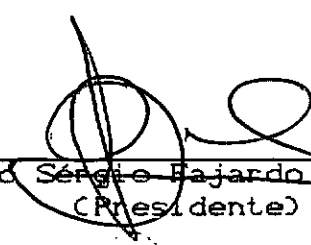


DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO COEFICIENTE DE REAERAÇÃO EM
RIOS, COM O USO DE TRAÇADOR GASOSO INERTE

Simone Gleizer

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS
DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO
DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

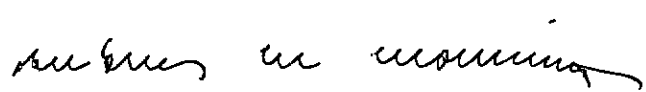
Aprovada por:



Prof. João Sérgio Fajardo Roldão, M. Sc.
(Presidente)



Prof. Geraldo Lippel de Santana Jr., Ph D.



Dr. Rubens Martins Moreira, Ph D.

GLEIZER, SIMONE

Determinação experimental do coeficiente de reaeração em rios, com o uso de traçador gasoso inerte [Rio de Janeiro] 1992

VII, 110 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Civil, 1992)

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE
1.Reaeração 2.Traçadores 3.Propano 4.Amidorodamina G
I.COPPE/UFRJ II. Título(série)

AGRADECIMENTOS

Ao Professor João Roldão pela eficiente orientação, paciência, carinho e amizade.

Aos funcionários do Laboratório de Traçadores da COPPE/UFRJ - José Homero, Djalma, Emygdio, André, Henrique, Palhano, Otávio, Amauri e Franklin, por todo empenho durante os ensaios de campo.

A Jorge Moura pela ajuda no âmbito dos ensaios de laboratório.

Ao funcionário Ayr do Programa de Engenharia Química por toda colaboração nos trabalhos de cromatografia.

Ao colega Daniel Rigo pela incansável dedicação nos experimentos e pelo auxílio na edição final da tese.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.).

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO COEFICIENTE DE REAERAÇÃO EM
RIOS, COM O USO DE TRAÇADOR GASOSO INERTE

Simone Gleizer

Maio de 1992

Orientador : João Sérgio Fajardo Roldão
Programa : Engenharia Civil

O objetivo deste trabalho é o de determinar experimentalmente o valor do coeficiente de reaeração superficial, K_2 , em rios, utilizando-se a denominada Técnica de Traçadores Modificada.

Esta técnica utiliza um gás hidrocarboneto inerte, propano, para simular o oxigênio e um traçador fluorescente, Amidorodamina G Extra, como traçador de referência.

A técnica adotada vêm sendo aplicada com sucesso em rios de pequeno porte em substituição ao método desenvolvido por Tsivoglou que usa o gás radioativo Kr-85 como traçador gasoso. Neste estudo, é analisada a possibilidade de extrapolar a aplicação da técnica a rios de grande porte.

O local escolhido para as experiências de campo, compreende um trecho de aproximadamente 40 Km do rio Paraíba do Sul, situado entre as cidades de Volta Redonda e Barra do Piraí (RJ).

São apresentados a base teórica da Técnica de Traçadores Modificada, a metodologia de ensaios "in situ" e de laboratório adotada, bem como os dispositivos utilizados no campo e no laboratório.

Os valores medidos de K_2 são apresentados e comparados com os valores calculados através das equações de estimativa.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.).

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE REAERATION COEFFICIENT
IN RIVERS, USING INERT GAS TRACER

Simone Gleizer

May - 1992

Thesis Supervisor : João Sérgio Fajardo Roldão
Department : Civil Engineering

In this work, the reaeration coefficient, K_2 , in rivers is experimentally determined using the so-called Modified Tracer Technique.

In this technique an inert hydrocarbon gas tracer, the propane, is used to simulate oxygen, and a fluorescent tracer, Amidorhodamine G Extra, as a reference tracer.

The technique has been applied in rivers with low flow rates, replacing the methodology developed by Tsivoglou, that uses a radioactive gas tracer, the Kr-85. In this work the possibility of extrapolating the technique to rivers with high flow rates is studied.

The experiments were performed on a 40 Km long reach of the Paraíba do Sul river, between Volta Redonda and Barra do Piraí cities.

It is presented the theoretical basis of the modified tracer technique, the procedures employed during the field and laboratory experiments, and the devices which were used in both laboratory and field work.

Measured values of K_2 are compared with computed values obtained from predictive equations.

INDÍCE

Capítulo I - Introdução

I.1 - Generalidades	01
I.2 - A reaeração e o coeficiente de reaeração	02
I.3 - Objetivo do trabalho	04
I.4 - Apresentação do trabalho	04

Capítulo II - Métodos de determinação experimental do coeficiente de reaeração

II.1 - Técnica do Balanço de Oxigênio Dissolvido	06
II.2 - Técnica da quebra do equilíbrio	08
II.3 - Técnica com uso de traçadores	13
II.3.1 - Comportamento de traçadores em rios	13
II.3.2 - Características da curva de passagem de traçador e o princípio de superposição	16
II.3.3 - Base da técnica de determinação de K_2 com uso de traçadores	18
II.3.4 - Técnica com traçadores radioativos	20
II.3.5 - Técnica de traçadores modificada	23

Capítulo III - Modelos utilizados na estimativa do coeficiente de reaeração - revisão da literatura

III.1 - Modelos conceituais	30
III.1.1 - Modelo de dois filmes	30
III.1.2 - Modelos de renovação	32
III.1.2.1 - Modelo de penetração	32
III.1.2.2 - Modelos de penetração do filme	33
III.1.2.3 - Modelo de renovação de superfície por difusão e turbilhonamento	35

III.1.3 - Teoria Cinética	36
III.1.4 - Modelo de grandes turbilhões	38
III.1.5 - Modelo de difusão turbulenta	39
III.1.6 - Aplicações práticas dos modelos conceituais	40
III.2 - Modelos semi-empíricos	42
III.3 - Modelos empíricos	43

Capítulo IV - Metodologia Adotada

IV.1 - Introdução	47
IV.2 - Descrição dos traçadores	47
IV.2.1 - Escolha dos traçadores	47
IV.2.2 - Base matemática do método	49
IV.3 - Metodologia	52
IV.4 - Procedimento de Campo	53
IV.4.1 - Critérios de seleção dos postos de amostragem	53
IV.4.2 - Pré-dimensionamento	54
IV.4.2.1 - Estimativa da quantidade de gás requerida	58
IV.4.2.2 - Escolha do período de injeção, τ	60
IV.4.2.3 - Estimativa da eficiência do processo de absorção	60
IV.4.2.4 - Estimativa do coeficiente de transferência do gás, K_r	62
IV.4.2.5 - Estimativa do coeficiente de dispersão, K_d	62
IV.4.2.6 - Estimativa da velocidade média, U , e tempo de trânsito, t	64
IV.4.3 - Preparo e injeção dos traçadores	65
IV.4.3.1 - Injeção do gás hidrocarboneto (propano)	65
IV.4.3.2 - Preparo e injeção do traçador fluorescente	69
IV.4.4 - Coleta de amostras	71
IV.5 - Procedimento de laboratório	73
IV.5.1 - Preparo e análise das amostras	73

IV.5.1.1 - Preparo e análise do traçador fluorescente (Amidorodamina G Extra) ...	73
IV.5.1.2 - Preparo do traçador gasoso (propano) ...	73
IV.5.1.2.a - Preparo das amostras para análise ..	75
IV.5.1.2.b - Preparação dos padrões	77
IV.5.1.3 - Análise do traçador gasoso presente nas amostras	78

Capítulo V - Aplicação da metodologia: resultados e discussão

V.1 - Ensaio de laboratório	81
V.1.1 - Estudos de temperatura	82
V.1.2 - Estudos de agitação	83
V.1.3 - Ensaio com difusores	84
V.2 - Ensaio de Campo ("in situ")	85
V.2.1 - Área selecionada e localização dos postos de amostragem	85
V.2.2 - Pré-dimensionamento	86
V.2.3 - Determinação de K ₂	88
V.2.3.1 - Resultados obtidos	89
V.2.3.2 - Cálculo de K ₂	95
V.3 - Discussão dos resultados	96
V.4 - Comparação entre valor medido e valor estimado de K ₂	98

Capítulo VI - Conclusões e recomendações 102

Capítulo VII - Referências bibliográficas 104

Anexo 1 - Curvas de calibração de Amidorodamina G Extra	
Anexo 2 - Curvas de calibração de propano	
Anexo 3 - Dados espectrofluorimétricos brutos do ensaio no rio Paraíba do Sul	
Anexo 4 - Dados cromatográficos brutos do ensaio no rio Paraíba do Sul	

SIMBOLOGIA

- A - área superficial do líquido
 Ac - área sob a curva de passagem
 Ae - $2 \sqrt{E}$
 As - área superficial do escoamento no trecho
 A₁ - $9.68 + 0.054 (T-20^{\circ})$
 a - parâmetro
 B - largura média na seção de escoamento
 B_F - $1 + F^2$
 B_T - $0.976 + 0.0137 (30^{\circ}-T)^{3/2}$
 b - proporção de moléculas disponíveis na superfície que realmente escapam para a atmosfera
 C - concentração
 $\bar{C}$ - concentração média de O.D. no trecho
 C_{bkg} - concentração de "background" de traçador gasoso na água
 C_{di} - concentração de traçador fluorescente na solução injetada
 C_{do} - concentração de traçador fluorescente na seção de injeção
 C_g - concentração de traçador gasoso
 C_{go} - concentração de traçador gasoso na água no local da injeção
 C_{gm} - valor da concentração de pico de traçador gasoso
 C_j - concentração de O.D. medida a jusante do trecho
 C_{Kr} - concentração de traçador gasoso Kr-85
 C_L - concentração de gás na fase líquida
 C_m - concentração de O.D. medida a montante do trecho
 C_p - concentração de gás propano
 $\bar{C}_S$ - concentração de saturação média de O.D. no trecho
 C_S - concentração de saturação de O.D.
 C_{sg} - concentração de saturação de gás na fase líquida
 C_t - concentração de traçador conservativo
 C_{ta} - concentração do traçador água tritiada
 C₄ - $0.9 + F$

- D - déficit de oxigênio dissolvido
- Da - déficit de oxigênio dissolvido na água no instante $t=0$
- De - coeficiente de difusão turbulenta
- D_{jus} - déficit de O.D. na seção de jusante
- D_m - coeficiente de difusão molecular do gás no líquido
- D_{mont} - déficit de O.D. na seção de montante
- d - diâmetro molecular
- E - 30 S_m U
- $\bar{E}$ - energia cinética média da célula
- F - $U / \sqrt{g H}$
- Fa - $2 K_T K_d / U^2$
- H - profundidade média da água no trecho em estudo
- H' - profundidade acima do nível mínimo de águas baixas
- j - constante obtida por análise de regressão
- K_d - coeficiente de dispersão longitudinal
- K_e - coeficiente da taxa de transferência do gás etileno
- K_g - coeficiente da taxa de transferência do traçador gasoso
- K_{Kr} - coeficiente da taxa de transferência do gás Kr-85
- K_L - coeficiente do filme líquido
- K_{LA} - coeficiente de troca
- K_p - coeficiente da taxa de transferência do gás propano
- Kr-85 - gás radioativo Criptônio-85
- K_T - coeficiente de transferência de traçador gasoso
- K₁ - velocidade de reação ou atividade dos microorganismos aeróbios existentes
- K₂ - coeficiente de reaeração superficial, à temperatura de 20°C
- K₃ - taxa de sedimentação de DBO
- K₂₀ - coeficiente de reaeração à temperatura da água do rio
- La - concentração de DBO no instante inicial
- L_F - espessura da camada líquida

- Lr - concentração de DBO após um intervalo t de tempo
 M - peso molecular do gás
 Ma - taxa de transferência de oxigênio do corpo d'água por unidade de área
 mol - número de moles do gás
 n - parâmetro
 ns - número de novas camadas superficiais expostas, por unidade de tempo
 O.D.- oxigênio dissolvido
 p - demanda bentônica ou taxa de adição de DBO por decomposição de sedimentos
 P - pressão do gás
 Pa - taxa de produção de oxigênio pela fotossíntese, por unidade de área
 Pe - Número de Peclet
 pl - produção líquida de oxigênio através da fotossíntese
 Q - vazão líquida no trecho em estudo
 Qo - taxa de variação de O.D. no trecho considerado, por unidade de área
 q_d - vazão de injeção
 q_g - vazão de saída de gás através dos difusores
 q_{GP} - taxa de saída de gás propano pelos difusores
 R - constante que depende das condições de mistura e temperatura da água
 Ra - taxa de consumo de oxigênio, por unidade de área
 Rg - constante dos gases perfeitos
 Re - razão entre os coeficientes K₂ e K_e
 Rp - razão entre os coeficientes K₂ e K_p
 r' - razão entre as taxas de oxigênio consumido pelas plantas nas concentrações C₂ e C₁
 S - taxa média de renovação da superfície
 Se - declividade da linha energética
 S_m - declividade média do trecho
 T - temperatura em graus Celsius
 Ta - temperatura absoluta
 TA = $x - U (t - \tau) (1 + Fa) / \sqrt{4 K_d (t - \tau)}$

$$TA' = x - U (t_m - \tau) (1 + Fa) / \sqrt{4 Kd (t_m - \tau)}$$

$$TB = x - U (t) (1 + Fa) / \sqrt{4 Kd (t)}$$

$$TB' = x - U (t_m - \tau) (1 + Fa) / \sqrt{4 Kd (t_m - \tau)}$$

t - tempo

t_e - tempo de existência do filme

t_m - tempo de viagem do pico da curva C versus t

$\bar{t}$ - tempo de viagem do centróide da curva C versus t

U - velocidade média do escoamento

U* - velocidade de fricção

u_x, u_y, u_z - velocidades na superfície nas direções x, y e z

$\overline{u'}$ - intensidade de turbulência longitudinal

V - volume do líquido

V_c - volume crítico

V_g - volume do gás

V_F - volume total do frasco

V_L - volume do líquido no frasco

V_p - taxa volumétrica de saída de gás propano pelos difusores

v_e - velocidade da molécula na direção y

W_p - peso do gás

w - constante obtida por análise de regressão

X - extensão do trecho

x - distância

y - distância vertical abaixo da superfície livre para cada tempo de existência do filme

Z - fator de irregularidade

α - taxa de produção de oxigênio por fotossíntese

Δ - turbulência de macro escala do escoamento

Δt - intervalo de tempo

δ - aumento relativo médio na velocidade do escoamento por cada 1,53 m de aumento na altura de escoamento

ϵ - eficiência do processo de absorção de gás pela água

- ε_y - difusividade turbulenta
- ϑ - coeficiente de correção de temperatura
- ψ - constante obtida por análise de regressão
- η - função de δ
- ϕ - fator de diluição
- μ_o - velocidade normal na qual a molécula deve atingir a interface para deixar a fase líquida
- τ - tempo de injeção de traçador

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1 - Generalidades

Há milhares de anos os animais e os seres humanos vêm utilizando as águas dos rios e canais para seu próprio consumo. Quando o homem deu início ao cultivo da terra e também com o aparecimento das indústrias, o uso das águas naturais começou a ocorrer com maior intensidade. Acompanhando o desenvolvimento industrial apareceram os primeiros sistemas de esgotamento sanitário, doméstico e industrial. Os corpos d'água passaram a servir não somente ao abastecimento d'água, irrigação e como fonte de energia, mas também começaram a ser local de despejos de esgotos, tratados ou não. Parece estranho que as águas de um mesmo rio sirvam tanto para diluição e transporte de efluentes domésticos e industriais, quanto para abastecimento público. Isto se dá graças à capacidade que os rios têm de se auto-purificar, e um dos principais processos que contribuem para a auto-purificação é a oxidação da carga biodegradável por microorganismos normalmente existentes na água. Neste processo de biodegradação ocorre um consumo de oxigênio dissolvido, existente naturalmente nos corpos d'água. A capacidade de degradação da matéria orgânica é, de certo modo, limitada pela quantidade de oxigênio dissolvido (O.D.) presente na massa de água.

Devido ao aumento populacional e ao crescimento das indústrias nas grandes cidades, o poder de autodepuração de alguns cursos d'água vem sendo excedido, fazendo com que sejam aprimorados cada vez mais os modelos de controle de qualidade de águas. Nestes modelos, o balanço dos fatores oxigenadores (aqueles que promovem o aumento da quantidade de O_2 na água) e desoxigenadores (aqueles que promovem a diminuição da quantidade de O_2 na água), resultante dos processos físicos, químicos, biológicos e hidrodinâmicos,

permite avaliar a concentração final de oxigênio dissolvido no curso d'água.

As principais fontes de oxigênio em um curso d'água são a reaeração (definida no item I.2) e a fotossíntese. A fotossíntese somente pode ser considerada importante quando existem plantas aquáticas vivas em grandes quantidades. Em rios tropicais, sujeitos à forte carga de sedimentos em suspensão, que dificulta a penetração da luz, a produção de oxigênio por fotossíntese é bastante pequena, podendo ser normalmente desconsiderada. Devido a importância da reaeração no balanço de oxigênio, a quantificação da capacidade de reaeração de um rio é um dos principais parâmetros dos modelos de controle de qualidade de água, sendo de fundamental importância na determinação do grau de tratamento de efluentes e também na avaliação de custos de um programa de controle de poluição orgânica.

A avaliação do potencial de reaeração de um rio não poluído é importante quando da realização de projetos de implantação de novas indústrias pois, dependendo do trecho de rio em questão, faz-se necessário um planejamento objetivando a otimização das formas de despejo e uma avaliação da necessidade de se promover um tratamento parcial ou total dos despejos, ou ainda a utilização de recursos artificiais tais como a aeração artificial.

I.2 - A reaeração e o coeficiente de reaeração

A reaeração, definida como sendo a absorção física de oxigênio da atmosfera (Bennett e Rathbun, 1972), é na maioria dos casos, o principal processo através do qual um rio recupera o oxigênio consumido na biodegradação da matéria orgânica. Em águas turbulentas, este processo físico ocorre por efeitos combinados da difusão molecular do oxigênio e de misturamento da água. As moléculas de oxigênio entram na água somente pela superfície e devem ser distribuídas em toda a

profundidade (Tsivoglou et alli, 1968). O misturamento da água promove uma troca contínua da camada superficial da água e faz aumentar a taxa de entrada das moléculas de oxigênio na superfície d'água e a subsequente taxa de distribuição e difusão através de todo o volume.

Na análise do processo de reaeração, além do misturamento, vários fatores influenciam o processo de entrada de O_2 na água, incluindo-se a profundidade do rio, a largura do rio, a declividade do trecho de rio, a velocidade do escoamento, o coeficiente de dispersão longitudinal, o coeficiente de difusão molecular, a temperatura e a ação dos ventos.

O fenômeno de reaeração, em um dado trecho de rio, pode ser caracterizado por um coeficiente denominado Coeficiente de Reaeração Superficial (K_2), que define a taxa de absorção de oxigênio da atmosfera pela água.

Diversos modelos de reaeração atmosférica têm sido propostos e um grande número de equações têm sido desenvolvidos na estimação do valor de K_2 , porém, nenhuma equação apresenta uma lei geral e precisa que descreva o processo de reaeração.

O problema reside no fato de que cada equação de estimativa foi desenvolvida para uma determinada situação hidráulica do rio, e grandes erros podem ocorrer quando se aplica estas equações a rios com condições hidráulicas fora da faixa de valores de variáveis consideradas na correlação original.

Quando se faz necessária a determinação precisa de K_2 e também quando se está estudando este processo em rios de grande porte deve-se evitar o emprego de fórmulas empíricas. Nestes casos é aconselhável utilizar um método alternativo de determinação direta de K_2 como, por exemplo, através de determinação experimental.

I.3 - Objetivo do trabalho

Este trabalho objetiva desenvolver uma metodologia de determinação experimental do valor do coeficiente de reaeração, K_2 , fazendo uso da técnica de traçadores modificada, com o objetivo também de estender sua aplicação a grandes rios. No caso deste estudo, entende-se por "grandes rios" aqueles cuja vazão média mensal é superior a $100 \text{ m}^3/\text{s}$ em épocas de cheias. Esta pesquisa, pioneira no Brasil, visa encontrar os meios mais eficazes e de menor custo para quantificar o valor de K_2 para rios de maior porte, já que o procedimento a ser aplicado não difere fundamentalmente quando se estuda rios de pequeno, médio ou grande porte.

Outro objetivo do trabalho será comparar os valores de K_2 obtidos experimentalmente para o caso específico do rio Paraíba do Sul, no trecho compreendido entre as cidades de Volta Redonda (R.J.) e Barra do Piraí (R.J.), com os valores de K_2 avaliados através das equações de estimativas disponíveis na literatura.

I.4 - Apresentação do trabalho

No capítulo II são descritos os principais métodos experimentais de determinação do valor de K_2 . Em qualquer das três técnicas indicadas são necessários trabalhos de campo e de laboratório, que implicam na existência de equipamentos e mão de obra especializada.

Tendo em vista que em muitos estudos de modelagem de qualidade de água não se dispõe de tempo e recursos financeiros para este fim, recorre-se ao uso de equações de estimativa. Estas equações para uma dada condição hidráulica, podem fornecer uma ampla faixa de valores de K_2 , que não são úteis, senão para se ter uma primeira aproximação (ordem de grandeza) de K_2 . Quando se faz necessária a determinação mais precisa e confiável de K_2 , o uso de equações de estimativa,

torna-se inadequado.

No capítulo III, serão apresentadas e discutidas as equações de estimativa, que são baseadas em três tipos de modelos teóricos: modelos conceituais, modelos semi-empíricos e modelos empíricos.

No capítulo IV é descrita a denominada "Técnica de Traçadores Modificada", método de medição de K_2 que utiliza o propano como traçador gasoso. São apresentados o pré-dimensionamento, os equipamentos empregados e os procedimentos de campo e de laboratório.

No capítulo V é descrita a experiência de campo realizada no rio Paraíba do Sul, os testes de laboratório, e os resultados obtidos. Estes resultados são comparados aos valores fornecidos pelas diversas equações de estimativa do coeficiente de reaeração.

No capítulo VI são apresentadas as conclusões obtidas e algumas recomendações para continuação da pesquisa.

CAPÍTULO II - MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO COEFICIENTE DE REAERAÇÃO

A maior parte dos procedimentos experimentais utilizados na determinação do coeficiente de reaeração (K_2) em rios baseiam-se na equação de balanço de oxigênio dissolvido (O.D.) onde devem ser incluídas todas as fontes e sumidouros. As técnicas existentes geralmente exigem o conhecimento de um grande número de parâmetros para que se possa determinar o valor de K_2 . Além disto, o balanço de oxigênio dissolvido fica difícil de ser realizado nos casos onde o escoamento não está sujeito à carga de poluentes, pois nestas condições a variação da quantidade de O.D. e a reaeração efetiva podem ser quase nulas, o que impede a determinação experimental de K_2 , com a precisão adequada.

Outra desvantagem dos métodos experimentais que utilizam o balanço de O.D. na determinação de K_2 reside no fato de que, dependendo do corpo d'água em estudo, a reaeração pode não ser a única fonte de oxigênio dissolvido no mesmo. A reaeração é normalmente uma das principais fontes, exógena, mas não se pode deixar de considerar os casos onde existem organismos clorofilados que possam constituir uma fonte endógena significativa de produção de oxigênio. Os principais métodos de determinação experimental de K_2 são apresentados a seguir.

