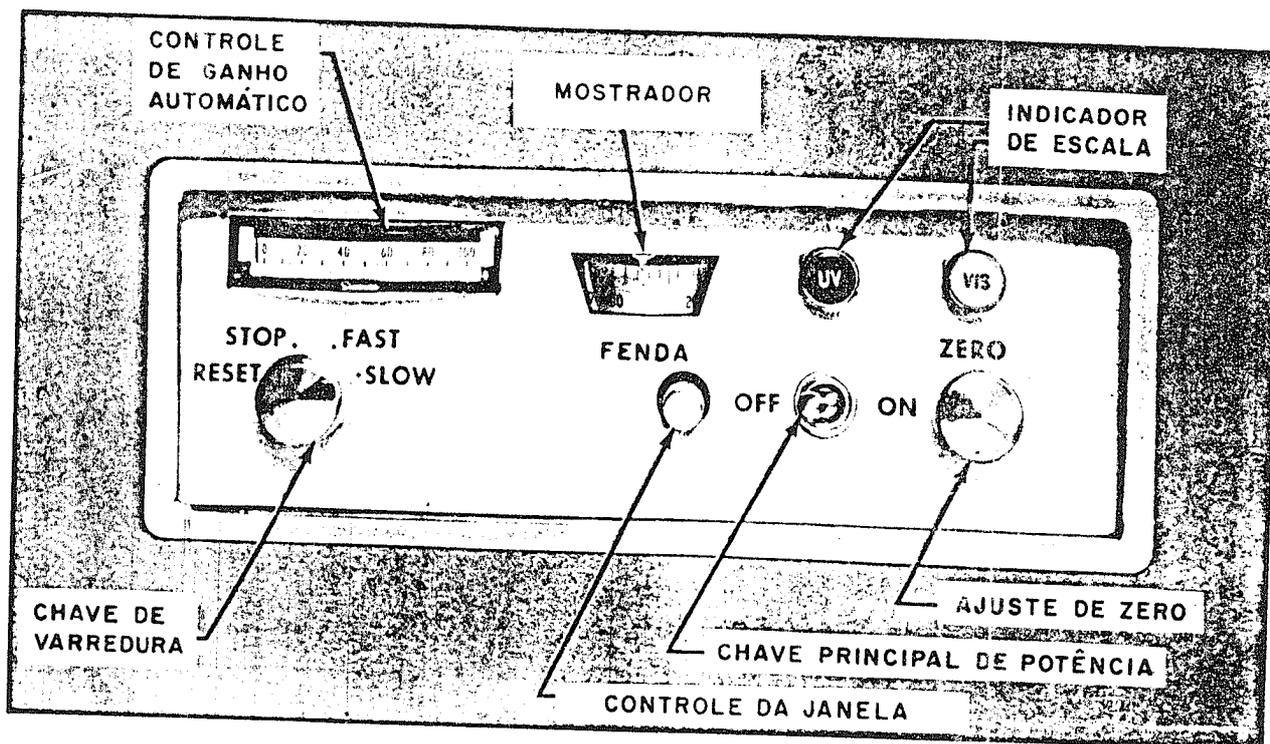
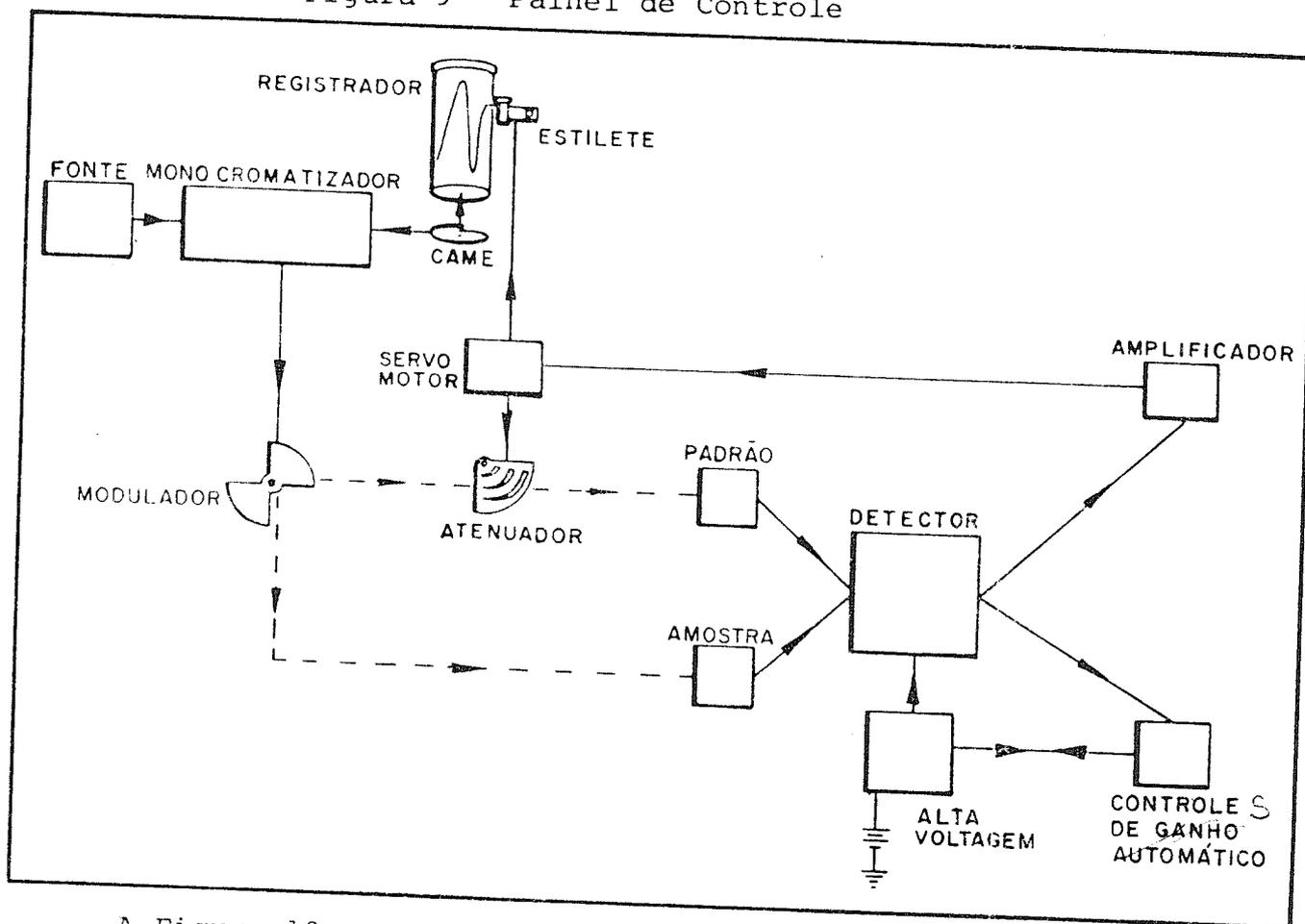


Figura 9 - Painel de Controle



A Figura 10 mostra um diagrama de bloco do espectrofotômetro.

A luz proveniente da fonte é dispersada por um mono cromatizador e separada por um modulador em dois feixes, cada um sendo interrompido em 26 cps. A amostra é colocada em um dos feixes e a solução usada como referência é inserida no ou tro feixe. Os feixes são então recombinados em um detector e o sinal resultante é amplificado. Desta forma, a frequência (26 cps) é amplificada e usada para dirigir um servomotor, o qual conduz o atenuador no feixe de referência para uma posição on de os dois feixes sejam igualados. O estilete que registra a posição do atenuador é também conduzido pelo mesmo servomotor.

- Especificações:

- a) Precisão do comprimento de onda - uma leitura do comprimento de onda não varia mais do que  $\pm 0,5$  milimicra no ultravioleta e  $\pm 1$  milimicra no visível.
- b) Reprodutibilidade do comprimento de onda - as leituras dos comprimentos de onda são idênticas dentro de uma faixa de  $\pm 0,3$  milimicra no ultravioleta e  $\pm 0,5$  milimicra no visível.
- c) Precisão fotométrica - as leituras na escala de absorbância para uma fração total da escala de energia indicam o valor real da absorbância em  $\pm 0,01A$  entre 0,0 e 1A. Entre 1,0 e 1,5A a tolerância é  $\pm 1\%$  da leitura.

4.4

#### Análise Espectrofotométrica - Resistência à Abrasão

Assim como a homogeneidade da marcação, a resistência

do traçador à abrasão é um dos fatores preponderantes para sua aplicação nos trabalhos de campo. Em vista disso, foram realizados testes de agitação num agitador mecânico, para controle da durabilidade do revestimento luminescente. Estes testes foram realizados em solução de NaCl 3,5%, concentração esta bastante aproximada à da água do mar. As condições, sob o ponto de vista mecânico, são muito mais severas neste caso de simulação que na natureza. Do ponto de vista químico, a situação poderá ser outra devido à diluição infinita a que está submetido o traçador no mar e a presença de outros sais.

Durante os testes de agitação, foram colhidas amostras do sobrenadante para posterior análise no espectrofotômetro. Os equipamentos utilizados para as análises do sobrenadante foram os espectrofotômetros citados anteriormente e um agitador mecânico YANKEE ROTATOR da CLAY-ADAMS INC., série E-13510, com 180 rpm e 60 ciclos.

#### 4.4.1 Determinação da Absorbância em Função do Tempo de Agitação

Inicialmente, colocaram-se em agitação 8 frascos com 10 g de areia marcada (segunda marcação, Tabela 7), em 100 ml de solução de NaCl a 3,5%. Este teste foi realizado por um período de 3 horas, durante o qual coletou-se 10 ml do sobrenadante conforme os tempos indicados na Tabela 7. Não foi necessária a reposição do líquido sobrenadante, pois a cada tempo a coleta era feita em frascos diferentes. Estas primeiras

leituras foram feitas no espectrofotômetro de leitura direta da COLEMAN (Figura 7), fornecendo resultados bastante razoáveis.

Tabela 7 - Absorbância em função do tempo de agitação

Frascos	1	2	3	4	5	6	7	8
Tempo em que cada amostra foi coletada (minutos)	5	10	15	30	60	90	120	180
Medida da Absorbância	0,19	0,30	0,33	0,36	0,42	0,44	0,43	0,46

Com estes resultados foi traçada a Figura 11.

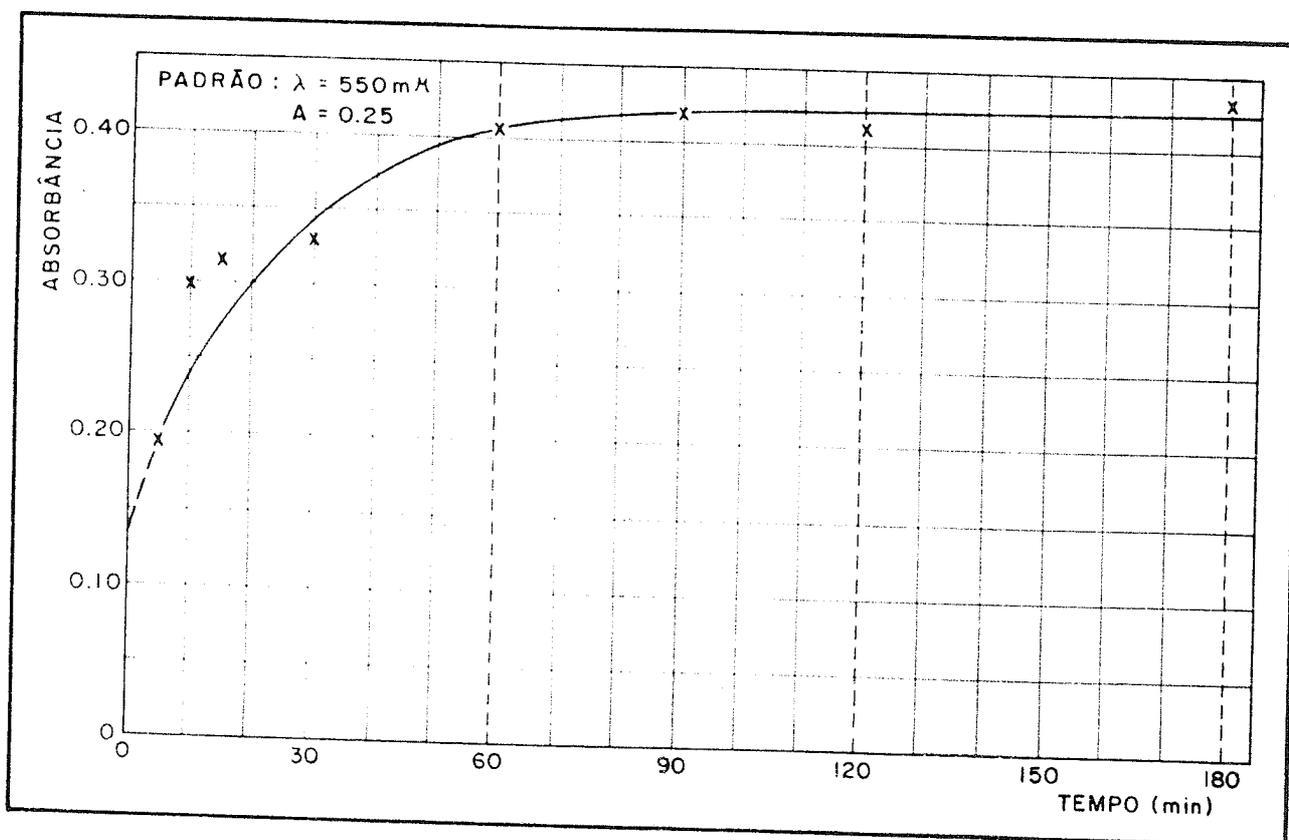


Figura 11 - Curva da Absorbância X Tempo para 10g de Traçad<sub>o</sub> res em 100 ml de NaCl a 3,5%

Na Figura 11, observa-se pelas medidas de absorvância que o desprendimento de tinta é mais intenso apenas nos primeiros minutos, tendendo a estabilizar após uma hora de agitação. Estes resultados vem apenas reforçar alguns dados obtidos no terceiro capítulo (item 3.2.1), referentes ao teste de agitação de areia marcada com tolueno e rodamina.

#### 4.4.2 Determinação da Absorbância em Função da Quantidade de Sedimentos

Tentando obter melhores resultados quanto à resistência à abrasão do traçador fluorescente, fizeram-se vários testes de agitação, variando a quantidade do traçador e coletando-se amostras do sobrenadante (10 ml em 100 ml) conforme está assinalado na Tabela 8.

Tabela 8 - Absorbância em função do tempo e da quantidade de traçadores (areia - tinta fluorescente)

Tempo	5min	10min	20min	40min	60min	90min	120min	180min	24h	
Massa	Absorbância									
1	1g	0,04	0,06	0,08	0,07	0,06	0,07	0,07	0,09	0,11
2	5g	0,13	0,16	0,21	0,22	0,23	0,25	0,27	0,27	0,27
3	10g	0,17	0,26	0,33	0,36	0,38	0,40	0,41	0,43	0,43
4	15g	0,23	0,33	0,40	0,45	0,47	0,49	0,49	0,49	0,51
5	20g	0,28	0,38	0,43	0,48	0,51	0,52	0,53	0,54	0,53
6	25g	0,28	0,44	0,53	0,57	0,58	0,60	0,60	0,60	0,61
7	30g	0,34	0,51	0,59	0,63	0,63	0,64	0,64	0,64	0,65
8	40g	0,37	0,58	0,65	0,68	0,69	0,72	0,72	0,72	0,65

Através da Tabela 9 construíram-se várias curvas de absorvância em função da massa de traçador para um dado tempo de agitação (Figura 12) e absorvância em função do tempo, para algumas massas assinaladas na Tabela 8 (Figuras 13, 14 e 15).

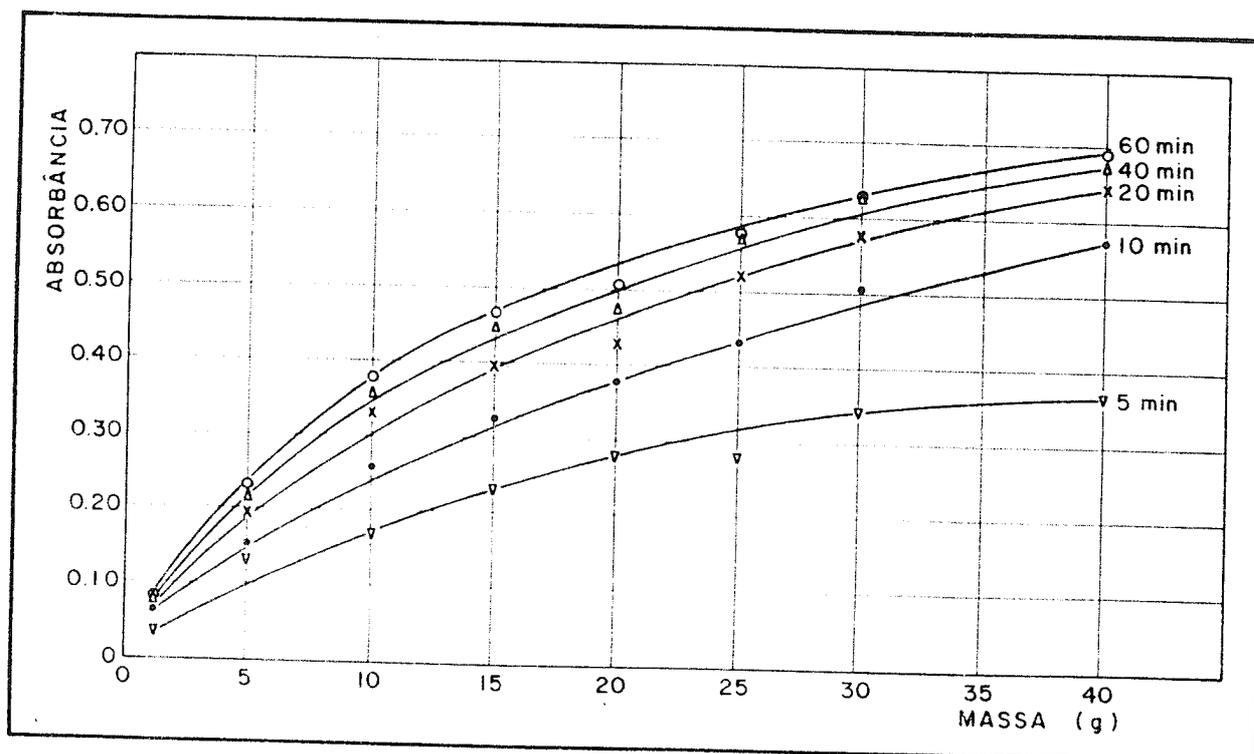


Figura 12 - Curva de Absorbância X Massa do Traçador Fluorescente para Vários Tempos de Agitação

Observa-se pela Figura 12, que o desprendimento de tinta possui uma relação quase linear com a quantidade de material marcado. Quanto maior a massa do traçador, tanto mais intenso se torna este desprendimento. Nota-se ainda que, após 60 minutos, qualquer que seja a quantidade de areia marcada, o desprendimento praticamente se torna desprezível; as curvas se sobrepõem para 60 minutos e 90 minutos de agitação, comprovando uma estabilidade em termos de adesão. Isto significa que

não há mais desprendimento de material fluorescente dos grãos de areia, evidenciando-se este fato também nas curvas de absorbância da substância fluorescente, na água, em função do tempo de agitação, obtidas pelo espectrofotômetro Perkin-Elmer (Figuras 13,14 e 15).

Deve ser abordado aqui, que devido aos objetivos iniciais do trabalho, não se pode determinar o desprendimento específico (desprendimento de tinta por unidade de massa de areia marcada) porque não se conhece a quantidade de tinta que foi distribuída por grama de areia, para uma marcação total de 100 g deste sedimento.

Em vista do que foi proposto inicialmente, a partir dos resultados obtidos, também não é possível se determinar a concentração de tinta no sobrenadante para as várias massas que foram agitadas (Tabela 8). Como já foi visto no Capítulo III (item 3.2.1) o resultado da pesagem de resíduos no sobrenadante, através de processos gravimétricos, é praticamente da mesma ordem de grandeza da sensibilidade da balança. Por este motivo, deve-se obter esta concentração por um processo diferente.

De acordo com a lei de Beer, quando se coloca em um papel semi-log os valores da absorbância A em função da concentração de substâncias fluorescentes na água, deve resultar uma linha reta a partir da origem, de acordo com a equação 4.3.

Sugere-se então, que em futuros trabalhos a respeito deste assunto, seja feito, antes da marcação, um estudo da