II.1 - Técnica do Balanço de Oxigênio Dissolvido

Esta técnica permite avaliar K_2 em rios onde a presença de O.D. deve-se prioritariamente à reaeração superficial. Além disto, esta técnica também é limitada aos casos em que o corpo d'água possui algum grau de poluição, pois caso contrário a variação de O.D. é muito pequena, causando imprecisões ou indeterminações no estudo.

Um exemplo de balanço de oxigênio dissolvido é o que foi

realizado no estudo clássico realizado por Streeter-Phelps (1925), que conduz a uma fórmula implícita de cálculo de K_2 , tal como apresentada por Camp (1963).

$$D = \frac{K_1}{K_2 - K_1 - K_3} \left[L_a - \frac{p}{2,3 (K_1 + K_3)} \right] \left[e^{-(K_1 + K_3)t} - e^{-K_2 t} \right] + \frac{K_1}{K_2} + \left[\frac{p}{2,3 (K_1 + K_3)} - \frac{\alpha}{2,3 K_1} \right] (1 - e^{-K_2 t}) + D_a e^{-K_2 t} \quad (II.1)$$

onde:

- D = déficit de oxigênio dissolvido
- K_1 = constante de velocidade de reação ou atividade dos microorganismos aeróbicos existentes
- K_3 = taxa de sedimentação de DBO
- L_a = concentração de DBO no instante $t=0$
- p = demanda bentônica ou taxa de adição de DBO por decomposição de sedimentos
- α = taxa de produção de oxigênio por fotossíntese
- D_a = déficit de oxigênio dissolvido no instante $t=0$
- t = tempo considerado

O valor de K_1 pode ser obtido pela relação:

$$K_1 = \frac{1}{t} \ln \left[\frac{L_r}{L_a} \right] \quad (II.2)$$

onde:

L_r = concentração de DBO após um tempo considerado

O método consiste em se medir o déficit de O.D. em um trecho de rio sob condições hidráulicas permanentes, medindo-se ou calculando-se todas as fontes e sumidouros de oxigênio dissolvido, exceto a reaeração, e obter K_2 através do resíduo entre o déficit de O.D. e as fontes e sumidouros

envolvidos.

Os valores dos coeficientes K_3 e p podem ser estimados através de medidas de DBO em amostras tomadas em 2 seções de coleta, além de, uma ou mais amostras em seções intermediárias coletadas em intervalos de tempo iguais. As seções devem ser próximas o suficiente de modo que K_1 e K_2 possam ser admitidos constantes em todo o trecho.

Nos casos em que a velocidade do rio é inferior a 0,2 m/s deve se considerar a influência exercida pelos lodos na elevação da DBO através da demanda bêntica de oxigênio (Branco, 1986)

Com o intuito de superar a limitação da aplicação desta técnica a rios poluídos foram pesquisadas outras possibilidades de determinação experimental de K_2 .

II.2 - Técnica da quebra do equilíbrio

A técnica da quebra do equilíbrio foi desenvolvida pelo Water Pollution Research Laboratory (Gameson e Truesdale, 1959), numa tentativa de resolver a situação de rios onde é pequena a variação da concentração de O.D. entre duas seções de um trecho de rio. É baseada na seguinte equação de balanço de oxigênio:

$$Q_o = P_a + M_a - R_a \quad (II.3)$$

onde:

Q_o = taxa de variação de O.D. no trecho considerado, por unidade de área,

P_a = taxa de produção de oxigênio pela fotossíntese, por unidade de área,

M_a = taxa de transferência de oxigênio, por unidade de área,

R_a = taxa de consumo de oxigênio, por unidade de área

O procedimento consiste em se medir as concentrações de O.D. na seção de montante e na seção de jusante do trecho de interesse em dois níveis distintos de concentração de O.D. e também medir as taxas de respiração no trecho para estes dois níveis de O.D.

Considerando constante a respiração da comunidade aquática ou que a respiração varie de maneira previsível com a temperatura e a concentração de oxigênio, é possível calcular K_2 através da medição da taxa de variação Q_o em diferentes períodos de tempo, durante as horas escuras, a diferentes déficits de saturação. Este método só pode ser usado quando existe uma grande variação de déficit de saturação durante a noite. Onde tal variação não ocorrer, a concentração de oxigênio necessita ser reduzida, por exemplo, através da adição controlada de sulfito de sódio e catalisador de cobalto.

O valor de Q_o pode ser obtido da relação:

$$Q_o = (C_j - C_m) \frac{Q}{A_s} \quad (II.4)$$

onde:

Q = vazão líquida do trecho,

A_s = área superficial do escoamento no trecho,

C_m, C_j = concentrações de O.D. nas seções a montante e a jusante do trecho considerado, no instante T_1 .

Durante as horas escuras do dia a equação (II.3) é reescrita na forma da equação (II.5) pois nessa ocasião a taxa de produção de O.D. pela fotossíntese (P_a) é nula.

$$Q_o = M_a - R_a \quad (II.5)$$

A taxa de transferência de oxigênio através da

superfície da água depende do grau de saturação de oxigênio na água e do coeficiente de troca K_{LA} :

$$M_a = K_{LA} (\bar{C}_s - \bar{C}) \quad (\text{II.6})$$

onde:

$\bar{C}_s$ = concentração de saturação média de O.D. no trecho

$\bar{C}$ = concentração média de O.D. no trecho

O coeficiente de troca, K_{LA} , foi introduzido por Adeney e Becker em 1919 e sugerido como uma medida do coeficiente de reaeração K_2 para um dado déficit de saturação. Tem dimensões de velocidade e sua relação com K_2 é expressa por:

$$K_{LA} = 2,92 H K_2 \quad (\text{II.7})$$

onde:

H = profundidade média da água, em m.

Se o regime de escoamento for uniforme e se R_a , K_2 e $\bar{C}_s$ são constantes no trecho, durante o período de execução do ensaio, e portanto invariantes com a concentração de O.D.:

$$K_2 = \frac{1}{2,92 H (T_2 - T_1)} \ln \left[\frac{C_m^1 - C_m^2}{C_j^2 - C_j^1} - 1 \right] \quad (\text{II.8})$$

onde:

sub-índices 1 e 2 - instantes de tempo considerados

Edwards, Owens e Gibbs (1961) afirmam que a taxa de respiração das plantas não são independentes da concentração de O.D., bem como da taxa de respiração dos depósitos bênticos (MacDonnell e Hall, 1969), além disso a produção

fotossintética pode causar grandes variações na concentração de O.D. com o tempo. Portanto, Edwards et alli (1961) sugeriram que esta técnica fosse conduzida à noite quando a produção fotossintética é desprezível. Esta é uma das limitações deste método principalmente quando se trata de rios não poluídos e com alguma quantidade de plantas.

Bennett e Rathbun (1972) incluíram a variação das taxas de respiração na análise da técnica. A equação desenvolvida pelos autores fornece um coeficiente de reaeração integral ao longo do trecho, e deve ser resolvida pelo método da tentativa e erro:

$$K_2 = \frac{1}{(T_2 - T_1)} \ln \left[\frac{D_{mont}^1 - D_{mont}^2 + \frac{(pl^1 - pl^2)}{K_2}}{D_{jus}^1 - D_{jus}^2 + \frac{(pl^1 - pl^2)}{K_2}} \right] \quad (II.9)$$

onde:

pl^1, pl^2 = produções líquidas de oxigênio através da fotossíntese, antes e depois da passagem da água desoxigenada,

D_{mont}^1, D_{mont}^2 = déficits de O.D. na seção de montante, antes e depois da passagem da água desoxigenada,

D_{jus}^1, D_{jus}^2 = déficits de O.D. na seção de jusante, antes e depois da passagem da água desoxigenada.

Os valores de D_{mont} e D_{jus} são obtidos por:

$$D_{mont} = C_s - C_m \quad (II.10)$$

e

$$D_{jus} = C_s - C_j \quad (II.11)$$

onde:

- C_s = concentração de saturação de O.D.
 C_m = concentração de O.D. na seção de montante
 C_j = concentração de O.D. na seção de jusante

Zogorski e Faust (1973) demonstraram que o método da quebra do equilíbrio pode ser aplicado à medição direta de K_2 em pequenos rios ($Q < 1,5 \text{ m}^3/\text{s}$) desde que sejam atendidas algumas exigências, tais como:

- 1) As taxas de todos os processos (exceto reaeração atmosférica) que afetam a concentração de O.D. não devem se alterar durante a adição de redutor químico.
- 2) O perfil de O.D. existente é tal que o processo de reaeração pode ser acelerado através da adição de redutores químicos.
- 3) O sulfito de sódio (redutor) deve ser completamente oxidado antes de atingir a primeira seção de coleta.
- 4) O misturamento transversal e vertical deve ter sido completado antes de atingir a primeira seção de coleta (hipótese uni-dimensional)
- 5) O mesmo corpo d'água é medido em duas seções de coleta.

Uma discussão mais detalhada a respeito da técnica da quebra do equilíbrio, equipamentos utilizados, monitoramento

de concentração de O.D. e cálculo de K₂ pode ser encontrada em Zogorski e Faust (1973).

Esta técnica, além das limitações já citadas, não é aplicável a grandes rios devido às quantidades de redutor necessárias e às dificuldades de quantificação e controle das fontes e sumidouros em rios de grande porte.

II.3 - Técnica com uso de traçadores

A técnica com traçadores não requer a medição de quaisquer parâmetros do balanço de oxigênio dissolvido, o que é um fator positivo, especialmente no caso de rios de grande porte, ou que sofram constantemente processos de poluição e/ou fotossíntese.

II.3.1 - Comportamento de traçadores em rios

Os traçadores usados em aplicações hidrológicas são solúveis em água, com grande capacidade de diluição e têm comportamento similar ao da água e quando introduzidos no escoamento sofrem a mesma dispersão e diluição que a massa d'água marcada. O uso de traçadores artificiais em hidrologia tem sido feito para simular o escoamento e transporte em águas superficiais, verificação de direção e sentido de fluxo de água subterrânea e também em medições de vazão em rios ou tubulações. Mais recentemente os traçadores artificiais vêm sendo utilizados na determinação experimental do coeficiente de reaeração superficial em rios.

A compreensão do comportamento de traçadores em um rio é de grande importância quando se estuda sua aplicação em ensaios de reaeração. A figura II.1 indica o comportamento de um traçador solúvel, em termos de dispersão, ao longo do rio após uma injeção central instantânea. O misturamento vertical de traçador, que geralmente ocorre muito rapidamente no caso de rios onde a profundidade é muito pequena quando comparada à largura, não é aqui considerado.

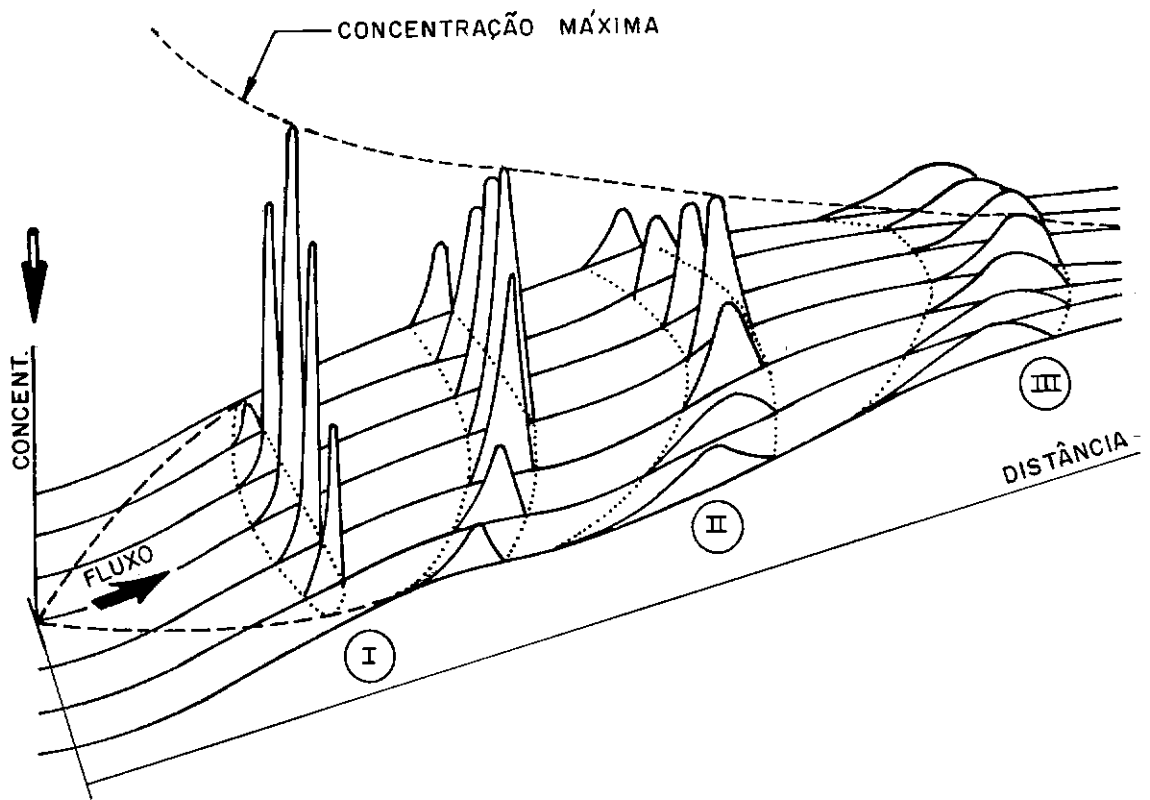


FIGURA II.1 - Misturamento lateral e dispersão longitudinal a jusante de uma injeção instantânea central de traçador (Adaptada de Kilpatrick et alli, 1987)

A dispersão e misturamento de um traçador em um rio ocorre nas três dimensões do canal (vertical, lateral e logitudinal). O misturamento completo na direção vertical geralmente ocorre antes do misturamento lateral, dado que a largura do rio costuma ser muito maior que a profundidade. A dispersão longitudinal continua indefinidamente ao longo do rio.

O quadro II.1 indica as características da nuvem de traçador nos pontos de observação ao longo do rio conforme indicados na figura II.1.

QUADRO II.1 - Características da nuvem traçadora nos diversos pontos de observação ao longo do rio

PONTO	CARACTERÍSTICA
I	O misturamento vertical já foi completado isto é, a concentração de traçador é a mesma em qualquer ponto de uma mesma vertical, no mesmo instante de tempo
II	O misturamento lateral ainda não foi completado, isto é, a massa de traçador em cada faixa é diferente; as curvas de concentração versus tempo não possuem as mesmas áreas
III	Este ponto é geralmente denominado distância de bom misturamento (DBM) pois nesta ocasião, embora as curvas c versus t possam ter formas distintas, as áreas sob cada curva são idênticas indicando que o misturamento lateral já foi completado e a dispersão passa a ser considerada uni-dimensional

A figura II.1 e o quadro II.1 indicam porque é aconselhável que se faça amostragem ao longo de várias verticais em uma mesma seção. Caso os postos de amostragem estejam localizados após a distância de bom misturamento (DBM), as áreas sob as curvas serão idênticas e as concentrações de pico praticamente iguais em todas as verticais de uma seção.

É importante conhecer o comportamento do traçador ao longo do rio e procurar fazer a injeção central em um local que reduza a distância de bom misturamento, o que

possibilita:

- diminuição nas quantidades de traçador utilizadas
- medição precisa das concentrações de traçador
- utilização de apenas uma vertical por seção de amostragem, reduzindo equipamentos de coleta e equipe técnica.

É importante esclarecer que as informações aqui descritas sobre o comportamento de um traçador em rios e suas limitações são genéricas e aplicadas mais diretamente em estudos de dispersão em rios. Para o caso específico de ensaios de reaeração com uso de traçadores as limitações citadas são menos rigorosas, conforme será visto no capítulo IV.

II.3.2 - Características da curva de passagem de traçador e o princípio da superposição.

O modo convencional de ilustrar a passagem de uma massa de traçador em uma seção do rio é construir a curva concentração versus tempo ($C \times t$), denominada "curva de passagem". A figura II.2 apresenta curvas de passagem, para uma injeção instantânea central de traçador, observadas em três pontos distintos ao longo do rio, indicados também na Figura II.1.

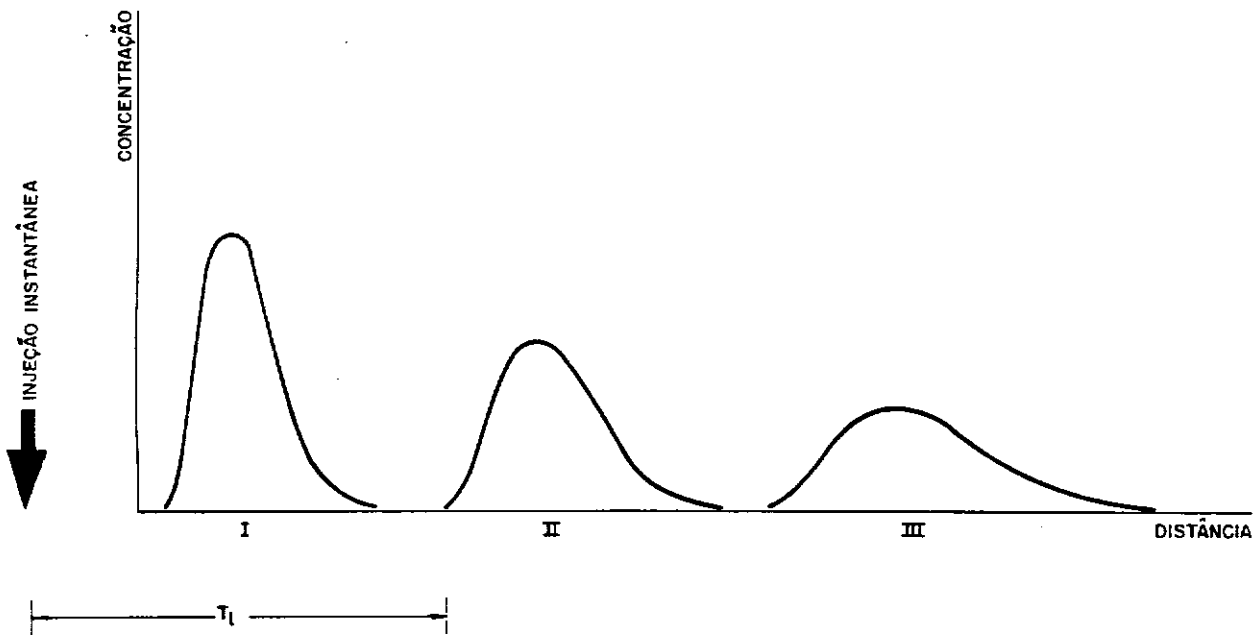


FIGURA II.2 - Curvas $C \times t$ em três pontos ao longo do rio para uma injeção instantânea central.

Princípio da superposição

Para o caso de injeção contínua de traçador a uma taxa constante, a curva de passagem teórica pode ser construída através da superposição de várias curvas de passagem de uma série de injeções instantâneas sucessivas. A figura II.3 mostra esta composição das curvas de passagem.

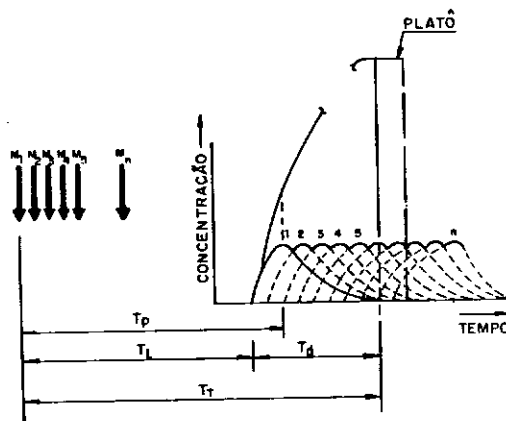


FIGURA II.3 - Superposição das curvas de passagem de uma injeção instantânea (Adaptada de Kilpatrick et alli, 1987).

A importância prática deste conceito é o fato de que os resultados obtidos para o caso de uma injeção contínua de traçadores podem ser correlacionados aos de uma injeção instantânea através de desenvolvimentos matemáticos adequados. Embora a técnica clássica de determinação experimental do valor de K_2 com uso de traçadores desenvolvida por Tsivoglou utilize a injeção instantânea de Criptônio-85, foi desenvolvida a técnica com traçadores modificada, descrita com mais detalhes no capítulo IV, onde é feita a injeção contínua de traçador gasoso inerte.

II.3.3 - Base da técnica de determinação de K_2 com uso de traçadores

Esta técnica, explicada com maiores detalhes no item IV.2.2 , se baseia na idéia de relacionar o coeficiente de transferência de um traçador gasoso da água para atmosfera e o coeficiente de reaeração (K_2) através da expressão:

$$K_2 = \frac{K_T}{R} \quad (\text{II.12})$$

onde:

K_T = coeficiente de transferência de traçador gasoso

R = constante que independe das condições de mistura e temperatura da água

A técnica consiste em injetar no rio uma certa quantidade de traçador gasoso junto com um traçador de referência, conservativo, que permita a correção da diminuição contínua das concentrações de gás pelo efeito de dispersão e diluição. O cálculo de K_T é feito através da fórmula fundamental (II.13), estabelecida por Tsivoglou (1967), cuja dedução será demonstrada no item IV.2.2 .

$$K_T = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{\left(\frac{C_g}{C_T} \right)_1}{\left(\frac{C_g}{C_T} \right)_2} \quad (\text{II.13})$$

onde:

C_g = concentração de traçador gasoso

C_T = concentração de traçador conservativo

sub-índices 1 e 2 = seções de montante e jusante do trecho

t_2 e t_1 = tempo de pico das curvas de passagem nas seções de montante e jusante, respectivamente

Tsivoglou et alli (1965,1968) foram os primeiros a testar esta técnica utilizando traçadores gasosos radioativos em uma série de experimentos executados em rios norte-americanos. Além de desenvolver uma técnica de medição de K_2 , Tsivoglou et alli (1965) objetivaram e alcançaram outras importantes metas envolvendo a utilização de traçadores gasosos no estudo de reaeração :

1. Relacionar a capacidade de reaeração natural e as propriedades hidráulicas de um rio.
2. Comparar as equações disponíveis para a estimativa da capacidade de reaeração de um determinado rio.
3. Obter dados que permitissem o desenvolvimento de novos modelos (ou modelos modificados) para a estimativa de K_2 .
4. Desenvolver um procedimento padrão para avaliar o efeito de poluentes na capacidade de reaeração.

Embora a técnica desenvolvida por Tsivoglou seja, até os dias de hoje, considerada a que produz resultados mais precisos, sua aplicação foi em muitos casos limitada como consequência da crescente preocupação pública e governamental no que diz respeito ao uso de material radioativo artificial em águas superficiais. Esta preocupação é ainda maior quando se tenta extrapolar seu uso a rios de médio a grande porte ($Q > 100 \text{ m}^3/\text{s}$) onde então devem ser utilizadas maiores quantidades de traçadores radioativos. Altas atividades podem trazer problemas adicionais quanto à proteção radiológica dos técnicos envolvidos no ensaio, tornando o emprego da técnica eventualmente inviável (Roldão, 1991).