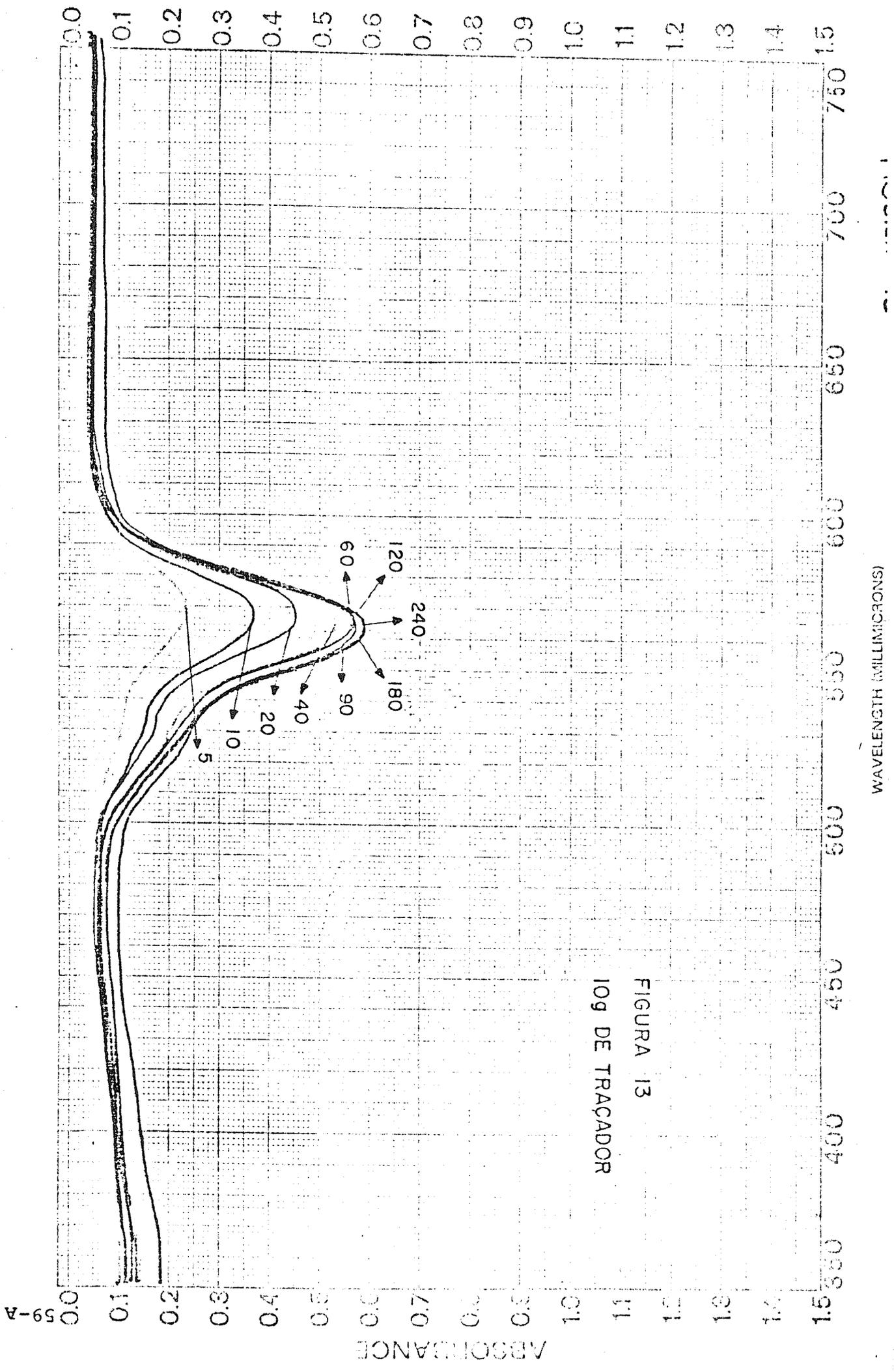


FIGURA 13  
log DE TRACADOR

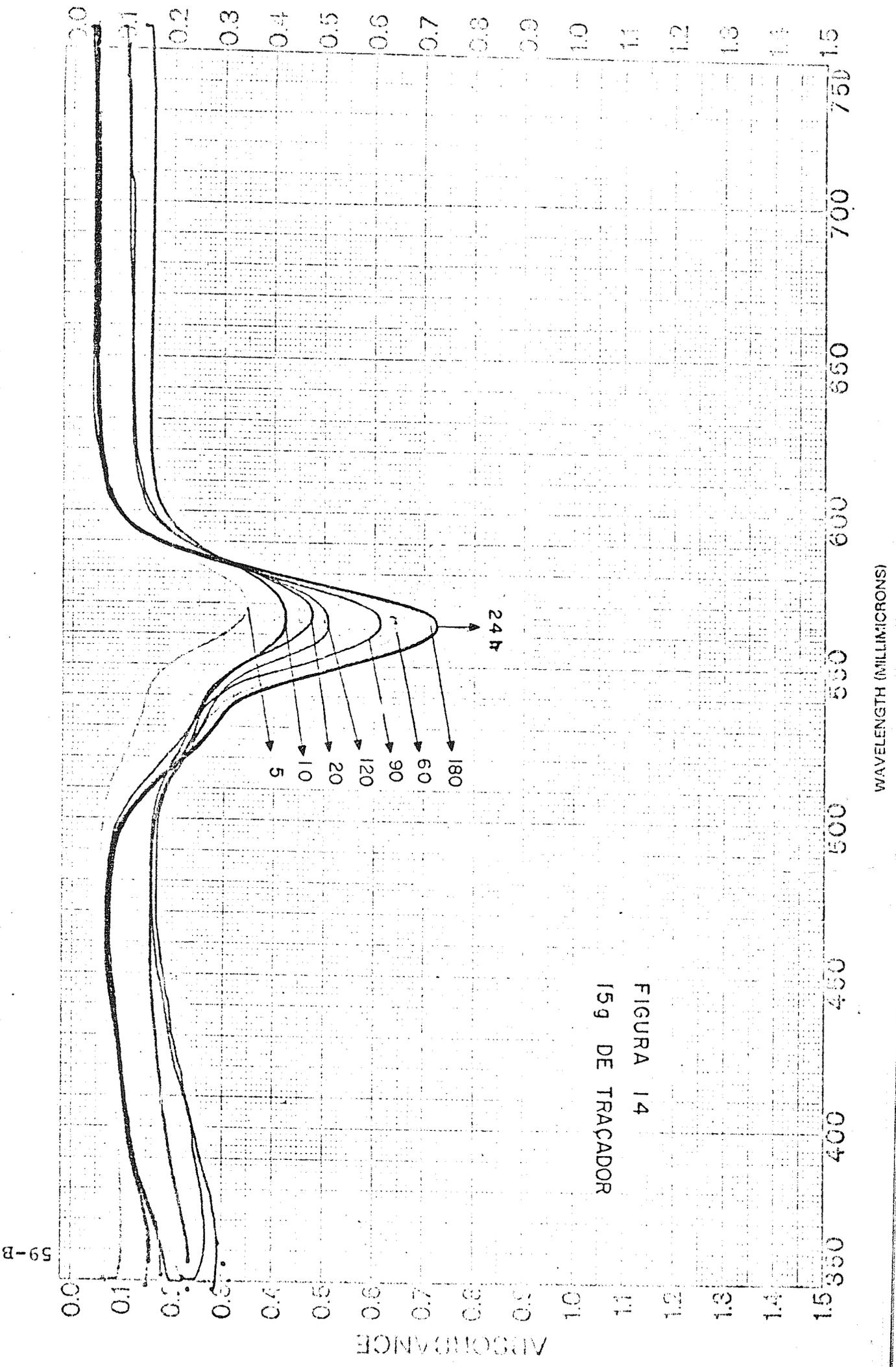


FIGURA 14  
15g DE TRACADOR

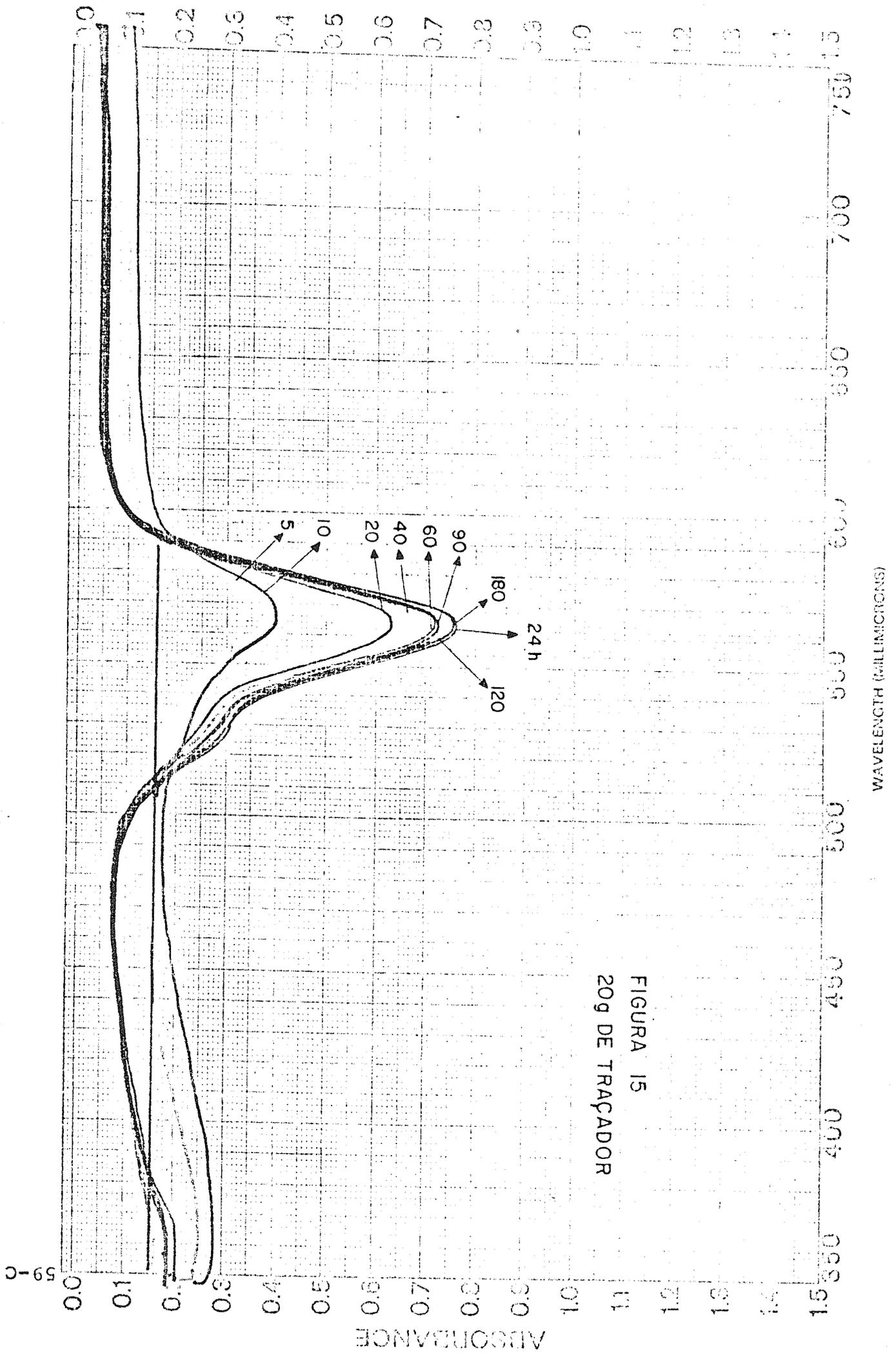


FIGURA 15  
20g DE TRAÇADOR

solubilidade da tinta fluorescente no meio de agitação adequado.

A dissolução de várias massas conhecidas, extremamente pequenas, de tinta fluorescente em solução de NaCl e uma posterior análise de absorbância desta solução colorida no espectrofotômetro, pode nos fornecer o valor da constante "a", na equação 4.3, que é a própria inclinação da reta, tal que:

$$\log \frac{P_0}{P} = a \cdot c \cdot l = A$$

implicando que  $a = \frac{A}{c \cdot l}$ , seja uma constante.

## CAPÍTULO V

MARCAÇÃO EM ESCALA INDUSTRIAL5.1 Introdução

Este capítulo refere-se aos estudos efetuados junto à embocadura do Rio Potengi, no Rio Grande do Norte, com a utilização de traçadores fluorescentes. Um estudo da movimentação de sedimento de fundo com traçadores radioativos junto ao cordão de recifes seria impraticável, devido ao processo contínuo de detecção da nuvem que o método do balanço das taxas de contagem exige /16/. A cobertura da nuvem exige também que o barco e o trenô de rastreo saiam da mesma, e isto é impossível para lançamentos radioativos junto a praias e cordões de recifes. Assim, optou-se pelo método qualitativo de amostragem discreta, com o emprego dos traçadores fluorescentes. Neste novo método, já descrito anteriormente, o material marcado é depositado no fundo, efetuando-se, de tempos em tempos, coletas de amostras em malhas pré-determinadas. As amostras são contadas visualmente sob luz ultravioleta, sendo determinada a quantidade de grãos marcados em cada amostra.

A classificação da incidência de grãos marcados é feita de duas formas /16/:

- 1º) Por uma contagem estatística de grãos marcados através de padrões previamente estabelecidos.
- 2º) Através da quantificação da intensidade da ra

diação, excitada pela lâmpada ultravioleta.

Neste último caso existem ainda vários problemas , referentes à calibração dos equipamentos de medida, os quais não estão plenamente solucionados.

Normalmente, para a coleta de material de fundo , utiliza-se um mergulhador. Ele pode efetuar estas coletas de modo uniforme sobre uma superfície maior, descrevendo também as configurações de fundo, o que auxilia bastante na interpretação dos resultados do transporte de sedimentos. Este método fornece apenas informações qualitativas, ou no máximo, semi-quantitativas, obtendo-se, no entanto, resultados bastante proveitosos.

## 5.2 A Marcação

Para o estudo realizado no Rio Grande do Norte, tendo em vista a luminescência natural do sedimento de fundo, optou-se pela utilização da Rodamina B que emite radiação na tonalidade laranja-avermelhado quando absorve luz ultravioleta.

Como substância ligante utilizou-se a resina Araldite CY-248 e o endurecedor HY-956, ambos da CIBA. O solvente que melhor resultado apresentou, conforme visto no Capítulo III, foi uma mistura de tolueno e álcool comerciais.

Ao invés de colher material de fundo e fazer a marcação em Natal-RN, optou-se por reproduzir o sedimento de fun

do com areia de origem fluvial, através de peneiramento, marcando-o em Belo Horizonte-MG. A marcação do material foi efetuada na Divisão de Radioisótopos do CDTN. Para a mistura da tinta fluorescente com a areia, foi utilizada uma betoneira de uso em construção civil. Por considerações estatísticas referentes ao processo de detecção e ao espalhamento para o sedimentamento, a massa injetada foi da ordem de 600 kg. Após a fixação, através do misturamento da tinta com a areia, o material foi espalhado sobre várias lonas e deixado secar à sombra durante três dias, sendo após ensacado e enviado para Natal-RN.

### 5.3 Lançamento e Detecção

Foi projetado e construído na Divisão de Radioisótopos do CDTN um equipamento para injeção da areia marcada, junto ao fundo. Tendo em vista a grande massa de material a ser injetado, e a necessidade de se fazer uma injeção numa área grande, foi utilizado o sistema de silo com tubo guia, que aparece esquematizado na Figura 16. A injeção foi efetuada em Natal-RN, no dia 16.06.1978, na região indicada na Figura 17.

Em agosto e novembro deste mesmo ano, foram realizadas coletas abrangendo uma vasta região: ao sul, a nordeste, a leste do local de injeção, e no interior do estuário.

A análise da ocorrência de grãos marcados nas amostras coletadas dessas duas campanhas, mostrou que o material que caminha junto ao cordão de recifes transpassa a embocadura

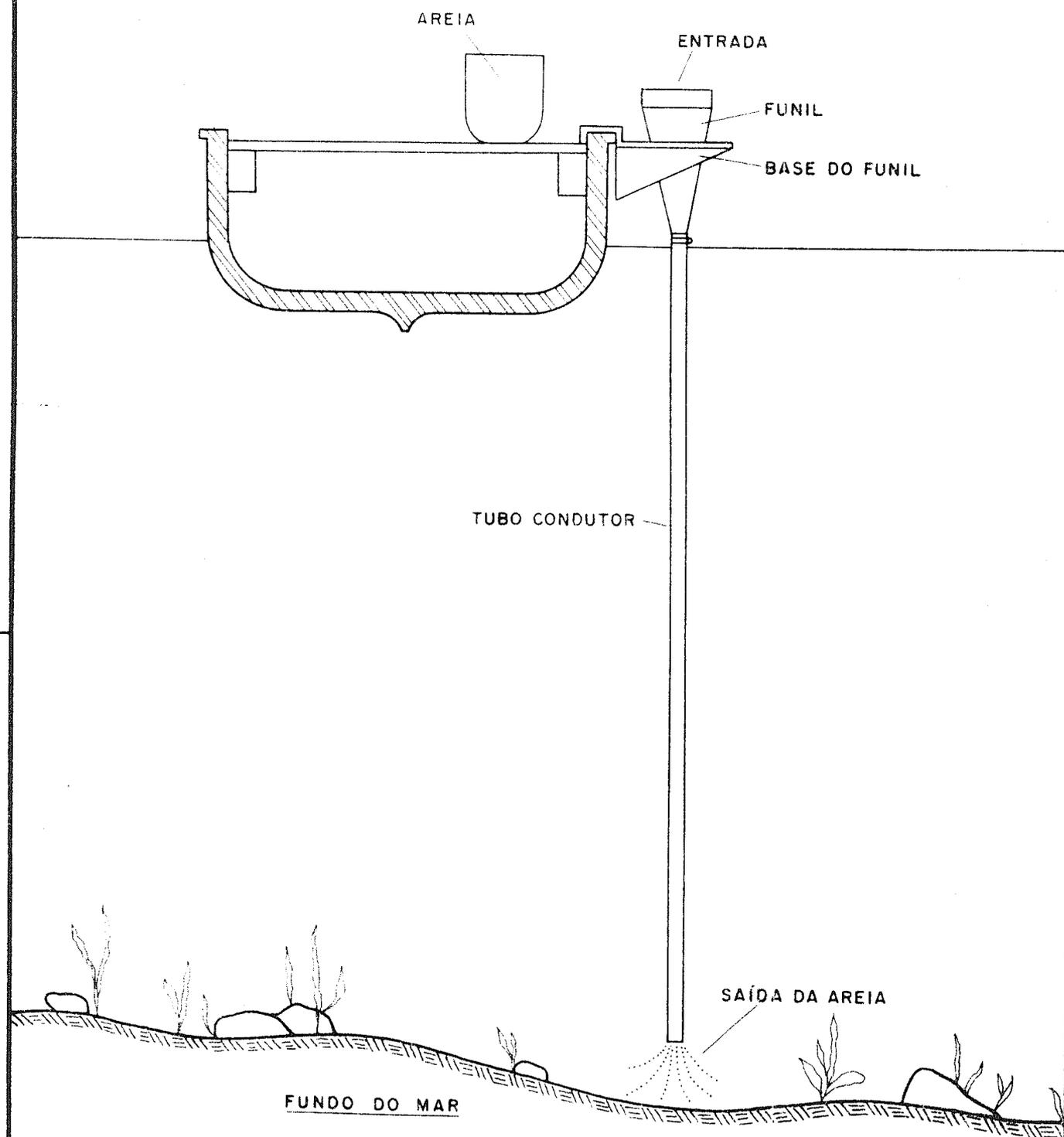


FIG. 16 - INJETOR DE TRAÇADOR FLUORESCENTE

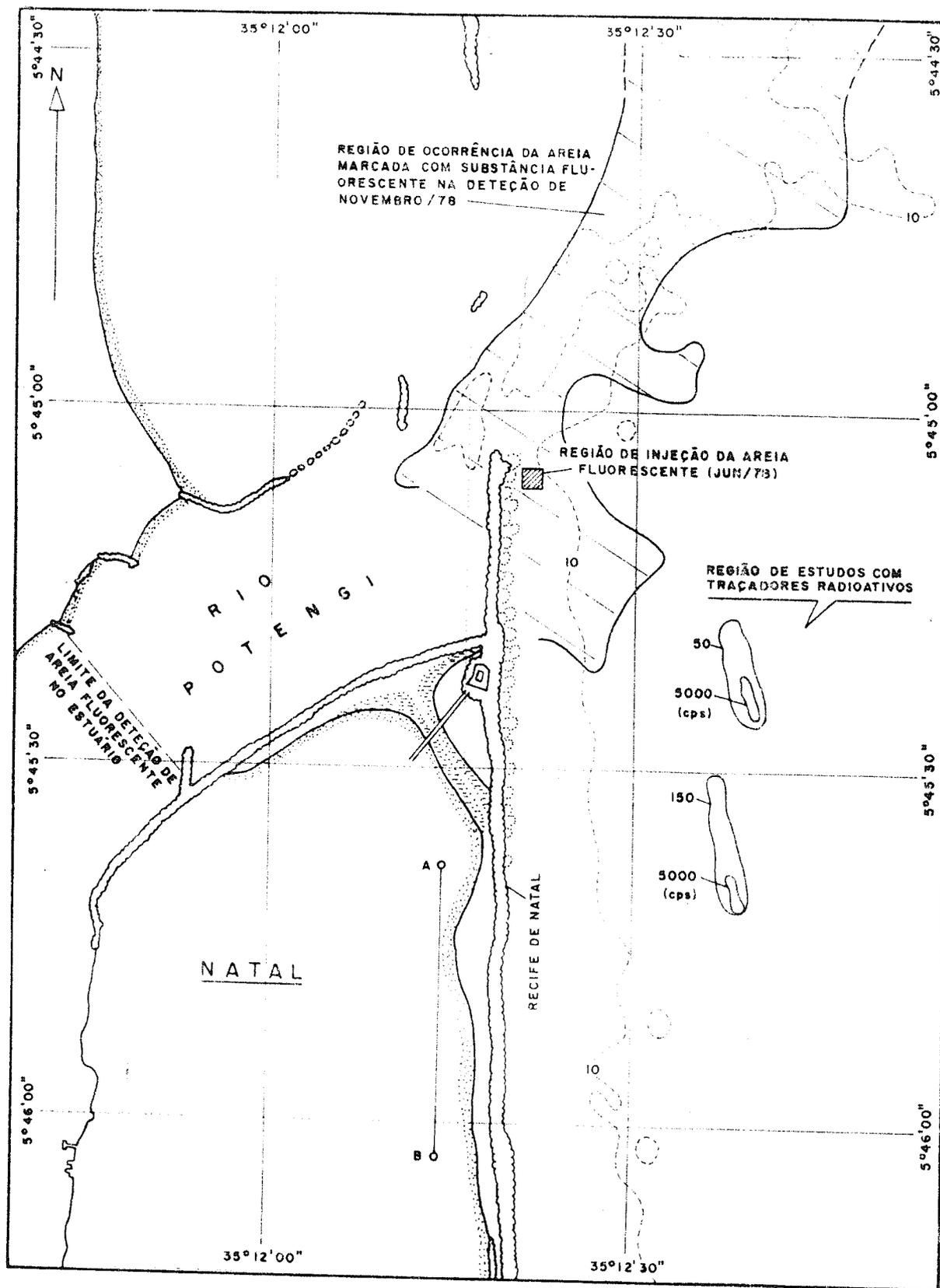


FIG. 17 - MAPA DE NATAL

praticamente sem penetrar no estuário, tomando logo a seguir a direção nordeste, bem no sentido do fluxo das correntes de vazante /17/.

## CAPÍTULO VI

FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE AS PROPRIEDADES  
FÍSICO-QUÍMICAS DOS SEDIMENTOS PELÍTICOS6.1 Introdução e Apresentação do Trabalho

A segunda etapa deste trabalho consiste em três ca  
pítulos, salientando-se basicamente dois pontos:

- o desenvolvimento de uma técnica de marcação de se  
dimentos finos em suspensão com  $^{46}\text{Sc}$ , utilizando-se para este  
fim, vasas da baía de Sepetiba;

- um estudo comparativo deste sedimento, com vasas  
da região de Recife, já analisadas anteriormente.

No Capítulo VI elaborou-se um estudo detalhado a  
respeito das propriedades básicas de colóides, considerando-se  
o comportamento coloidal das partículas de vasa e salientando  
do-se as forças que atuam sobre esta espécie de sistema.

Fez-se ainda uma análise resumida a respeito da com  
posição de uma vasa, citando-se os principais minerais cons  
tituintes de sua estrutura.

Em relação às propriedades físico-químicas de vasas,  
considerou-se também importante uma descrição do fenômeno da  
floculação e a influência das propriedades eletrocinéticas so  
bre as partículas deste sedimento.

O Capítulo VII trata das várias análises realizadas

com a vasa de Sepetiba. Estas análises tiveram os seguintes objetivos:

- determinar o comportamento da vasa em estudo, em relação à velocidade de queda de suas partículas elementares;
- mostrar como este sedimento se comporta frente a um meio floculante e defloculante;
- comparar o comportamento do sedimento em estudo com a vasa de Recife.

O Capítulo VIII refere-se aos diferentes processos testados de fixação do  $^{46}\text{Sc}$  sobre partículas de vasa. São ainda relatadas algumas informações a respeito de outros trabalhos de marcação, realizados com este mesmo radioisótopo.

Fez-se também a marcação da vasa da baía de Sepetiba com ouro-198, visando um estudo comparativo dos diferentes processos de fixação.

Finalmente, foram repetidos os testes relatados no Capítulo VII, agora com a utilização da vasa marcada com escândio e com ouro. Os resultados obtidos com vasas marcadas e não marcadas foram comparados, para verificar se o processo de marcação havia introduzido modificações sensíveis no sedimento natural. Desta comparação, foi possível definir as quantidades de escândio e as concentrações em vasa que resultaram no método de marcação mais adequado para a vasa de Sepetiba.

Existem dois grupos de sedimentos bastante distintos: o primeiro compreende uma fração grossa de material, que são as areias e pedregulhos; o segundo, é uma mistura de silte, calcário e materiais orgânicos. Por convenção, qualifica

mos este segundo grupo de sedimentos pelíticos, cujas dimensões de partículas elementares não ultrapassam 40  $\mu\text{m}$  /19,21/.

Estes tipos de sedimentos ocorre em regiões nas quais as ações hidrodinâmicas são pouco intensas. Este é o caso, por exemplo, de baías e alguns estuários, regiões que são freqüentemente utilizadas para a implantação de obras portuárias.

Isto torna o estudo dos sedimentos pelíticos de alta importância em termos de engenharia.

Sistemas grosseiramente dispersos (em geral, pó ou uma suspensão de areia em água) sofrem ações puramente mecânicas, sedimentando-se porquê suas partículas são pesadas. Contrariamente, sistemas altamente dispersos tais como as argilas, em face da dimensão de suas partículas, possuem um comportamento coloidal, sofrendo interações extremamente complexas. Estas interações e o movimento das partículas podem depender tanto dos componentes do sedimento e do meio líquido no qual elas se encontram como também da concentração em sedimentos, do pH e da temperatura.

A influência mútua destes fatores, torna difícil prever-se com exatidão o comportamento destes materiais finos em suspensão, sob as ações hidrodinâmicas a que estão sujeitos.

Então, para estes compostos argilosos, as proprieda

des físico-químicas que agem sobre a partícula predominam sobre seu próprio peso. O efeito destas propriedades pode depender tanto das características mineralógicas do sedimento e dos íons dissolvidos na água, como do efeito líquido das forças físico-químicas entre as partículas, ou seja, de uma interação entre forças de atração e de repulsão.

Quando o efeito líquido é de repulsão, pode acontecer que as partículas se mantenham em suspensão em elevadas concentrações. Num exame microscópico deste material em suspensão, as partículas apresentam um movimento intenso e irregular, conhecido como movimento Browniano, causado pela agitação térmica das partículas da água. A intensidade deste movimento decresce rapidamente com o aumento do tamanho das partículas.

Uma dispersão completa de uma vasadificilmente ocorrerá, pois uma pequena concentração de íons em solução poderá fazer surgir forças de atração entre as partículas, tendendo as mesmas a se aglomerarem, formando flocos. Os flocos formados possuem tamanho e velocidade de decantação muito superior às das partículas individuais.

Em vista disto, é necessário que se estude com detalhes as propriedades físicas e químicas de tais complexos em seu meio natural: floculação, estrutura e fragilidade dos flocos, velocidade de queda e carga elétrica das partículas em processo de sedimentação.

BOUGAULT /19/ define o sedimento por certos parâmetros, tais como a média (termo médio), a mediana, a moda e o

desvio padrão, ligados à lei log normal que traduz, em geral, as curvas de sedimentação de uma vasa em água calma. Estas propriedades, ligadas à distribuição granulométrica da vasa, não são, entretanto, inteiramente capazes de definir as propriedades do sedimento, já que o seu comportamento vai depender de uma série de outros fatores ligados ao meio em que ela se encontra.

Em vista dos aspectos abordados, utiliza-se de algumas leis empíricas e teóricas, para uma melhor compreensão dos fenômenos que influem no movimento destes materiais.

## 6.2 O Caráter Coloidal

As argilas e o complexo argilo-húmico dão aos sedimentos pelíticos um caráter coloidal distinto. Podemos definir uma suspensão coloidal como uma suspensão de partículas que estão finamente divididas em um meio contínuo. As partículas constituem a fase dispersa ou colóide, e o meio é chamado de meio dispersante. Uma dispersão coloidal se caracteriza pelo tamanho de suas partículas, compreendido aproximadamente entre milimicron e 1 micron /23/. Devido à sua dimensão, elas estão sujeitas a efeitos de superfície, que não são observados em partículas de diâmetros maiores.

As soluções coloidais podem ser classificadas de acordo com o líquido que constitui o meio de dispersão. Se as partículas atraem moléculas de água do meio e formam uma ma

sa gelatinosa, a solução é chamada de "hidrofílica". Por outro lado, se não ocorre esta atração, a solução é denominada de "hidrofóbica". Algumas vezes são usados têrmos mais genérics como liofílico e liofóbico em vez de hidrofílico e hidrofóbico /24/.

Relativamente às suspensões hidrofóbicas, sua estabilidade está relacionada ao fato de a partícula possuir carga elétrica e, sendo estas cargas de mesmo sinal, as partículas se repelem, tendendo a permanecer em suspensão.

Estas cargas elétricas podem ser neutralizadas pela adição de um eletrólito à suspensão. Os íons de carga oposta aos da partícula são por ela atraídos e, ao se aproximarem dela, reduzem as cargas, diminuindo a repulsão entre as mesmas.

A estabilidade dos colóides hidrófilos é maior do que a dos hidrófobos. Se um colóide hidrófilo for adsorvido sobre as partículas de um colóide hidrófobo, a estabilidade deste segundo colóide é aumentada. Neste caso, o colóide hidrófilo age como um colóide protetor /24/.

Adicionando-se um eletrólito, o colóide hidrófilo se precipita, porque os íons removem o solvente que se encontra ligado à partícula hidrófila. No entanto, para precipitar as partículas de uma suspensão hidrofílica, é necessário uma quantidade muito maior de eletrólito do que no caso dos colóides hidrófobos. Neste, às vezes, traços de eletrólito já produzem a floculação.

Assim, um colóide hidrófilo positivo como o óxido de ferro, pode ser precipitado por íons negativos como o  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{-2}$ ; um colóide hidrófobo negativo, pode ser precipitado por íons positivos como o  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{Al}^{+3}$ . Além disso, quanto maior a valência do íon precipitante, mais efetiva é sua ação.

Pelo fato de possuírem propriedades elétricas, as soluções coloidais são capazes de sofrer a "diálise". É um processo de purificação, que consiste em separar, através de uma membrana semi-permeável, a solução coloidal das impurezas de substâncias dissolvidas na solução a ser purificada /25/.

A carga elétrica transportada pelas partículas coloidais é igual à soma da carga da partícula e da carga dos íons a ela ligados. Devido a esta carga, as partículas migram em um campo elétrico (eletroforese).

### 6.3 Composição de Uma Vasa

De uma forma geral, podemos dividir os componentes de uma vasa em dois grandes grupos: os compostos minerais e os compostos orgânicos /19/.

Os compostos minerais compreendem uma parte inerte, não alterada, tal como calcário e sílica que forma a fração mais grosseira do sedimento. Apresentam também uma fração que aparece, em geral, em percentagem mais elevada, proveniente da degradação de diferentes minerais, que são as argilas (Caolinita, Ilita, Montmorilonita, etc...).

Encontram-se ainda nestes compostos, certos elementos como o ferro, podendo estar sob a forma de hidróxido ou de complexo /19/.

As argilas são formadas por um grupo de minerais com arranjos cristalinos definidos, dispostos uns sobre os outros na forma de uma folha ou de uma disposição em camadas. Suas partículas podem dispor-se na forma de um empilhamento de folhas, ou um conjunto de agulhas, tubos ou fibras.

Na sua estrutura básica, os minerais argilosos são silicatos de alumínio e/ou ferro e magnésio. Na sua estrutura cristalina, temos duas unidades básicas: a primeira unidade consta de um átomo de silício ligado a quatro átomos de oxigênio, formando um tetraedro. Na segunda unidade, seis radicais  $\text{OH}^-$  dispostos segundo um octaedro, com um átomo de alumínio, ferro ou magnésio no centro. A contribuição destas duas unidades forma os seguintes minerais: caolinita, montmorilonita, haloísita e ilita.

Na caolinita são freqüentes as ligações de hidrogênio, que unem suas camadas constituintes, impedindo que grande quantidade de água penetre nestas camadas e que cátions sejam adsorvidos entre elas. Por este motivo, a caolinita possui uma estrutura estável, não se desintegrando na água como outros minerais de argila.

Na montmorilonita, suas camadas são unidas por ligações de oxigênio, mais fracas, fazendo com que água e cátions penetrem entre as folhas, podendo estas se desintegrarem em unidades individuais.

Os compostos orgânicos ou humus, ou ainda ácidos húmicos, são provenientes da decomposição lenta dos vegetais pelos micro-organismos. Nas vasas, estes materiais orgânicos estão intimamente associados às argilas e formam o que chamamos de "complexo argilo-húmico" /19/. Estes complexos dão às vasas um caráter redutor marcante, e todos eles possuem características coloidais /20/.

#### 6.4 Forças Que Atuam Sobre Um Sistema Coloidal

As causas da instabilidade de sistemas coloidais podem ser explicadas através de dois pontos: termodinamicamente e cineticamente /25/.

De acordo com a termodinâmica, a "instabilidade agregativa" de sistemas coloidais se deve à energia livre de superfície, sempre positiva, e que está concentrada na interface do sistema. Entretanto, como a interpretação termodinâmica não revela a essência das propriedades desta "instabilidade", não estabelecendo portanto a relação entre a energia livre de um sistema e a duração do estado de "não-equilíbrio", costuma-se tratar desta instabilidade ou estabilidade do ponto de vista da cinética física.

De acordo com os conceitos de cinética, a instabilidade ou estabilidade de um sistema coloidal é determinada pelo balanço de forças atuando entre as partículas. Tais forças são de duas espécies: (1) as forças adesivas ou atrativas,

que tendem a manter as partículas unidas, formando agregados e (2) as forças repulsivas, de origem eletrostática, que tendem a impedir o fenômeno da floculação.

Relativamente às argilas, estas forças são funções de sua mineralogia, dos íons dissolvidos na água e das tensões sofridas pelo material.

#### 6.4.1 Forças de Van der Waals

São forças adesivas e freqüentemente possuem a mesma natureza das forças intermoleculares; atuam entre moléculas, átomos ou íons.

Estas forças, de natureza elétrica, podem ser do tipo íon-dipolo, dipolo induzido, dipolo-duplo e dispersão de London. Os três primeiros tipos são resultantes de um momento dipolar permanente nas moléculas; o quarto tipo de interação é que assegura a coesão entre líquidos e sólidos não-iônicos.

As forças de Van der Waals se constituem na causa principal da floculação, pois são geradas pela influência mútua do movimento dos elétrons e são sempre atrativas. Estes elétrons, responsáveis pela ligação, encontram-se numa das extremidades da molécula, de tal modo que esta fica instantaneamente polarizada, induzindo cargas nas moléculas vizinhas e com elas interagindo.

Tais forças se caracterizam, ainda, por decaírem mui

to rapidamente com a distância. Para dois átomos, a força de Van der Waals é inversamente proporcional à sétima potência da distância, enquanto que, para duas partículas esféricas, ela é inversamente proporcional à terceira potência da distância entre as superfícies. Desta forma, para que elas se tornem eficazes, as partículas devem se aproximar muito uma das outras.

#### 6.4.2 Forças Elétricas de Superfície

São forças atrativas ou repulsivas, produzidas por cargas elétricas na superfície da partícula, originadas como resultado de uma adsorção seletiva dos íons eletrolíticos presentes no sistema /25/. Visto que as partículas de uma fase dispersa são, pela sua natureza, as mesmas, e sempre adsorvem o mesmo íon, estas adquirem carga elétrica de mesmo sinal e se repelem mutuamente.

Isto impede que as partículas se aproximem uma das outras até uma distância na qual as forças atrativas possam predominar.

##### 6.4.2.1 Origem das Cargas Superficiais

Existem duas principais causas para a formação destas cargas elétricas superficiais, que são:

a) Substituição Isomórfica

Um átomo de valência positiva mais baixa substitui um de valência maior, resultando num excesso de cargas negativas. Esta substituição é comum nas montmorilonitas e rara nas caolinitas. A substituição isomórfica é uma característica permanente do mineral, induzindo uma carga negativa constante, que não depende das características químicas do fluido ambiente.

b) Adsorção Preferencial de Íons na Superfície da Partícula

Existem dois métodos pelos quais uma carga de superfície é adquirida. Em um destes processos, a carga resulta da ionização direta de moléculas da superfície da partícula /24, 25/.

Este processo exige a presença de um eletrólito que contenha os íons que serão adsorvidos pela partícula. Nas argilas, esta adsorção se dá preferencialmente pelas valências não compensadas de átomos da rede, expostas na superfície. Este processo é predominante nas caolinitas.

Um segundo método consiste na adsorção seletiva de íons da solução sobre a superfície da partícula. Em torno de uma partícula coloidal, existirá então, pelo processo de adsorção, um acúmulo de íons positivos ou negativos, dependendo da natureza da partícula. Estes íons contribuem bastante para a estabilidade da solução coloidal, pois aumentam a carga elétrica da partícula.

Diferentes teorias estão sendo desenvolvidas a respeito da redistribuição dos íons da solução pela presença de uma partícula carregada. Ver referência /19/.

Por outro lado, os íons eletrolíticos, de sinal oposto aos anteriormente adsorvidos, não são ligados diretamente a estes, mas permanecem próximos a eles sob a ação das forças atrativas eletrostáticas formando uma "camada dupla de eletricidade" com os íons adsorvidos sobre a superfície da partícula /25/. Então, por este processo de adsorção e pelo movimento Browniano ou qualquer outro tipo de agitação, estas partículas podem aproximar-se de tal forma que suas camadas duplas possam interagir.

Devido à carga de superfície, existe um potencial entre a partícula coloidal e a solução. Este potencial é denominado "potencial eletrocinético", e atua intensamente nas propriedades elétricas de sistemas coloidais /24, 25/.

O potencial líquido será a superposição linear da força elétrica repulsiva e do potencial atrativo produzido pelas forças de Van der Waals. À distâncias suficientemente grandes, as forças repulsivas podem dominar, enquanto que, para uma maior aproximação, o efeito líquido é a atração.

#### 6.5 Propriedades Físico-Químicas das Vasas

As vasas, devido a suas propriedades elétricas, sofrem a "eletrodiálise", um processo de purificação de argilas.

Desta forma, a sedimentação de uma vasa pode ser completamente modificada pela ação de um campo elétrico /19/:

- retardada, se o polo positivo se acha na superfície da suspensão;
- acelerada, em caso contrário.

A eletrodiálise traduz bem a eletronegatividade global das partículas de vasa. Podemos então distinguir dois tipos de colóides: (1) os eletropositivos, cujas partículas possuem na suas superfícies cargas positivas. Os hidróxidos de ferro e de alumínio correspondem a esta definição; (2) os colóides eletronegativos, tais como as argilas, os ácidos húmicos e os complexos "ferro-silícicos".

De um outro ponto de vista, distinguimos também :  
(1) os colóides hidrófobos, que são as argilas, e (2) os colóides hidrófilos, que são os ácidos húmicos /18, 19/.

#### 6.5.1 O Fenômeno da Floculação

Admitimos que o estado coloidal é caracterizado por um equilíbrio entre as partículas carregadas em suspensão e os íons em solução. Para as argilas, qualquer que seja sua estrutura cristalina, suas partículas podem dispersar-se facilmente na água. Quando dispersas, sofrem a todo instante colisões, devido ao movimento Browniano. Após o choque, havendo repulsão entre as mesmas, tem-se um estado estável ou defloculado.

Se a concentração iônica do meio é modificada, ou se as partículas de sedimento adsorvem certos materiais, o estado de equilíbrio é rompido. Neste caso as partículas podem se unir, formando agregados que crescem rapidamente, cujas velocidades de queda são muito superiores às das partículas elementares.

Os colóides hidrófobos e os colóides hidrófilos não se comportam da mesma forma em face da floculação /19/.

Um colóide hidrófilo pode retardar a floculação de um colóide hidrófobo, como no caso dos ácidos húmicos, que formam com as argilas um "complexo argilo-húmico", os quais tendem a produzir, em torno das partículas de argila, um envoltório protetor.

Estes materiais húmicos, devido ao papel protetor das moléculas de água, são bem menos sensíveis à floculação /20/. Em relação às argilas, o humus representa o papel de colóide protetor, retardando a floculação.

O fenômeno da floculação, e a sua amplitude, dependem de um certo número de fatores, alguns ligados às características da partícula e outros ligados às características do meio aquoso. De uma maneira geral, a floculação aumenta com o aumento da concentração eletrolítica, o valor dos íons, a temperatura e com o decréscimo da dimensão do íon hidratado, da constante dielétrica e do poder de adsorção dos íons /21, 25/.

Uma suspensão de vasa será tanto mais floculada quanto menores sejam as partículas, maior a sua concentração e o meio contenha mais sais floculantes.

### 6.5.2 Influência das Propriedades Eletrocinéticas Sobre as Vasas

A "camada dupla de eletricidade" possui papel importante nas propriedades mecânicas das argilas, quando estas estão em suspensão. Como a maior parte das partículas argilosas possuem cargas negativas /27/, uma partícula de argila poderá estar rodeada por camadas de íons; o sistema partícula de argila-camada dupla, eletricamente neutro, é conhecido como micela de argila.

Como toda a partícula coloidal hidrofóbica, estas partículas estão sujeitas a duas forças: o potencial eletrocinético, o qual é uma força de repulsão e a força de Van der Waals, que é uma força atrativa. Quando o potencial eletrocinético for suficientemente grande para produzir forças de repulsão maiores do que as de Van der Waals, as partículas não se unem. Se o potencial eletrocinético desce abaixo de um valor crítico, ocorre a floculação e esta será tanto mais rápida quanto mais próximo de zero for este potencial /28/.

As forças e o potencial elétrico, dependem fortemente da valência dos cátions presentes e da concentração do eletrólito adicionado: ambos afetam a espessura da camada dupla. Um aumento na valência dos cátions reduz o número de partículas presentes na camada dupla. Sais de íons monovalentes como o NaCl, por exemplo, atuam intensamente na redução da zona de influência do colóide. Contudo, tem sido observado que sais contendo íons divalentes aumentam o poder da floculação /28/.

Se a concentração do eletrólito é baixa, as camadas duplas interagem a uma distância relativamente grande das partículas e, neste caso, o efeito líquido é repulsivo. Se a concentração é alta, as partículas podem aproximar-se o suficiente para que o efeito das forças de Van der Waals passe a ser predominante. Neste caso, o efeito líquido é atrativo e ocorre a floculação.

#### 6.6 Caracterização de Uma Vasa

As propriedades coloidais das vasas induzem neste material um comportamento bastante particular. Em razão disto, os minerais constituintes de uma vasa, formam complexos solo-água essencialmente variáveis com o meio, tendo algumas propriedades físicas muito diferentes daquelas de suas partículas elementares /19/. Isso nos obriga a realizar um certo número de experiências, para avaliar o comportamento destes materiais finos em suspensão diante de determinados fatores.

Uma vasa é então definida, entre outros parâmetros, por seus diferentes constituintes. Para sua identificação, utiliza-se sempre uma curva de sedimentação, que reproduz a porcentagem acumulada de massa, em função da velocidade de queda das partículas. Estas curvas de sedimentação podem ser obtidas para a vasa natural ou para as partículas elementares que a constituem. Para o caso das partículas elementares, deve-se eliminar previamente a matéria orgânica contida na vasa natural, por um tratamento químico.

### 6.6.1 Partículas Elementares - Velocidade de Queda

Uma partícula elementar é caracterizada por seu diâmetro equivalente ou diâmetro de Stokes, sua densidade, sua forma e seu estado de superfície. Estas características estão resumidas na velocidade de queda de partícula, que é importante na caracterização de seu comportamento sob uma ação hidrodinâmica. As partículas de vasa, no seu estado individual, possuem velocidades de queda extremamente baixas.

Em água calma, uma partícula elementar está sob a ação de três forças: a força da gravidade (proporcional à massa da partícula), o empuxo de Arquimedes e a resistência ao escoamento que se opõe ao movimento da partícula através do fluido. No momento em que a partícula cai a uma velocidade constante, a resultante destas três forças é nula.

Seja o movimento relativo do fluido em relação à partícula, lento, médio ou rápido, o escoamento será laminar (regime de Stokes), semi-turbulento ou turbulento. Estes diferentes regimes são definidos pelo número de Reynolds, que representa uma relação entre as forças de inércia e as forças de atrito /22/.

As partículas elementares, no seu estado estável ou defloculado, apresentam uma concentração quase uniforme por todo um volume. Tal fenômeno é explicado pelo fato de que, à medida que a dimensão das partículas diminui, o efeito da gravidade responsável pela sedimentação decresce mais rapidamente do que o atrito, porque a gravidade para as partículas es

féricas é proporcional à terceira potência do raio da partícula, enquanto o atrito é proporcional a primeira potência do raio /25/.

Quando ocorre a floculação, formam-se agregados com velocidades de queda bastante superiores as das partículas elementares isoladas.

#### 6.6.2 Metodologia de Caracterização de Uma Vasa

O método se baseia na queda das partículas de vasa em um meio aquoso, permitindo obter a curva de massa acumulada (% em massa) em função da velocidade de queda das partículas (em mm/s). As curvas granulométricas normalmente utilizadas são expressas em função do diâmetro dos grãos. Para se conhecer a distribuição da massa em função do diâmetro das partículas, utiliza-se a lei de Stokes /19/, dada por:

$$v = \frac{1}{18} \frac{\mu - \mu_0}{\eta} g d^2$$

onde:

- d = diâmetro da partícula;
- $\mu$  = densidade da partícula;
- $\mu_0$  = densidade do líquido;
- g = aceleração da gravidade;
- $\eta$  = coeficiente de viscosidade cinemática;
- v = velocidade de queda da partícula.

Na prática, esta lei é aproximada para as partículas estudadas, pois estas não são perfeitamente esféricas, e

sua densidade no meio não é perfeitamente conhecida e existe interação entre as várias partículas durante o processo de decantação. Por esta razão, prefere-se apresentar as curvas de sedimentação em porcentagem de massa versus a velocidade de queda das partículas, já que os diâmetros de Stokes equivalentes correspondem apenas a ordens de grandeza do diâmetro real das partículas.

#### 6.6.2.1 Técnica Utilizada

A suspensão em estudo é colocada dentro de uma proveta de 1ℓ. Para as partículas elementares as concentrações escolhidas foram de 5 g/ℓ e 10 g/ℓ, situadas em uma região de meio pouco entravado, fornecendo uma boa precisão para a dosagem das massas em 10 ml /18/, /19/, que é o volume da amostra colhida.

Chamamos de  $C_0$  a concentração da suspensão correspondente a  $t = 0$ , ou seja, ao tempo inicial em que o sedimento (10 ml) está em agitação, supondo-se desta forma que todas as partículas estejam em suspensão. Dependendo do meio no qual a suspensão se encontra, dois procedimentos diferentes são realizados:

- Para a suspensão contendo defloculante, após 10 minutos de agitação, toma-se 10 ml da suspensão e determina-se o peso por gravimetria. Temos então  $C_0$ .

- Para a suspensão contendo uma solução flocculante, toma-se 10 ml da suspensão que está sendo agitada e por gravimetria obtém-se  $C_o$ . Ao final das dosagens centrifuga-se 20 ml da solução retirando-se 10 ml do sobrenadante. Por gravimetria obtém-se  $C_s$ , que corresponde à correção dos sais dissolvidos.

Expressa-se então  $C_o$  como:  $C_o = C_o' - C_s$ .

O restante da suspensão (1000 ml) é transportado para uma proveta de 1 l e deixado decantar. As dosagens são feitas a uma profundidade constante, de tal modo que o nível de amostragem esteja situado a 12 cm da superfície do líquido, utilizando-se para este fim uma "pipeta de Andreasen". Esta pipeta permite retirar uma parte da amostra total com o mínimo de perturbação: uma trompa d'água e uma torneira com três vias tornam possível a coleta da amostra, sem ter de retirar a pipeta da suspensão.

Devido à grande dispersão do material, os intervalos de tempo entre cada retirada de amostra são geralmente duplicados de uma dosagem para outra: 2 min., 4 min., 8 min., 15 min., 30 min., 60 min., 120 min., etc.. A velocidade de queda é obtida pela relação  $h/t$  sendo  $h$  a profundidade à qual é feita a retirada do material. A água de cada amostra é evaporada em estufa, medindo-se então a massa de vasa (com tara prévia do cadinho). Obtém-se então  $C'$  em um instante  $t$  qualquer. A concentração real de sedimento no tempo  $t$  determinado, é obtida corrigindo-se a quantidade de sais dissolvidos.

Temos finalmente que  $C = C' - C_s$ .

Este método permite obter diretamente a curva de massa acumulada em função da velocidade de queda das partículas.

## CAPÍTULO VII

ESTUDOS REALIZADOS COM A VASA DE SEPETIBA7.1 Introdução

Os estudos realizados com vasas da baía de Sepetiba e a marcação deste sedimento com os radioisótopos  $^{198}\text{Au}$  e  $^{46}\text{Sc}$ , vêm acrescentar um maior conhecimento aos já adquiridos com respeito ao comportamento de materiais pelíticos em suspensão.

Este trabalho introduz também a utilização de um traçador radioativo de meia vida bem mais longa ( $^{46}\text{Sc}$ ) que os estudados anteriormente em nosso país, tais como o  $^{198}\text{Au}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ , entre outros.

Em vista de uma possível aplicação em estudos de transporte de sedimentos, são importantes as seguintes determinações:

- 1) A trajetória seguida pelo material em suspensão, medindo-se sua dispersão e velocidade de decantação.

Quando se trata de materiais pelíticos-sedimentos finos, tais como as argilas, siltes, etc., esta determinação é bem mais delicada se comparada aos sedimentos grosseiros, como por exemplo, as areias. Estes materiais formam complexos com

propriedades físicas muito diferentes de suas partículas elementares. Conforme suas concentrações, as suspensões seguem leis reológicas diferentes /18/.

- 2) O comportamento hidrodinâmico das partículas em laboratório e as propriedades mecânicas das suspensões. Comportamento em meio salino

As areias, devido ao diâmetro de seus grãos, decantam com uma velocidade própria, sem normalmente sofrerem interferência de partículas vizinhas. Entretanto, quando se trata de suspensões coloidais, ou seja, partículas com diâmetro inferior a 40  $\mu\text{m}$ , vários fenômenos se apresentam; um deles é a floculação.

A floculação em geral ocorre em um meio salino e é produzida quando as partículas se unem formando agregados com velocidade de sedimentação bem superior à das partículas elementares. Quanto menor o tamanho das partículas, tanto mais este efeito é acentuado. Por este motivo, uma série de análises é necessária para determinar o seu comportamento hidrodinâmico.

- 3) As condições de marcação do sedimento, dependendo da escolha do radioisótopo

O processo que se tem aplicado para a marcação de sedimentos finos é a adsorção do radioisótopo à superfície das partículas, produzindo uma marcação aproximadamente mássica. Nesta marcação

a contagem radioativa é diretamente proporcional à massa do sedimento marcado. Só através deste tipo de marcação é que se consegue fazer estudos quantitativos com traçadores, aplicados no estudo do transporte de sedimentos /19/.

Para o caso do  $^{46}\text{Sc}$  utilizou-se a mesma técnica, com algumas modificações, devidas às propriedades do metal. Este é o processo que se apresenta neste capítulo.

## 7.2 Estudo da Vasa em Laboratório

Utilizou-se como técnica a "pipeta de Andreasen", para as várias análises de determinação de velocidades de queda de partículas /18, 19/.

### 7.2.1 Medida de Velocidade de Queda das Partículas Elementares

#### 7.2.1.1 Procedimento

Para medir a velocidade de queda das partículas elementares, é necessário que se elimine a matéria orgânica e os calcários contidos na vasa.

A matéria orgânica é eliminada por um ataque com

água oxigenada a 30%, enquanto que os calcários por ataque com ácido clorídrico /19/.

Após o término destes ataques, determina-se a velocidade de queda das partículas em meio defloculado (0,6 g/l de hexametáfosfato de sódio) e em meio floculado (30 g/l de cloreto de sódio). Os testes foram realizados para concentrações em sedimento de 5 g/l e 10 g/l, para evitar o efeito da interferência entre os próprios flocos em processo de decantação, o que ocorre em concentrações elevadas.

#### 7.2.1.2 Análise dos Resultados

A vasa da baía de Sepetiba, devido às suas condições próprias, apresenta-se com grande quantidade de matéria orgânica a qual pode interferir no processo de decantação do sedimento. Desta forma, a velocidade de queda das partículas elementares é alterada pela presença de matéria orgânica, sendo necessário que estes compostos orgânicos sejam eliminados, a fim de não alterar as características do sedimento.

Em uma primeira determinação, após a destruição da matéria orgânica e dos carbonatos, em meio floculante, na medida da velocidade de queda, observou-se que em média, 30% do sedimento permaneciam em suspensão mesmo em meio floculante; este resultado já fora obtido em outra análise (1978) com vasas da região de Recife (Figura 18).

Observa-se que, em meio floculante, a velocidade

VASA DE RECIFE : COLETADA E ANALISADA EM MAIO/78  
 VASA DE SEPETIBA : COLETADA EM SET/78 E ANALISADA EM MARÇO/79

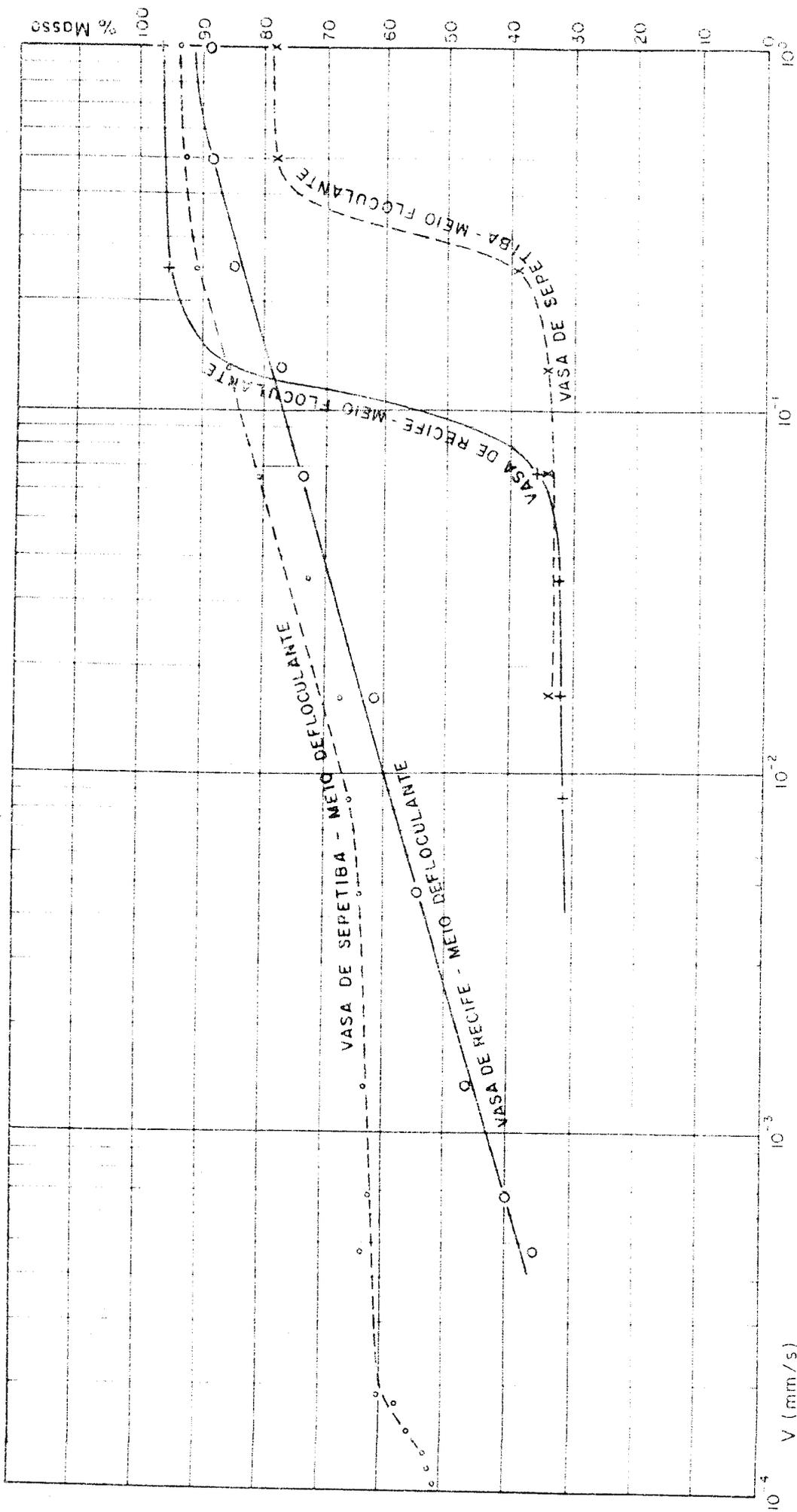


FIG.18 - VELOCIDADE DE QUEDA DE PARTICULAS ELEMENTARES EM MEIO FLOCULANTE E DEFLOCULANTE (Conc. 5g/l)

DETERMINAÇÃO DO FATOR DE FLOCULAÇÃO :  $F_{RECIFE} = \frac{9 \times 10^{-2}}{2,5 \times 10^{-3}} = 36$        $F_{SEPETIBA} = \frac{3 \times 10^{-1}}{1 \times 10^{-4}} = 3000$

de queda mediana (velocidade na qual 50% de material permanece em suspensão /19/ para a vasa de Sepetiba, se situa em torno de  $3 \times 10^{-1}$  mm/s.