Numa tentativa de evitar o uso de substâncias radioativas, Rathbun et alii (1975, 1978) desenvolveram uma outra técnica com traçadores denominada "Técnica de Traçadores Modificada". Nesta técnica são utilizados um traçador fluorescente e um traçador gasoso inerte substituindo os traçadores radioativos HTO (água tritiada) e Kr-85, respectivamente. Esta técnica, embora não tenha sido anteriormente utilizada no caso de rios de grande porte, mostrou-se viável de ser extrapolada para rios de maior porte, tal como mostram os resultados obtidos no ensaio realizado no rio Paraíba do Sul ($Q = 300 \text{ m}^3/\text{s}$), a ser comentado no capítulo V.

II.3.4 - Técnica com traçadores radioativos

Esta técnica foi apresentada por Tsivoglou (1967) e tem por base a equação resultante do modelo da teoria cinética, apresentada com mais detalhes nos itens III.1.3. e III.1.6.

A equação básica é:

$$\frac{(K_G)_a}{(K_G)_b} = \frac{(D_m)_a}{(D_m)_b} = \frac{d_b}{d_a} \quad (II.14)$$

onde:

K_G = coeficiente de taxa de transferência gasosa

D_m = coeficiente de difusão molecular

d = diâmetros moleculares

sub-índices a e b indicam dois gases distintos

Sendo válida a relação (II.14), um gás que não sofra perdas por processos bioquímicos e biológicos, poderá ser usado como traçador para o oxigênio. Deste modo é possível a determinação do verdadeiro coeficiente de reaeração, mesmo na presença de efeitos de poluição, fotossíntese ou quaisquer outras fontes ou sumidouros, já que o valor da razão entre os coeficientes de transferência de gás inerte e oxigênio são conhecidos e invariáveis com as condições do ambiente.

A técnica com traçadores radioativos utiliza a injeção instantânea e simultânea de três traçadores em um ponto a montante do trecho em que se deseja medir o valor de K_2 . Os três traçadores utilizados são:

1. Traçador fluorescente, que tem a finalidade de permitir a identificação "in situ" da nuvem traçadora,
2. Água tritiada, utilizada como traçador conservativo, para simular a dispersão e servir como traçador de referência,
3. Traçador radioativo, Kr-85, utilizado na medição da transferência de gases do escoamento.

As amostras são coletadas, a fim de se obter as

concentrações dos traçadores, quando o pico da nuvem passa no início e no fim de cada trecho. A capacidade de transferência dos gases é obtida das concentrações relativas do traçador radioativo e da água tritiada, nos dois extremos do trecho. A equação a seguir, derivada da equação II.13, permite a determinação do coeficiente de transferência do traçador radioativo:

$$K_{Kr} = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{\left(\frac{C_{Kr}}{C_{Ta}} \right)_1}{\left(\frac{C_{Kr}}{C_{Ta}} \right)_2} \quad (II.15)$$

onde:

K_{Kr} = coeficiente de transferência gasosa para o Kr-85

C_{Kr} = concentração do traçador gasoso Kr-85

C_{Ta} = concentração do traçador de referência , água tritiada

sub-índices 1 e 2 = seções de montante e jusante do trecho

No caso da técnica envolvendo o uso de traçador radioativo Kr-85 a equação II.12 é dada por:

$$K_2 = \frac{K_{Kr}}{0.83} \quad (II.16)$$

A consideração fundamental da técnica de traçadores é que esta razão, determinada experimentalmente através de ensaios de laboratório (Tsivoglou et alli, 1968), é uma constante, isto é, não varia com as condições de temperatura, turbulência, presença ou ausência de algas, depósitos de lodo, dos níveis de OD ou de outras condições similares.

Um desenvolvimento mais detalhado desta técnica pode ser

encontrado em Vendrame (1982).

II.3.5. - Técnica de traçadores modificada

Com o intuito de reduzir a utilização de material radioativo em corpos d'água naturais, principalmente nas situações onde o uso de radiotraçadores é restrito, Rathbun et alli (1975) desenvolveram um método experimental de determinação de K_2 com uso de traçadores inertes. Esta técnica, denominada inicialmente como "técnica de traçadores modificada", é uma derivação da técnica com traçadores radioativos. Baseando-se na possibilidade analítica de medição de quantidades extremamente pequenas de gás hidrocarboneto de baixo peso molecular desenvolvida por Swinnerton e Linnenbom (1967), Rathbun et alli (1978) realizaram alguns experimentos-piloto em "West Hobolochitte Creek, Missouri, USA". O método consiste em substituir o traçador radioativo gasoso $Kr-85$ por um hidrocarboneto gasoso de baixo peso molecular e substituir a água tritiada (radioativa) por um traçador fluorescente conservativo. Os gases selecionados por Rathbun et alli (1978) foram etileno e propano pois possuem as seguintes propriedades fundamentais:

- São de baixo custo e facilmente encontrados.
- São solúveis em água com solubilidades de 131 e 62,4 $\mu g/l$ respectivamente para o etileno e para o propano, nas condições normais de temperatura e pressão.
- São detectáveis em concentrações muito pequenas (na faixa de $\mu g/l$).
- Têm difusividades moleculares próximas a do oxigênio (Rainwater e Holley, 1984)

As hipóteses da técnica de traçadores modificada são similares às adotadas na técnica de traçadores

radioativos com a diferença que o traçador fluorescente nem sempre é conservativo. É desejável que se utilize sempre um traçador fluorescente conservativo. Caso isto não seja possível deve-se fazer correções relativas às possíveis perdas de traçador, muito embora Rathbun et alli (1980) tenham demonstrado que o erro introduzido no cálculo de K_2 por se desprezar o fator de correção de perda do traçador fluorescente Rodamina B seja, em média, de 6,7%.

As duas metodologias clássicas de cálculo de K_2 são o Método do Pico e o Método da Área. No Método da Área são utilizados todos os pontos da curva concentração de traçador gasoso versus tempo. O traçador fluorescente pode ser usado apenas para determinar o tempo de trânsito. Neste caso, K_T é dado por:

$$K_T = \frac{1}{\bar{t}_2 - \bar{t}_1} \ln \frac{Ac_1}{Ac_2} \quad (II.17)$$

onde:

Ac = área sob as curvas $C \times t$ de traçador gasoso

$\bar{t}$ = tempo de viagem do centróide da curva $C \times t$

sub-índices 1 e 2 = seções de montante e jusante do trecho

Se a vazão (Q) variar entre as seções de estudo a equação II.17 deve ser transformada em :

$$K_T = \frac{1}{\bar{t}_2 - \bar{t}_1} \ln \frac{Ac_1 Q_1}{Ac_2 Q_2} \quad (II.18)$$

O tempo de viagem do centróide ($\bar{t}$) da curva $C \times t$ é definido por:

$$\bar{t} = \frac{\int t \, c(t) \, dt}{\int c(t) \, dt} \quad (\text{II.19})$$

Para aplicação do Método da Área é exigida a determinação das concentrações de propano para todos os pontos da curva de passagem. Isto faz com que a aplicação do método torne-se mais difícil, pois no caso de rios de grande porte, onde são necessárias grandes massas de traçador gasoso, ainda assim pode-se ter baixas concentrações de propano. Dado que a técnica de determinação de concentrações de propano (cromatografia gasosa) ainda requer ser aprimorada no que diz respeito à análise de amostras com baixas concentrações de propano, fica bastante dificultada a determinação de todos os pontos da curva de passagem de propano com a precisão desejada.

Assim, para o caso de ensaios em rios de grande porte, tal como foi feito neste estudo, recomenda-se o Método do Pico, onde são utilizados apenas os pontos no entorno do pico da curva de passagem (ou os pontos do platô), e calcula-se K_r através da equação (II.13), aqui reescrita.

$$K_r = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{\left(\frac{C_g}{C_r} \right)_1}{\left(\frac{C_g}{C_r} \right)_2}$$

A hipótese de que a razão entre os coeficientes de reaeração (K_2) e o coeficiente de desprendimento do traçador gasoso (K_r) permanece constante foi verificada e confirmada por Rathbun (1977) e forneceu os seguintes valores de R:

$$Re = \frac{K_2}{K_e} = 1,15 \quad (\text{II.20})$$

e

$$Rp = \frac{K_2}{K_p} = 1,39 \quad (\text{II.21})$$

onde:

índice e = indica o gás etileno

índice p = indica o gás propano

Para determinação dos valores de R_e e R_p , Rathbun et alli (1978) executaram uma série de testes de laboratório para diferentes condições de misturamento e temperatura. As concentrações dos gases hidrocarbonetos foram determinadas pelo método da cromatografia gasosa utilizando-se o procedimento descrito por Schulz et alli (1976).

Rainwater e Holley (1984) também realizaram ensaios de laboratório para três condições diferentes de turbulência geradas em um tanque de misturamento onde foi acoplada uma haste com pás em sua extremidade. A haste foi acionada por um motor que girou às velocidades de 100, 150 e 200 rpm. Às condições de turbulência foram conjugadas três condições de temperatura diferentes: 4, 20 e 32°C. Os autores encontraram os valores de 1,14 e 1,36 respectivamente para R_e e R_p , que estão bastante próximos daqueles determinados por Rathbun et alli (1978).

CAPÍTULO III - MODELOS UTILIZADOS NA ESTIMATIVA DO COEFICIENTE DE REAERAÇÃO - REVISÃO DA LITERATURA

Embora as técnicas experimentais permitam a determinação do valor real de K_2 , a utilização destas técnicas implica na existência de equipamentos e mão de obra especializada. Como infelizmente em muitos estudos de modelagem de qualidade de água não se dispõe de tempo e recursos financeiros para a execução dos ensaios experimentais, recorre-se ao uso das equações de estimativa. Estas equações são baseadas em modelos teóricos, apresentados a seguir.

O processo de absorção de um gás na interface entre um líquido em escoamento e um gás é, reconhecidamente, complexo e entendido apenas superficialmente. Os estudos teóricos têm tido sucesso parcial na tentativa de explicar o fenômeno, e embora ainda não se tenha chegado a um consenso a respeito de qual teoria melhor esclarece o processo, algumas informações úteis concernentes ao fenômeno de transferência de massa gás-líquido são fornecidas na literatura técnica de química e engenharia sanitária.

As teorias existentes são divididas em 3 (três) grupos:

- * modelos conceituais
- * modelos semi-empíricos
- * modelos empíricos

Estes modelos constituem a base teórica da reaeração e permitiram alguns pesquisadores desenvolverem equações de estimativa de K_2 . As diversas equações existentes utilizam parâmetros físicos de um trecho de rio (profundidade média, velocidade média, declividade, taxa de renovação superficial, tensão superficial, gradiente de energia, coeficiente de dispersão, etc.) para estimar a taxa de reaeração.

A utilização destas equações pode ser feita quando se deseja fazer uma avaliação expedita de K_2 ou quando não é possível usar uma das técnicas experimentais disponíveis, pois estas, embora permitam medir K_2 com precisão, geralmente exigem algum investimento em equipamentos e mão de obra

especializada.

A seleção das equações de estimativa deve ser feita com muita cautela pois caso contrário pode conduzir a valores de K_2 bastante distintos do valor real. Um dos critérios usados na escolha da equação de estimativa deve ser baseado na semelhança entre as características físicas do rio em estudo e aquelas usadas no desenvolvimento das equações.

As equações de estimativa permitem que se tenha uma noção da ordem de grandeza da capacidade de reaeração de um rio, o que pode ajudar o engenheiro no pré-dimensionamento da quantidade de material a ser utilizado quando da aplicação das técnicas experimentais. É importante ressaltar que em função do modelo de qualidade de água e do rio em estudo é imprescindível o emprego de uma técnica de determinação experimental do valor de K_2 , pois as equações empíricas são meramente estimativas, podendo induzir a erros grosseiros na determinação do valor de K_2 .

A seguir são sumariamente indicados os principais modelos teóricos existentes e suas sub-divisões.

PRINCIPAIS MODELOS TEÓRICOS EXISTENTES

*MODELOS CONCEITUAIS

Modelo de dois filmes

Na interface gás-líquido existem duas camadas laminares (uma de gás, outra de líquido) e a resistência à transferência gasosa depende das duas camadas.

Modelos de renovação

Modelo de penetração

A superfície líquida consiste de uma camada laminar (filme) onde o oxigênio pode penetrar por difusão molecular durante existência do filme.

Modelo de penetração do filme

A difusão molecular ocorre sobre uma superfície laminar formada por elementos de área diferencial e espessura L_f existente no topo de um líquido turbulento.

Modelo de renovação da superfície por difusão e turbilhonamento

O transporte de massa gasosa próximo à superfície líquida se deve não somente à difusão molecular mas também à difusão turbulenta causada por pequenos turbilhonamentos.

Teoria Cinética

As moléculas de gás possuem uma componente de velocidade normal à interface podendo entrar ou sair da fase líquida com uma determinada frequência e velocidade.

Modelo de grandes turbilhões

As propriedades de transferência de massa em uma superfície turbulenta podem ser modeladas por uma série de células rotativas que tocam a superfície e por convecção direcionam-se para o fundo do escoamento com a velocidade média da superfície.

Modelo de difusão turbulenta

Para altos níveis de turbulência a difusividade turbulenta não é amortecida na superfície sendo muito maior que a difusividade molecular, de modo que a transferência de massa independe desta última.

*MODELOS SEMI-EMPÍRICOS

Baseiam-se na análise de regressão dos dados experimentais com o intuito de estabelecer uma equação e verificar a validade das relações assumidas entre os coeficientes de transferência de massa e os parâmetros do escoamento.

*MODELOS EMPÍRICOS

Resultam de análises de regressão múltipla das variáveis consideradas importantes pelo pesquisador ou da análise dimensional dos parâmetros do escoamento e da interface gás-líquido.

Nos itens a seguir serão revistas algumas das teorias mais importantes e também algumas equações estimativas.

III.1 - Modelos Conceituais

Os modelos conceituais derivam de equações diferenciais que fazem uma interpretação das condições físicas que governam a transferência de massa na interface gás-líquido.

A maior parte destes modelos foi desenvolvida com base em 2 teorias clássicas: a teoria dos dois filmes e a teoria de renovação. A teoria cinética é geralmente considerada como um grupo separado e se baseia na diferença entre a taxa de entrada das moléculas de gás na água e a taxa de perda destas moléculas através da superfície líquida.

III.1.1 - Modelo de dois filmes

A teoria de dois filmes foi desenvolvida por Lewis e Whitman, tendo sido a primeira tentativa de explicar matematicamente o fenômeno de transferência gasosa em superfícies líquidas (Bennett e Rathbun, 1972). A teoria afirma que na interface gás-líquido existem duas camadas

laminares, uma de gás e outra de líquido, e que a resistência à transferência gasosa é dependente destas duas camadas. No caso de gases de baixa solubilidade, tal como o oxigênio na água, a resistência do filme gasoso é muito pequena se comparada ao filme líquido. Portanto, é assumido que a resistência total ao processo de difusão se dá no filme líquido.

Levando em consideração a hipótese de que a distribuição de concentração de gás é linear através do filme líquido e tomando por base a lei de Henry, esta teoria expressa a variação de concentração na camada líquida por :

$$\frac{dC_L}{dt} = K_L \frac{A}{V} (C_{sg} - C_L) \quad (\text{III.1})$$

ou

$$\frac{dC_L}{dt} = D_m \frac{A}{L_f V} (C_{sg} - C_L) \quad (\text{III.2})$$

onde:

C_L = concentração de gás na fase líquida,

K_L = coeficiente do filme líquido,

A = área superficial do líquido,

V = volume do líquido,

C_{sg} = concentração de saturação de gás na fase líquida,

D_m = coeficiente de difusão molecular do gás no líquido,

L_f = espessura do filme líquido,

Para que exista um filme laminar líquido na superfície de um canal aberto, o escoamento deve ser bastante tranquilo, o que raramente é encontrado na prática. Assim, embora esta teoria tenha contribuído no desenvolvimento dos estudos de transferência gasosa, ela não explica satisfatoriamente o processo de transferência de oxigênio em líquidos

turbulentos. O conceito de difusão em camadas laminares com uma área infinitesimal foi estendido na consideração da reposição dos elementos fluidos na interface do escoamento e foi utilizada nos modelos desenvolvidos subsequentelemente.

III.1.2 - Modelos de Renovação

Os coeficientes de transferência de massa previstos nestes modelos são funções do coeficiente de difusão molecular (D_m), de uma taxa média de renovação dos elementos da camada superficial de líquido (S) e, geralmente, da espessura média do filme líquido superficial (L_f). Os modelos de renovação incluem os modelos de penetração e os modelos de renovação da superfície por difusão e turbilhonamento.

III.1.2.1 - Modelo de Penetração

O modelo de penetração foi descrito inicialmente por Higbie e mais tarde refinado por Danckwerts. Esta teoria afirma que na superfície líquida existe um filme laminar onde o oxigênio pode penetrar por difusão molecular durante a existência do filme (Bennett e Rathbun, 1972). O tempo de existência do filme (t_e) é o tempo transcorrido desde a formação do filme até a sua reposição por líquido vindo do escoamento.

A difusão molecular em um filme laminar é governada pela equação:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (\text{III.3})$$

onde:

y = distância vertical abaixo da superfície livre para cada tempo de existência do filme, t_e .

Higbie resolveu a equação anterior chegando a uma nova

expressão para K_L :

$$K_L = 2 \sqrt{\frac{D_m}{\pi t_e}} \quad (\text{III.4})$$

A hipótese de que todos os elementos de superfície estariam expostos ao mesmo tempo, t_e , e seriam todos repostos simultaneamente não é totalmente válida quando se considera o caráter aleatório de um escoamento turbulento.

Danckwerts assumiu que a superfície líquida consiste de um número infinito de elementos de área que têm seu tempo de existência distribuídos de acordo com:

$$f(t_e) = S \exp (- S t_e) \quad (\text{III.5})$$

onde:

S = taxa média de renovação da superfície.

Resolvendo a equação (III.5) até o momento de reposição de cada elemento, e usando a expressão (III.4), Danckwerts derivou uma outra expressão para o coeficiente de transferência:

$$K_L = \sqrt{D_m S} \quad (\text{III.6})$$

III.1.2.2 - Modelos de penetração do filme

O modelo de penetração do filme, introduzido por Dobbins, consiste em se assumir a difusão molecular sobre uma superfície laminar formada por elementos de área diferencial e espessura L_f existente no topo de um líquido turbulento (Bennett e Rathbun, 1972).

Dobbins obteve a seguinte expressão para K_L :

$$K_L = \sqrt{D_m S} \coth \sqrt{\frac{S L_F^2}{D_m}} \quad (\text{III.7})$$

Em uma primeira tentativa de relacionar os parâmetros do modelo de Dobbins àqueles de um canal aberto, O'Connor e Dobbins (1958) mostraram que para a maioria dos rios o termo em $\coth$, que aparece na equação (III.7), se aproxima da unidade, tal que:

$$K_L = \sqrt{D_m S} \quad (\text{III.8})$$

Marcello e Toor (1963) apresentaram uma modificação neste modelo na qual a camada superficial não é repostada mas sim misturada ao escoamento de acordo com a equação (III.5) apresentada por Danckwerts. Eles obtiveram então a equação (III.8) para o coeficiente de transferência de massa:

$$K_L = \frac{\sqrt{D_m S}}{2} \left[\frac{1 + \cosh \sqrt{\frac{S L_F^2}{D_m}}}{\sinh \sqrt{\frac{S L_F^2}{D_m}}} \right] \quad (\text{III.9})$$

Algumas teorias foram apresentadas (Bennett e Rathbun, 1972) na tentativa de relacionar S e L_F às características do escoamento. Dentre os pesquisadores, aqueles que mais se destacaram foram O'Connor e Dobbins tendo apresentado as seguintes equações de estimativa de K_2 :

$$K_2 = \frac{127 (D_m U)^{1/2}}{H^{3/2}} \quad - \quad \text{O'Connor e Dobbins} \quad (\text{III.10})$$

$$K_2 = \frac{0,12 B_F A_1 E^{3/8} \coth \left[\frac{B_T E^{1/8}}{C_4^{1/2}} \right]}{H C_4^{3/2}} - \text{Dobbins} \quad (\text{III.11})$$

onde:

U = velocidade média do escoamento

$B_F = 1 + F^2$

$F = U / \sqrt{gH}$

$A_1 = 9,68 + 0,054 (T-20)$

T = temperatura em graus Celsius

$E = 30,0 S_M U$

S_M = declividade média do trecho

$B_T = 0,976 + 0,0137 (30^\circ - T)^{3/2}$

$C_4 = 0,9 + F$

A combinação da teoria de dois filmes e do modelo de penetração tem maior aplicabilidade do que cada um dos modelos isoladamente. Porém, nos modelos de penetração do filme o processo de difusão é visto como sendo formado de duas partes separadas: a primeira é a difusão molecular e a segunda é a difusão turbulenta. Isto implica em dificuldades de se relacionar os parâmetros do modelo aos do escoamento.

III.1.2.3 - Modelo de renovação de superfície por difusão e turbilhonamento

Este modelo foi inicialmente apresentado por King que enfatizou que o transporte de massa próximo à superfície se deve não somente à difusão molecular mas também à difusão turbulenta causada por pequenos turbilhões (Bennett e Rathbun, 1972). A equação diferencial governante neste caso, passa a ser:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial \left[(D_m + D_e) \frac{\partial C}{\partial y} \right]}{\partial y} \quad (\text{III.12})$$

onde:

D_e = coeficiente de difusão turbulenta sendo definido por $D_e = a y^n$

onde :

a, n = parâmetros independentes do tempo

y = distância vertical abaixo da superfície livre.

Resolvendo a equação (III.12) para condições de contorno definidas e um longo intervalo de tempo de renovação (t_e), King obteve (Bennett e Rathbun, 1972):

$$K_L = \frac{D_m^{1-1/n} a^{1/n} n}{\pi} \operatorname{sen} \frac{\pi}{n} \quad (\text{III.13})$$

Embora este modelo seja fisicamente mais realista que os anteriormente apresentados, na prática, o modelo recai em outras dificuldades, pois agora tem que avaliar três novos parâmetros: a, n e t_e .

III.1.3 - Teoria Cinética

A teoria cinética foi desenvolvida por Miyamoto e apresentada por Krenkel e Orlob. A principal hipótese do modelo é que as moléculas de gás que possuem uma componente de velocidade normal à interface podem entrar ou sair da fase líquida com uma determinada freqüência e velocidade, resultando na seguinte equação (Bennett e Rathbun, 1972):

$$K_L = \frac{1}{1000} \left(\frac{R_g T_a}{2\pi M} \right)^{1/2} \exp \left(- \left(\frac{M}{2R_g T_a} \right) (\mu_o)^2 \right) \quad (\text{III.14})$$

onde:

R_g = constante dos gases perfeitos,

T_a = temperatura absoluta,

M = peso molecular do gás,

μ_o = velocidade normal na qual a molécula deve atingir a interface para deixar a fase líquida.

Uma outra teoria cinética foi apresentada por Tsivoglou (1967), e também se baseia na diferença entre as taxas de entrada e saída de moléculas de gás da superfície de um líquido, obtendo a expressão:

$$K_L = b L_F n_s \quad (\text{III.15})$$

onde:

b = proporção de moléculas disponíveis na superfície que realmente escapam para a atmosfera,

n_s = número de novas camadas superficiais expostas por unidade de tempo.

Embora os parâmetros b , L_F e n_s não possam ser medidos, os estudos de Tsivoglou sobre este modelo foram de grande interesse no que diz respeito às hipóteses básicas adotadas quando se estuda a teoria da técnica de utilização de traçadores gasosos na medição de K_2 (Bennett e Rathbun, 1972, Rainwater e Holley, 1983). Os estudos de Tsivoglou que possibilitaram o desenvolvimento da referida teoria serão comentados com mais detalhes no item III.1.6.