Em meio defloculante encontrou-se para a vasa de Sepetiba uma velocidade de queda mediana de  $1,0 \times 10^{-4}$  mm/s (Figura 18).

A partir destes resultados, pode-se determinar um fator de floculação F, dado pela seguinte relação:

$$F = \frac{\text{Velocidade de queda mediana (50\% em meio floculado)}}{\text{Velocidade de queda mediana (50\% em meio defloculado)}}$$

Estes valores fornecem, para a vasa de Sepetiba, um fator de floculação da ordem de 3000, ou seja, quase 100 vezes maior que o fator de floculação encontrado para a vasa de Recife, que foi da ordem de 36 /18/. Relativamente ainda à vasa de Sepetiba, para a velocidade de queda das partículas brutas (vasa não tratada - Figura 19), tem-se que  $F = 136$ . Através do fator de floculação pode-se estabelecer o diâmetro das partículas de vasa pela relação de C. Mignot:  $F = 250D^{-1,8}$  /18/.

A partir desta relação, obtém-se  $D = 0,25$   $\mu$ m para a vasa de Sepetiba, na determinação da Figura 18. Por esta primeira determinação do fator de floculação, a vasa de Sepetiba parece ser constituída de partículas muito finas; isto é confirmado pelo fato do agente floculante agir com uma inten

COLETADA EM SETEMBRO/78

DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE  
DE QUEDA EM OUTUBRO/78

$$F = \frac{3 \times 10^{-1} \text{ mm/s}}{2,2 \times 10^{-3} \text{ mm/s}} = 136$$

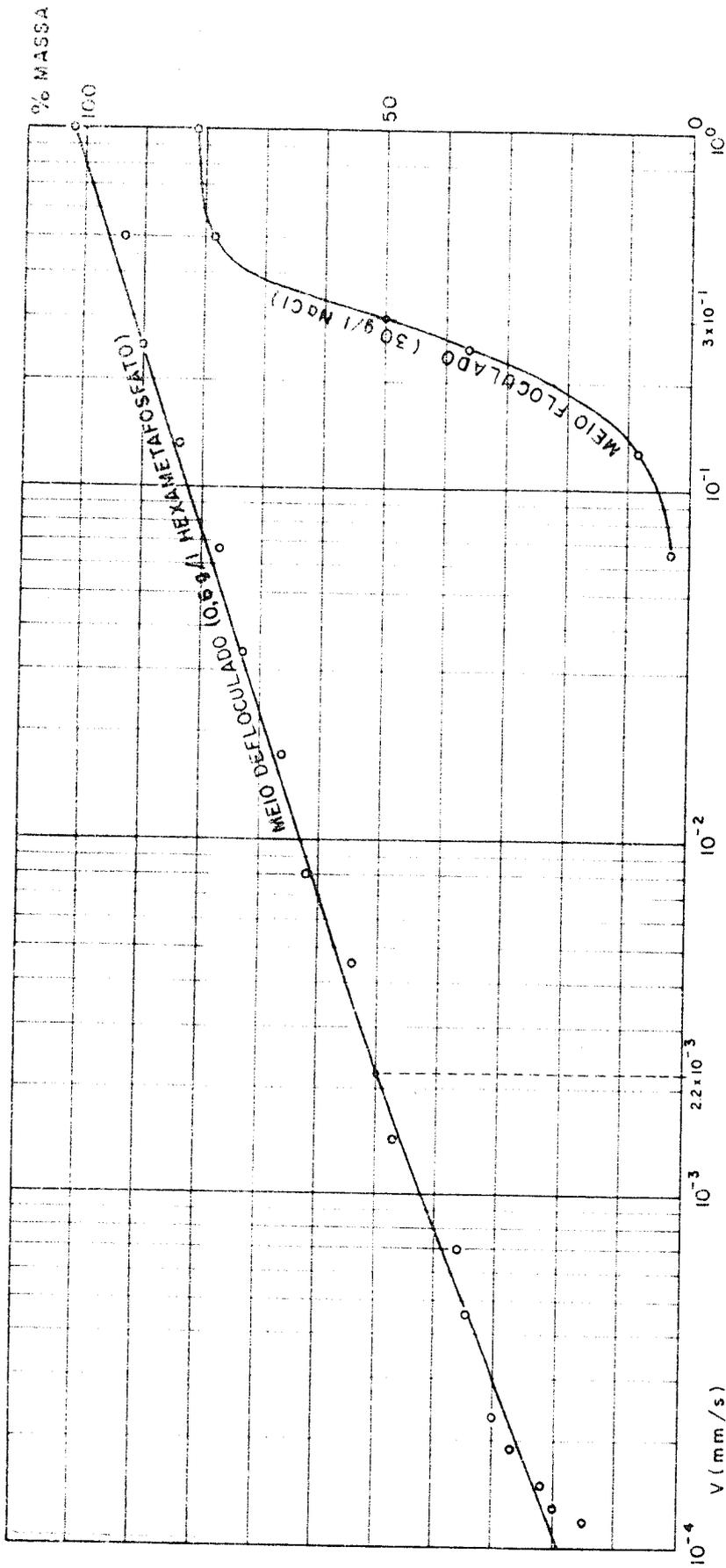


FIG. 19 - VASA DE SEPETIBA : INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO EM PARTÍCULAS SÓLIDAS SOBRE A VELOCIDADE DE QUEDA (CONCENTRAÇÃO EM SEDIMENTO  $\approx 5 \text{ g/l}$  - VASA NATURAL)

sidade bem maior sobre este sedimento do que sobre a vasa de Recife.

Lembrando que o fator de floculação pode atingir valores da ordem de 10.000 /18/, a vasa de Recife é pouco sensível à floculação. Por outro lado, em meio defloculante, a vasa de Sepetiba possui uma velocidade de sedimentação bem menor que a vasa de Recife, com uma forte tendência a não sedimentar-se totalmente, como foi visto na Figura 18.

Com o objetivo de uma melhor análise dos resultados obtidos na Figura 18, após alguns meses foram feitas novas determinações de velocidade de queda de partículas elementares para a vasa de Sepetiba e para a vasa de Recife.

Pela Figura 20, observa-se que a vasa de Sepetiba em meio defloculante não apresentou diferenças de comportamento mesmo em relação ao sedimento de Recife. Este comportamento se assemelha também para a concentração de 10 g/l. Em meio floculante, analisando-se os resultados obtidos para a vasa de Sepetiba em uma concentração de 5 g/l (Figuras 18 e 20), observa-se que o material sofre uma completa sedimentação, contrariando o resultado obtido anteriormente (Figura 18). Também os valores do fator de floculação variaram bastante em relação ao primeiro resultado obtido (Figura 20).

Realizaram-se outras determinações, como pode ser visto na Figura 21, obtendo-se resultados semelhantes aos da Figura 20 em relação ao meio floculante. Neste caso, as duas vasas estavam acondicionadas no laboratório há vários meses, estando portanto em condições ambientais semelhantes.

$F_{5g/l} = \frac{1.7 \times 10^{-1}}{2.7 \times 10^{-4}} = 630$        $F_{10g/l} = \frac{4.8 \times 10^{-2}}{1.4 \times 10^{-4}} = 340$       (ANÁLISE FEITA EM MAIO/79)

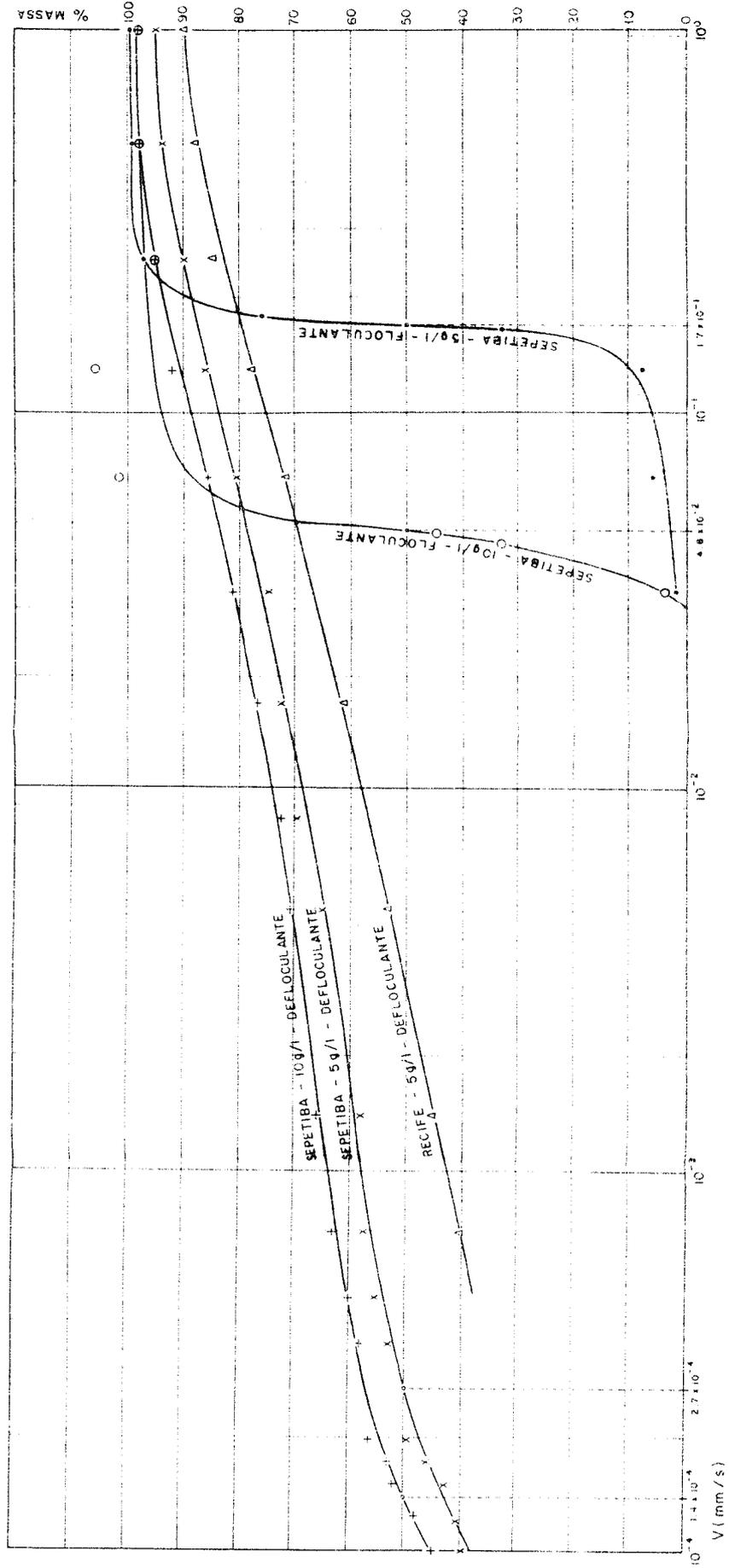


FIG. 20 - VASA DE SEPETIBA - VELOCIDADE DE QUEDA DAS PARTÍCULAS ELEMENTARES EM MEIO FLOCULANTE E DEFOCULANTE

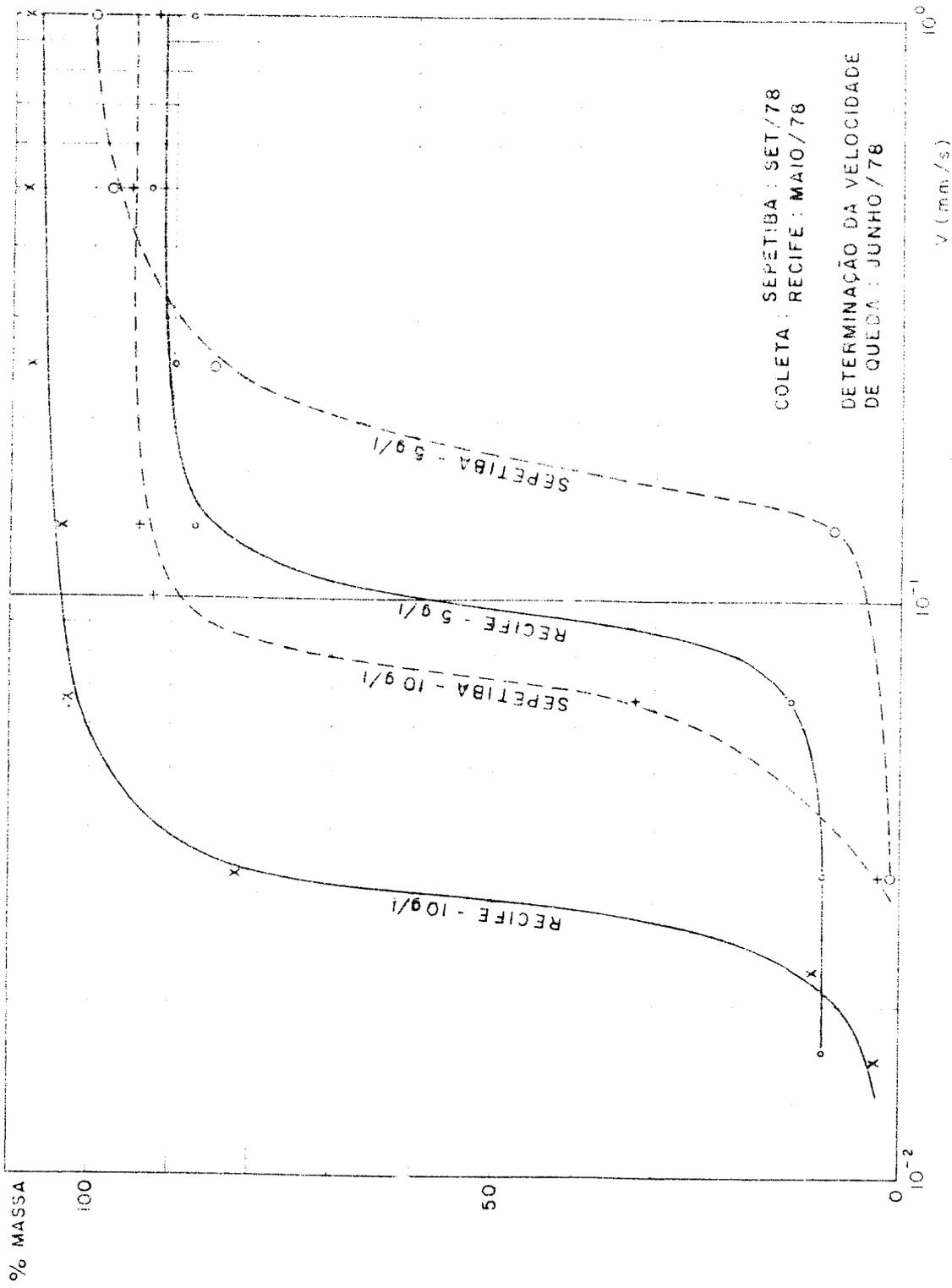


FIG. 21 - DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DE QUEDA DAS PARTÍCULAS ELEMENTARES EM MEIO FLOCULANTE ( $H_2O_2 \sim 86 V$  ; Concentração em sedimento  $\approx 5 g/l$  e  $10 g/l$  ;  $NaCl$  :  $30 g/l$ )

Deve ser lembrado que a vasa de Recife, por ficar acondicionada há mais tempo, estava em um meio organicamente mais ativo que a vasa de Sepetiba. Estes ensaios foram realizados em duas concentrações (5 g/l e 10 g/l) de sedimento, a fim de se fazer um estudo comparativo com as análises feitas com o sedimento de Recife quando da sua coleta (Figura 18).

Pelas curvas de sedimentação construídas na Figura 21, observa-se novamente que a vasa de Sepetiba parece ser bastante sensível à floculação. Isto já não acontece com tal intensidade para a vasa de Recife que, como vimos anteriormente, parece pouco sensível à floculação. Este comportamento é comprovado também, no mesmo gráfico, para a concentração de 10 g/l. Para as concentrações testadas, quanto maior a massa em sedimento para uma mesma concentração do sal floculante, tanto menor será a velocidade mediana de queda. Isto pode ser explicado pela formação de um número maior de flocos, em concentrações mais altas, produzindo-se então uma interação entre eles, durante decantação: o número de flocos é tão grande que o conjunto se decanta a uma velocidade própria, diferente da velocidade de queda de cada floco individual.

Em relação a estas determinações, dois aspectos de vem ser considerados:

- 1) Para a vasa de Sepetiba, a primeira análise (Figura 18) foi realizada em 14.03.79, e a segunda em 06.06.79. Em relação à vasa de Recife, esta foi analisada primeiramente em maio de 1978 /18/ e, para este trabalho, foram feitas novas de

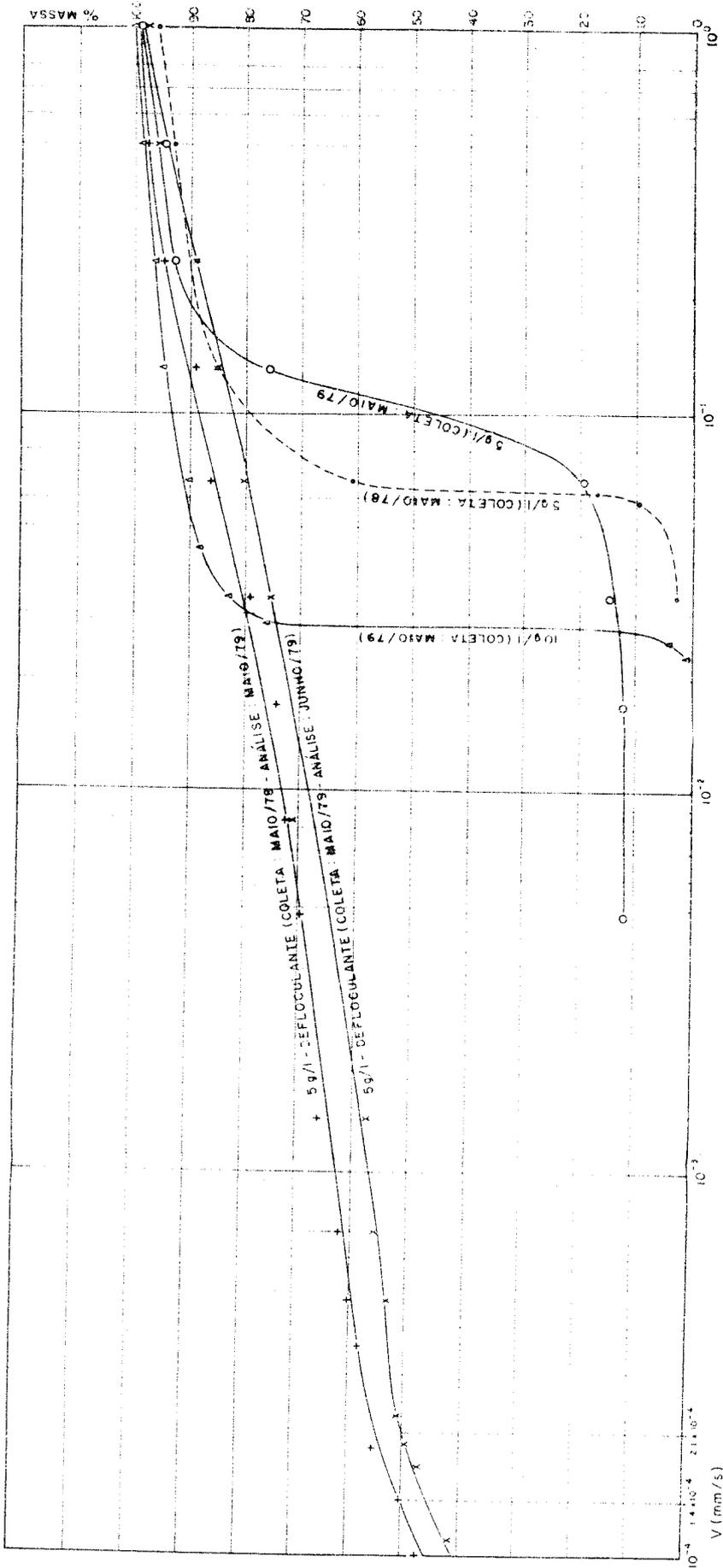


FIG. 22 - VASA DE RECIFE - VELOCIDADE DE QUEDA DAS PARTÍCULAS ELEMENTARES EM MEIO FLOCULANTE E DEFLOCULANTE

terminações em junho de 1979 (Figuras 21 e 22) .

- 2) Durante este período, os dois sedimentos permaneceram fôra das condições normais de seu ambiente, sujeitos inclusive a variações de temperatura.

Baseado nos fatos citados anteriormente, um ano após os trabalhos de M.Caillot /18/, coletaram-se novas amostras da vasa de Recife, determinando-se também a velocidade de queda das partículas elementares. Estas amostras foram submetidas ao processo da pipeta de Andreasen, repetindo-se também as análises para a vasa colhida em maio de 1978.

Em relação ao meio flocculante, nota-se que o sedimento colhido mais recentemente apresenta 10% de matéria em suspensão (Figura 22). Aqui, deve-se levar em consideração as próprias condições do local e a época em que a vasa foi coletada. Em meio deflocculante (Figura 22) não se observou diferenças de comportamento para o mesmo sedimento coletado em épocas diferentes.

Nota-se que, para o mesmo meio, as velocidades de queda mediana são bastante próximas e independentes da variação na concentração (5 g/l e 10 g/l), como pode ser visto nas Figuras 20 e 22.

Salienta-se ainda que, quando foram realizadas estas determinações (Figuras 20, 21 e 22), a solução sobronadante apresentou-se cristalina após a decantação do sedimento. Normalmente, esta deveria permanecer um pouco turva, devido à presença de partículas muito finas de vasa que não sedimentam.

tam. Este comportamento foi observado nas primeiras determi  
nações de velocidades de queda de partículas elementares (Fi  
gura 18).

Então, considerando-se todos os resultados obtidos  
sobre partículas elementares, a possibilidade de que a matéria  
orgânica não tenha sido completamente eliminada (Figura 18) ,  
poderia explicar a permanência de parte de material em suspen  
são e o fato de que uma certa fração de vasa não ter sido mar  
cada.

Normalmente, devido à própria região de depósito  
das vasas (baías, regiões portuárias, etc.), estes materiais  
possuem altas percentagens em óleos e outras matérias orgâni  
cas. Partículas de óleo, assim como ácidos húmicos, são colóí  
des hidrófilos, possuindo grande afinidade por moléculas de  
água.

Como já visto anteriormente, estes colóides em rela  
ção às argilas, que são hidrófobas, formam uma camada proteto  
ra em torno das partículas de sedimento, impedindo as suas in  
terações mútuas e fazendo com que estas permaneçam em suspen  
são.

7.2.2 Influência da Concentração em Partículas Sólidas -  
(Vasa Natural)

a) Em H<sub>2</sub>O Destilada

A flocculação e a velocidade de queda dos flocos são muito sensíveis à concentração da suspensão em partículas sólidas. Em água destilada, a velocidade de queda aumenta progressivamente com o aumento da concentração em sedimento, até um limiar crítico próximo a 15 g/l. Nesta concentração, a velocidade de queda dos flocos é bem superior às velocidades com suspensões de 1 ou 2 g/l em sedimentos. Este fenômeno foi observado também em meio de águas fluviais contendo traços de sais ou água do mar /21/.

Além deste limite crítico de flocculação (em torno de 15 g/l), a velocidade de queda dos flocos deve entrar e tende a diminuir, devido à interação entre os próprios flocos, que são extremamente numerosos, durante o processo de decantação.

A Figura 24 apresenta a comparação entre as velocidades medianas de queda de vários sedimentos em função da concentração. Os dados referentes a Sepetiba foram tirados das Figuras 23 e 24.

Observa-se que, em água destilada, a velocidade de queda mediana da vasa de Sepetiba cresce até uma concentração de 10 g/l, a partir da qual começam provavelmente a aparecer

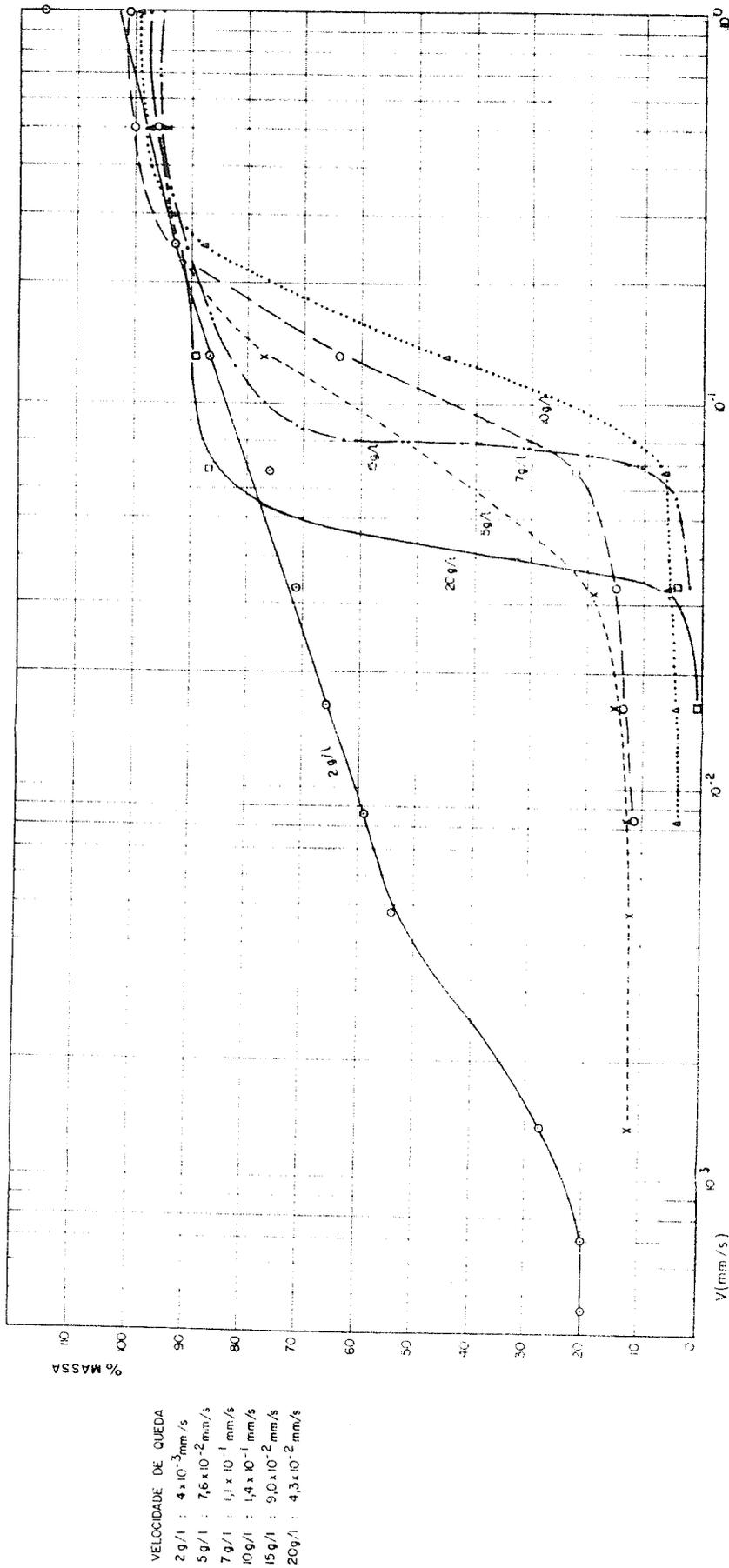


FIG 23 - VASA DE SEPETIBA - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO EM PARTÍCULAS SÓLIDAS SOBRE A VELOCIDADE DE QUEDA EM MEIO: H<sub>2</sub>O DESTILADA.