III.1.4 - Modelo de grandes turbilhões

Fortescue e Pearson (1967) apresentaram este modelo onde foi assumido que as propriedades de transferência de massa em uma superfície turbulenta podem ser modeladas por uma série de células quadradas rotativas, que tocam a superfície e por convecção direcionam-se para o fundo do escoamento com a velocidade média da superfície.

O modelo de velocidade em cada célula é dado por:

$$\begin{aligned}u_x &= Ae \sin \left(\frac{\pi x}{\Delta} \right) \cos \left(\frac{\pi y}{\Delta} \right) \\u_y &= - Ae \cos \left(\frac{\pi x}{\Delta} \right) \sin \left(\frac{\pi y}{\Delta} \right) \\u_z &= 0,0\end{aligned}\tag{III.16}$$

onde:

u_x , u_y e u_z = velocidades na superfície nas direções x , y e z ,

$$Ae = 2 \sqrt{\bar{E}}$$

$\bar{E}$ = energia cinética média da célula

Δ = turbulência de macro escala do escoamento

O parâmetro característico que descreve o modelo de grandes turbilhonamentos é o número de Peclet (Pe):

$$Pe = \frac{\Delta \quad Ae}{D_m}\tag{III.17}$$

Fortescue e Pearson (1967) relataram que para a faixa em que Pe é relevante, a equação que descreve a distribuição de gás neste modelo é:

$$u_x \frac{\partial C}{\partial x} + u_y \frac{\partial C}{\partial y} = D_m \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) \quad (\text{III.18})$$

A solução da equação anterior permite obter:

$$K_L = 1,46 \left(\frac{D_m \bar{u}'}{\Delta} \right) \quad (\text{III.19})$$

onde:

$\bar{u}'$ = intensidade de turbulência longitudinal.

Neste modelo cada célula individual representa um redemoinho turbulento e o filme superficial é uma lâmina de redemoinhos, ao invés de ser uma lâmina estagnada.

III.1.5 - Modelo de difusão turbulenta

Neste modelo Kishinevsky inicialmente postulou que para altos níveis de turbulência, a difusividade turbulenta ϵ_y não é amortecida na superfície livre. Ele afirmou também que na superfície a difusividade turbulenta é muito maior que a difusividade molecular tal que:

$$K_L = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\epsilon_y S} \quad (\text{III.20})$$

Um exemplo de aplicação da equação acima foi mostrado por Kishinevsky e Serebryansky. Estes apresentaram resultados experimentais indicando o mesmo valor de K_L para gases com diferentes valores de D_m submetidos a níveis de turbulência extremos. Para estes testes eles concluíram que K_L era independente de D_m (Bennett e Rathbun, 1972).

III.1.6 - Aplicações práticas dos modelos conceituais

Nos modelos conceituais apresentados neste capítulo, percebe-se que eles possuem parâmetros a serem determinados, tais como: taxa de renovação de superfície, espessura do filme, taxa de dissipação de energia etc.. Geralmente estes parâmetros devem ser determinados em condições ideais, que são difíceis de serem quantificados em cursos d'água naturais, o que impossibilita a utilização destes modelos. O que se faz então é relacionar estes parâmetros a variáveis hidráulicas que possam ser medidas, ou ainda, limita-se o uso dos modelos conceituais a uma fase teórica e os utiliza como base no desenvolvimento de métodos mais práticos de medição da taxa de reaeração. Assim fez Tsivoglou (1967) que, tomando por base que as teorias de difusão e absorção são igualmente aplicáveis tanto para um gás que entra do ar para o corpo d'água quanto para um gás que sai da água para o ar, desenvolveu o estudo do método dos traçadores gasosos para medição "in situ" do coeficiente de reaeração em rios.

Tsivoglou (1967) concluiu, dentre outras coisas, que a razão dos coeficientes de desprendimento entre dois gases diferentes são independentes das condições de temperatura e misturamento. De acordo com o modelo conceitual apresentado por Tsivoglou o fator b na equação (III.15) varia com a temperatura segundo a relação (Bicudo, 1988):

$$b(T_2) = b(T_1) \frac{(\overline{C_s})_{T_1}}{(\overline{C_s})_{T_2}} \quad (III.21)$$

onde:

T_1, T_2 = dois níveis distintos de temperatura

Combinando a equação acima com a equação (III.15):

$$\frac{(K_2)_{T_2}}{(K_2)_{T_1}} = \frac{(\overline{Cs})_{T_1}}{(\overline{Cs})_{T_2}} \theta^{(T_2 - T_1)} \quad (\text{III.22})$$

onde:

θ = coeficiente de correção de temperatura, que calculados por Tsivoglou para oxigênio e água, entre 0°C e 30°C, variaram de 1,018 a 1,026.

Além desta relação com a temperatura, Tsivoglou também mostrou em seus estudos duas outras equações importantes:

$$\frac{(K_2)_1}{(K_2)_2} = \frac{(Dm)_1}{(Dm)_2} \quad (\text{III.23})$$

e

$$\frac{(Dm)_1}{(Dm)_2} = \frac{d_2}{d_1} \quad (\text{III.24})$$

As equações (III.22), (III.23) e (III.24) foram mais tarde investigadas por Rathbun et alli (1978) que confirmaram as teorias de Tsivoglou.

Utilizando-se também das teorias apresentadas por Tsivoglou, Kyosai et alli (1980) realizaram investigações teóricas e experimentais sobre a transferência de substâncias voláteis em águas de esgoto. A conclusão final dos estudos de Kyosai. levou à seguinte razão entre os coeficientes de transferência de dois gases distintos (Rainwater e Holley, 1984):

$$\frac{(K_L)_1}{(K_L)_2} = \left(\frac{(V_c)_2}{(V_c)_1} \right)^{0,629 n} \quad (\text{III.26})$$

onde :

índices 1 e 2 = representam dois gases diferentes

V_c = volume crítico, isto é, é o volume ocupado por 1 mol de uma substância à pressão e temperatura críticas,

n = assumido igual a 0,5 para taxas de renovação extremamente altas.

Rainwater e Holley (1984) apresentaram e discutiram os estudos feitos por Kyosai, e também questionaram o conceito de Dobbins com relação à variável n . A análise original de Dobbins concluiu que o valor de n varia de 0,5 a 1,0 à medida que a intensidade de misturamento aumenta. A conclusão dos ensaios de Rathbun et alli (1978), cujos resultados estão de acordo com os obtidos por Tsivoglou, isto é, $n = 1,0$, contradiz a hipótese de Kyosai, que usou dados de Rathbun, de que n teria seu valor máximo igual a 0,5. Rainwater e Holley (1984) reavaliaram os dados de Dobbins e compararam as análises de Kyosai e as de Tsivoglou, trazendo uma explicação para o uso de $n = 0,5$ por Kyosai. Na equação (III.26) se $n = 0,5$ e se o volume molecular crítico é proporcional ao cubo do diâmetro molecular, a seguinte relação é obtida:

$$\frac{(K_2)_1}{(K_2)_2} = \left(\frac{d_2}{d_1} \right)^{0,94} = \left(\frac{(V_c)_2}{(V_c)_1} \right)^{0,315} \quad (\text{III.27})$$

Nota-se então uma consistência entre as equações (III.24), (III.26) e (III.27), o que é um exemplo de como diferentes modelos (Dobbins e Tsivoglou) podem levar a resultados finais bastante similares.

III.2 - Modelos Semi-Empíricos

Os modelos semi-empíricos são construídos através da combinação de fatores que possam afetar a transferência de

massa em uma superfície livre. Estes modelos baseiam-se na análise de regressão de dados experimentais com o intuito de estabelecer uma equação e verificar a validade das relações assumidas entre os coeficientes de transferência de massa e os parâmetros do escoamento. Geralmente os passos para derivação destes modelos são:

1. Postular que K_L (ou K_2) é uma função de certos parâmetros do escoamento, baseando-se em conhecimentos prévios de modelos conceituais ou estudos empíricos anteriores;
2. Obter uma relação para K_L (ou K_2) em termos de parâmetros mais fáceis de serem medidos;
3. Checar a validade da relação construída, ajustando-a aos dados experimentais através de análise de regressão.

A opção de utilização destes modelos deve ser baseada na confiabilidade nos dados que os geraram, no seu desempenho na estimativa do coeficiente de transferência de massa gasosa e na sua facilidade de utilização.

III.3 - Modelos Empíricos

As equações empíricas resultam de análises de regressão múltipla das variáveis consideradas importantes pelo pesquisador ou da análise dimensional dos parâmetros do escoamento e da interface gás-líquido.

As equações empíricas são geralmente da forma:

$$K_2 = \psi (\theta)^{T-20^\circ} \frac{U^w}{H^j} \quad (\text{III.28})$$

onde:

- ψ = constante obtida por análise de regressão dos dados experimentais,
- θ = coeficiente de correção de temperatura,
- T = temperatura em graus Celsius,
- w e j = escolhidos por análise de regressão ou por análise dimensional da equação de estimativa.

A maior parte das equações empíricas foram desenvolvidas a partir de dados coletados para faixas específicas das características hidráulicas e físicas. A escolha de uma equação de estimativa deve ser baseada na qualidade destes dados e no seu desempenho na estimativa de coeficientes de reaeração obtidos experimentalmente.

O procedimento corrente (St.John et alli, 1984) de escolha da melhor equação empírica é inicialmente determinar experimentalmente o valor de K_2 para o rio em questão. Este valor é então comparado àqueles obtidos das diferentes fórmulas empíricas desenvolvidas sob as mesmas condições hidráulicas para a escolha da melhor equação. Esta equação é então utilizada para prever valores de K_2 para outras condições de escoamento neste rio. Entretanto, o uso de equações empíricas para outras condições de escoamento vem demonstrando ser problemático, fornecendo valores de K_2 muito distintos do valor real, obtido experimentalmente.

A utilização indiscriminada de modelos empíricos na análise de K_2 não é recomendada pois os rios possuem características hidráulicas peculiares. Isto torna pouco provável a existência de algum modelo que possa substituir satisfatoriamente a medição direta de K_2 . Por outro lado, a dificuldade de executar medições diretas de K_2 para cada rio e para cada condição de escoamento, implica na utilização das equações empíricas pelo menos como uma primeira aproximação, ou para extrapolar resultados experimentais.

Uma primeira tentativa de formulação empírica foi feita por Streeter e Phelps. A partir de dados obtidos em 1914 e 1915 no rio Ohio, a seguinte equação foi sugerida (Bennett e

Rathbun, 1972):

$$(K_2)_{20^\circ\text{C}} = \frac{Z U^\eta}{H'^2} \quad (\text{III.29})$$

onde:

H' = profundidade acima do nível mínimo de águas baixas

Z = fator de irregularidade, definido como sendo o número de mudanças na declividade de fundo do canal que produz uma variação da cota maior que 0,3 cm.

η = função de δ , onde δ é o aumento relativo médio na velocidade do escoamento por cada 1,5 m de aumento na altura de escoamento.

A equação (III.29) é raramente utilizada devido a sensibilidade dos parâmetros η e δ e também devido ao fato de H' não ser verdadeiramente um parâmetro do escoamento. Alguns pesquisadores reanalisaram os dados utilizados por Streeter e Phelps criando novas equações de estimativa de K_2 . Mais tarde, outros autores desenvolveram novas fórmulas empíricas baseando-se na teoria de transferência gasosa, misturamento do rio, análise dimensional e na combinação destes fatores. Estas fórmulas, mostradas na tabela III.1, têm pouca utilidade nos estudos de modelagem da qualidade de água quando aplicados à rios de grande porte. Nestes casos as fórmulas podem fornecer uma ampla faixa de valores de K_2 , para uma dada condição hidráulica, que não são úteis senão para se ter uma primeira aproximação (ordem de grandeza) do valor de K_2 .

TABELA III.1 - Fórmulas empíricas mais comumente utilizadas
(Adaptada de Bicudo, 1988)

Num. Equac.	Autores	K_2 (1/dia)	Condições de Desenvolvimento			
			Hmin	Hmax	Umin	Umax
1	O'CONNOR e DOBBINS (1965)	$3,72 U^{0,5} H^{-1,5}$	0,30	11,0	0,06	1,30
2	CHURCHIL et ALLI (1962)	$5,02 U^{0,969} H^{-1,679}$	0,65	3,50	0,55	1,50
3	KRENKEL e ORLOB (1962)	$173,6 (US)^{0,408} H^{-0,66}$	0,02	0,06	0,07	0,65
4	OWENS et ALLI (1964)	$6,926 U^{0,79} H^{-1,75}$	0,12	0,75	0,03	1,50
5	OWENS et AI (1964)	$5,33 U^{0,67} H^{-1,85}$	0,12	0,75	0,03	0,55
6	LANGBEIN e DURUM (1967)	$5,13 U H^{-1,99}$	0,01	11,0	0,01	1,50
7	ISAAC e GAUDY (1968)	$4,75 U H^{-1,5}$	0,15	0,40	0,17	0,50
8	NEGULESCU e ROJANSKI (1967)	$10,91 U^{0,85} H^{-1,0}$	0,05	0,15	0,20	0,60
9	CADWALLADER e McDONELL (1969)	$185,4 (US)^{0,5} H^{-1,0}$	0,06	3,50	0,03	1,50
10	PADDEN e GLOYNA (1971)	$4,52 U^{0,709} H^{-1,054}$	0,04	0,20	0,03	0,14
11	BENNETT e RATHBUN (1972)	$32,81 U^{0,419} S^{0,279} H^{-1,406}$	0,01	11,0	0,03	1,50
12	BENNETT e RATHBUN (1972)	$5,58 U^{0,607} H^{-1,689}$	0,01	11,0	0,03	1,50
13	BANSAL (1973)	$1,80 U^{0,6} H^{-1,40}$	0,30	11,0	0,06	1,50
14	FOREE (1972)	$0,30 + 595,8 S^{0,75}$	0,24	2,30	0,02	0,24

Convenção:

S - declividade média do rio, em m

U - velocidade média, em m/s

H - profundidade média, em m

CAPÍTULO IV - METODOLOGIA ADOTADA

IV.1 - Introdução

A necessidade de melhor compreender o fenômeno da reaeração e de avaliar a capacidade de reaeração de um rio com precisão induziu o aparecimento dos primeiros estudos concernentes ao emprego de traçadores na quantificação do processo de reaeração de um rio. Inicialmente a técnica envolvendo o uso de traçadores gasosos radioativos foi experimentada por Tsivoglou (1968). Mais tarde, Rathbun et alli (1978) desenvolveram a técnica de traçadores modificada, numa tentativa de evitar o emprego de substâncias radioativas. Conforme já comentado no item II.3.5. esta técnica utiliza um traçador gasoso inerte em substituição ao traçador gasoso radioativo e um traçador fluorescente para substituir a água tritiada. Sua aplicabilidade foi bastante investigada e se mostrou eficiente em rios de pequeno e médio porte. Para o caso de rios de grande porte ($Q > 100 \text{ m}^3/\text{s}$) a técnica de determinação do valor de K_2 com uso de traçadores radioativos fica ainda mais dificultada devido à necessidade de se trabalhar com altas atividades de Kr-85 . Torna-se então evidente a necessidade do aprimoramento da técnica de traçadores modificada quando aplicada a rios de grande porte. Poucas são as informações sobre a aplicação desta técnica em rios volumosos. Nesta pesquisa, pioneira no Brasil, foi adotada a técnica de traçadores modificada para a determinação experimental de K_2 no rio Paraíba do Sul ($Q = 300 \text{ m}^3/\text{s}$).

IV.2 - Descrição dos traçadores

IV.2.1 - Escolha dos traçadores

Para que a técnica de traçadores modificada possa ser aplicada na determinação do coeficiente K_2 , selecionam-se

traçadores que atendam aos seguintes requisitos:

1. O traçador gasoso deve ser inerte, de modo a poder simular o oxigênio sem ser afetado por processos químicos e biológicos existentes no corpo d'água.
2. Os traçadores, gasoso e fluorescente, devem ser de fácil detecção e não devem estar sujeitos à inibição momentânea de sua concentração devido à ação de poluentes.
3. Os traçadores devem ser possíveis de serem medidos em baixas concentrações.
4. Os traçadores não devem sofrer nenhum tipo de decaimento durante a estocagem ou no tempo de transporte do campo para o laboratório.

A total aplicabilidade dos gases hidrocarbonetos como traçador inerte ainda se encontra sob investigação. Algumas características destes gases tais como razão de coeficientes de transferência e adsorção em sedimentos em suspensão já foram amplamente testadas, com resultados favoráveis à sua utilização. Entretanto, a degradação química e biológica destes hidrocarbonetos não foi ainda profundamente estudada. Rathbun et alli (1975,1978) sugeriram que o efeito de biodegradação sobre estes traçadores é desprezível quando os testes de campo têm duração menor que 10 horas. Existem algumas incertezas quanto à facilidade de análise das concentrações destes gases em líquidos, principalmente quando se tem valores baixos de concentração.

Dentre os gases hidrocarbonetos existentes, aqueles que melhor se adequam às exigências como traçador são o etileno e o propano, pois ambos satisfazem às exigências do método. O traçador gasoso utilizado nesta pesquisa foi o gás propano pois este vem se mostrando menos sujeito à degradação biológica (Rainwater e Holley,1983), e é facilmente encontrado no mercado a custos reduzidos.

O traçador fluorescente conservativo utilizado foi Amidorodamina G Extra, traçador que vem sendo amplamente aplicado em estudos hidrológicos. Este traçador é considerado

um excelente traçador conservativo na medida em que não sofre perdas por degradação química ou biológica, por temperatura, por fotodecaimento etc.

A técnica de traçadores modificada utilizada para determinação de K_2 com o uso de traçadores gasosos inertes é baseada nas seguintes hipóteses:

1. O traçador gasoso (propano) sofre o mesmo grau de dispersão e diluição que o traçador fluorescente (Amidorodamina G) e, além disso, é perdido somente para atmosfera sem sofrer perdas por adsorção ou quaisquer outros mecanismos.
2. Os processos de transferência gasosa, que afetam o propano e o oxigênio são similares, e a razão entre as respectivas taxas de transferência K_p e K_2 não é afetada pela temperatura, turbidez ou pela presença de poluentes.
3. Os traçadores são introduzidos simultaneamente no escoamento e as concentrações de propano e Amidorodamina G são medidas a partir de uma mesma amostra.

IV.2.2 - Base matemática do método

Adeney e Becker (1919) foram os primeiros a mostrar que a reaeração é um processo de primeira ordem que pode ser descrito, num sistema verticalmente misturado, por:

$$\frac{dC}{dt} = K_2 (C_s - C) \quad (\text{IV.1})$$

onde:

C = concentração de oxigênio dissolvido na água a uma dada temperatura

K_2 = coeficiente de reaeração.

C_s = concentração de saturação de oxigênio dissolvido na

água a uma dada temperatura e pressão

Analogamente à reaeração, o fenômeno de transferência de gás propano da água para a atmosfera é dado pela expressão:

$$\frac{dC_p}{dt} = - K_p C_p \quad (IV.2)$$

onde:

K_p = coeficiente da taxa de transferência de propano da água para a atmosfera

C_p = concentração de gás propano dissolvido na massa d'água

A solução da equação (IV.2) para K_p constante é dada por:

$$\frac{C_p}{(C_p)_{t=0}} = \exp (- K_p t) \quad (IV.3)$$

Durante o transporte advectivo do propano entre duas seções em estudo num corpo d'água deve-se considerar que, além da saída do gás para a atmosfera, ocorre uma contínua diminuição da concentração de traçador gasoso devido aos fenômenos de dispersão e diluição. Para que seja possível corrigir a diminuição da concentração de traçador gasoso devido a estes dois últimos fenômenos um traçador conservativo deve ser introduzido simultaneamente com o traçador gasoso. A relação entre as concentrações máximas de traçador conservativo de duas seções de controle no escoamento é representada pelo fator de diluição ϕ , dado pela expressão:

$$\phi = \frac{(C_T)_2}{(C_T)_1} \quad (IV.4)$$

onde:

sub-índices 1 e 2 = seções de montante e jusante de um trecho de rio.

C_T = concentração de traçador conservativo.

A inclusão do fator de diluição ϕ na equação (IV.3) permite estendê-la ao deslocamento da massa líquida marcada com traçador gasoso entre duas seções de controle de um rio. Assim a equação (IV.3) pode ser reescrita sob a forma:

$$\frac{(C_p)_2}{(C_p)_1} = \phi \exp(-K_p(t_2 - t_1)) \quad (IV.5)$$

Combinando as equações (IV.4) e (IV.5) obtém-se:

$$\frac{\left(\frac{C_p}{C_T}\right)_2}{\left(\frac{C_p}{C_T}\right)_1} = \exp(-K_p(t_2 - t_1)) \quad (IV.6)$$

Explicitando K_p na equação (IV.6):

$$K_p = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{\left(\frac{C_p}{C_T} \right)_1}{\left(\frac{C_p}{C_T} \right)_2} \quad (IV.7)$$

A equação (IV.7), já apresentada no item II.3.5, é a base para interpretação dos dados obtidos "in situ" conhecendo-se as concentrações de propano e Amidorodamina G Extra nas seções 1 e 2 e o tempo t . Nesta equação t é o tempo contado desde o início da injeção até o instante correspondente ao pico da curva de passagem. Normalmente, a equação (IV.7) não deve ser usada diretamente e sim deve-se obter o valor de K_p através da plotagem em escala logarítmica dos pontos cuja ordenada é a razão C_p / C_T e a abcissa é o tempo t . Deste modo a equação (IV.7) fornecerá uma reta, cuja declividade é o próprio valor de K_p . O valor de K_2 é obtido através da equação (II.21), aqui reescrita, substituindo-se o valor encontrado para K_p .

$$K_2 = 1,39 \quad K_p$$

IV.3 - METODOLOGIA

O fato do traçador fluorescente ser fácil e rapidamente medido "in situ" faz com que este seja utilizado para o monitoramento e conseqüente identificação da passagem dos traçadores (fluorescente e gasoso) pelas seções de controle. A utilização do traçador fluorescente, além de servir para o monitoramento, permite a obtenção de uma medida correta do tempo de viagem dos traçadores, bem como serve de base no cálculo da dispersão e diluição do traçador gasoso no corpo d'água.

O traçador gasoso propano e o traçador fluorescente Amidorodamina G são injetados no rio de forma contínua por um período suficientemente longo de modo que na seção mais a jusante do trecho em estudo eles possam ser medidos com uma precisão da ordem de 2%.

O propano é injetado continuamente no rio através do seu borbulhamento por um difusor de tecido poroso colocado no fundo do rio, no centro do escoamento.

O gás é alimentado diretamente de um cilindro contendo propano em forma líquida, e sua vazão é controlada por rotâmetro (medidor volumétrico de fluxo), termômetro e por manômetros.

A Amidorodamina G é injetada no mesmo local e durante o mesmo intervalo de tempo que o propano. O traçador fluorescente é previamente diluído na concentração estimada, colocado em um recipiente e bombeado para as mangueiras distribuidoras de traçador, posicionadas junto com os difusores. No item IV.4.3 deste capítulo são fornecidos detalhes dos equipamentos utilizados.

As amostras são coletadas nas seções 1 e 2 durante a passagem da nuvem de traçador nestas seções. As concentrações de propano e Amidorodamina G são determinadas em laboratório, respectivamente através dos processos de cromatografia gasosa e espectrofluorimetria.

IV.4 - Procedimento de Campo

IV.4.1 - Critérios de seleção dos postos de amostragem

A seleção de postos de amostragem deve ser feita baseada em critérios que levem em conta facilitar o trabalho logístico, permitindo uma boa precisão na determinação de K_2 no trecho.

Os postos devem ser escolhidos de modo que se tenha, no rio em estudo, trechos com características hidráulicas homogêneas. Assim, sempre que houver trechos com mudanças

bruscas de seção transversal, grande variação na declividade, pontos de lançamentos de poluentes ou tributários, deve-se considerar a possibilidade de um novo trecho de estudo. Por outro lado os trechos também devem ser suficientemente longos de modo a permitir uma variação na concentração de traçador gasoso que possibilite o cálculo de K_2 entre duas seções subsequentes. Caso o trecho seja encachoeirado, esta distância será fortemente reduzida.

A localização dos postos de injeção e coleta de amostras deve ser escolhida de forma a otimizar as condições de trabalho da equipe, instalações dos equipamentos e acesso de veículos. A implantação das seções de coleta sobre pontes é bastante desejável.

Em geral o período ideal de ensaios ocorre em época de estiagem, onde as condições de autodepuração de um curso d'água são as mais desfavoráveis. É interessante que se realize ensaios também em épocas de cheias para que se possa estabelecer comparações da capacidade de reaeração do rio em diferentes fases do ano hidrológico.

IV.4.2 - Pré-dimensionamento

O pré-dimensionamento visa principalmente uma estimativa das quantidades de traçadores gasoso e fluorescente a serem empregados, mas também possibilita um planejamento mais racional das atividades a serem desenvolvidas no campo. Geralmente, estas quantidades são tanto menores quanto mais eficiente é o processo de injeção e quanto maior é a sensibilidade dos equipamentos de análise.

A necessidade de um pré-dimensionamento está relacionada com otimização da precisão, das quantidades dos traçadores empregados e dos custos envolvidos numa experiência de campo. O pré-dimensionamento é feito baseado em parâmetros hidráulicos do escoamento tais como: vazão, velocidade média, coeficiente de dispersão longitudinal, e profundidade média, sendo estes estimados ou obtidos em experimentos anteriores.

O roteiro de cálculo para o pré-dimensionamento , a

seguir apresentado, consiste basicamente em se empregar a equação (IV.8), que descreve o comportamento dos traçadores no corpo d'água sujeito, dentre outros, aos fenômenos de dispersão e reaeração, adotando-se os devidos valores das características hidráulicas do rio ou calculando-se os demais parâmetros necessários no roteiro. Em cada sub-ítem a seguir é descrito pelo menos um modo de estimação dos referidos parâmetros. Cabe ressaltar que um dos parâmetros importantes no pré-dimensionamento é o valor de K_2 , que é exatamente o objeto de pesquisa. Nesta situação as equações empíricas podem auxiliar na estimativa de K_2 .

Segundo Rathbun (1979) a equação (IV.8) permite calcular a concentração de traçador gasoso no rio, em um instante de tempo t , a uma distância x do local de injeção de um traçador gasoso realizada durante um período de tempo τ :

$$C_g(x,t) = \frac{C_{go}}{2} \exp \left(\frac{-K\tau x}{U} \right) \left[\operatorname{erf}(TA) - \operatorname{erf}(TB) \right] \quad (IV.8)$$

onde:

- $C_g(x,t)$ = concentração de traçador gasoso no rio a uma distância x , em um instante de tempo t
- C_{go} = concentração de traçador gasoso na água no local da injeção
- $K\tau$ = coeficiente de transferência de traçador gasoso
- U = velocidade média do escoamento
- x = distância
- erf = função erro (tabelada)

$$T_A = \frac{x - U \cdot (t - \tau) \cdot (1 + F_a)}{\sqrt{4 K_d (t - \tau)}}$$

$$T_B = \frac{x - U \cdot t \cdot (1 + F_a)}{\sqrt{4 K_d t}}$$

K_d = coeficiente de dispersão longitudinal

t = tempo medido desde o começo da injeção de traçadores.

τ = período de tempo de injeção

F_a = $2 K_r K_d / U^2$

O tempo de viagem, t_m , do pico da curva concentração versus tempo é dado por:

$$t_m = \frac{x + \frac{U\tau}{2} (1 + F_a)}{U (1 + F_a)} \quad (\text{IV.9})$$

Substituindo a equação IV.9 na equação IV.8 obtem-se:

$$C_{gm}(x,t) = \frac{C_{go}}{2} \exp \left(\frac{-K_r x}{U} \right) \left(\operatorname{erf} (T_A') - \operatorname{erf} (T_B') \right) \quad (\text{IV.10})$$

onde:

$C_{gm}(x,t)$ = valor da concentração de pico na posição x ,
no tempo t .

$$TA' = \frac{x - U \cdot (tm - \tau) \cdot (1 + Fa)}{\sqrt{4 Kd (tm - \tau)}}$$

$$TB' = \frac{x - U \cdot tm \cdot (1 + Fa)}{\sqrt{4 Kd tm}}$$

Aplicando a equação do balanço de massa:

$$Q C_{bkg} + \varepsilon q_G = Q C_{Go} \quad (IV.11)$$

onde:

Q = vazão do rio

C_{bkg} = concentração de "background" de gás na água

ε = eficiência do processo de absorção de gás pela água

q_G = vazão de saída de gás através dos difusores.

Assumindo que a concentração de "background" é desprezível quando comparada à concentração de gás injetado, isto é, $C_{bkg} = 0$, a equação (IV.11) simplifica-se em:

$$q_G = \frac{C_{Go} Q}{\varepsilon} \quad (IV.12)$$

Para o caso do traçador fluorescente a equação (IV.12) transforma-se em:

$$q_d = \frac{C_{do} Q}{C_{di}} \quad (IV.13)$$

onde:

C_{do} = concentração de traçador fluorescente na seção de

injeção

q_d = vazão de injeção de traçador fluorescente.

C_{di} = concentração de traçador na solução injetada.

Conforme se observa nas equações (IV.12) e (IV.13), o conhecimento da vazão do rio é de fundamental importância na estimativa das concentrações de injeção dos traçadores. A vazão pode ser obtida por consulta aos registros de postos fluviométricos e suas respectivas curvas-chave.

No caso de se tratar de rios de pequeno porte pode-se fazer uma avaliação de caráter expedito da vazão através do uso de traçadores fluorescentes cerca de 1 ou 2 dias antes do ensaio definitivo (Kilpatrick e Cobb, 1985).

É importante que seja feita uma consulta a registros anteriores da vazão local bem como o conhecimento de eventuais estudos anteriores, pois estes podem indicar valores mais adequados de K_d e de massas de traçadores fluorescentes utilizadas.

IV.4.2.1 - Estimativa da quantidade de gás requerida

A estimativa da quantidade de gás baseia-se no uso das equações (IV.10) e (IV.12). Na equação (IV.10) as variáveis x , u , K_d , K_r e H podem ser estimadas através das propriedades hidráulicas e geométricas do rio. O valor de C_{gm} pode ser fixado em $1,0 \mu\text{g/L}$, pois segundo Shultz (1976) as análises cromatográficas conseguem fornecer uma precisão de 2% para esta ordem de concentração. As variáveis restantes são C_{go} , τ e t_m que é função de τ como dado na equação (IV.9). Devido ao fato que a equação (IV.10) não pode ser resolvida explicitamente em função de τ , o procedimento adotado consistiu em ajustar o valor de τ baseado na vazão do rio e então computar C_{go} . O valor de C_{go} é inserido na equação (IV.12) juntamente com a vazão do rio e a eficiência do processo de absorção (ϵ).

A quantidade final de propano a ser usada é dada por:

$$W_p = \frac{q_{GP} \tau}{1000} \quad (IV.14)$$

onde:

W_p = peso do gás, em kg

q_{GP} = vazão de saída de gás propano pelos difusores, em g/min

A vazão mássica de traçador gasoso obtida na equação (IV.14) deve ser convertida em taxas volumétricas utilizando-se as propriedades dos gases perfeitos, o que conduz à relação:

$$V_p = 0,0193 q_{GP} \quad (IV.15)$$

onde:

V_p = taxa volumétrica de saída do propano, em ft^3/min

Na prática, a vazão máxima é limitada pelo efeito de congelamento dos cilindros, que pode ocorrer no caso de vazões muito altas. O congelamento traz como consequência a diminuição da vazão de gás, inclusive com possibilidade de obstrução da saída de gás. Para minimizar este inconveniente, procura-se aumentar o período de injeção e utilizar algum artifício de modo a evitar o congelamento dos cilindros durante este período. Uma segunda alternativa é aumentar o número de cilindros com gás de modo que a vazão liberada por cada um deles seja menor, reduzindo o efeito de congelamento.

IV.4.2.2 - Escolha do período de injeção, τ

O período de injeção τ deve ser determinado para permitir o cálculo da vazão de injeção de traçador. Rathbun (1979) apresenta uma tabela com diversos períodos de injeção para diferentes vazões do rio. Esta tabela foi constituída baseada em experimentos em pequenos rios e para um sistema específico de difusão do gás, o que possivelmente não pode ser extrapolado para o caso de rios de grande porte. O maior valor de vazão apresentado na tabela é $8,5 \text{ m}^3/\text{s}$ (não compatível com rios de maior porte), e para esta vazão é sugerido um período τ de 120 min. Para vazões maiores deve-se adotar um período igual ou maior que 120 min, de modo a otimizar as condições de trabalho, isto é, escolher um período τ que não seja tão curto que aumente muito a vazão de injeção de gás, provocando assim o congelamento dos cilindros, nem um período tão longo de modo que se torne exaustiva a permanência da equipe de trabalho no local da injeção e nas seções de monitoramento.

IV.4.2.3 - Estimativa da eficiência do processo de absorção

A eficiência do processo de absorção, ϵ , é definida como sendo a razão entre a quantidade de gás que efetivamente se dissolve na água e a quantidade de gás que passa através dos difusores. O valor de ϵ depende de uma combinação de variáveis que incluem a profundidade e velocidade média do rio na seção de injeção, a temperatura da água do rio, a vazão de saída do gás pelos difusores e das características construtivas do difusor. A tabela IV.1 lista as quatro variáveis que afetam a eficiência do processo de absorção e atribui uma avaliação quantitativa que varia de positivo, médio ou negativo para cada faixa de valores das variáveis.

TABELA IV.1 - Variáveis e faixas de variáveis tendo efeito positivo, médio ou negativo na eficiência do processo de absorção (segundo Rathbun,1979).

EFEITO NA EFICIENCIA DE ABSORCAO	POSITIVO	MEDIO	NEGATIVO
PROFUNDIDADE MEDIA (m)	> 0,8	<0,8, >0,3	< 0,3
VELOCIDADE MEDIA (m/s)	> 0,3	<0,3,>0,15	< 0,15
TEMPERATURA AGUA (graus Celsius)	< 15	>15 , <20	> 20
VAZAO DE SAIDA DE GAS ATRAVES DOS DIFUSORES (ft3/min)	<0,18	>0,18,<0,70	> 0,70

A eficiência de absorção é estimada conhecendo-se as condições no local de injeção e então determinando as correspondentes variáveis positivas, médias e negativas da tabela IV.1.

Usando uma vazão média de saída de gás, determina-se o número de variáveis positivas subtraído do número de variáveis negativas, e os valores de ϵ podem ser então obtidos na tabela IV.2.

TABELA IV.2 - Eficiência de absorção para injeção de traçador gasoso (segundo Rathbun,1979).

VARIAVEIS POSITIVAS MENOS VARIAVEIS NEGATIVAS	EFICIENCIAS (ϵ)
4 A 2	0.15
+ 1 A -1	0.075
- 2 A -4	0.0375

Deve-se ressaltar que os valores constantes nas tabelas IV.1 e IV.2 acima são resultantes de experiências anteriores

com um tipo pré-definido de difusor, podendo se alterar quando se tratar de um sistema de difusores diferente.

IV.4.2.4 - Estimativa do coeficiente de transferência do gás, K_r

Algumas equações preditivas (Rathbun, 1977) podem ser usadas para estimar K_2 e então este coeficiente pode ser convertido em K_r através da equação (II.21) . A maioria destas equações exigem o conhecimento da velocidade média e da profundidade, e algumas exigem o conhecimento da declividade da linha d'água. Estas equações fornecem uma faixa muito grande de valores de K_2 que pode ser reduzida quando se utiliza uma equação desenvolvida sob condições hidráulicas semelhantes às do rio em estudo. Caso os valores de velocidade e profundidade não sejam disponíveis, existem equações que exigem apenas a declividade. Se for assumido que o escoamento é uniforme, o que na prática é muito difícil, temos que a declividade da linha d'água é aproximadamente igual à declividade do canal, que pode ser obtida através de uma planta topográfica. Duas destas equações são:

$$K_2 \text{ (dia}^{-1}\text{)} = 0.27 + 4940 S_m^{1/2} \quad (\text{Foree}) \quad (\text{IV.16})$$

$$K_2 \text{ (dia}^{-1}\text{)} = 3130 S_m \quad (\text{Tsivoglou e Neal}) \quad (\text{IV.17})$$

onde:

S_m = declividade do trecho de rio em estudo

IV.4.2.5 - Estimativa do coeficiente de dispersão, K_d

Este coeficiente pode ser estimado por vários métodos, por exemplo o método de Fischer , que possui a desvantagem de exigir um grande número de informações prévias. McQuivey e Keefer apresentaram uma equação que exige apenas o

conhecimento da vazão do rio, da declividade da linha de energia e a largura do rio (Rigo, 1992):

$$K_d = 3.5 \frac{Q}{Se B} \quad (IV.18)$$

onde:

K_d = coeficiente de dispersão longitudinal em m^2/min ;

Q = vazão do rio, em m^3/s ;

Se = declividade da linha energética, em m/m , e,

B = largura média na seção de escoamento, em m

Esta equação é válida para valores de Número de Froude menores que 0.5. Fora desta faixa pode-se aplicar também outras equações como a de Jain , Liu ou Fischer et alli. Esta última se apresenta sob a forma:

$$K_d = 0.011 \frac{U^2 B^2}{H U_*} \quad (IV.19)$$

onde:

U = velocidade média do escoamento

B = largura média da seção

H = profundidade média

U_* = velocidade de fricção dada por $\sqrt{gHS_M}$

Pode-se também determinar este coeficiente através de um ensaio com traçador fluorescente e calcular K_d por ajuste das curvas de passagem nas seções de controle.

Uma descrição mais detalhada a respeito dos métodos de estimativa de K_d pode ser encontrada em Rigo (1992).

IV.4.2.6 - Estimativa da velocidade média, U, e tempo de trânsito, t

A velocidade média, U, da água no trecho está relacionada ao tempo de trânsito e ao comprimento do trecho por:

$$U = \frac{X}{t} \quad (\text{IV.20})$$

onde:

U = velocidade média

X = extensão do trecho

Caso os dados sobre tempo de trânsito não estejam disponíveis, este pode ser estimado ou medido. Os métodos para sua estimação mais comumente utilizados são apresentados em Boning e Eikenberry e Davis. Os procedimentos para medição do tempo de trânsito utilizando um traçador fluorescente são descritos em Kilpatrick, Martens e Wilson (1970).

O conhecimento do tempo de trânsito é também necessário no planejamento do experimento. O trecho a ser estudado deve possuir um tempo de trânsito suficientemente grande para permitir uma variação sensível na concentração de traçador gasoso, e também não deve ser muito longo, pois se assim for poderá haver um aumento na quantidade de traçador a ser utilizada. Também a curva C versus t pode ficar tão achatada que a determinação dos picos pode ser dificultada.

Definidas as quantidades de traçadores a serem utilizadas, faz-se um planejamento do ensaio de campo, procurando adotar a seqüência de preparo, injeção, coleta e análise dos traçadores, mostrada a seguir.

IV.4.3 - Preparo e injeção dos traçadores

IV.4.3.1 - Injeção do gás hidrocarboneto (propano)

Difusores

Devido à baixa solubilidade do gás propano, este não é absorvido pela água do rio com facilidade. A fim de promover uma maior eficiência na absorção do propano pela água, durante a injeção, faz-se necessária a utilização de um ou mais difusores porosos dispostos no fundo da seção. Estes difusores podem ser de diferentes materiais, por exemplo, cerâmica, plástico, ou ainda tecido. Dependendo da finalidade a que se destina, isto é, para trabalhos em canais de laboratório ou experimentos em rios de pequena profundidade e vazão, os difusores comercialmente produzidos para uso em aeradores de estações de tratamento de efluentes com ar ou oxigênio comprimido podem ser eficazes. Entretanto, no caso do estudo em questão foi projetado e construído um difusor de modo a aumentar a eficiência de absorção, baratear os custos e permitir uma rápida instalação no fundo do rio.

O difusor construído é mostrado de forma esquemática na Figura IV.1. É constituído basicamente de um tecido plástico poroso com poros da ordem de $20\ \mu$ de diâmetro. O tecido utilizado nos trabalhos de campo, gentilmente cedido pela firma REMAE, foi montado sobre uma haste metálica com uma extensão de cerca de 2m. Na extremidade da estrutura colocou-se um "cap" com um furo central em cuja parte externa se acopla a mangueira alimentadora do gás. Na parte inferior do difusor são colocados lastros com a finalidade de manter o difusor o mais próximo do fundo do rio sem ser levado pela corrente ou boiar devido à corrente ascendente criada pelo fluxo de gás. Os difusores devem, preferencialmente, ser colocados no centro do escoamento principal.

Como foi dito anteriormente a eficiência de injeção do gás através dos difusores é função da coluna d'água sobre os difusores, do tamanho das bolhas produzidas pelos difusores e

da temperatura da água, que afeta a solubilidade do gás. Quanto menor for a malha do tecido do difusor menor é o diâmetro das bolhas produzidas, consequentemente aumentando a área de contato entre o gás e a água.

Quanto mais fundo for colocado o difusor, maior é o percurso das bolhas de gás desde a saída do difusor até a superfície livre, consequentemente aumentando o tempo de contato entre o gás e a água. O conhecimento da eficiência real exata de absorção de gás, em geral variando de 5 a 20%, é prescindível desde que se tenha garantida na seção mais a jusante os valores de concentração desejada de gás suficiente para análise.

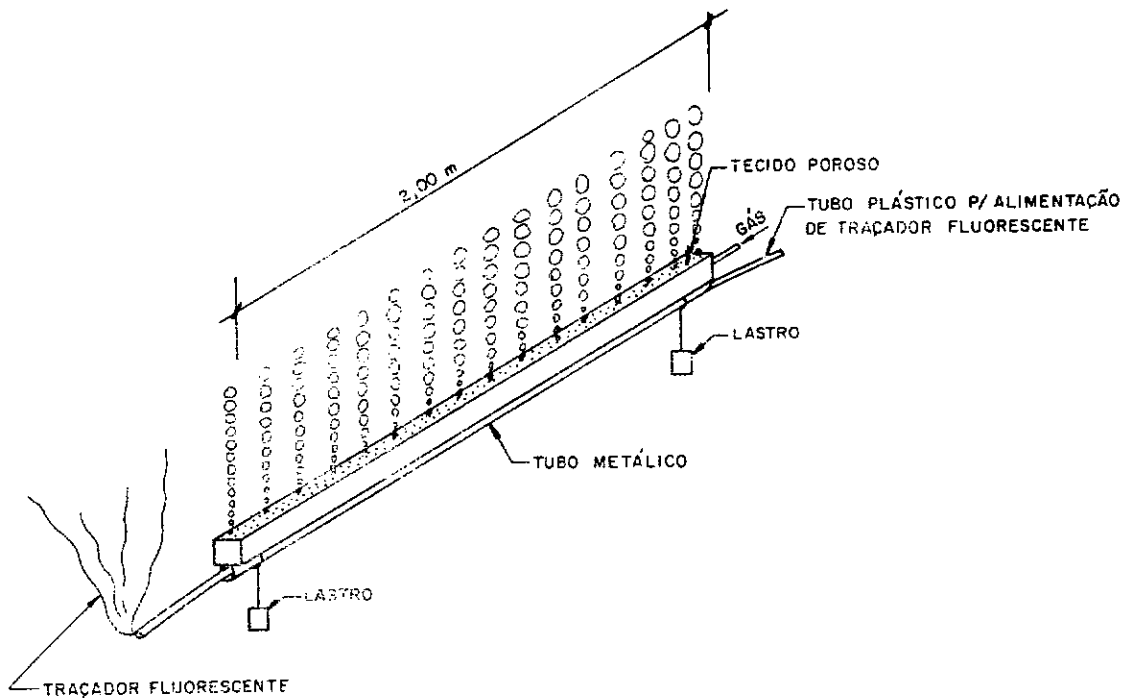


FIGURA IV.1 - Esquema ilustrativo do difusor poroso.

Cilindros de alimentação

No Brasil, o gás propano é geralmente encontrado associado aos gases metano e butano formando o chamado "gás de cozinha" utilizado para fins domésticos. Algumas distribuidoras de gás comercializam o gás propano "puro" utilizado para fins industriais. Nestes locais é também possível adquirir o gás propano "natural", que foi utilizado nesta pesquisa. Este gás vem com algum grau de impurezas (traços dos gases etileno e butano) mas que não alteram os procedimentos de injeção, coleta e análise aqui descritos. O gás vem acondicionado sob a forma líquida em cilindros de diferentes tamanhos. Os cilindros utilizados neste experimento possuem capacidade para 45 kg de propano e têm peso total de cerca de 100 kg com altura aproximada de 1,10m e diâmetro médio de 38 cm.

Um dos maiores problemas concernentes a utilização dos cilindros durante uma injeção contínua e com uma vazão de saída de gás muito alta, consiste no congelamento dos cilindros, o que conduz a uma contínua diminuição da vazão podendo chegar até o bloqueamento de saída de gás. Para resolver tal questão procura-se diminuir a vazão de saída de gás - o que acarreta um aumento no número de cilindros - ou mantém-se os cilindros imersos em água em uma temperatura mais alta, temperatura ambiente, por exemplo. A solução adotada nos ensaios realizados nesta pesquisa foi instalar os cilindros dentro do próprio rio, deixando com que o fluxo d'água funcionasse como trocador de calor com os cilindros. Esta solução, embora pouco convencional, foi eficiente e simples.

Acessórios

No sistema de injeção contínua de gás propano são necessários, além de cilindros e difusores, alguns acessórios que, além de facilitar o controle do procedimento da injeção,

permitem manter constante a vazão mássica de gás. Este controle é feito através de válvulas reguladoras de pressão, termômetro e rotâmetro (medidor de fluxo volumétrico de gás) instalados próximo ao cilindro de gás.

A lei dos gases perfeitos é expressa pela equação a seguir:

$$P V_g = n R_g T_a \quad (IV.21)$$

onde:

P = Pressão do gás

V_g = Volume do gás

n = número de moles = m / M

M = massa do gás

R_g = constante dos gases perfeitos = 0.08205

T_a = temperatura absoluta

Observando-se a equação (IV.21) percebe-se que uma certa massa constante de gás pode ser injetada em um rio mantendo-se a temperatura, a pressão e o volume constantes, o que é conseguido respectivamente através de controles tipo termômetro, válvulas reguladoras de pressão e rotâmetro. A Figura IV.2 mostra um esquema ilustrativo dos equipamentos utilizados na injeção contínua de traçador gasoso.