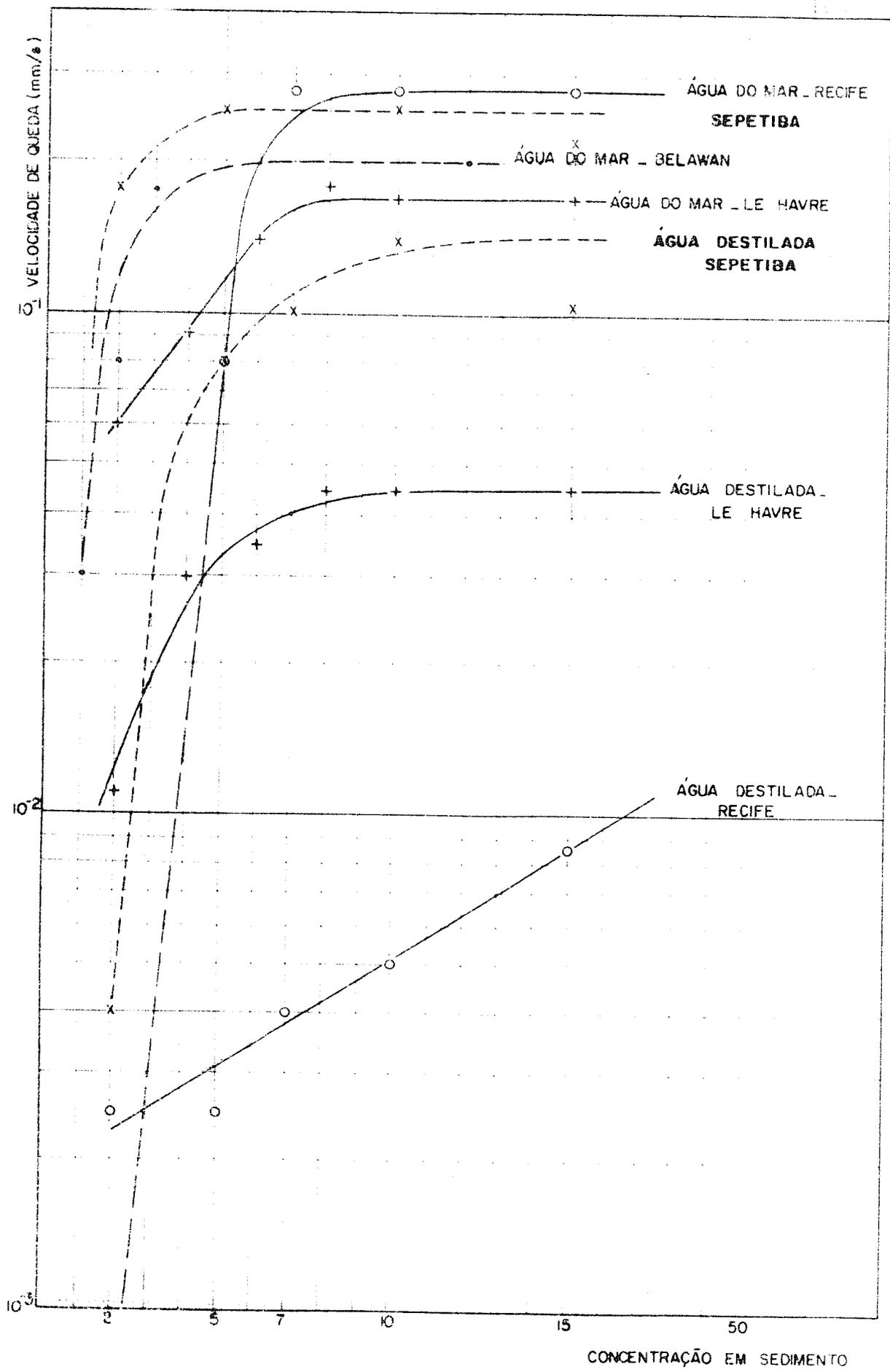


FIGURA 24 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO SOBRE A VELOCIDADE DE QUEDA DAS PARTÍCULAS EM H<sub>2</sub>O DESTILADA E EM H<sub>2</sub>O DO MAR.(COMPARAÇÃO COM SÉDIMENTOS TÍPICOS)

os efeitos do grande número de partículas presentes, fazendo-a decrescer.

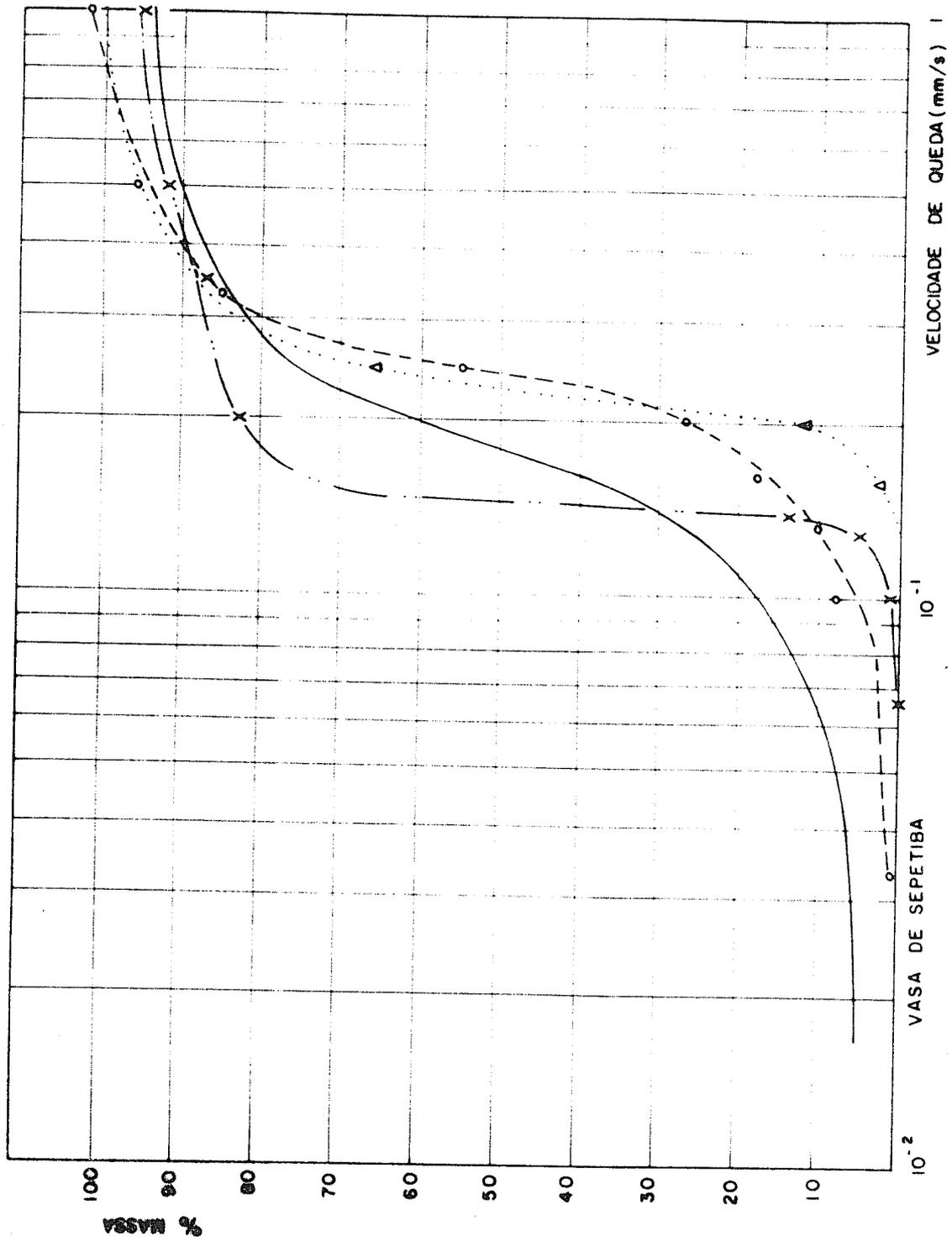
Para o caso de meio flocculante, a partir de 10 g/l começa a aparecer o efeito de entravamento e o material tende a se decantar com velocidade que decresce lentamente. Esta velocidade final é praticamente a mesma observada para a vasa de Recife.

Em água destilada, para a vasa de Sepetiba, a velocidade de sedimentação torna-se maior com o aumento da concentração, até 10 g/l mas não segue uma lei linear como se dá com a vasa de Recife. Graficamente (Figuras 23 e 24), observa-se que para concentrações muito fracas, o sedimento comporta-se de uma maneira totalmente diferente do que em concentrações maiores. Se a concentração em sedimento é muito pequena (em H<sub>2</sub>O destilada), ocorre uma dispersão bastante acentuada (V<sub>50%</sub> da ordem de 10<sup>-3</sup> mm/s).

#### b) Em Meio Salino

Mediu-se a velocidade de queda da vasa bruta em várias concentrações, utilizando-se um meio flocculante em concentração fixa (cloreto de sódio, 30 g/l - Figura 25).

Graficamente observa-se um deslocamento das curvas, para a região de maiores velocidades de queda. As velocidades medianas de queda, neste caso, são maiores do que as velocidades obtidas em água destilada para as mesmas concentrações (Fi



- 1) ——— 2g/l
- 2) - - - 5g/l
- 3) ····· 10g/l
- 4) x x x 15g/l

- VELOCIDADE DE QUEDA
- 1) 1,3 x 10<sup>-1</sup>
  - 2) 2,45 x 10<sup>-1</sup>
  - 3) 2,3 x 10<sup>-1</sup>
  - 4) 1,45 x 10<sup>-1</sup>

FIG. 25 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO EM PARTÍCULAS SÓLIDAS SÔBRE A VELOCIDADE DE QUEDA EM MEIO SALINO (NaCl - 30 g/l)

gura 23).

Qualquer que seja a origem das cargas superficiais, uma partícula carregada em um meio, tal como uma solução de NaCl aquoso, tenderá a atrair íons de cargas opostas para neutralizar sua própria carga elétrica. Como as partículas argilosas na sua maioria são carregadas negativamente, é necessário a presença de um eletrólito que contenha íons que serão adsorvidos pela partícula, como já visto anteriormente (item 6.5.2); este processo de adsorção provoca a formação de uma "dupla camada", estabelecendo-se um potencial elétrico entre as partículas. Se o potencial é suficientemente grande, as partículas se repelem umas às outras; se ele for pequeno, haverá maior tendência de as partículas se aproximarem, podendo então se aglomerar em consequência de colisões, formando flocos.

Modificações deste potencial estão relacionadas a trocas iônicas. Assim, a adição de um íon  $H^+$  a uma suspensão estável induz à floculação, já que as argilas são em sua maioria carregadas negativamente. Inversamente, a adição de um íon  $OH^-$  favorece a dispersão. Deve-se considerar ainda, cátions que se encontram na água do mar, como  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Na^+$  e  $K^+$ , que favorecem a floculação /27/.

De uma forma geral, os resultados obtidos em meio salino, mostram a mesma tendência que os já encontrados para outras águas (Figura 24). Como já havia sido observado, a uma concentração de 15 g/l, a água de Sepetiba apresentou a mesma particularidade já vista no item anterior, ou seja, a presen

ça de grande número de flocos tende a diminuir a velocidade de decantação.

Comparando-se os comportamentos observados da vasa de Sepetiba com o sedimento de Recife neste meio, pode-se ver nitidamente que a primeira sofre uma influência bastante acentuada do meio floculante, devido a ser constituída por partículas mais finas. Para qualquer concentração em sal, o processo de sedimentação é completo. Isto já não acontece com a vasa de Recife para o qual, no mesmo meio e em concentrações entre 2 g/l e 10 g/l, uma alta percentagem em partículas sólidas permanecem em suspensão /18/.

### 7.2.3 Influência da Salinidade

Variando-se a concentração em sal, do meio floculante, e fixando-se a concentração da vasa em 5 g/l (Figura 26), observa-se que quanto mais concentrada a solução de cloreto de sódio, maior a velocidade mediana de queda, desde que a concentração em sal ultrapasse 5 g/l; a uma concentração de floculante superior à do sedimento, todas as velocidades são da ordem de  $10^{-1}$  mm/s. Pode ser visto ainda que não existem anomalias no comportamento da vasa para diferentes concentrações de floculante; ocorre apenas um deslocamento das curvas, apresentando as mesmas andamentos semelhantes.

Dois pontos devem ser considerados em relação às velocidades observadas:

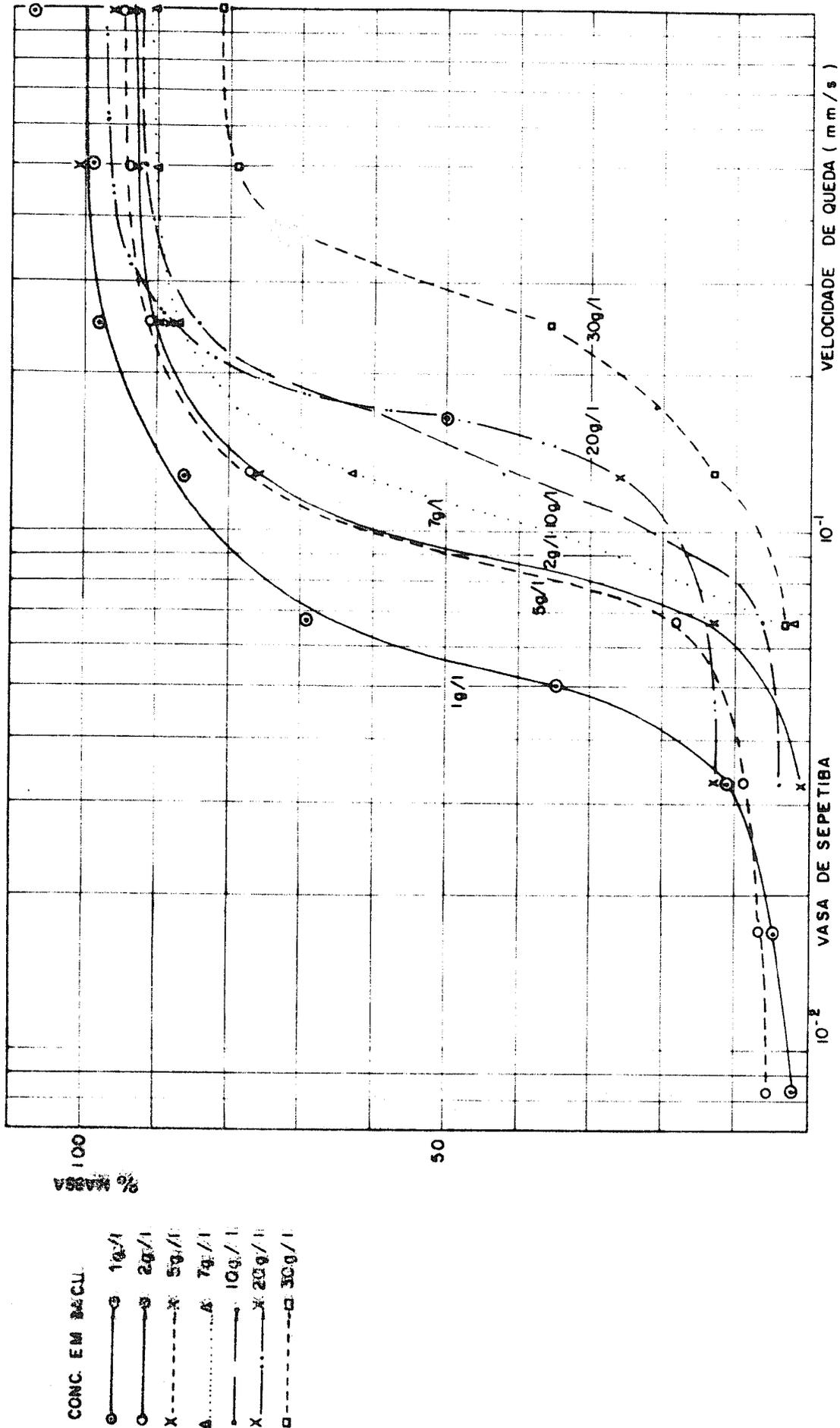


FIGURA 26 - INFLUÊNCIA DA SALINIDADE SOBRE A VELOCIDADE DE QUEDA DAS PARTÍCULAS (CON. EM SEDIMENTO : 5g/l)

- 1) Se a concentração em partículas sólidas é menor do que a concentração em sal, as partículas sedimentam-se mais lentamente (da ordem de  $10^{-1}$  mm/s) porque não são perturbadas pela presença dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ . A alteração introduzida no meio por íons dissolvidos não é suficientemente importante para produzir uma floculação completa.
- 2) Se a concentração do sal flocculante é maior que 5 g/l, a formação de flocos se acentua; o crescimento destes flocos com o crescimento da concentração em sal faz com que as velocidades de decantação aumentem.

Com outras vasas (Figura 27), a velocidade de sedimentação varia pouco desde que a salinidade ultrapasse 2 g/l. Este resultado é idêntico ao observado para a vasa de Recife, mas com a condição que a salinidade ultrapasse 10 g/l.

Para a vasa de Sepetiba, o comportamento assemelhou-se bastante à vasa de Le Havre, mesmo para pequenas concentrações.

O conjunto de medições apresentado neste Capítulo serve para caracterizar o comportamento das vasas de Recife e Sepetiba, em várias condições experimentais, antes da marcação com um traçador radioativo. O comportamento destes mesmos materiais, após o processo de marcação, deverá ser comparado ao das vasas não marcadas, com a finalidade de verificar a representatividade do traçador obtido.

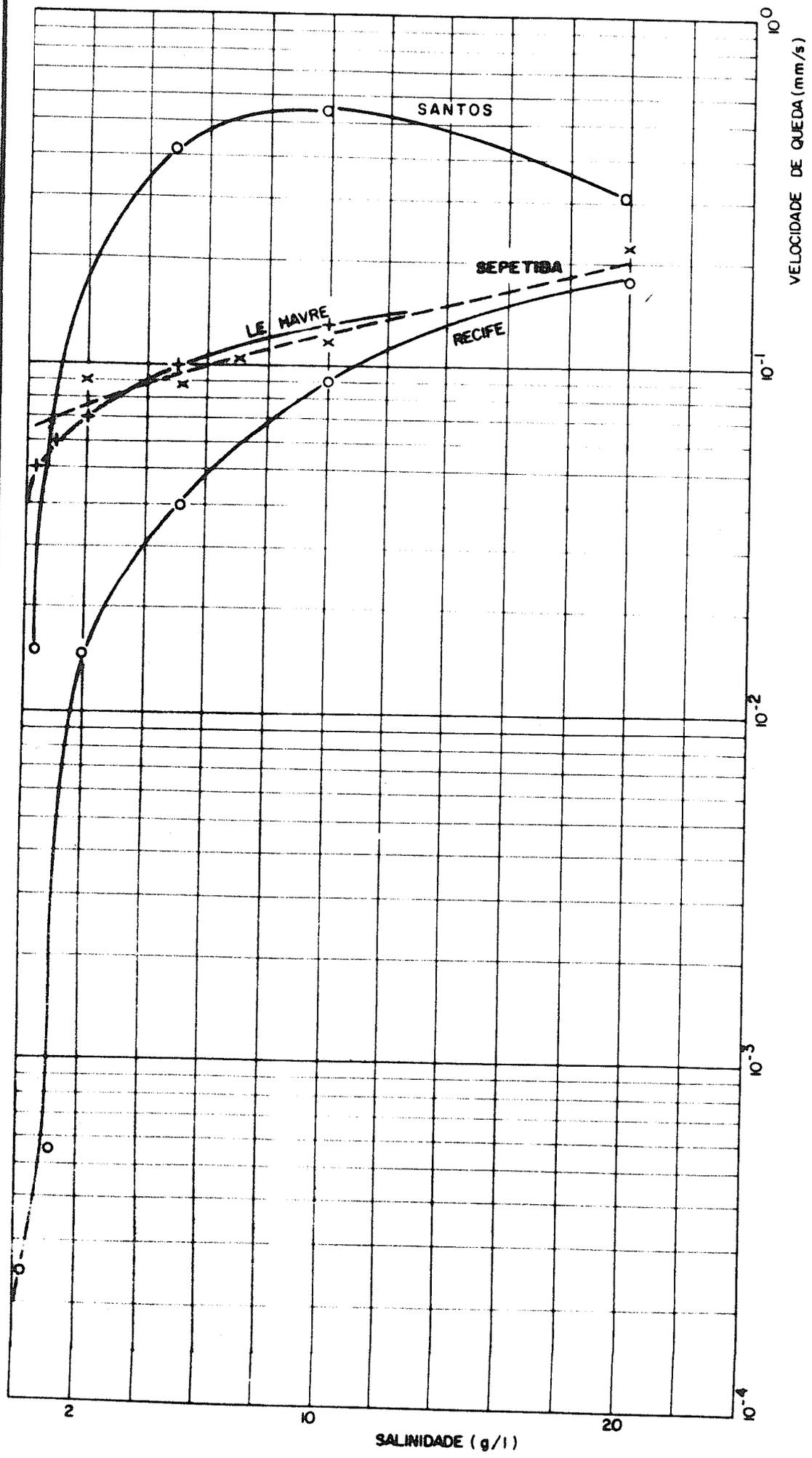


FIGURA 27 - INFLUÊNCIA DA SALINIDADE SÔBRE A VELOCIDADE DE QUEDA DAS PARTÍCULAS A UMA CONCENTRAÇÃO DE SEDIMENTO DE 5g/l. COMPARAÇÃO COM SEDIMENTOS TÍPICOS.

## CAPÍTULO VIII

A MARCAÇÃO8.1 Introdução

A técnica utilizada para marcação de areia em diversas granulometrias, através da adsorção de um radioisótopo por este sedimento, não é recente. Contudo, estes métodos de fixação tem sido pouco utilizados para vasas em razão do comportamento deste material frente a fenômenos físico-químicos.

Três princípios diferentes podem conduzir à elaboração de um traçador radioativo que represente uma areia ou uma vasa:

- A ativação do sedimento;
- A utilização de um simulador;
- A adsorção de um elemento radioativo sobre o sedimento.

As duas primeiras técnicas apresentam grande dificuldade relativas à representatividade do traçador. Assim, não se pode simular adequadamente uma vasa por partículas de vidro como se costuma fazer em estudos de deslocamento de areia. É necessário, portanto, marcar-se diretamente a vasa. Neste caso, a atividade do traçador deve ser independente do tamanho das partículas para que os resultados de sua aplicação possam ser explorados não só qualitativamente, mas também quantitativamente /19/.

Basicamente, a marcação de um sedimento por um traçador pode levar a dois tipos diferentes de resultados: a marcação mássica e a marcação superficial.

Na marcação mássica, a atividade fixada é proporcional à massa do material marcado. Esta marcação pode ser obtida por um vidro moído ativado com características hidrodinâmicas semelhantes à do sedimento natural, o que é bastante empregado para o caso de areias.

Na marcação superficial, o radioisótopo é depositado sobre a superfície do grão, através de uma reação físico-química. Neste tipo de marcação, no caso de areias, a atividade de um grão não é proporcional à sua massa. No entanto, mostra-se que é possível por uma simples modificação da distribuição granulométrica, produzir-se uma marcação aparentemente mássica /20/.

Embora os métodos de fixação que se utilizam para as areias sejam válidos para vasas, cujo poder de adsorção é bem maior, na prática estes métodos não são utilizados no que diz respeito às vasas. Deve ser lembrado que todo e qualquer tipo de variação introduzida em uma vasa, modifica o equilíbrio da floculação, a curva granulométrica e os fatores reológicos. Então, é de fundamental importância que o método de fixação considerado para vasas, conserve as características delas.

Por outro lado, a quantidade de sedimento marcado sendo pequena, não representará mais do que uma pequena fração de sedimento, sendo necessário portanto que as propriedades fí

sico-químicas do traçador sejam bastante semelhantes às do se  
dimento natural.

O estudo completo da marcação por  $^{198}\text{Au}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{46}\text{Sc}$   
e  $^{192}\text{Ir}$  e suas conseqüências sobre o comportamento do mate  
rial, foi efetuado por H. Bougault e pelo Laboratório Central  
de Hidráulica da França /19/. A técnica de marcação de vasas  
da baía de Sepetiba será estudada diante dos seguintes aspec  
tos:

- A fixação de ouro e escândio sobre as partículas do sedimento;
- A distribuição da atividade em relação à massa de material marcado;
- As possíveis alterações introduzidas pela marca  
ção na velocidade de queda do sedimento, flocula  
do e não flocculado, ou seja, a representatividade do traçador em vista das propriedades físico-químicas do sedimento;
- Sua possibilidade de aplicação prática.