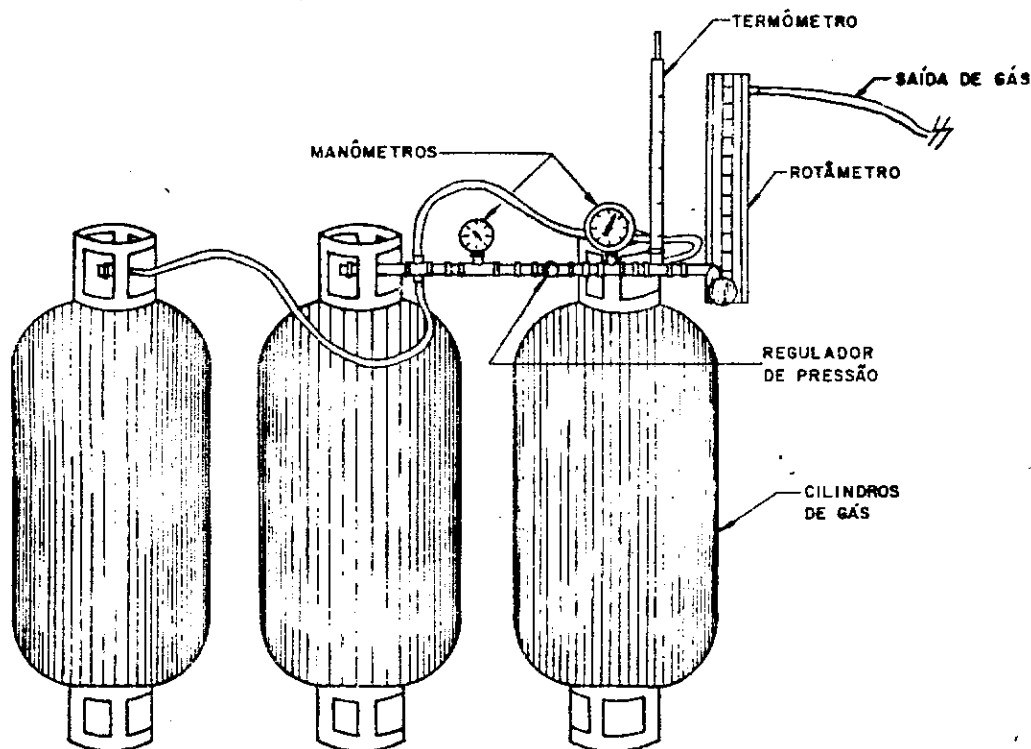


FIGURA IV.2 - Esquema de montagem dos equipamentos utilizados na injeção contínua de traçador gasoso.

IV.4.3.2 - Preparo e injeção do traçador fluorescente

A maioria dos traçadores fluorescentes comumente utilizados em aplicações hidrológicas (Amidorodamina G Extra, Rodamina WT, Sulforodamina B) são adquiridos comercialmente na forma de pó e em alguns casos, em solução concentrada de 20 ou 30%. A massa a ser injetada, obtida no pré-dimensionamento (item IV.4.2) é diluída na proporção desejada em água, álcool ou na mistura água/álcool. O uso de álcool facilita a diluição inicial, principalmente quando se trabalha com maiores concentrações de traçador , pois a solubilidade é maior em álcool do que em água. Quando se trabalha com grandes volumes de diluição, esta geralmente é feita em barris de plástico com capacidade de 50 litros. Após a diluição do traçador fluorescente este é colocado em um injetor. A Figura IV.3 apresenta esquematicamente este injetor com capacidade volumétrica de 30 l constituído basicamente de um cilindro principal, em P.V.C., uma base,

uma tampa, um medidor externo de nível. Um conjunto pá / motor de misturamento assegura homogeneização no injetor e um dispositivo garante um nível (carga) constante. Na tubulação de saída do injetor é conectada uma bomba peristáltica cuja função é promover o controle da vazão de injeção de traçador fluorescente durante todo o ensaio. A vazão da bomba peristáltica é função da tensão de entrada, que em geral pode ser ajustada continuamente. A vazão de traçador é diretamente proporcional à tensão aplicada nos terminais do motor. A seleção da tensão a ser utilizada no campo é feita após calibração da bomba em laboratório, no qual é construída uma curva vazão versus tensão aplicada sobre o motor da bomba. O diâmetro da tubulação de injeção de traçador fluorescente geralmente situa-se na faixa de 3 a 6 mm. Nos ensaios realizados foi utilizado um tubo de polietileno transparente ("mangueira transparente") de 6,4 mm de diâmetro e 60 m de extensão. Este tubo foi fixado na haste do difusor, como mostrado na figura IV.1 , para que pudesse ser mantido no fundo do rio, juntamente com o difusor de gás.

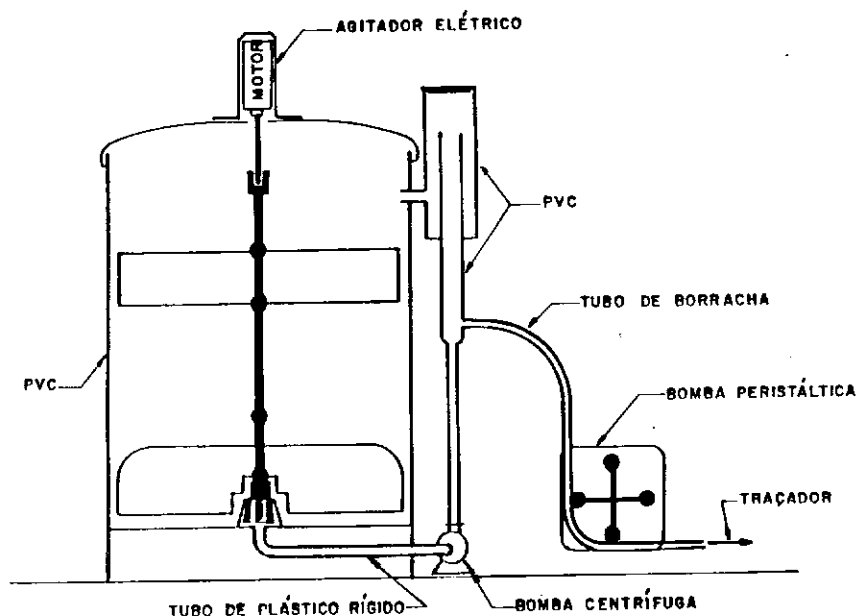


FIGURA IV.3 - Esquema do injetor contínuo de traçador fluorescente desenvolvido no L.T./COPPE-UFRJ

IV.4.4 - Coleta de amostras

A passagem da massa de água marcada (com Amidorodamina G Extra e propano) pode ser monitorada através de um fluorímetro portátil. O fluorímetro utilizado neste ensaio foi um Turner modelo T10. O fluorímetro deve ser previamente calibrado em laboratório, utilizando para isso padrões com diferentes concentrações conhecidas do mesmo traçador a ser usado "in situ", diluído na água do rio. Uma descrição detalhada do funcionamento deste aparelho pode ser encontrada em Wilson Jr.(1968).

Em cada posto de monitoramento são coletadas amostras antes mesmo do tempo previsto para passagem da pluma, a fim de se obter uma medida da fluorescência naturalmente presente no rio ("background").

A frequência de coleta de amostras pode ser determinada após simulação das curvas de passagem nos diversos postos de coleta feita com auxílio de um programa de computador que utiliza valores estimados das grandezas hidráulicas substituídas na equação de Taylor (Rigo,1992). A fim de obter uma melhor definição da curva de passagem de traçador, deve-se diminuir o intervalo entre as coletas quando da passagem dos picos. Os instantes das variações das frequências de coleta são pré-definidos no laboratório, após simuladas as curvas de passagem, que são levadas para o campo para orientar a tomada de decisões. Através das leituras fluorimétricas verifica-se o que realmente está ocorrendo durante o ensaio.

Para amostragem utiliza-se uma garrafa de vidro âmbar com capacidade volumétrica de 120 ml. Em cada tampa plástica dos frascos foram feitos furos centrais para posterior extração da alíquota a ser analisada. Sob a tampa foi colocado um septo de silicone cuja finalidade é vedar o frasco e permitir a introdução da agulha de amostragem sem destruição da vedação da amostra. A face inferior deste septo, em Teflon, voltada para o líquido, impede que o propano eventualmente seja adsorvido ao silicone.

A coleta de amostras é realizada com auxílio de um coletor de amostras desenvolvido a partir do modelo inicial apresentado por Tsivoglou (1967), tal como mostrado na Figura IV.4 . Este coletor, lastrado, permite que a água entre no frasco através de um tubo central que tem sua extremidade junto ao fundo do frasco, e que simultaneamente o ar existente dentro do frasco saia independentemente por outro tubo metálico de pequeno diâmetro. Deste modo este coletor possibilita a entrada de água no frasco sem que haja borbulhamento, evitando perdas localizadas de traçador gasoso. No interior de cada frasco foi colocado 1 ml de Formalina antes da coleta de amostras. Esta substância bactericida evita que o traçador gasoso sofra perdas por degradação biológica (Rainwater e Holley,1983).

Simultaneamente, foram coletadas amostras em frascos plásticos com capacidade volumétrica de 60 ml para análise fluorimétrica. Esta coleta adicional permite obter as concentrações de traçador naturalmente existentes no rio (concentração de "background") e também confirmar aquelas obtidas das amostras extraídas dos frascos de vidro.

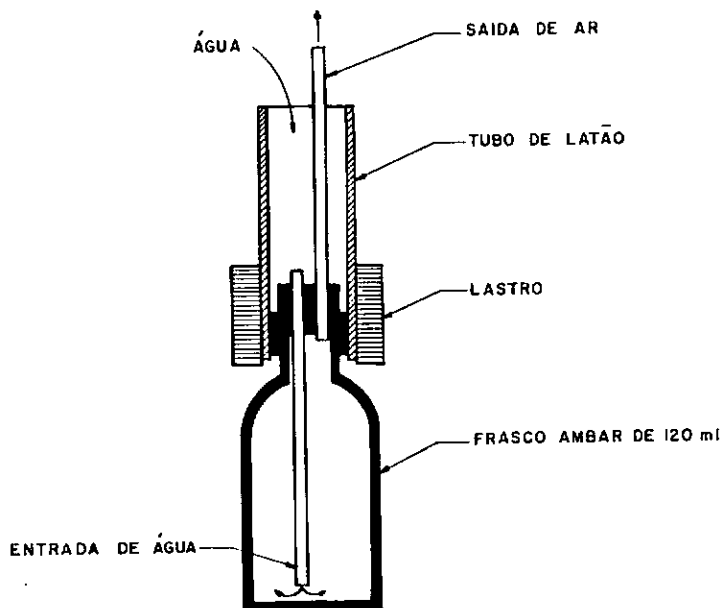


FIGURA IV.4 - Coletor de amostras

As garrafas de vidro foram acondicionadas em caixas de isopor e os frascos plásticos em engradados cobertos com plástico negro para evitar possíveis perdas de traçador devido ao fenômeno de fotodecaimento e posteriormente levados ao laboratório para análise.

IV.5 - PROCEDIMENTO DE LABORATÓRIO

IV.5.1 - Preparo e análise das amostras

IV.5.1.1 - Preparo e análise do traçador fluorescente (Amidorodamina G)

As análises de fluorescência são feitas através de um espectrofluorímetro Jobin-Yvon JY-3C. Para estas análises basta que se retire dos frascos de coleta uma alíquota de 3 ml colocando-a em cubetas especiais, de vidro ou de quartzo. A resposta fornecida pelo aparelho é a intensidade de fluorescência que, através de uma reta de calibração levantada para o traçador e água do rio em questão, pode ser transformada em concentração de traçador fluorescente. Uma descrição detalhada das técnicas espectrofluorimétricas bem como do funcionamento de um espectrofluorímetro é encontrada em Benischke (1989). A técnica analítica utilizada, denominada "Varredura Síncrona", foi originalmente desenvolvida por Behrens (1973) e gradativamente adaptada e otimizada no Laboratório de Traçadores da COPPE/UFRJ.

IV.5.1.2 - Preparo do traçador gasoso (propano)

As análises das concentrações de propano em cada amostra foram feitas através da técnica de cromatografia gasosa (Ciola, 1985). O aparelho utilizado foi um cromatógrafo a gás marca Varian, modelo 3700, equipado com um detetor de ionização de chama, adequado para o volume das amostras e suas concentrações (da ordem de ppb). Este detetor é o mais indicado para a análise de compostos orgânicos e apresenta

uma ampla faixa de resposta linear, sendo capaz de medir entre micrograma e picograma do composto sob análise.

O enchimento da coluna cromatográfica utilizado foi "Porapak Q". Este material é bastante indicado para a separação de compostos orgânicos de amostras que contém água. Cada amostra foi extraída dos frascos de amostragem mediante a perfuração do septo de silicone e a sucção de um volume de 1 ml do espaço gasoso ("head space") acima da superfície líquida. Esta extração foi feita com a utilização de uma seringa especial para injeção de amostras gasosas no injetor cromatográfico ("gas-tight syringe"), marca Hamilton, com capacidade total de 1 ml. A metodologia empregada no preparo dos frascos para extração da amostra baseou-se nos conceitos de uma técnica mais geral conhecida como "head space" e nos conceitos teóricos da físico-química e termodinâmica. Para efetuar o transporte da amostra injetada ao longo da coluna até o detetor foi utilizado o gás de arraste Nitrogênio Ultra-Puro. Os gases utilizados na mistura para produzir a chama no detetor foram o Hidrogênio e o Ar Sintético, ambos do tipo Super-Seco.

Após a realização de uma série de testes preliminares obteve-se as condições satisfatórias de trabalho no cromatógrafo. Os dispositivos de controle de pressão dos gases, instalados junto ao cromatógrafo, foram ajustados de modo a estabelecer as seguintes pressões :

75 lb/pol² de nitrogênio (N₂),
60 lb/pol² de ar sintético e hidrogênio (H₂),
20 lb/pol² de pressão no injetor.

As vazões de trabalho com estes gases foram de 30 ml/min de N₂, 30 ml/min de H₂ e 300 ml/min de ar sintético. A temperatura do detetor foi fixada em 150°C, a do injetor foi fixada em 120°C e a do forno em 100°C (isotérmico). Um conjunto integrador-processador marca CG, modelo CG-300, foi acoplado ao sistema de detecção e ampliação do sinal elétrico para execução dos cálculos das áreas dos cromatogramas obtidos das análises. O amplificador eletrométrico operou na

escala de 10^{-11} e atenuação igual a 1.

Um cromatograma típico, gerado pela análise de uma amostra, é mostrado na figura IV.5. Os picos menores que antecedem o pico de metano são decorrentes de variações de pressão no interior do detetor, consequência da introdução repentina da amostra de 1 ml.

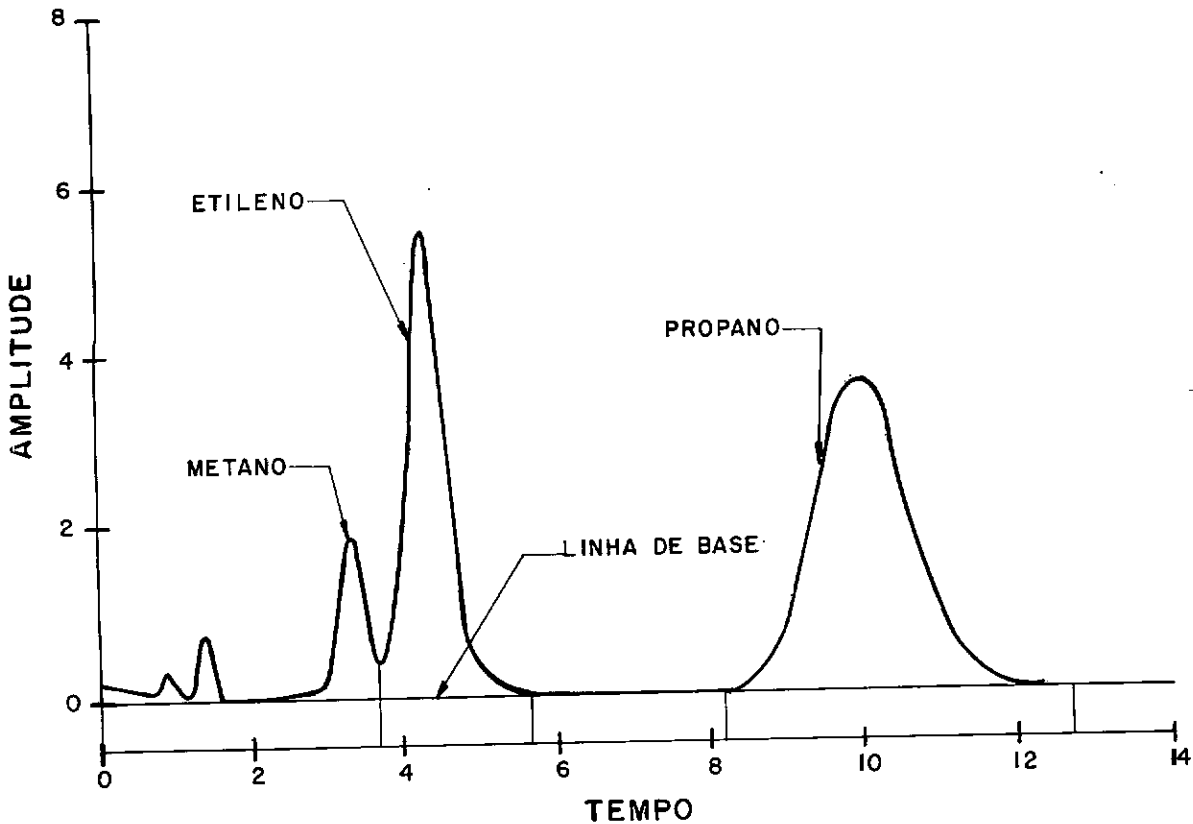


FIGURA IV.5 - Cromatograma Típico

IV.5.1.2.a - Preparo das amostras para análise

A técnica do "head space", genericamente, consiste em se deixar um espaço livre de ar, acima da superfície líquida para que o gás contido na massa líquida seja transferido para o ar (volatilização) e posteriormente levado à análise cromatográfica. Tendo por base os estudos realizados por Barbosa (1989) e objetivando otimizar o processo de preparação da amostra foram realizados ensaios experimentais adicionais com diferentes procedimentos de preparo da

amostra. A primeira modificação visou simplificar o procedimento utilizado na Universidade do Texas (Holley E., Comunicação pessoal, 1990), consistiu em se fazer o "head space" no próprio frasco de coleta e não mais em seringas. A questão inicial foi definir qual a relação ótima volume de ar / volume líquido a ser deixada nos frascos. No Brasil, Barbosa (1989) utilizou frascos de até 100 ml e fez estudos de otimização desta relação em termos de eficiência de volatilização da massa de gás etileno presente no volume líquido para concentração de 1 ml. Este ponto ótimo indicou uma relação de aproximadamente 75% entre o volume líquido (V_L) e o volume total do frasco (V_F), para os frascos de 100 ml conforme indicado na Figura IV.6.

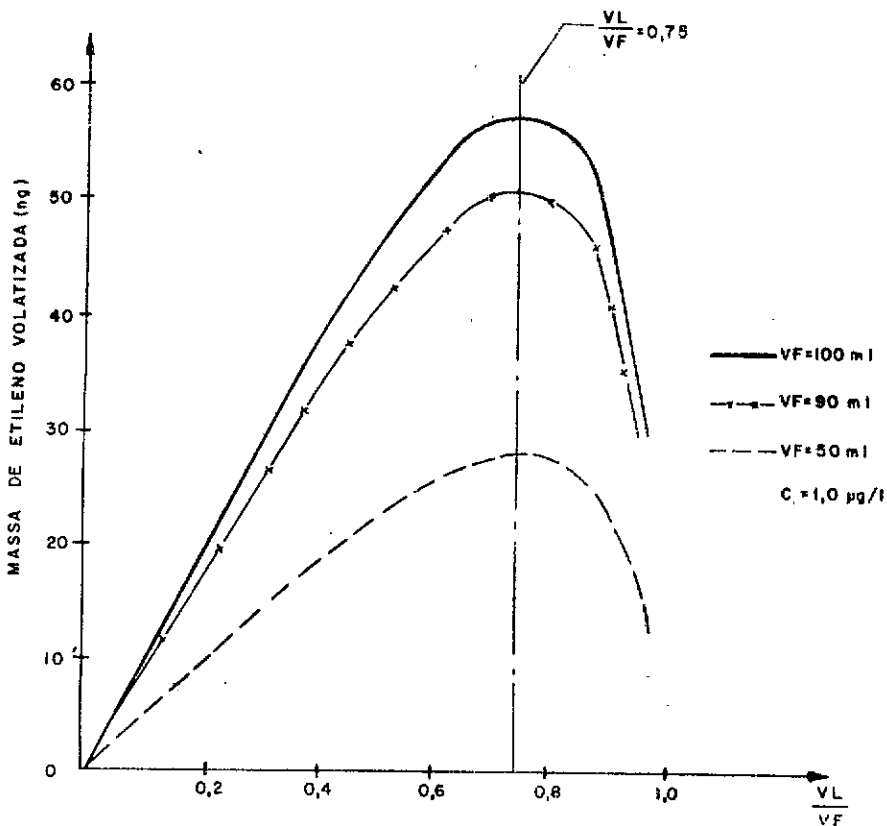


FIGURA IV.6 - Massa de etileno volatilizada em função da razão entre os volumes da amostra líquida e do frasco de amostragem (adaptada de Barbosa, 1989)

Após pesagem dos frascos disponíveis para este estudo, verificou-se que o volume interno total dos mesmos variaram entre 110 e 120 ml. Tomando por base os estudos de Barbosa, decidiu-se que o "head space" seria feito sempre com um volume de 20 ml, com posterior correção de diferenças de volumes líquidos entre os frascos. Após a definição do volume de "head space" foram realizados estudos do melhor método de volatilização do propano. Os dois métodos comparados foram: temperatura e agitação, cujas metodologias e resultados são apresentados no ítem V.1.1 e V.1.2. Para a execução destes testes e verificação da linearidade da resposta cromatográfica foram preparados padrões com diferentes concentrações conhecidas.

IV.5.1.2.b - Preparação dos padrões

A preparação dos padrões é iniciada com o borbulhamento de gás propano, através de um pequeno difusor (tipo "pedra-porosa" usada em aquário), em 1 litro de água destilada contido em uma proveta, durante o tempo de 15 min. Este tempo é suficiente para que haja saturação da água com gás propano, que tem índice de solubilidade de 62,4 mg/l a 25°C (Handbook of Chemistry, 1983). A proveta com água saturada com propano é deixada em repouso durante 10 min com o objetivo de permitir a saída do excesso de gás eventualmente existente. Após este processo são feitas diluições extremamente cuidadosas conforme esquema mostrado na Figura IV.7 . Foram escolhidas as concentrações de 0,624, 1,872 e 3,120 ppb para realização dos estudos de laboratório , pois estas concentrações estavam na faixa de trabalho prevista nos ensaios "in situ" .

Após o enchimento dos frascos de 120 ml nas concentrações indicadas foi feito o "head space" nos mesmos retirando-se 20 ml de cada frasco com o auxílio de uma pipeta volumétrica. Cabe citar que a concentração inicial do 1º frasco da diluição não precisa ser exata, porém as demais concentrações provenientes desta diluição devem ser

corretamente proporcionais entre si, de modo a permitir uma verificação da linearidade da resposta cromatográfica. Tendo em vista o fato de se estar manipulando com concentrações extremamente baixas, quando qualquer erro implica em uma variação grande de concentração, há necessidade de executar as diluições com o maior cuidado possível, evitando os erros tradicionais dos processos de diluição e perdas gasosas indesejáveis.

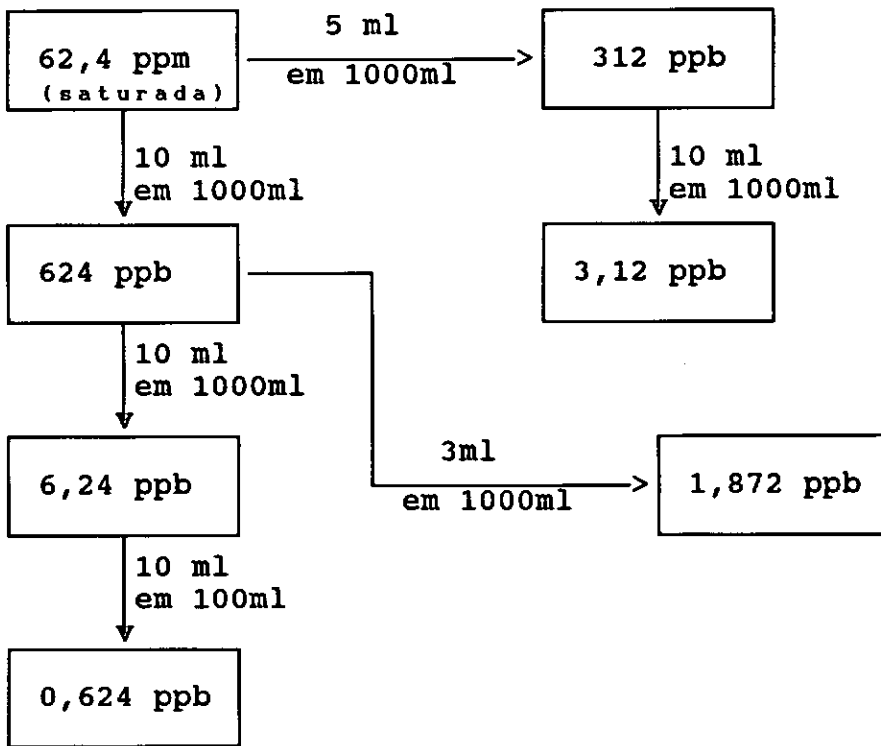


FIGURA IV.7 - Esquema de diluição dos padrões de propano.

IV.5.1.3 - Análise do traçador gasoso presente nas amostras

Dentre todas as etapas constituintes da técnica de traçadores modificada (injeção, coleta, preparo e análise), a que exige ainda maior pesquisa é a etapa de análise do traçador gasoso. A técnica de cromatografia gasosa vem sendo

aplicada como metodologia analítica, porém grandes dificuldades ainda são encontradas no que diz respeito à análise quantitativa de amostras com baixas concentrações de propano. Nesta pesquisa foram feitos exaustivos estudos com o objetivo de chegar a uma rotina eficaz e simples que pudesse ser adotada para a análise das amostras aquosas contendo baixas concentrações de propano. Foi observado que os resultados das análises são fortemente dependentes do modo como se opera o cromatógrafo e do modo como se manuseia as amostras. Uma vez adotada uma rotina de trabalho esta deve ser obedecida rigorosamente, mantendo-se as mesmas condições do ambiente (temperatura, umidade, vento) durante todo o tempo de análise das amostras. É de fundamental importância que o manuseio das amostras e operação do cromatógrafo sejam feitos por um só técnico durante toda a análise. A rotina otimizada finalmente adotada neste estudo é a que segue:

1. Dos frascos de 120 ml cheios de amostra contendo gás propano dissolvido, extrair cuidadosamente 20 ml de água com auxílio de uma pipeta graduada e a seguir novamente fechar a tampa dos frascos.
2. Em uma mesa de agitação mecânica os frascos, já com o "head space", devem ser agitados por um período de 120 min.
3. Fixar em 75 lb/pol² de pressão nos controladores secundários das pressões do gás de arraste (N₂) e 60 lb/pol² dos gases produtores da chama (H₂ e Ar).
4. Ajustar os sistemas de aquecimento do forno em 100°C, do detetor em 150°C e do injetor em 120°C
5. Estabelecer as vazões de 30 ml/min do nitrogênio e de 30 e 300 ml/min para o hidrogênio e ar, respectivamente.
6. Acender a chama, deixar o aparelho ligado e aguardar cerca de 90 min a fim de equilibrar as temperaturas ajustadas.
7. Ligar o conjunto integrador-processador.
8. Após de agitação dos frascos, coletar o volume exato

de 1 ml. Este volume é colhido seguindo-se os passos:

- 8.1. Mergulhar (perfurando o septo de silicone) na amostra líquida uma agulha auxiliar* cuja extremidade superior deve estar livre para entrada de ar. Esta agulha tem a função de permitir entrada de ar na água quando da retirada de amostra do "head-space" com uso da seringa "gas-tight". Com isso procura-se evitar um desequilíbrio do sistema de pressões no interior do frasco, mantendo-se a proporção de gás propano no "head-space" para as amostras subseqüentes do frasco.
- 8.2. Perfurar o septo de silicone com a agulha da seringa "gas-tight" e fazer uma lenta sucção (aproximadamente 0,5 cm/s) no espaço gasoso acima da superfície líquida.
9. Introduzir rápida (aproximadamente 1,0 cm/s) e continuamente a amostra no injetor cromatográfico. Imediatamente, dar início ao processamento, registro e integração do pico (o pico de propano é registrado aproximadamente 2,0 min após a injeção da amostra).
10. Repetir os passos 8.2 e 9 por mais duas vezes em cada frasco a fim de obter um número de resultados passíveis de serem analisados estatisticamente.

* É importante assinalar que a introdução da agulha auxiliar, de alívio de pressão, produz uma diluição da concentração de gás que deve ser corrigida tal como indicado no Anexo 4.

CAPÍTULO V - APLICAÇÃO DA METODOLOGIA: RESULTADOS E DISCUSSÃO

A extrapolação da técnica com traçador gasoso inerte (propano) para rios de grande porte exigiu que fossem realizados ensaios preparatórios de laboratório antes dos ensaios "in situ" principalmente no que concerne à metodologia de análise cromatográfica. Assim, serão comentados a seguir os ensaios de laboratório precedendo os ensaios de campo, e os resultados obtidos "in situ".

V.1 - Ensaios de laboratório

Os principais ensaios realizados em laboratório tiveram por objetivo aprimorar a técnica de análise cromatográfica em padrões gasosos com baixa concentração de gás propano. Para que se pudesse avaliar a precisão e linearidade do cromatógrafo à gás foi necessário a preparação de padrões de calibração constituídos de água destilada e gás propano natural conforme explicado no item IV.5.1.2.b. No início dos estudos de laboratório foram feitos diversos padrões de calibração porém em nenhuma das situações conseguia-se que o aparelho fornecesse respostas lineares a estes padrões. Cabe dizer que nesta ocasião, a metodologia de extração do propano da água ainda não era completamente dominada e paralelamente à preparação dos padrões iam sendo tentados novos métodos de extração do propano da água e introdução da alíquota no cromatógrafo. Após várias tentativas, chegou-se à rotina otimizada apresentada no item IV.5.1.3.

Durante a extração das alíquotas para análise, onde se utilizou a técnica do "head space", explicada no item IV.5.1.2.a, foi observado que à medida que se sucediam as extrações ficava mais difícil puxar o êmbolo da seringa para cima. Isto significava que a pressão interna do "head space" do frasco diminuía a cada extração. Era preciso que as pressões fossem sempre equilibradas. Após diversas tentativas

foi verificado que se conseguia o equilíbrio desejado ao deixar uma agulha de pequeno diâmetro com uma ponta ao ar livre e a outra mergulhada no espaço líquido dentro do frasco.

Definida esta etapa procurou-se acelerar o sistema de extração de gás propano do líquido para o "head space". Na realidade se as amostras fossem deixadas em repouso durante muito tempo (alguns dias) ter-se-ia os mesmos resultados. Foram realizados dois estudos de extração de propano da água: estudos de temperatura e estudos de agitação.

V.1.1 - Estudos de temperatura

Tendo-se em conta que a solubilidade de um gás varia exponencialmente com a temperatura foi utilizado o aumento de temperatura como recurso para diminuição da solubilidade do propano na água. Por existir um gradiente de concentração de gás propano entre água e ar ("head space") a tendência é que as moléculas do gás se desloquem para o espaço livre de ar acima da superfície da água. Baseando-se nos estudos de Barbosa (1989) feitos com gás etileno, cujo índice de solubilidade é de 136 mg/l a 25°C, e nos gráficos apresentados no Handbook of Chemistry (1983), foram feitos os seguintes testes de temperatura: após a formação do "head space" no interior dos frascos, os mesmos foram deixados em um banho térmico, com temperatura constante de 45°C, durante os tempos de 30 min, 24, 40 e 72 horas. A tabela V.1 apresenta a variação das áreas relativas às concentrações estudadas nos quatro casos de tempo de condicionamento (30 min, 24, 40 e 72 horas).

TABELA V.1 - Áreas cromatográficas para os diversos tempos de condicionamento com temperatura de 45° C

Tempo	Concentração (ppb)		
	0.624	1.872	3.120
3 0 min	255	739	1280
2 4 horas	278	833	1306
4 0 horas	275	819	1329
7 2 horas	270	816	1284

Dos resultados apresentados para o estudo de temperatura, pode ser observado que as áreas cromatográficas tiveram pouca variação para os tempos de condicionamento a partir de 24 horas.

V.1.2 - Estudos de agitação

Tomando por base os conhecimentos adquiridos sobre os modelos teóricos de reaeração e sobre volatilização de gases, foi testada a extração da massa de gás propano do interior da massa líquida para o "head space" através da agitação artificial mecânica do próprio frasco de amostragem.

Os ensaios de agitação dos frascos foram feitos com auxílio de um agitador mecânico marca KLINE modelo 255 fabricante FANEM sobre o qual se instalou uma base de isopor capaz de acondicionar 9 frascos simultaneamente. A velocidade de agitação foi a maior possível, escolhida de modo que não provocasse a instabilidade dos frascos na base onde estavam instalados.

Foram feitos ensaios para os tempos de agitação: 30 min, 60 min., 120min. e 180 min. A tabela V.2 apresenta os resultados das análises cromatográficas obtidos para os diferentes tempos de agitação.

TABELA V.2 - Áreas cromatográficas para os diversos tempos de agitação

Tempo	Concentração (ppb)		
	0.624	1.872	3.120
3 0 min	248	757	1236
6 0 min	227	731	1262
1 2 0 min	272	822	1450
1 8 0 min	253	772	1224

Tendo em vista que os resultados dos testes de agitação foram similares àqueles dos testes com banho térmico, por uma questão de comodidade, optou-se por utilizar o método de agitação para a volatilização das amostras, deixando-as em agitação por 120 minutos.

V.1.3 - Ensaaios com difusores

Utilizando os difusores mostrados na figura IV.1, foi simulada uma injeção contínua de gás propano de curta duração em um canal de dimensões aproximadas 5,0m x 1,5m x 2,0m (altura) de parede de vidro existente no Centro de Tecnologia da UFRJ. Embora as condições do canal não pudessem reproduzir com total fidelidade as condições que seriam encontradas "in situ" (velocidade, turbulência, profundidade, etc.), estimou-se por inspeção visual que os difusores utilizados proporcionariam uma eficiência de absorção de propano pela água (ϵ) aproximada de 20 a 25%.

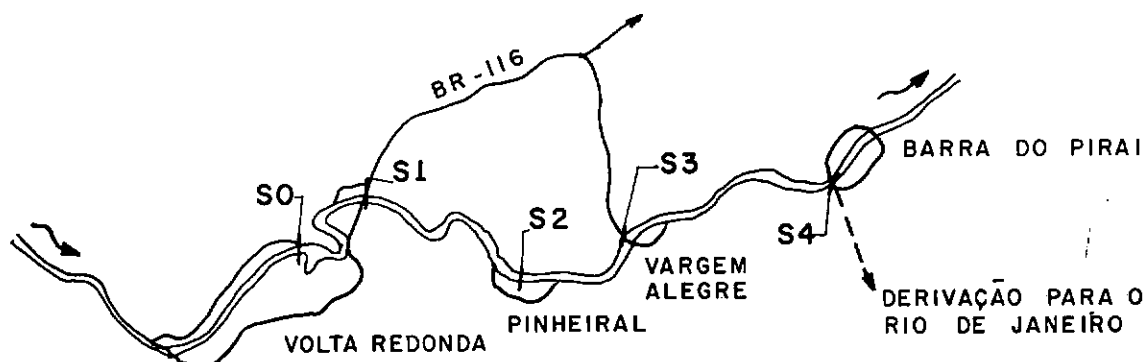
V.2 - Ensaios de campo ("in situ")

V.2.1 - Área selecionada e localização dos postos de amostragem

O rio selecionado para realização do experimento de campo foi o rio Paraíba do Sul. Este rio atravessa os estados de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro, sendo sua desembocadura próxima à cidade de Campos. Percorrendo 1137 quilômetros, o rio Paraíba do Sul influencia a vida de 20 milhões de pessoas em 151 municípios de sua bacia hidrográfica. No estado do Rio de Janeiro, abastece 80 % da população e tem sua água utilizada para gerar 21 % da energia consumida no Estado.

O trecho de 40 km estudado é limitado pelas cidades de Volta Redonda e Barra do Piraí, ambas situadas no estado do Rio de Janeiro. Os ensaios de reaeração, aqui descritos, fazem parte de uma pesquisa muito mais ampla que objetiva o estabelecimento de um modelo de qualidade de água aplicado ao rio Paraíba do Sul englobando ensaios de dispersão e transporte de poluentes, que vem sendo desenvolvido desde 1986 pelo Laboratório de Traçadores da COPPE/UFRJ. Neste modelo o valor de K_2 era estimado por fórmulas empíricas, sendo afetado pelas imprecisões que tais fórmulas geravam. Por causa disto e também visando extrapolar a técnica com traçadores modificada para grandes rios, foi selecionado o rio Paraíba do Sul como local adequado para os ensaios de campo. Na ocasião dos ensaios de campo já eram conhecidas algumas das principais características hidráulicas do trecho de rio para a faixa de vazões $272 \text{ m}^3/\text{s}$ a $639 \text{ m}^3/\text{s}$ (Relatório Coppetec, 1986) o que facilitou o pré-dimensionamento dos ensaios de reaeração. Cabe ressaltar que este trecho de rio é bastante favorável aos estudos de reaeração pois neste local a vazão é regularizada pela Usina Hidroelétrica de Funil (FURNAS Centrais Elétricas S.A.) localizada a cerca de 80 km a montante da cidade de Volta Redonda. Neste trecho de

rio também não existem tributários importantes, de modo que a vazão entre o local de injeção e o posto de amostragem mais a jusante permanece constante, para efeito deste estudo, durante o tempo do experimento. A área selecionada, o local de injeção e as seções de monitoramento e coleta de amostras podem ser vistos na Figura V.1.



Distâncias aproximadas à seção S0 (em Km)

S1	S2	S3	S4
6,9	16,4	25,4	36,7

FIGURA V.1- Localização da área de ensaios no rio Paraíba do Sul, ponto de injeção e seções de monitoramento e coleta, com as respectivas distâncias ao ponto de injeção.

V.2.2 - Pré-dimensionamento

O pré-dimensionamento das massas de traçador utilizadas foi executado acompanhando-se a sequência do item IV.4.2. Com a finalidade de aplicar as fórmulas apresentadas foi necessário um levantamento prévio de algumas características hidráulicas médias do rio Paraíba do Sul, para as vazões de interesse. À exceção dos valores de K_2 , τ e ϵ , as demais características do rio foram obtidas das campanhas de campo

anteriormente realizadas (Relatório Coppetec, 1986). A tabela V.3 a seguir apresenta os valores dos parâmetros utilizados no pré-dimensionamento.

TABELA V.3 - Valores dos parâmetros utilizados no pré-dimensionamento no ensaio do rio Paraíba do Sul

Parâmetro	Valor
K_d (m^2/s)	36,0
x (m)	36700
U (m/s)	0,63
K_r (1/dia)	0,40
Q (m^3/s)	300
ϵ	0,075
τ (min)	120
C_{gm} (ppb)	2

O valor de τ (duração da injeção) foi arbitrado de modo que fosse otimizado o trabalho de injeção contínua e a quantidade de propano a ser injetada fosse a menor possível. Esta duração, escolhida em 120 minutos, deveria ser suficientemente longa de modo a se obter uma concentração igual a $2 \mu g/l$ na seção mais a jusante.

O valor de ϵ (eficiência de absorção) foi previamente estimado em laboratório, conforme indicado no item V.1.3. Entretanto, seguindo a tabela IV.2 apresentada em IV.4.2, o valor estimado de ϵ seria da ordem de 7,5%. Por uma medida de segurança, foi adotado este valor como representativo da eficiência média dos novos difusores.

O valor de K_r foi calculado a partir do valor de K_2 , este por sua vez estimado através das diversas fórmulas empíricas apresentadas em III.3. Dos valores de K_2

encontrados decidiu-se, para efeitos de dimensionamento, adotar K_2 igual a $0,560 \text{ dia}^{-1}$ obtido pela equação de O'Connor e Dobbins.

Após a substituição dos referidos valores nas fórmulas apresentadas em IV.4.2. foi definido que seriam necessários aproximadamente 102 kg de gás propano para o caso de se estar trabalhando à vazão do rio Paraíba do Sul em torno de $300 \text{ m}^3/\text{s}$.

V.2.3 Determinação de K_2

Foram realizados dois ensaios no rio Paraíba do Sul, sendo que apenas o último, realizado em julho de 1991, forneceu resultados mais confiáveis. O primeiro ensaio realizado em agosto de 1989, serviu como teste preliminar para os equipamentos de campo, para verificação das quantidades de traçador utilizadas e principalmente como teste dos equipamentos de análise.

A injeção dos traçadores foi contínua e feita no centro do rio, sob a ponte urbana de Volta Redonda. Os comentários a seguir referem-se ao ensaio de campo realizado em julho de 1990.

Durante as experiências de campo foram utilizadas três equipes de trabalho, compostas de no mínimo três pessoas cada uma destas. Uma das equipes permaneceu durante todo o tempo (aproximadamente 3 horas) responsável pela injeção contínua dos traçadores e pela instalação e retirada dos equipamentos. As duas equipes restantes ficaram encarregadas do monitoramento e coleta de amostras. As amostras para análise de propano e Amidorodamina G Extra foram coletadas nas garrafas de vidro âmbar de 120 ml, utilizando o coletor mostrado na figura IV.4. Para monitorar a nuvem traçadora foi utilizado um fluorímetro Turner, modelo T10, equipado com filtros adequados para Amidorodamina G.

As quantidades de traçadores empregadas foram:

Amidorodamina G Extra : 1,580 kg

Propano natural: 130 kg

V.2.3.1 - Resultados obtidos

Tendo em vista o excessivo número de amostras de massa d'água marcada a serem coletadas e analisadas no caso de se utilizar o Método da Área, pois teríamos que definir toda a curva de passagem de propano e Amidorodamina, a utilização deste método foi descartada. Nas seções de interesse somente foram analisadas amostras no pico da curva de passagem e em seu entorno, utilizando-se o denominado Método do Pico. Por uma questão de disponibilidade foram coletadas algumas amostras fora do pico das curvas.

A tabela V.4 apresenta um resumo dos valores de concentração de gás propano e os valores de concentração de Amidorodamina G Extra obtidos para cada amostra coletada identificadas na coluna "Tempo após o início da injeção (h)". Tendo em vista que o tempo global (preparo e análise) despendido para a análise cromatográfica de uma amostra com baixa concentração de propano ainda é considerado alto, o que torna difícil a análise de muitas amostras em um mesmo dia, foi feita a análise somente das amostras que representassem os picos das curvas. Os valores das concentrações indicados foram calculados através da multiplicação de coeficientes de calibração, obtidos das curvas de calibração apresentadas nos Anexos 1 e 2, pelos dados brutos de fluorescência (no caso de Amidorodamina) e áreas cromatográficas (no caso de propano).

Os dados brutos do ensaio são apresentados respectivamente nos Anexos 3 e 4.

Para melhor visualização, nas figuras V.2 a V.5 são apresentadas as duas curvas de passagem (Amidorodamina G Extra e Propano) plotadas simultaneamente, para cada posto de amostragem do ensaio realizado no rio Paraíba do Sul.

A tabela V.5 resume os valores de concentração de propano (Cp), concentração de Amidorodamina (Ca) e Cp/Ca encontrados para os picos e entornos das seções 1, 2 e 3.

TABELA V.4 - Valores de concentração de propano (Cp) e Amidorodamina G Extra (Ca) nas amostras do ensaio realizado no rio Paraíba do Sul.