Salienta-se ainda que, a marcação do sedimento em estudo com  $^{198}\text{Au}$ , teve como único objetivo apenas uma análi  
se comparativa com a técnica desenvolvida neste trabalho, em relação à representatividade do traçador.

#### Método de Análise

Em trabalhos realizados anteriormente, verificou-se

que:

- Relativamente à marcação com ouro, a simples mistura da solução radioativa com a suspensão de vasa, provoca a redução do ouro sob forma iônica, em ouro metálico;
- Certos elementos na forma iônica, tais como o  $\text{Sc}^{+3}$ ,  $\text{Hf}^{+3}$  e  $\text{Zn}^{+3}$ , entre outros, podem ser precipitados sobre as partículas de vasa na forma metálica. O traçador fica intimamente ligado à partícula e o sedimento marcado quase não é alterado por este tratamento.

O método de marcação, apesar de já conhecido, deve ser sempre adaptado às condições particulares do elemento em estudo.

Para verificar-se a adsorção do radioisótopo, mede-se a atividade das águas intersticiais que são eliminadas durante a deposição do sedimento. Se a marcação for eficiente, estas águas devem ser inativas. Este processo permite o cálculo do rendimento da marcação.

Então, para obter-se uma distribuição da atividade em função da velocidade de queda, mede-se simultaneamente a atividade e a massa das amostras retiradas em função do tempo e a uma dada altura de queda, pelo método da pipeta de Andreasen. Finalmente, compara-se o comportamento do material marcado e não marcado, ainda pelo método da pipeta de Andreasen. Desta forma, para verificar se uma vasa marcada é realmente representativa do sedimento natural, são estabelecidas as se

guintes comparações entre vasas marcadas e não marcadas:

- 1) Determina-se as velocidades de queda do sedimento, em função da concentração em partículas sólidas, para material marcado e não marcado. Isso permite verificar se o processo de marcação alterou ou não as propriedades do sedimento.
- 2) Determina-se, para cada velocidade de queda, a relação entre a massa de material marcado para a massa em suspensão. Se a marcação for mássica, esta relação deve ser próxima de 1.

### 8.3 Princípios Gerais de Marcação com Escândio

Dos trabalhos realizados anteriormente, sabe-se que o escândio se encontra entre os isótopos mais adequados para marcação. Vários fatores contribuem para tornar este radioisótopo bastante útil em trabalhos de campo de longa duração. O <sup>46</sup>escândio apresenta uma meia-vida de 84,2 dias. É obtido por irradiação (n,  $\gamma$ ) do elemento natural, emitindo 2  $\gamma$  por desintegração, cuja radiação principal é da ordem de 1,12 MeV (100%). Ele pode ser liberado em solução, sob a forma de cloreto de escândio. A marcação, então, entre outros métodos, pode ser realizada a partir desta solução comercialmente disponível.

Os princípios que conduziram à marcação com escândio, são provenientes de três tipos de informações:

- Das teorias da química coloidal que permitiram considerar a hipótese da fixação do escândio em sedimentos;
- Dos trabalhos realizados em laboratório, reforçando e confirmando esta hipótese;
- De um grande número de publicações, tratando do comportamento químico de certos radioisótopos liberados em rios, como efluentes /19/.

Relativamente à marcação propriamente dita, são conhecidas duas formas de se introduzir o radioisótopo dentro da suspensão:

- Seja sob a forma de hidróxido de escândio coloidal; ou
- Seja sob a forma de íons  $Sc^{+3}$  precipitados dentro da suspensão.

No primeiro processo, acredita-se que a junção de um novo colóide em pequena quantidade, aos colóides já existentes na vasa, não modifica em grandes proporções o comportamento dinâmico do material. Entretanto, normalmente não se utiliza esta técnica. Assim como a obtenção de ouro coloidal apresenta sérias dificuldades em relação à concentração do produto inicial, cinética de reação, influência do pH e emprego de estabilizantes, também para o hidróxido de escândio não é fácil de se obter uma suspensão coloidal.

Para o segundo procedimento, não existe problema e as partículas de hidróxido de escândio, formadas dentro da

suspensão, possuem grande capacidade de se fixarem às partículas de vasa. Este método, entretanto, possui um inconveniente. O hidróxido de escândio precipita a um valor de pH próximo a 5 e como o pH da solução marcante deve ser inferior a este valor, é necessário introduzir-se, simultaneamente, ions  $H^+$  flocculantes.

A prova da fixação de escândio sobre sedimentos finos, já foi demonstrada experimentalmente por H. Bougault/19/.

#### 8.4 A Marcação

##### 8.4.1 A Fixação de Ouro-198 em Vasas da Baía de Sepetiba

Na marcação de vasas da baía de Sepetiba, com  $^{198}\text{Au}$ , foram utilizadas as proporções já bastante conhecidas de trabalhos anteriores, com a vasa de Recife /18/, conforme pode ser visto na Tabela 9.

Utilizando-se este processo, o rendimento de marcação foi bastante satisfatório. Este rendimento pode ser determinado pela seguinte relação:

$$R = \left(1 - \frac{A_s}{A}\right) 100, \text{ onde:}$$

$A_s$  = atividade do sobrenadante após a centrifugação de uma amostra da suspensão marcada.

$A$  = atividade da amostra utilizada na marcação, em mesmo volume.

Para a vasa de Sepetiba, várias curvas de material marcado foram construídas com o auxílio da pipeta de Andreasen,

Tabela 9 - Condições de Marcação com  $^{198}\text{Au}$

Concentração de Vasa (em g/ℓ)	Volume de Vasa na Conc. de 200g/ℓ (em ml)	Quantidade de Ouro (em ml)		Quantidade Total de Ouro		Rendimento (%)
		Ativo	Inativo	ml	mg	
250 mg Au	100	0,5	5,0	5,5	5,25	98,2
por	50	0,5	2,5	3,0	2,50	94,5
kg de VASA	50	0,5	2,5	3,0	2,50	84,2
500 mg Au	100	1,0	9,0	10,0	10,0	98,2
por	50	1,0	4,0	5,0	5,0	90,5
kg de VASA	50	1,0	4,0	5,0	5,0	81,8

analisando-se duas características importantes para a obtenção de bons resultados:

- Determinar se a marcação é mássica. Esta característica é particularmente importante, pois, se esta for obtida, a atividade medida durante as experiências de campo será diretamente proporcional à quantidade de vasa em suspensão.
- Comparar as velocidades de queda da mesma vasa , marcada e não-marcada.

Uma análise da porcentagem de atividade em função da porcentagem de massa, para as condições de marcação pré-estabelecidas (250 mgAu/kg de VASA e 500 mgAu/kg de VASA) em diversas concentrações de sedimento (Figuras 28, 29, 30, 31, 32 e 33) mostraram que:

- As melhores condições de marcação com  $^{198}\text{Au}$  para sedimento de Sepetiba, parecem ser obtidas para 250 mgAu/kg de VASA, a uma concentração de 200 g/l, como mostra a Figura 28. Para a vasa de Recife, obteve-se os melhores resultados de marcação para uma concentração de 500 mgAu/kg de vasa para 200 g/l em sedimento /18/. Isto implica que, além do método de fixação selecionado, a marcação depende também das características próprias da vasa em estudo, do radioisótopo escolhido e das condições experimentais. Este conjunto de condicionantes é utilizado na definição do método de marcação a ser empregado em um dado trabalho experimental.

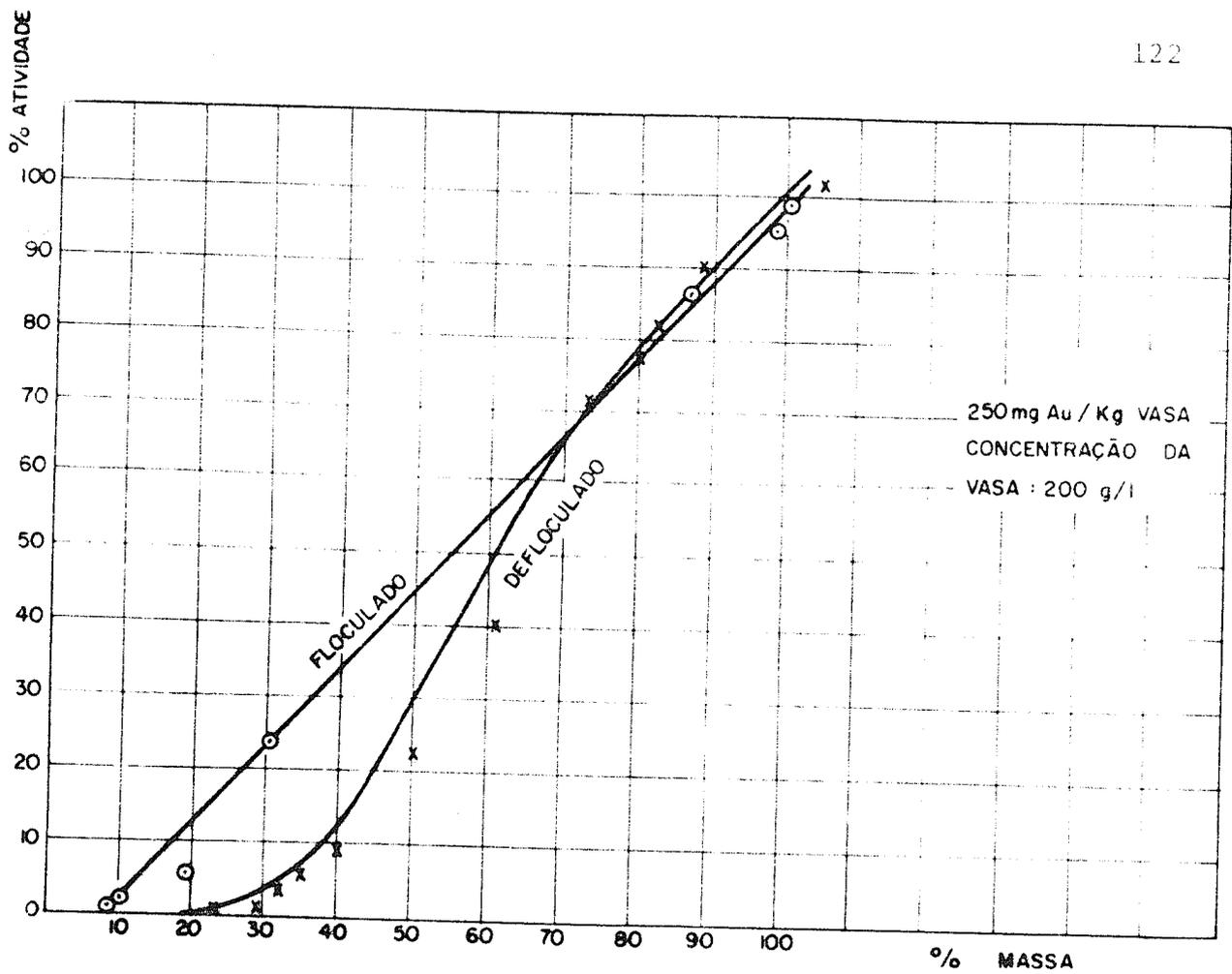


FIGURA 28

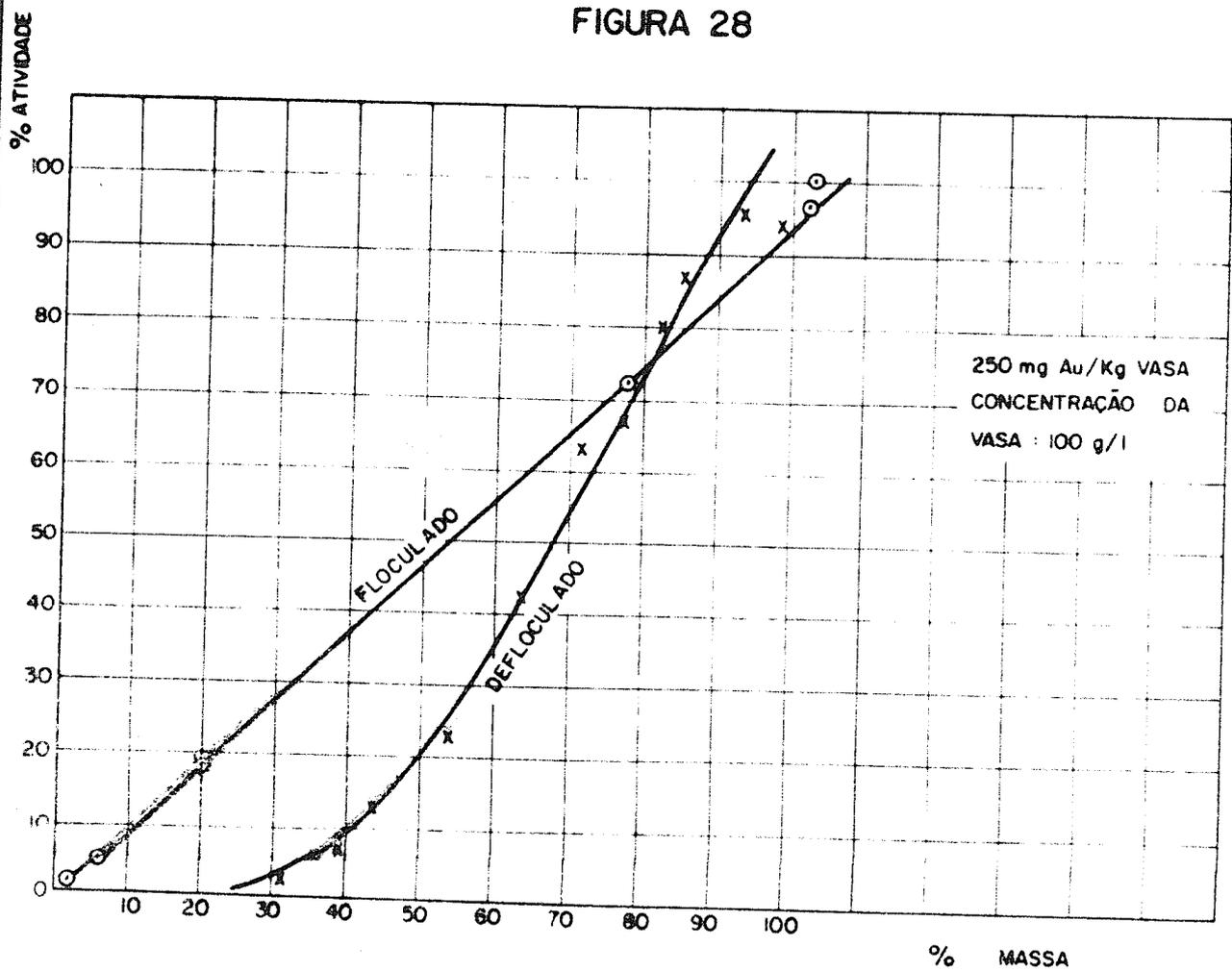


FIGURA 29

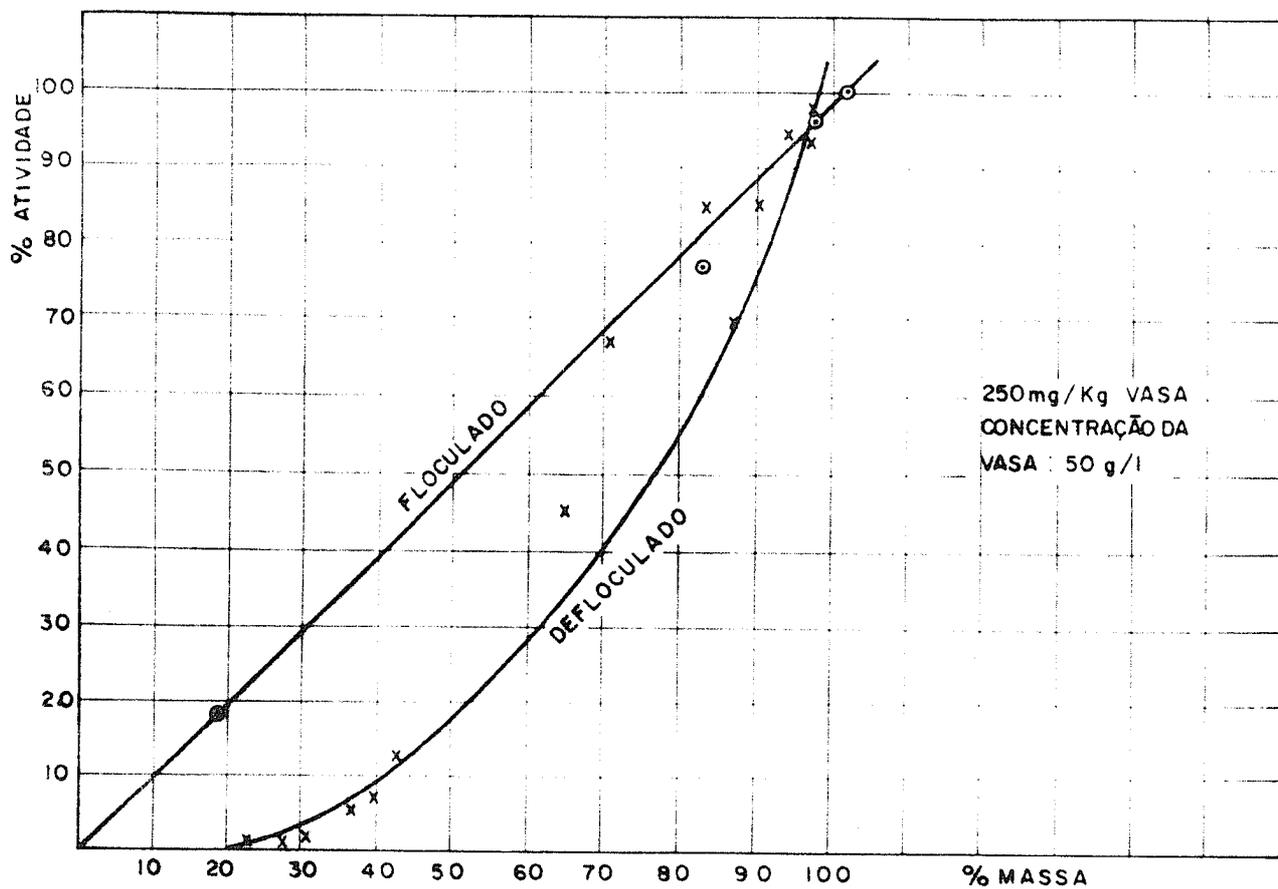


FIGURA 30

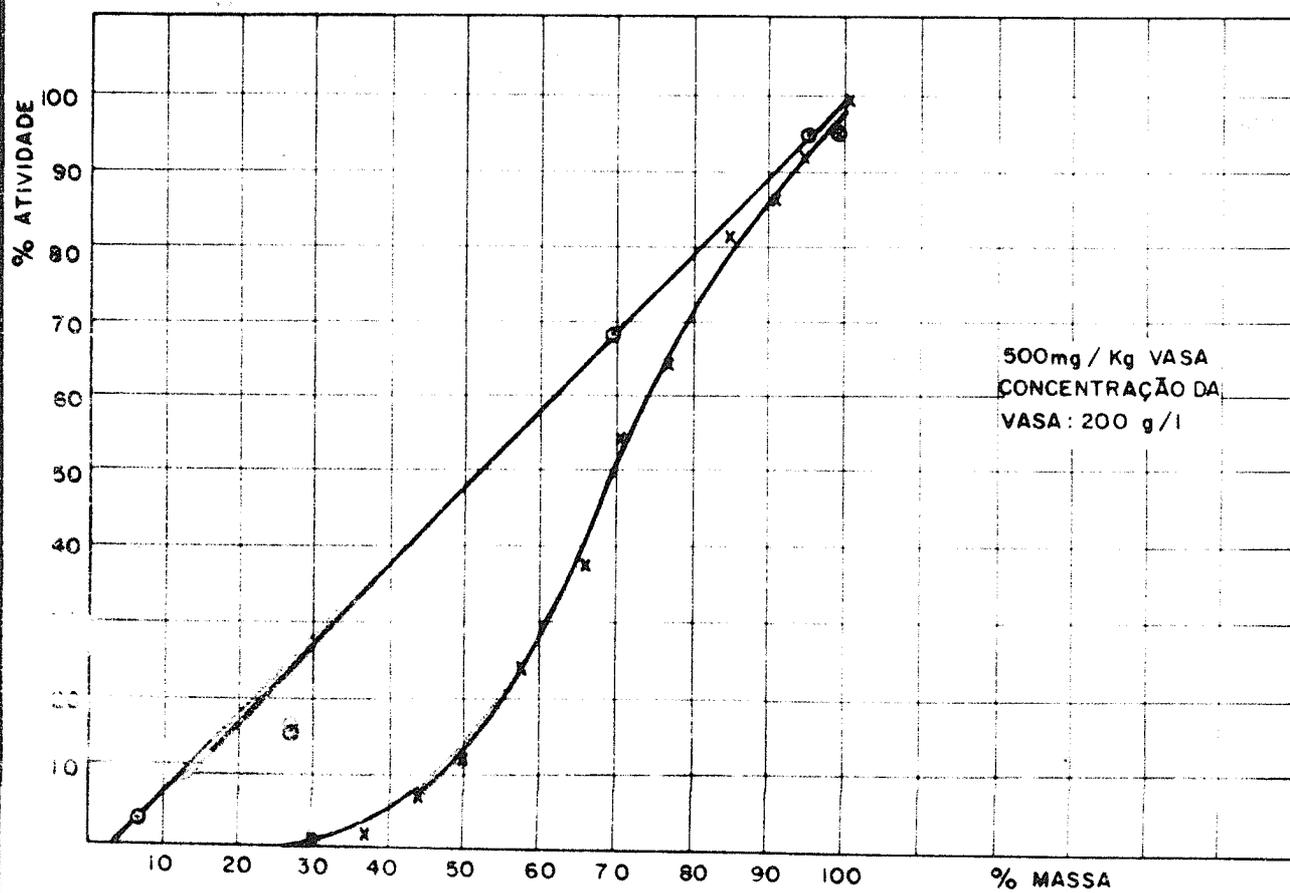


FIGURA 31

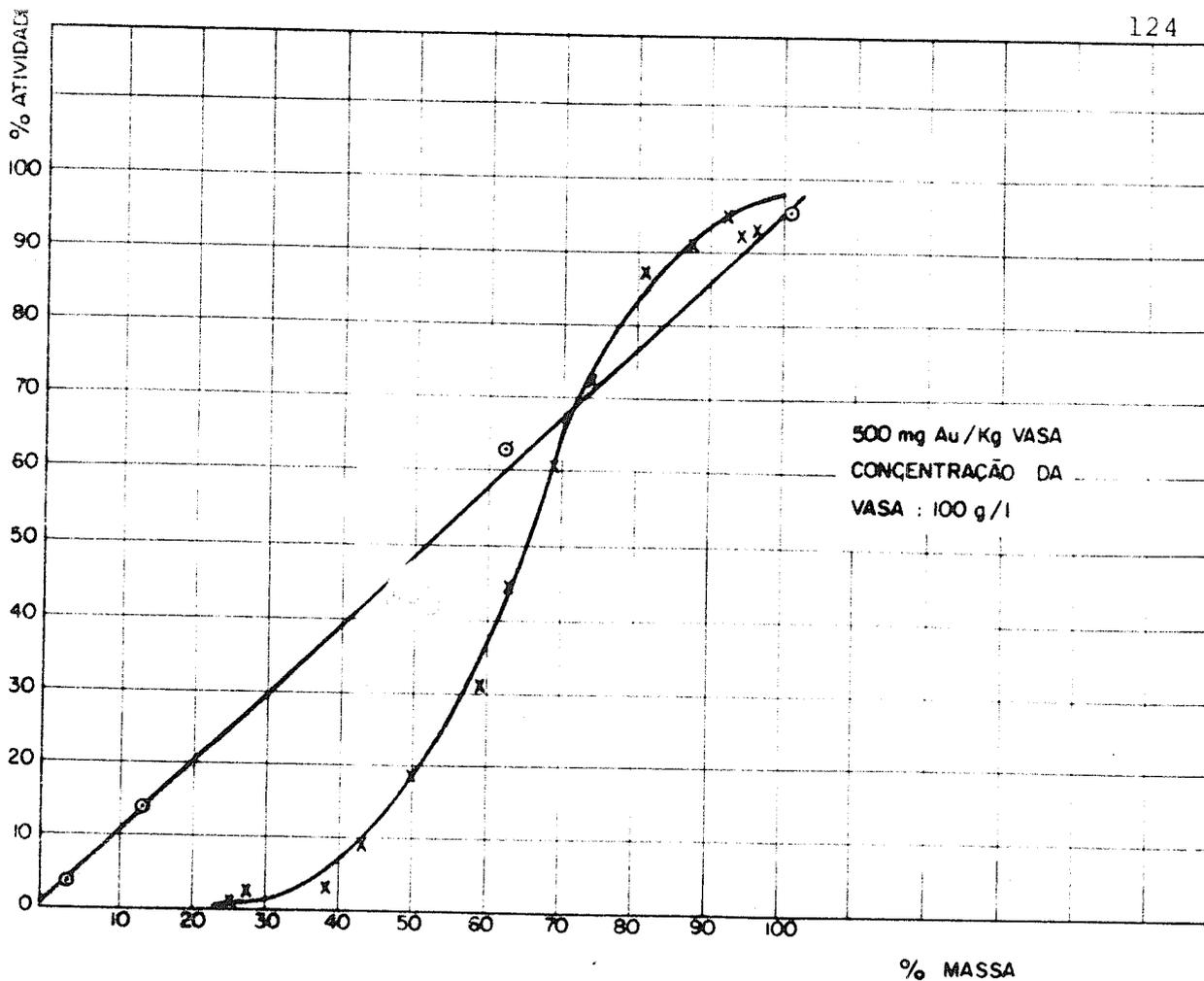


FIGURA 32

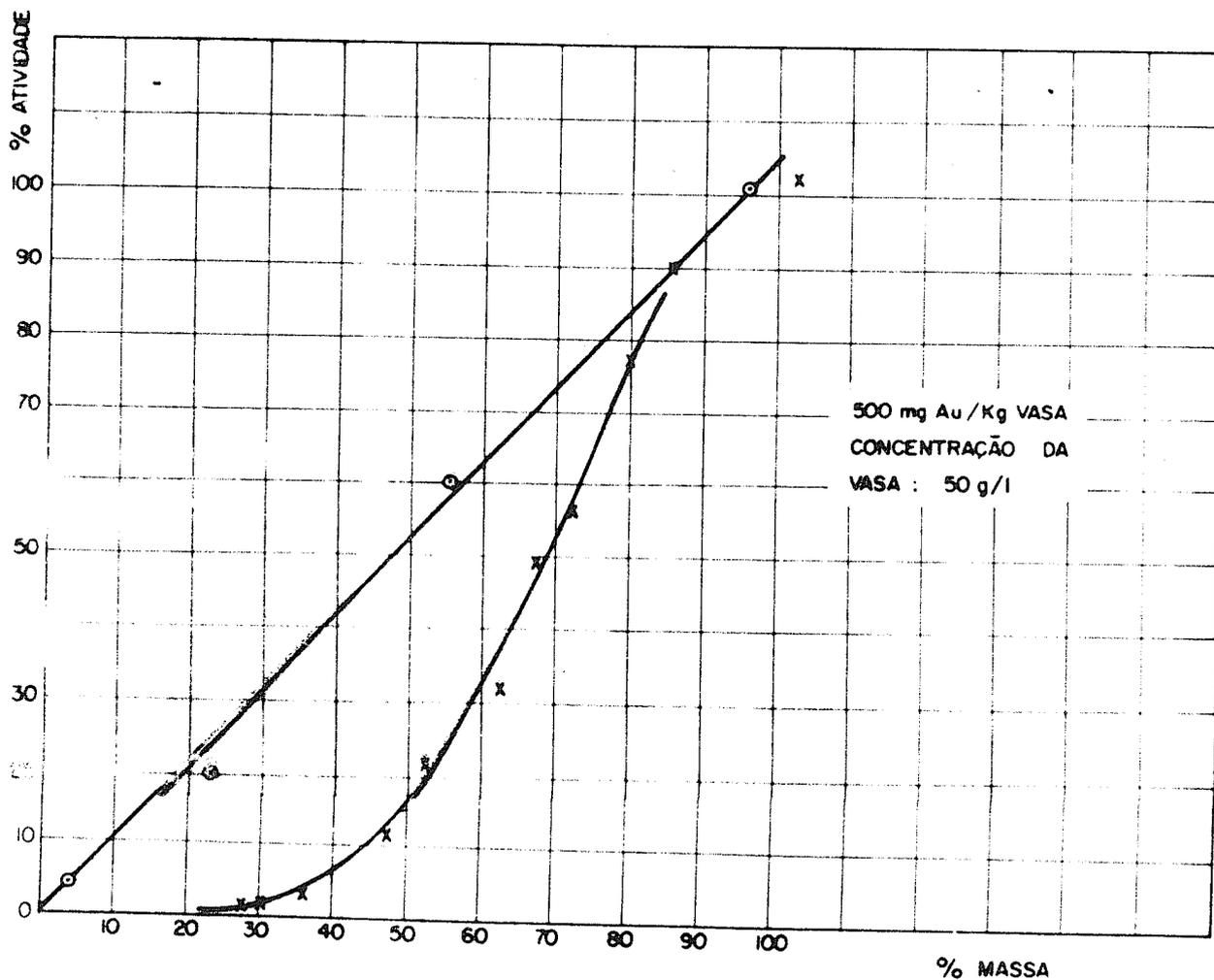


FIGURA 33

- Os resultados obtidos para a vasa de Sepetiba na marcação com ouro, foram bem melhores do que os de Recife, quanto aos resultados obtidos em meio floculante.
- Em meio floculante, para qualquer concentração em vasa ou traçador, a marcação é aproximadamente másica, e, aparentemente, quase todas as partículas são marcadas.
- Em meio defloculante, para todas as determinações, cerca de 20% das partículas não são marcadas. Este fenômeno já havia sido observado anteriormente com a vasa de Recife, em meio floculante.

Relativamente à velocidade de queda, foi feita a comparação entre a vasa marcada e não-marcada, em meio floculante e defloculante (Fig. 34). Para facilitar esta comparação, define-se um fator FC, igual à relação entre as velocidades de queda das duas vasas, para uma fração de sedimento definida. Então  $FC_{50\%}$  representa a velocidade de queda de uma vasa marcada, correspondente a 50% da massa, dividida pela velocidade de queda da vasa natural que corresponde a 50% da massa /18/. Um valor de FC próximo a 1 é extremamente satisfatório, mostrando que não houve alteração no material introduzida pela marcação. Para a vasa de Sepetiba,  $FC_{50\%}$  é igual a 0,6 e 0,9, em meio floculante e defloculante, respectivamente. Estes resultados foram bastante semelhantes aos de Recife, para a mesma concentração em vasa e traçador. Observando-se as curvas traçadas, pode-se notar ainda que o comportamento da vasa marca

CONDIÇÕES DE MARCAÇÃO - 250 mg DE OURO POR Kg DE VASA , CONC : 200 g/l DE VASA

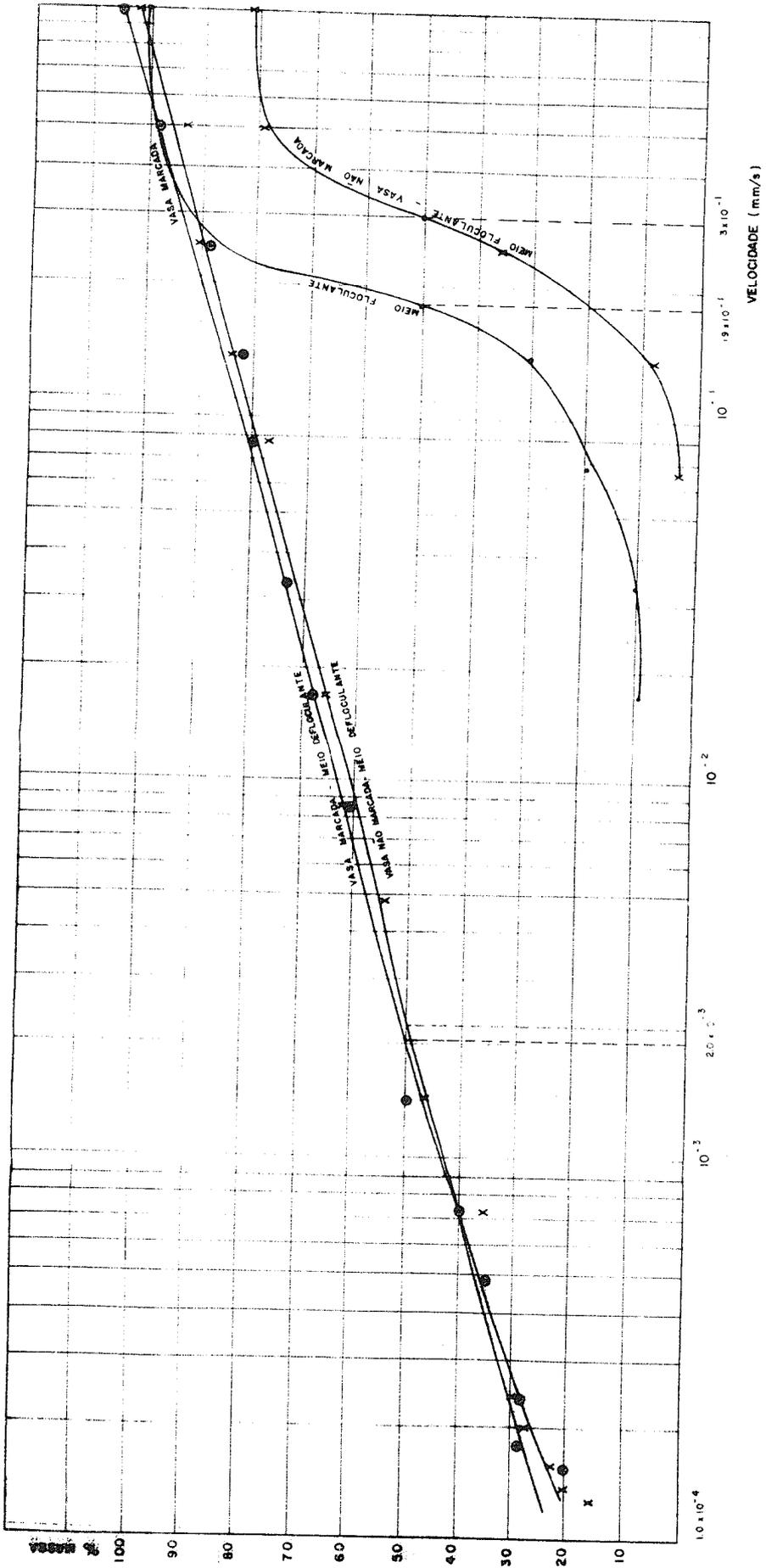


FIGURA 34 - VASA DE SEPETIBA - ESTUDO COMPARATIVO ENTRE O MATERIAL MARCADO E NÃO MARCADO

da se assemelha bastante ao da vasa natural, principalmente em meio defloculante.

#### 8.4.2 A Marcação Com $^{46}_{21}\text{Sc}$

Para se produzir um traçador radioativo utilizando-se o  $^{46}\text{Sc}$ , fez-se inicialmente um estudo das propriedades químicas do elemento natural

Como não se dispunha comercialmente de escândio metálico ou de hidróxido de escândio, optou-se então pela utilização do seu óxido.

O processo é bastante simples, consistindo na irradiação ( $n, \gamma$ ) do  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Este óxido, que foi usado nos testes, com uma atividade de 10  $\mu\text{Ci}$ , quando atacado por ácido clorídrico aquecido, passa à forma de cloreto de escândio.

##### 8.4.2.1 Procedimentos

A Tabela 10 mostra as condições de obtenção do  $\text{ScCl}_3$  ativo.

Na primeira marcação de vasas da baía de Sepetiba com escândio, tentou-se utilizar as mesmas proporções da Tabela 9. Contudo, não se obteve bons resultados devido a dois aspectos importantes: as diferentes propriedades químicas deste elemento em relação ao ouro e as próprias condições em que

Tabela 10 - Condições de Marcação com  $^{46}\text{Sc}$ 

I - Sedimento	Suspensão de 200 g/l com $\phi < 40 \mu\text{m}$ .	
II - Traçador	Solução de $\text{ScCl}_3$ obtida por dissolução do $\text{Sc}_2\text{O}_3$ em HCl conc., a quente.	
III - Concentração da Solução	Solução de $\text{ScCl}_3$ Inativo (0,4 mg Sc/ml de sol.)	10 mg de $\text{Sc}_2\text{O}_3$ (6 mg Sc) dissolvidos em 15 ml de HCl conc., a quente
	Solução de $\text{ScCl}_3$ Inativo (0,7 mg Sc/ml de sol.)	30 mg de $\text{Sc}_2\text{O}_3$ (20 mg Sc) dissolvidos em 30 ml de HCl conc., a quente

a marcação foi realizada.

Segundo Bougault /19/, qualquer que seja a forma de introdução de íons  $\text{Sc}^{+3}$ , ocorre a formação de hidróxido de escândio dentro da suspensão. O pH de precipitação do hidróxido de escândio está entre 4,9 e 5,5. Em vista disto, para se colocar, na vasa, escândio sob forma iônica, o pH da suspensão deve ser inferior a este valor, a fim de evitar-se a precipitação do  $\text{Sc}(\text{OH})_3$ . Isto implica em juntar-se uma solução tampão ao sedimento, que seria constituída por íons  $\text{H}^+$ , flocculantes.

Aparentemente, predomina então o processo de formação de hidróxido. Contudo, deve-se considerar a possibilidade de existirem outros mecanismos de adsorção.

No processo que se está estudando, a variação de

acidez foi bastante brusca após a adição do  $\text{ScCl}_3$  ativo , (pH = 7 para pH = 0), fugindo da faixa de pH necessário para a fixação do íon  $\text{Sc}^{+3}$ , provavelmente em estado de hidróxido, ao sedimento.

Relativamente a esta primeira marcação, salienta-se ainda que os vários íons presentes na suspensão, como  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ , entre outros, podem competir com os íons  $\text{Sc}^{+3}$ , na formação de hidróxido, pelos íons  $\text{OH}^-$  na superfície das partículas de argilas. Neste caso, é possível que a formação de hidróxido de escândio tenha sido perturbada por este mecanismo de competição.

Provavelmente pelos aspectos abordados, não se obteve um bom rendimento na primeira marcação. Em uma concentração aproximada de 120 mg Sc/kg de vasa, o rendimento foi de 76%, 64% e 72% para 200 g/l, 100 g/l e 50 g/l de vasa, respectivamente.

Realizou-se então uma segunda marcação. O processo utilizado foi semelhante ao anterior. Contudo, fez-se a neutralização da suspensão com NaOH, após a adição do cloreto de escândio ativo. Como o estado iônico da suspensão marcada é independente da concentração em escândio/19/, optou-se pela eliminação da solução de escândio inativo. As proporções utilizadas são mostradas na Tabela 11.

Para a utilização deste processo, em princípio, não existiram problemas. Para 280 mg Sc/kg de vasa, obteve-se um rendimento de 99%, para concentrações de 200 g/l e 100 g/l de vasa. Para 100 mg Sc/kg de vasa a 50 g/l, o rendimento foi

Tabela 11 - Proporções Utilizadas na 2.<sup>a</sup> Marcação com <sup>46</sup>Sc

Concentração da Vasa (g/ℓ)	Volume de Vasa na Conc. de 200g/ℓ	Massa de Vasa (g)	Volume de Sc Ativo (ml)	Massa de Sc Ativo (mg)
200	100 ml	20	8,0	5,6
100	50 ml - completando o volume para 100 ml.	10	4,0	2,8
50	50 ml - completando o volume para 200 ml.	10	1,5	1,0

de 96%. Em trabalhos anteriores /19/, já havia se determinado que uma concentração de 200 mg Sc/kg de vasa, não introduz modificações no comportamento do sedimento a 5 g/ℓ.

Em face dos resultados obtidos, deve ser observado que:

- um aumento da concentração de íons  $\text{OH}^-$  na suspensão, conduz a um valor de pH próximo ao de formação do hidróxido de escândio;
- a neutralização da vasa marcada até um valor de pH superior ao de formação do hidróxido, não alterou o rendimento da marcação. Isto parece indicar que o hidróxido de escândio, antes do pH atingir valores superiores ao que produziria precipitação, já se havia fixado à vasa.

#### 8.4.2.2 Resultados Obtidos na Marcação com Escândio

A sedimentação da vasa de Sepetiba, marcada com escândio, foi estudada em função dos mesmos parâmetros já conhecidos na marcação com ouro: determinação da atividade em função da massa de traçador e a comparação entre as velocidades de queda do material marcado e não-marcado.

Como nos estudos anteriores, é necessário verificar se o comportamento do sedimento marcado com escândio, corresponde ao comportamento da vasa natural.

Pelas curvas de porcentagem de atividade em função da massa (Figuras 35, 36 e 37), observa-se que:

- Em meio flocculante, a marcação é aproximadamente mássica para todas as concentrações estudadas. Estes resultados assemelham-se bastante às curvas de atividade Vs. massa obtidas na marcação com ouro da mesma vasa (item 8.4.1).
- Em meio flocculante, os resultados obtidos com <sup>46</sup>Sc forneceram resultados melhores do que os obtidos para o <sup>198</sup>Au, mesmo em relação à vasa de Recife. Contudo, para 280 mg Sc/kg de vasa, em uma concentração de sedimento de 200 g/l, demonstrou-se que a marcação é mássica em apenas 50% do material (Figura 35), desviando-se desse padrão, posteriormente.

Observa-se ainda que aparentemente quase todas as partículas são marcadas; não se evidencia material em suspen

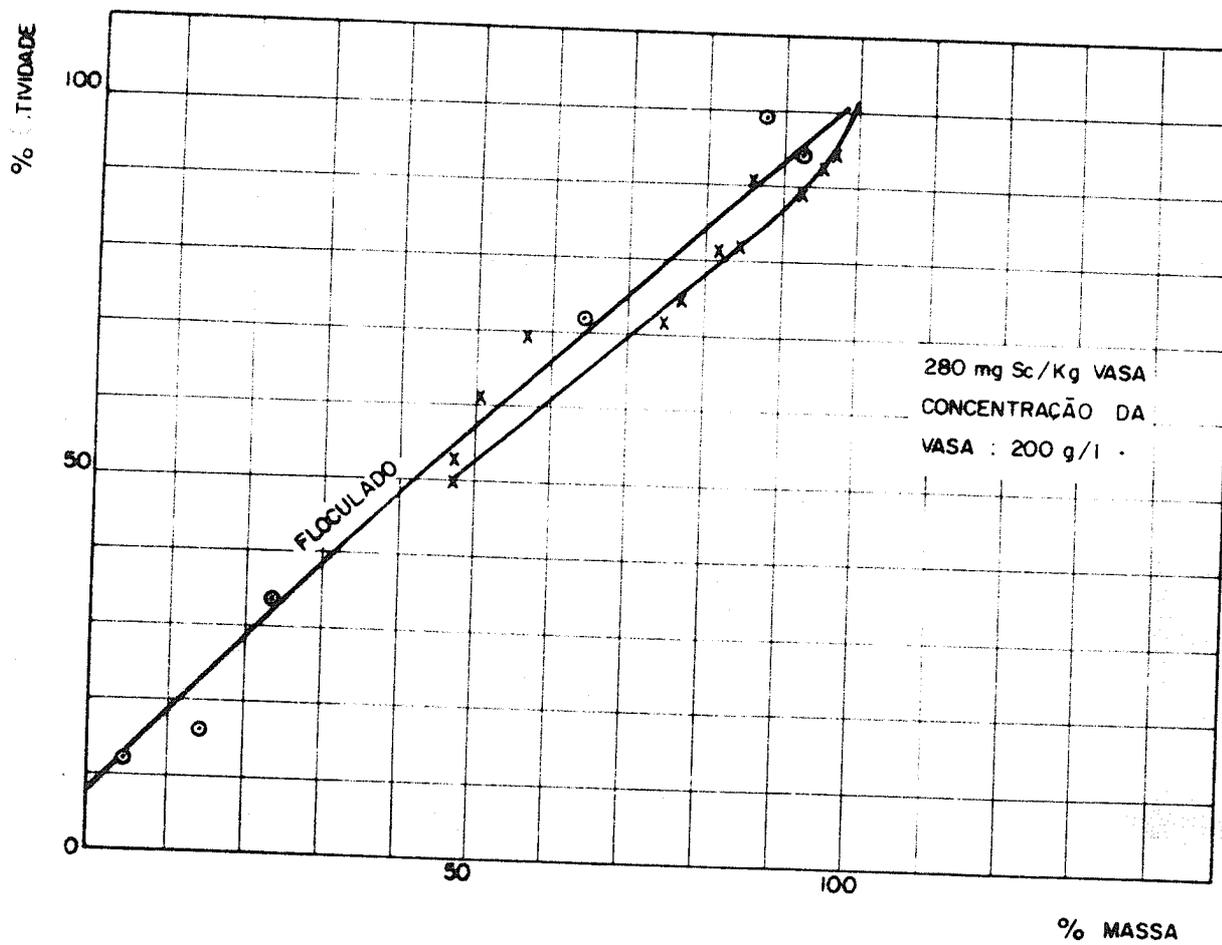


FIGURA 35

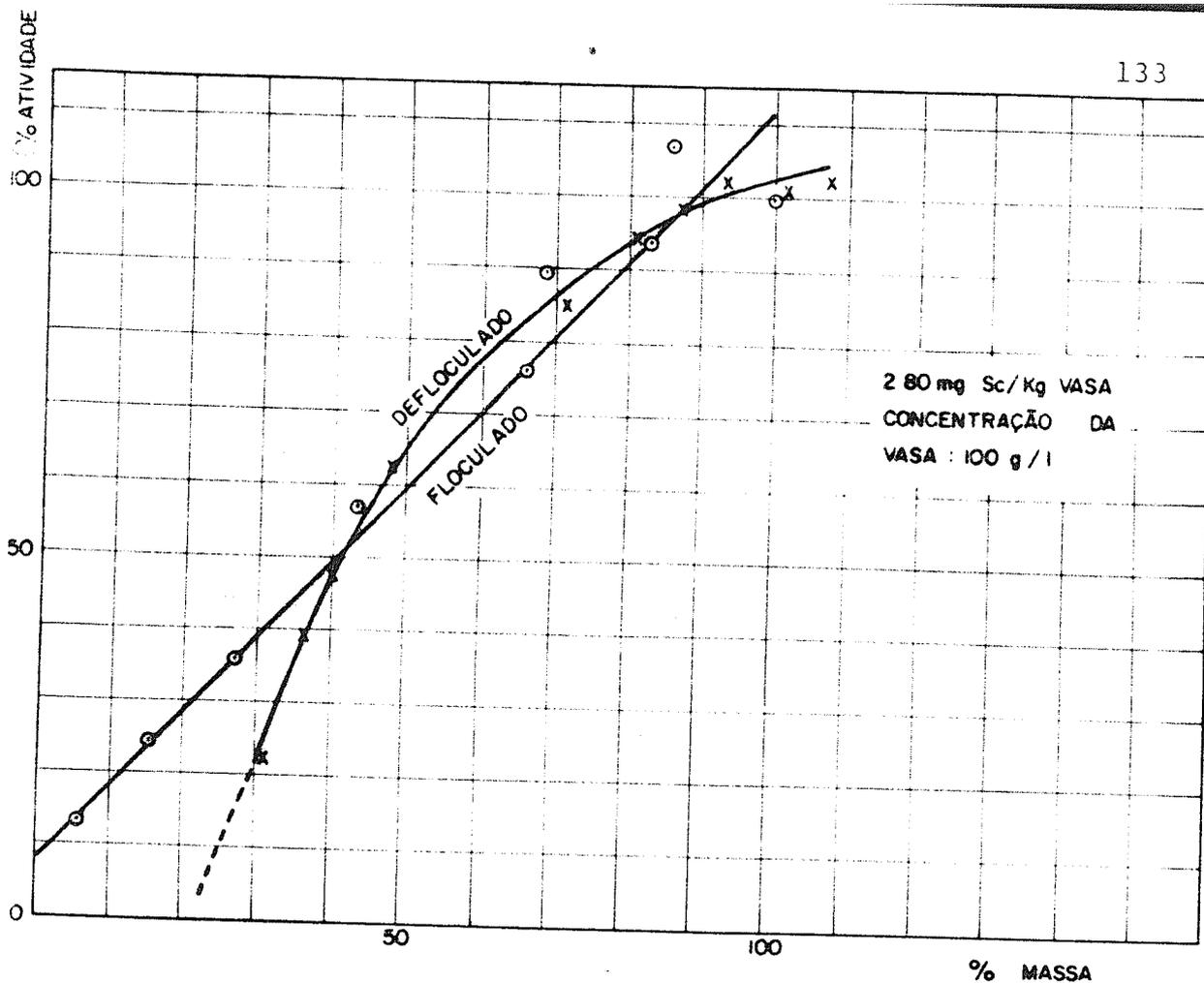


FIGURA 36

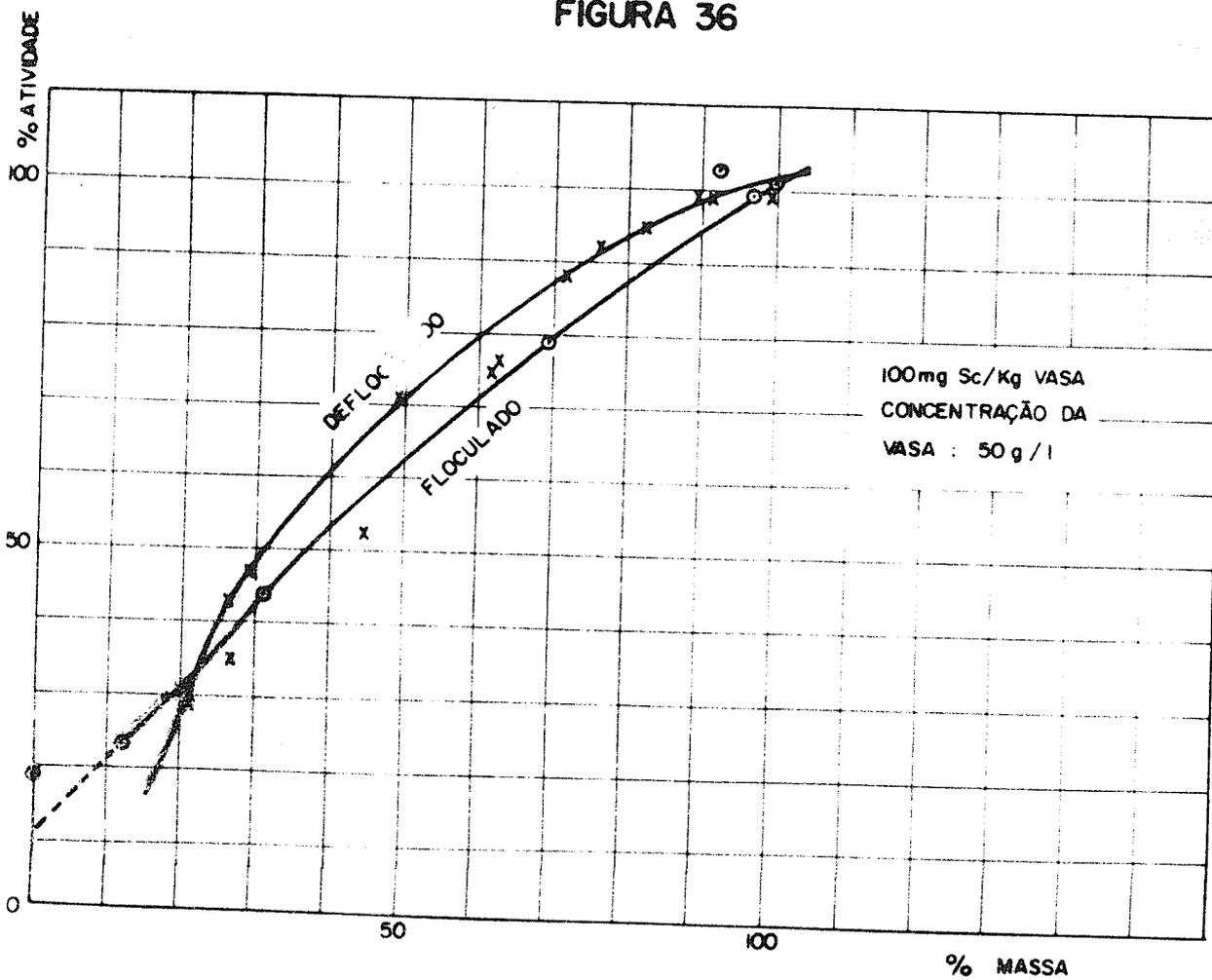


FIGURA 37

são, relativamente ao meio floculante, como havia sido observado com a vasa de Recife /18/.

Por outro lado, em meio defloculante, cerca de 20% das partículas não são marcadas. Salienta-se que, os resultados obtidos em meio floculante são mais importantes, relativamente a uma possível aplicação do trabalho em estudos na natureza, já que o meio em que o material marcado será utilizado é floculante.

Além disso, para verificar se a marcação introduz modificações apreciáveis no material, compararam-se as curvas de decantação para material marcado e não-marcado, Figuras 38, 39 e 40.

A fim de fornecer uma ordem de grandeza das modificações entre a vasa marcada e não-marcada, determinou-se a relação entre as velocidades medianas de queda destes sedimentos, correspondente aos 50% em massa das curvas de sedimentação. É importante que as vasas marcadas e não-marcadas, colocadas no mesmo meio, sofram o mesmo efeito.

Constatou-se, para a marcação com escândio, que o efeito desta marcação não alterou o comportamento da vasa em relação ao sedimento natural. Para a vasa de Sepetiba, marcada com 280 mg Sc/kg de vasa em uma concentração de 200 g/l, em sedimento (Figura 38), as curvas de sedimentação forneceram resultados bastante favoráveis. Observa-se que o valor de FC, já definido anteriormente, é igual a 1 em meio floculante. Em meio defloculante, a velocidade de sedimentação diminuiu consideravelmente em relação ao sedimento natural. Nota-se

CONDIÇÕES DE MARCAÇÃO - 280 mg DE ESCAIBO POR Kg DE VASA, CONC : 200 g/l DE VASA

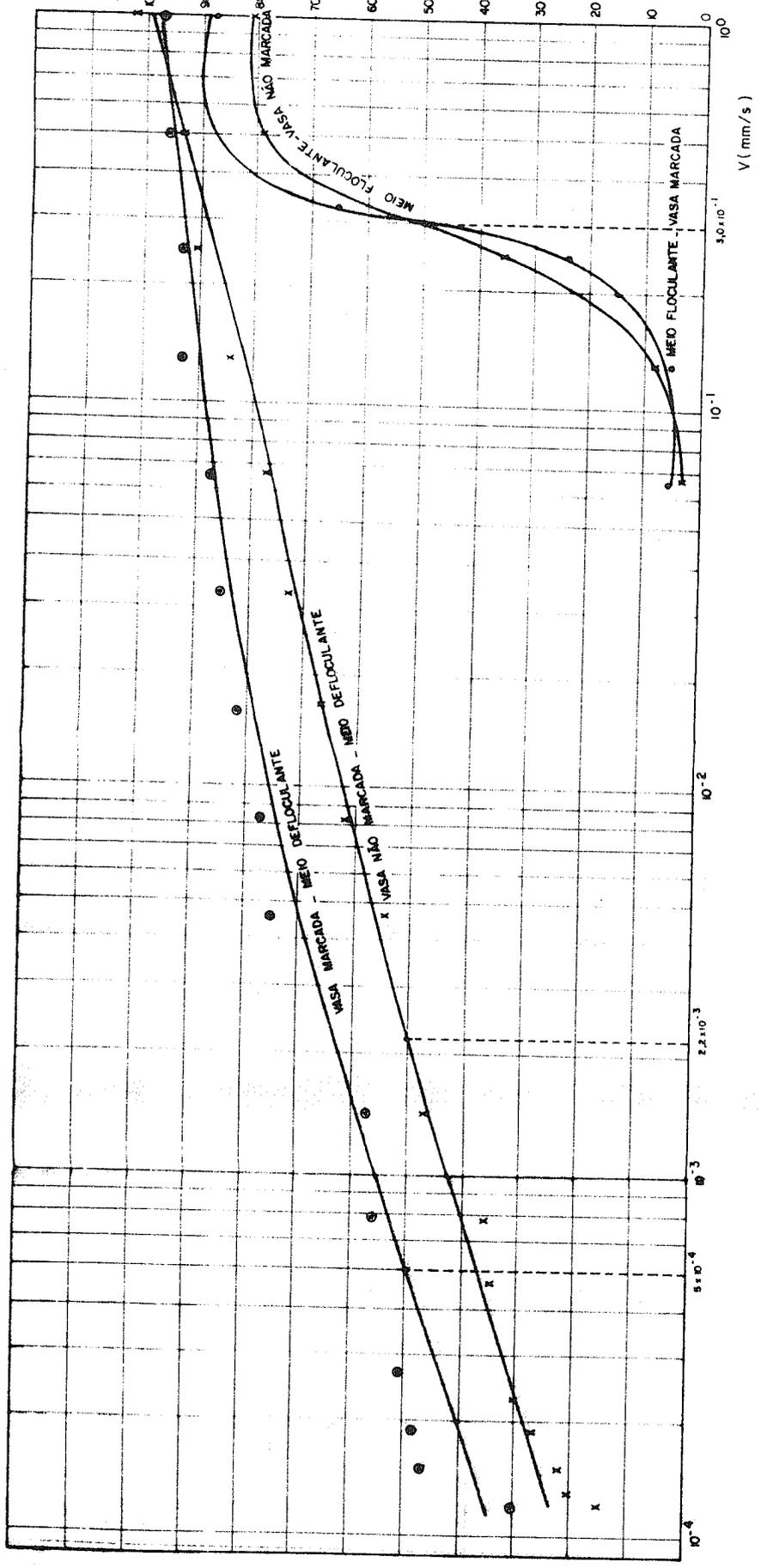


FIGURA 38 - VASA DE SEPETIBA - ESTUDO COMPARATIVO ENTRE O MATERIAL MARCADO E NÃO MARCADO

CONDICÃO DE MARCADO - 200 mg DE ESCURVO POR Kg DE VASA, GOMAS : 100 g/l DE VASA

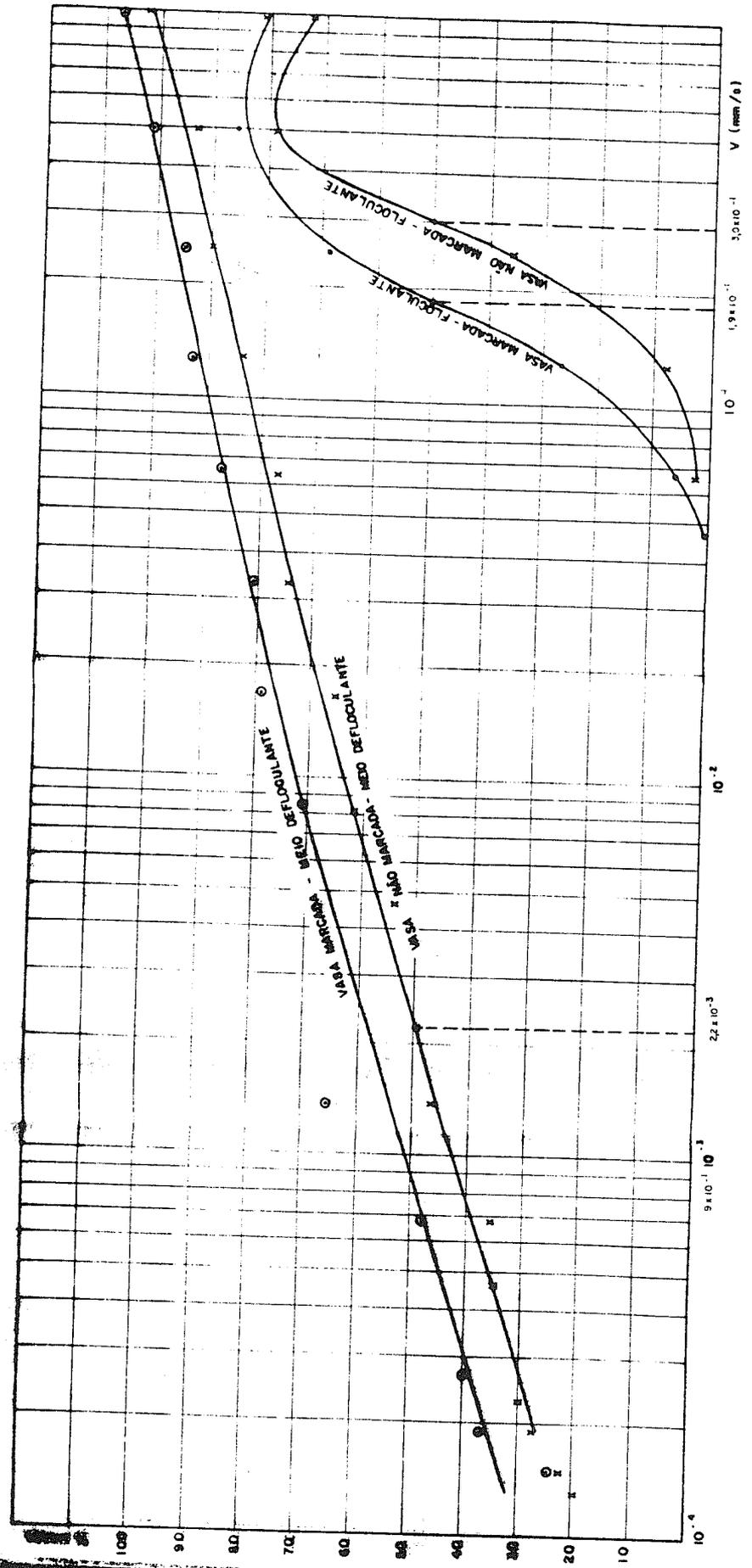


FIGURA 39 - VASA DE SEPETIOA - CONTEUDO COMPARATIVO ENTRE O MATERIAL MARCADO E NÃO MARCADO

CONDIÇÕES DE MARCAÇÃO - 100 mg DE ESCANHO POR Kg DE VASA CONC: 50 g/l DE VASA

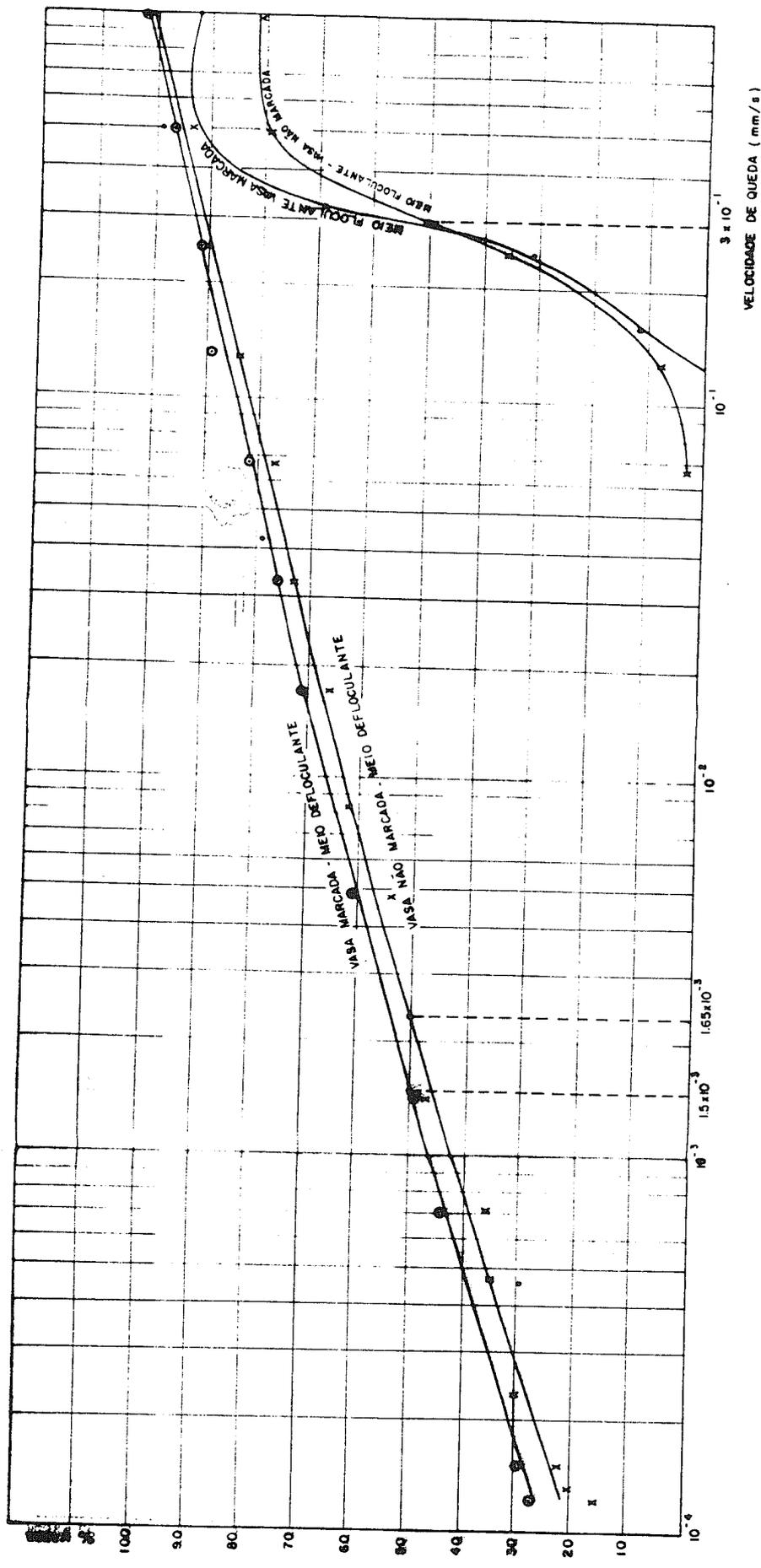


FIGURA 40 - VASA DE SEPETIBA ESTUDO COMPARATIVO ENTRE O MATERIAL MARCADO E NÃO MARCADO

que, para este meio, FC atingiu um valor muito diferente da quele exigido para caracterizar uma marcação adequada ( $FC=1$ ).

A Figura 39 mostra a velocidade de sedimentação do material marcado nas mesmas condições da Figura 38, mas em uma concentração de 100 g/l.

Nestas condições, tanto em meio flocculante como de flocculante, a velocidade mediana de queda é menor se comparada à do sedimento natural. Atualmente não se tem uma explicação para este fato, uma vez que, em concentrações menores de sedimento ou escândio, não foram observados estes efeitos (Figura 40). Por outro lado, em relação ao comportamento da vasa, não ocorreram variações importantes.

Uma análise dos resultados obtidos mostra que as melhores condições de marcação, entre as determinações feitas, ocorreram para 100 mg Sc/kg de vasa em uma concentração em sedimento de 50 g/l (Figura 40). Em meio flocculante as curvas são bastante semelhantes e não existem anomalias no comportamento do material marcado e não-marcado. Nota-se que para o meio flocculante, FC é igual a 1.

Em meio deflocculante, o sedimento marcado não difere da vasa natural, em relação ao seu comportamento. Estes resultados já haviam sido observados em condições de 280 mg Sc/kg de vasa (Figuras 38 e 39). Entretanto, para a determinação da Figura 40; verifica-se que, também em meio deflocculante, o de FC está bastante próximo de 1, evidenciando esta ul de determinação como a mais adequada. Salienta-se ainda que, estas mesmas condições podem não ser válidas para outro sedi

mento, tendo em vista as suas diferentes propriedades.

## CAPÍTULO IX

CONCLUSÕES

Este trabalho foi dividido em duas etapas, desenvolvendo-se diferentes técnicas de marcação de sedimentos, produzindo-se, então, alguns tipos de traçadores aplicáveis na hidrologia e sedimentologia.

Na primeira etapa deste estudo, testou-se uma técnica de marcação em areias de granulometria definida, através da adesão de uma tinta fluorescente sobre o sedimento.

Esta pesquisa se tornou importante em vista da necessidade de sua aplicação nos trabalhos de sedimentologia realizados na embocadura do Rio Potengi, no Rio Grande do Norte. Como em determinados locais tornava-se impossível a utilização de um traçador radioativo, foi preciso então produzir um traçador fluorescente.

De tempos em tempos, após o lançamento deste traçador, foram feitas coletas de amostras em áreas próximas ao local de injeção.

Este material foi então examinado sob radiação ultravioleta, obtendo-se um resultado estatístico pela contagem dos grãos fluorescentes.

Para este fim, era preciso realizar uma marcação bastante homogênea e que obedecesse a uma série de requisitos indispensáveis à sua aplicação em grande escala.

O trabalho foi iniciado em laboratório, verifican

do-se primeiramente as proporções que pareciam mais adequadas à mistura de revestimento.

Devido a própria estrutura do corante utilizado, no caso, a Rodamina B, tiveram que ser testados vários solventes a fim de verificar-se aquele que melhor se compatibilizava com a Rodamina.

Ao término destes ensaios, definiu-se como a melhor marcação aquela que utilizou como solvente uma mistura de tolueno e álcool, ambos produtos comerciais de fácil aquisição. Esta marcação foi bastante homogênea e de coloração intensa, tanto à luz visível, como sob radiação ultravioleta.

Após a escolha do traçador, foram feitas várias análises relativas à sua durabilidade.

Estas determinações constaram de testes de agitação com várias massas diferentes de traçadores, utilizando-se um meio salino. Depois de algum tempo de agitação, amostras do sobrenadante foram coletadas em determinados intervalos de tempo acumulados, para uma posterior análise espectrofotométrica.

Os resultados obtidos no espectrofotômetro Perkin-Elmer, mostraram que o desprendimento de tinta é acentuado apenas nos primeiros minutos, estabilizando-se após 1 hora de agitação aproximadamente.

Como resultado final do trabalho, foi estabelecida uma metodologia para a marcação de areias por material fluorescente, a qual foi usada posteriormente na marcação de 600

kg de material, utilizado no trabalho de campo realizado na região de Natal-RN.

A segunda parte deste trabalho constou no desenvolvimento de um método de marcação de vasas coletadas na baía de Sepetiba por  $^{46}\text{Sc}$ . Como esta marcação se destina ao emprego em estudos de sedimentologia e de dispersão, é necessário que se demonstre que o processo de marcação não interfere nas propriedades da vasa em um estado natural. Em vista disso, o trabalho foi iniciado pela determinação das características de decantação da vasa em estado natural, em meio flocculante e deflocculante, variando-se diversos parâmetros que influem sobre o seu comportamento: teor em matéria orgânica, concentração da suspensão de vasa e concentração em sal no meio. A técnica empregada foi a utilização do método da pipeta de Andreasen. O passo seguinte foi o desenvolvimento da técnica de marcação, baseada na adsorção do escândio à vasa, sendo o escândio adicionado ao material sob a forma de uma solução ácida de  $\text{ScCl}_3$ .

Durante os testes, foram utilizadas diferentes massas de escândio por quilograma de material marcado e diversas concentrações em vasa da suspensão que sofreria a marcação. Para se obter um rendimento adequado na marcação (porcentagem do escândio total adicionado que se fixa à vasa), determinou-se que era necessário neutralizar o pH da mistura vasa-escândio, que baixava fortemente após a adição da solução de  $\text{ScCl}_3$ . Com isto, o rendimento da marcação foi sempre superior a 95%.

Definida a metodologia de marcação, procurou-se de terminar qual a relação massa de escândio/concentração da vasa que produziria melhores resultados, em relação à não alteração das propriedades do material natural. Além disso, procurou-se determinar também qual a relação que fornecia uma marcação aproximadamente mássica, na qual a quantidade de traçador aderida a uma dada partícula fosse proporcional à massa da partícula, o que é uma condição essencial para a interpretação quantitativa de estudos realizados na natureza.

Estas verificações foram feitas a partir de novas medições das características de decantação do material, agora marcado, com o traçador radioativo. Os dados fornecidos pelo método da pipeta de Andreasen permitiram o traçado de curvas de atividade versus massa de amostras colhidas após diversos tempos de decantação.

Destas curvas definiu-se que, exceto para 280 mg de escândio para uma concentração de 100 g/l de vasa, todas as marcações fornecem respostas aproximadamente mássicas.

As curvas de decantação para material marcado foram então comparadas com as obtidas para material natural. Os resultados desta comparação indicam que as menores alterações no material natural foram introduzidas pela marcação utilizando-se 100 mg de Sc/kg de vasa, para uma concentração em vasa de 100 g/l.

O conjunto destes estudos permitiu, então, definir o modo de marcação da vasa da baía de Sepetiba por  $^{46}\text{Sc}$  que forneceu resultados bastante bons, tanto em relação à repre

sentatividade do traçador, como a obtenção de uma marcação más sica. Este método vem preencher uma lacuna, em termos de traçador, no Brasil, na realização de estudos sedimentológicos utilizando vasa marcada com isótopos radioativos. Até agora, só haviam sido utilizados traçadores de meia-vida curta ( $^{198}\text{Au}$ ), não adequados para a execução de estudos de duração mais lon ga, tais como determinações de taxas de transporte de sedi mento de fundo em regiões com ações hidrodinâmicas pouco in tensas. A marcação com  $^{46}\text{Sc}$  permitirá a realização destes estudos em condições mais adequadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- /1/ LABORATÓRIO NACIONAL DE ENGENHARIA CIVIL, Lisboa .  
Revestimento luminescente em grãos de areia. Lisboa, 1973.
- /2/ WILLARD, Hobart H. et alii. Fluorescence and phosphorescence methods. In: Instrumental methods of analysis. 4 ed. New York, Van Nostrand Reinhold, 1965. cap. 13.
- /3/ TELEKI, P.J. Fluorescent sand tracers. Journal of sedimentary petrology. Florida, 36 (2): 468-85 , June 1966.
- /4/ INGLE, James C. Fluorescent-dyeing techniques. In: The movement of beach sand. Amsterdam, Elsevier , 1966. p. 191-95.
- /5/ YASSO, Warren E. Formulation and use of fluorescent tracer coatings in sediment transport studies . Sedimentology. Amsterdam, 6: 287-301, 1966.
- /6/ MOLINARI, J. Les traceurs salins et fluorescents en hydrologie; aspects techniques et économiques de leur utilization. Grenoble, Commissariat à l'Energie Atomique, 1969. (DR-SAR-G169-15-JM/MCT).
- /7/ RUSSEL, R.C.H. The use of fluorescent tracers for the measurement of littoral drift. In: CONFERENCE ON COASTAL ENGINEERING, 7, The Hague, 1961. Proceedings ... New York, ASCE, 1961. p.418-44.
- /8/ CIBA-GEIGY QUÍMICA. Divisão de Corantes. São Paulo. Resina fundível D (CY-230) com endurecedor HY-951. São Paulo, 1969. 14p.

- /9/ URIES, M. de On the applicability of fluorescent tracers in sedimentology. Delft, Delft Hydraulics, Laboratory, 1971 (Delft Hydraulics Laboratory Publications, 94).
- /10/ MILBY, Roberto V. Classifications of plastics. In : Plastics technology. New York, McGraw-Hill, 1973. cap. 1, p.16.
- /11/ KIRK, R.E. & OTHMER, D.F. Adhesives. In: Encyclopedia of chemical technology. 2 ed. New York, Interscience, 1967. v.1, p.371-94.
- /12/ PARKER, Dean H. Resinas diversas: tipos modernos . In: Tecnologia de los recubrimientos de superficies. Bilbao, Urno, 1970. cap. 25, p.366-83.
- /13/ EWING, Galen W. A absorção de radiação: ultravioleta e visível. In: Métodos instrumentais de análise química. São Paulo, Edgard Blücher, Ed. Universidade de São Paulo, 1972. V.1, p.41-88.
- /14/ STROBEL, H.A. Absorption. In: Chemical instrumentation; a systematic approach to instrumental analysis. Massachusetts, Addison-Wesley, 1960. cap.6.
- /15/ PARKER, Dean H. Resinas epoxidicas. In: Tecnologia de los recubrimientos de superficies. Bilbao, Urno, 1970. cap. 22, p.328-38.
- /16/ NUCLEBRÁS. Divisão de Radioisótopos - Atividades da Divisão de Radioisótopos do IPR - CDTN - NUCLEBRÁS, nos estudos de sedimentologia e poluição hídrica. Belo Horizonte, 1979.
- /17/ BANDEIRA, Jefferson V. Comunicação Pessoal.

- /18/ AUN, Pedro E. et alii. Estudo de novos locais de despejo de dragagem no Porto de Recife. Movimento de sedimentos em suspensão. Belo Horizonte, NUCLEBRÁS, Divisão de Radioisótopos, 1978.
- /19/ BOUGAULT, Henni. Étude de la sorption de quelques radioéléments artificiels par les sédiments pelitiques en vue de son application au marquage radioactif de ces matériaux. Paris, 1970. (Tese apresentada à Faculté des Sciences de l'Université de Paris para obtenção do título de doutoramento).
- /20/ BOUGAULT, H. et alii. Depôts "superficiels" de radioéléments sur les sables et les vases. Saclay, (DR/AR/66-27/GC/MR).
- /21/ MIGNIOT, Claude. Étude des propriétés physiques de différents sédiments très fins et de leur comportement sous des actions hydrodynamiques. La Houille Blanche, 23 (7): 591-620, 1968.
- /22/ MIGNIOT, Claude. Actions des courants, de la houle et du vent sur les sédiments. La Houille Blanche, 32 (1): 9-47, 1977.
- /23/ CASTELLAN, Gilbert W. Fenômenos de superfície. In: Físico-Química. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1975. v.1, p.441-61.
- /24/ CROCKFORD, H.B. & KNIGHT, S.B. Colloidal systems. In: Fundamentals of physical chemistry. 2 ed. New York, John Wiley, 1964. cap. 18, p.441-61.
- /25/ YOYUTSKY, S. Colloid chemistry. Moscow. Mir Publishers, 1978.

- /26/ AUGUSTO, Cristina M. Determinação de vazão líquida em condutos com o uso de traçadores radioativos e fluorescentes. Rio de Janeiro, 1976. (Tese apresentada a Universidade Federal do Rio de Janeiro, para obtenção do título de Mestre em Ciências).
- /27/ AUN, Pedro E. et alii. Análise reológica de amostras de material de fundo da Baía de Santos, SP. Belo Horizonte, NUCLEBRÁS, Divisão de Radioisótopos, 1980 (DERL.PD-051/80).
- /28/ ADAD, Jesus M.T. Qualidade da água; aspectos físicos, físicos-químicos e químicos. Belo Horizonte, Escola de Engenharia da UFMG, Departamento de Engenharia Sanitária, 1971.
- /29/ PASCAL, Paul. Scandium, yttrium, éléments des terres rares, actium. In: Narveau traité de chimie minérale. Paris, Masson, 1959 v. 7.