SEÇÃO	Tempo após o início da injeção (h)	Cp (ppb)	Ca (ppb)	Cp/Ca
1	3:00	10.41	.50	20.63
	3:15	11.40	.59	19.56
	3:25	11.77	.50	20.40
	3:40	11.82	.50	20.32
	3:50	11.67	.61	19.10
	4:00	11.52	.59	19.40
	4:15	11.30	.60	18.70
	4:25	11.82	.61	19.49
	4:35	11.75	.60	19.07
	4:45	11.49	.62	18.54
	4:55	11.47	.60	19.11
	5:05	11.47	.60	19.11
	5:15	9.90	.60	16.43
	5:25	8.14	.59	13.67
	5:35	6.20	.56	11.12
	5:45	4.36	.43	10.09
2	5:55	2.16	.25	8.75
	6:05	1.69	.15	11.62
	7:30	6.19	.30	20.60
	7:40	7.67	.43	13.42
	7:50	8.26	.42	19.56
	8:00	8.20	.47	17.77
	8:10	8.63	.51	16.95
	8:20	7.05	.53	16.77
	8:30	10.60	.56	18.90
	8:40	10.76	.53	18.40
	8:50	10.26	.60	17.07
	9:00	10.24	.60	17.17
	9:10	9.90	.62	16.07
	9:20	9.74	.63	15.45
	9:30	9.27	.64	14.56
	9:40	8.70	.62	14.02
3	9:40	1.37	.80	20.64
	10:05	2.40	.11	22.53
	10:50	3.63	.33	17.08
	11:00	6.62	.30	17.38
	11:10	8.37	.43	19.86
	11:20	8.07	.47	10.73
	11:30	7.50	.50	18.02
	11:40	9.67	.54	17.07
	11:50	7.54	.57	16.90
	12:00	9.07	.59	16.02
	12:10	10.13	.57	17.25
	12:20	9.09	.61	16.13
	12:30	7.66	.62	15.63
	12:40	9.14	.62	14.79
	12:50	8.43	.60	14.31
	13:00	8.04	.50	13.94
4	13:10	7.07	.53	13.49
	13:20	6.34	.55	11.62
	17:20	12.36	.39	31.59
	17:35	12.72	.41	31.35
	17:45	19.13	.44	43.19
	17:55	16.56	.46	35.73
	18:05	14.22	.53	27.06
	18:15	13.62	.50	26.90
	18:25	12.34	.50	24.46
	18:35	14.75	.47	27.03
	18:45	11.59	.46	31.47
	18:55	15.52	.44	35.03
	19:15	13.48	.41	32.75
	19:25	13.01	.40	32.39
	19:35	12.16	.36	33.72
	19:45	10.56	.31	33.62
	19:55	13.46	.31	33.85

TABELA V.5 - Valores das concentrações de pico de Amidorodamina G Extra obtidas das amostras do ensaio realizado no rio Paraíba do Sul

	Tempo após o início da injecao (h)	Cp (pph)	Ca (pph)	Cp/Ca
SECAO 1	3:15	11.40	.50	17.56
	3:25	11.77	.50	20.40
	3:40	11.82	.50	20.32
	3:50	11.67	.61	19.10
	4:00	11.52	.57	19.40
	4:15	11.30	.60	18.78
	4:25	11.02	.61	19.47
	4:35	11.25	.60	19.87
	4:45	11.47	.62	18.51
	4:55	11.49	.60	19.11
	5:05	11.47	.60	17.11
MEDIA			.570	
DESVIO PADRAO			.012	
2	8:30	10.68	.56	18.90
	8:40	10.76	.50	18.40
	8:50	10.26	.60	17.07
	9:00	10.24	.60	17.17
	9:10	9.90	.62	16.07
	9:20	7.74	.63	15.45
MEDIA			.577	
DESVIO PADRAO			.023	
3	11:20	8.87	.47	18.73
	11:30	7.50	.50	10.02
	11:40	9.67	.54	17.87
	11:50	7.54	.57	16.03
	12:00	9.87	.59	16.02
	12:10	10.13	.59	17.25
	12:20	9.89	.61	16.13
	12:30	7.66	.62	15.63
	12:40	9.14	.62	14.79
	12:50	8.63	.60	14.31
MEDIA			.571	
DESVIO PADRAO			.047	

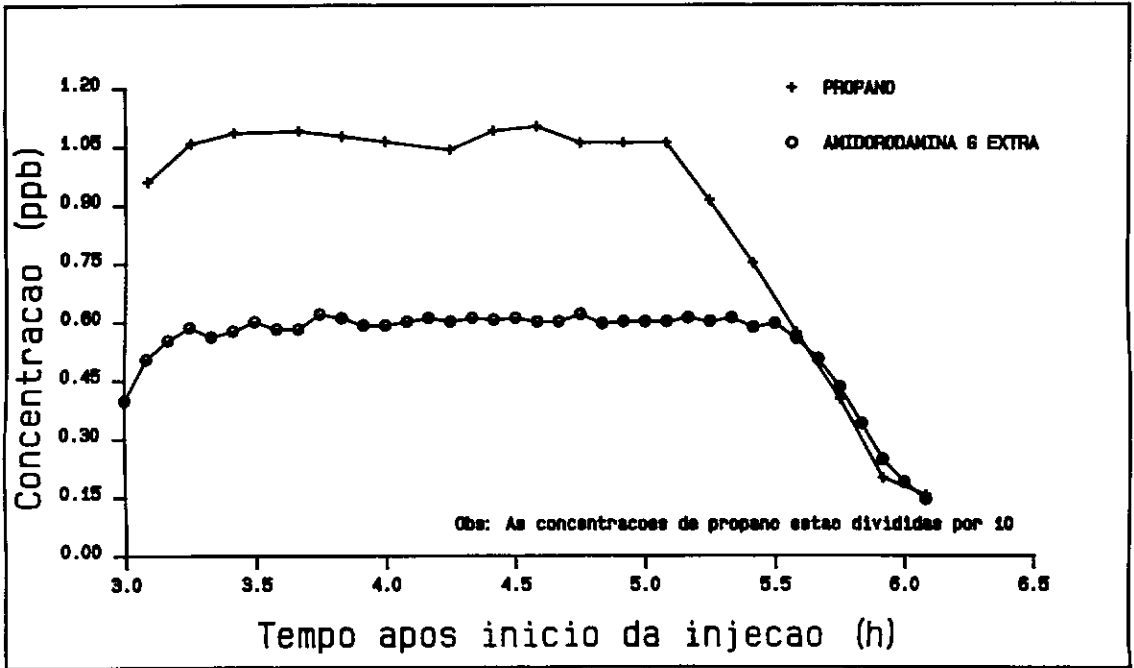


FIGURA V.2 - Curvas de Passagem de Amidorodamina G Extra e Propano na Seção 1 (6,9 km) - rio Paraíba do Sul

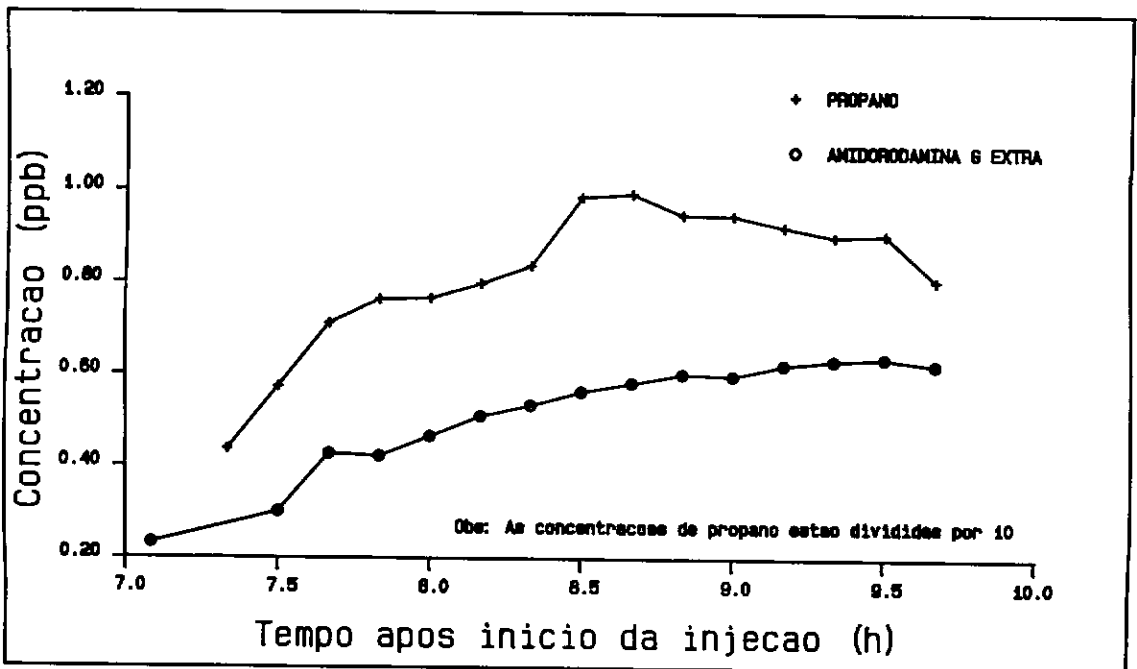


FIGURA V.3 - Curvas de Passagem de Amidorodamina G Extra e Propano na Seção 2 (16,7 km) - rio Paraíba do Sul

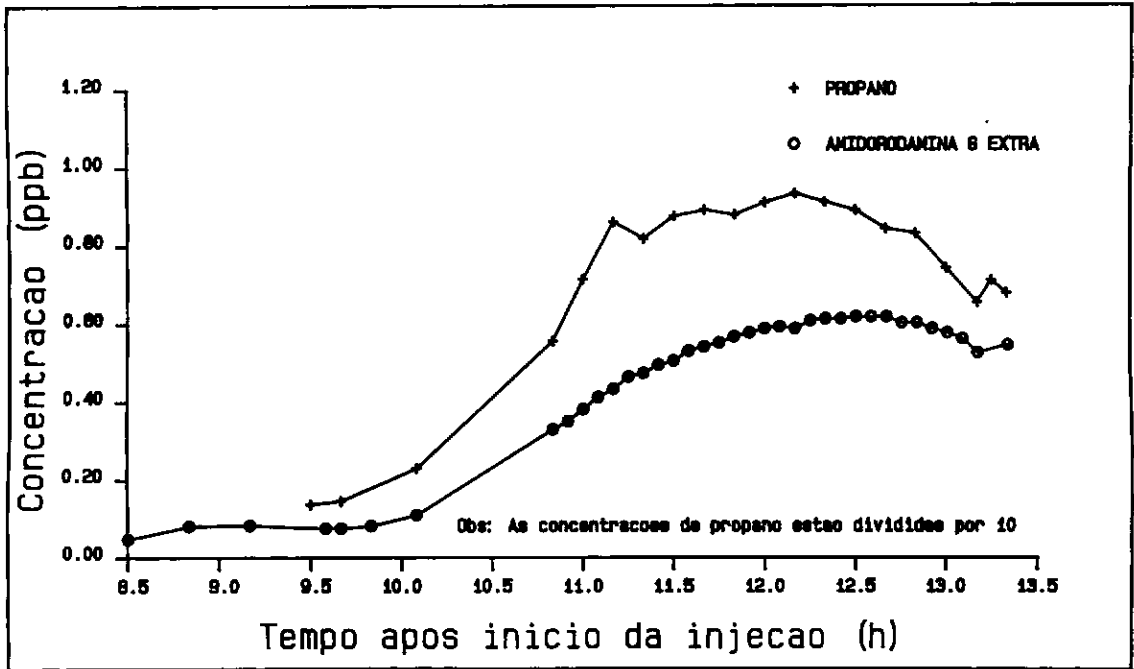


FIGURA V.4 - Curvas de Passagem de Amidorodamina G Extra e Propano na Seção 3 (25,4 km) - rio Paraíba do Sul

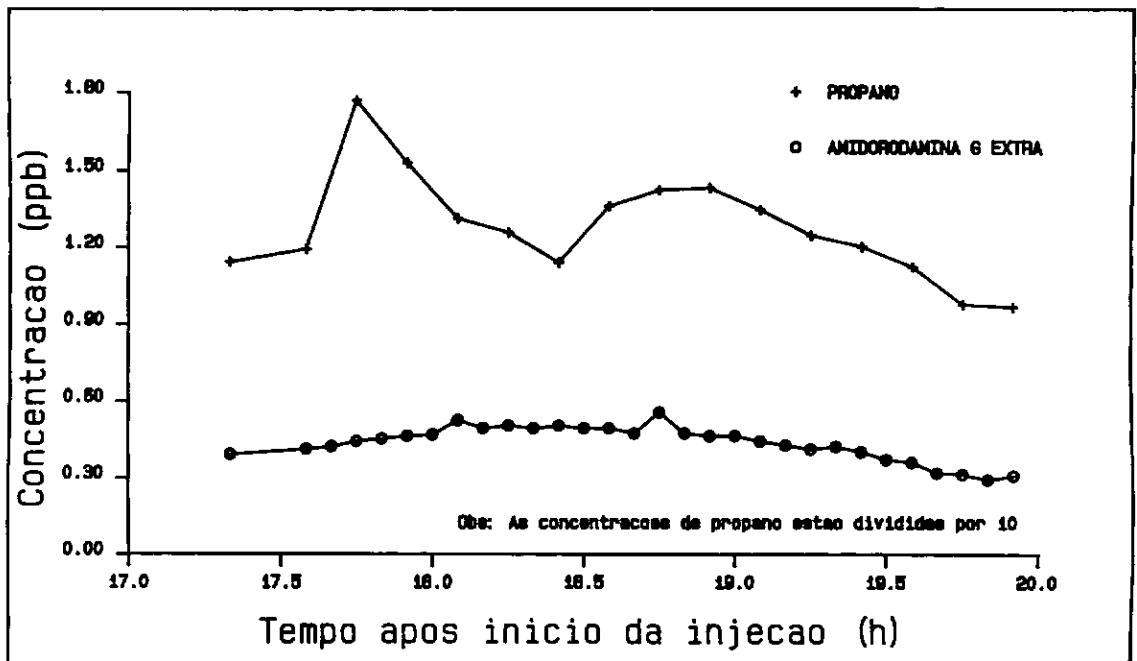


FIGURA V.5 - Curvas de Passagem de Amidorodamina G Extra e Propano na Seção 4 (36,7 km) - rio Paraíba do Sul

V.2.3.2. - Cálculo de K₂

O cálculo do valor de K_p é feito utilizando-se a equação (4.7) , aqui reescrita,

$$K_p = \frac{1}{\Delta t} \ln \frac{\left[\frac{C_p}{C_a} \right]_1}{\left[\frac{C_p}{C_a} \right]_2} \quad (V.1)$$

O valor de K₂ é obtido da equação a seguir:

$$K_2 = 1,39 K_p \quad (V.2)$$

Para cálculo de K₂ nos trechos 1 e 2 foram utilizados os seguintes pontos representativos dos picos das curvas de passagem:

Seção 1 -----> C_p/C_a = 19,87 t = 4h 35min

Seção 2 -----> C_p/C_a = 18,48 t = 8h 40min

Seção 3 -----> C_p/C_a = 17,25 t = 12h 10min

O quadro V.1 resume os valores de K_p e K₂ encontrados no ensaio realizado no rio Paraíba do Sul.

QUADRO V.1 - Valores de Kp e K2 encontrados no ensaio realizado no rio Paraíba do Sul

TRECHO	Kp (1/dia)	K2 (1/dia)
S 1 - S 2	0,426	0,592
S 2 - S 3	0,472	0,656

Conforme comentado no item III.1.6 deve-se fazer uma correção nos valores de K2 encontrados, devido à temperatura da água do rio. Nos estudos do rio Paraíba do Sul a temperatura média situou-se em torno de 20°C. Neste caso a correção de temperatura é desnecessária, pois a temperatura de referência é muito próxima a de referência, que também é 20°C . Se fosse necessária a correção deveria ser feita através da expressão:

$$K_2 (T^{\circ}C) = K_2 (20^{\circ}C) 1,024^{(T - 20)} \quad (V.3)$$

V.3 - Discussão dos resultados

Os valores das concentrações de pico das amostras de Amidorodamina G Extra das seções 1, 2 e 3 são resumidos na tabela V.5, bem como suas médias e os desvios-padrão das amostras de cada seção. Observa-se que os valores médios de concentração para todas as seções de amostragem situaram-se em torno de 0,60 ppb e os maiores desvios-padrão foram da ordem de 0,05 ppb. A principal conclusão que se pode extrair baseado nos valores apresentados é que o traçador Amidorodamina G Extra não sofreu perdas, mostrando-se adequado como traçador de referência em estudos de reaeração. Isto vem confirmar uma das hipóteses do método de determinação experimental de K2 com uso de traçadores modificado: o uso da água tritiada juntamente com um traçador fluorescente (utilizados no método de traçadores radioativos)

pode ser substituído por um único traçador fluorescente conservativo.

Com relação aos dados pertinentes à seção 4, constantes da tabela V.4, verifica-se que os valores das concentrações de pico de Amidorodamina G Extra mostraram-se bastante inferiores aos das demais seções, induzindo a desconfiar-se de uma possível diluição no trecho entre as seções 3 e 4 devido a um incremento de vazão ou devido à diluição na própria seção 4 (situada em um pequeno reservatório de uma estação elevatória).

Ainda observando os resultados referentes à seção 4, percebe-se que os valores das concentrações de pico de propano foram bastante superiores àqueles das seções de montante, o que teoricamente seria impossível de acontecer. Acredita-se que tais resultados se devam ao fato das amostras da seção 4 terem sido analisadas, no cromatógrafo, no dia seguinte ao da análise das demais amostras, fato ocorrido devido à dificuldade de se programar a análise de uma grande quantidade de amostras para um único dia. Devem ser cogitadas as possíveis variações do cromatógrafo, que na realidade deveria ter sido novamente calibrado. Estes resultados incoerentes, embora não permitam o cálculo de K_2 , de certo modo servem para ressaltar a importância de um rigoroso controle nos equipamentos de análise, quanto às suas oscilações diárias e eventualmente horárias. Por causa disto, como já dito anteriormente, deve-se fazer a análise das amostras em um único dia.

As oscilações do espectrofluorímetro (a nível horário) já são conhecidas e perfeitamente dominadas pela equipe técnica do Laboratório de Traçadores da COPPE/UFRJ, mesmo quando se trabalha com amostras com baixas concentrações de traçador fluorescente (0,01 ppb). Quando se trata das análises cromatográficas, a técnica de análise de baixas concentrações ainda requer estudos complementares.

Observando-se as curvas de passagem apresentadas nas figuras V.2 a V.5 percebe-se uma defasagem constante de

aproximadamente 30 minutos entre os picos das curvas de Amidorodamina G Extra e de propano. A origem de tal defasagem não pôde ser explicada. Um dos motivos que poderia explicar a defasagem das curvas, seria algum problema ocorrido na injeção, tal como o início da injeção de propano ter sido feito antes do início da injeção de Amidorodamina. Esta hipótese foi descartada tendo em vista que a equipe encarregada de realizar injeções simultâneas não fez nenhuma notificação a este respeito. Um outro motivo da defasagem das curvas seria provocado pela variação de vazões no trecho em estudo. Entretanto, investigando-se o registro de vazões locais emitido pela LIGTH S.A. percebe-se que não houve variação significativa das vazões durante o ensaio.

Os resultados do ensaio realizado no rio Paraíba do Sul (vide tabela V.4 e Anexo 4), permitiram concluir satisfatoriamente que foi possível detectar baixas concentrações de propano com boa reprodutibilidade. Deste modo, mais uma vez pode ser confirmada a possibilidade de extensão da técnica com traçador gasoso inerte a grandes rios, sem aumento considerável das quantidades de traçadores empregadas.

Com relação aos valores de K_2 obtidos, pode-se comentar que o valor de K_2 obtido para o trecho entre as seções 1 e 2 é maior do que aquele obtido para o trecho entre as seções 2 e 3, o que confere com as características destes trechos de rio, mais acidentado entre as seções 1 e 2. Tal fato também pode ser confirmado através da análise das velocidades obtidas das campanhas anteriormente realizadas no rio Paraíba do Sul (Relatório Coppetec, 1986).

V.4 - Comparação entre valor medido e estimado de K_2

A fim de observar a variação dos valores de K_2 fornecidos pelas equações de estimativa, bem como compará-los ao valor medido de K_2 no ensaio realizado no rio Paraíba do

Sul, foram aplicados às equações de estimativa apresentadas na tabela III.1, os seguintes dados hidráulicos do trecho em estudo:

VARIAVEL	Trecho 1	Trecho 2
	S 1 - S 2	S 2 - S 3
H - prof. media (m)	2,75	3,0
U - vel. media (m/s)	0,65	0,62
S - decliv. media (m/m)	0,0003	0,0003

Na tabela V.6 são mostrados os valores de K_2 calculados por cada equação de estimativa, bem como o correspondente erro padrão normalizado (Epn), dado por:

$$Epn = \frac{K_{2equacao} - K_{2medido}}{K_{2medido}} \quad (V.4)$$

Na tabela V.6 são indicados somente os autores das equações. As fórmulas de cada equação são mostradas na tabela III.1.

TABELA V.6 - Valores de K_2 calculados pela equação de estimativa e respectivos erros-padrão normalizados.

Equação (Autor)	TRECHO 1 ($K_2 \text{ med} = 0,592$)		TRECHO 2 ($K_2 \text{ med} = 0,656$)	
	K_2 (dia^{-1})	Epn^1 (%)	K_2 (dia^{-1})	Epn^2 (%)
O'Connor e Dobbins	0,658	11,1	0,560	-14,6
Churchill et alli	0,608	2,7	0,502	-23,5
Krenkel e Orlob	2,728	360,8	2,527	285,2
Owens et alli (I)	0,861	45,4	0,714	8,8
Owens et alli (II)	0,615	3,9	0,507	-22,7
Langbein e Durum	0,868	46,6	0,738	12,5
Isaacs e Gaudy	0,677	14,3	0,567	-13,6
Negulescu e Rojanski	2,751	364,7	2,422	269,2
Cadwallader e Mc Donell	0,941	58,9	0,843	28,5
Padden e Gloyna	1,150	94,2	1,015	54,7
Bennett e Rathbun (I)	0,721	21,8	0,626	-4,6
Bennett e Rathbun (II)	0,778	31,4	0,653	0,004
Bansal	0,337	-43,0	0,290	-55,8
Foree	1,658	180,0	1,058	61,3

Epn^1 = erro padrão normalizado calculado pela expressão V.4, onde o valor de K_2 medido corresponde ao valor de K_2 calculado para o trecho de rio entre as seções 1 e 2 = $0,592 \text{ dia}^{-1}$

Epn^2 = erro padrão normalizado calculado pela expressão V.4, onde o valor de K_2 medido corresponde ao valor de K_2 calculado para o trecho de rio entre as seções 2 e 3 = $0,656 \text{ dia}^{-1}$

Observando-se os resultados constantes da tabela V.6, verifica-se que o maior erro padrão normalizado ocorreu nas equações de Krenkel e Orlob, Foree, Negulescu e Rojanski. Das

equações obtidas empiricamente, aquelas que apresentaram menor erro padrão normalizado foram a de Owens et alli (II) e a de Churchill et alli para o trecho 1. Para o trecho 2 as equações que apresentaram o menor erro foram as equações de Bennett e Rathbun.

Dos valores calculados pelas equações, observa-se que para o trecho 1 a maior parte dos valores foram superiores ao valor medido de K_2 . Para o trecho 2 metade das equações forneceram valores superiores ao valor medido de K_2 .

CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A determinação experimental do coeficiente de reaeração, K_2 , utilizando a técnica de traçadores modificada, desenvolvida por Rathbun, foi testada pela primeira vez no Brasil em um rio de grande importância, rio Paraíba do Sul (RJ), cuja vazão na ocasião dos ensaios foi da ordem de 300 m³/s. A aplicação da técnica permitiu confirmar a possibilidade de extrapolação da técnica com traçadores modificada a rios de grande porte, evitando o emprego de altas atividades de traçador gasoso radioativo Kr-85, conforme exigido na metodologia clássica de determinação experimental de K_2 desenvolvida por Tsivoglou.

As incertezas quanto à facilidade de análise das concentrações destes gases em líquidos, principalmente em baixas concentrações (1,0 ppb), foram diminuídas já que a utilização do cromatógrafo mostrou-se eficaz desde que tomados os devidos cuidados de controle rigoroso no manuseio das amostras, operação do equipamento e condições do ambiente.

Tendo em vista que o tempo global (preparo e análise) dispendido para a análise cromatográfica de uma amostra com baixa concentração de propano ainda é considerado alto, torna-se difícil a análise de muitas amostras em um mesmo dia. É necessário que se consiga reproduzir as mesmas condições na análise de amostras em dias distintos, para que a limitação de análise em um único dia não seja fator limitante.

O traçador Amidorodamina G Extra não sofreu perdas, mostrando-se adequado como traçador de referência em estudos de reaeração. Isto veio confirmar uma das hipóteses do método de determinação experimental de K_2 com uso da técnica de traçadores modificada: o uso da água tritiada juntamente com um traçador fluorescente (utilizados no método de traçadores radioativos) pode ser substituído por um único traçador fluorescente conservativo.

O difusor poroso utilizado mostrou-se muito mais eficiente do que o esperado, pois a concentração de propano máxima prevista na última seção de amostragem era da ordem de 2 ppb, e os resultados das análises indicaram que as concentrações máximas nas seções mais a jusante situaram-se em torno de 10 ppb.

Tendo em vista a variação dos resultados apresentados para o valor de K_2 quando utilizadas as equações empíricas, deve-se evitar o emprego das mesmas.

Recomenda-se a continuidade de pesquisas no que diz respeito a extensão da aplicação da técnica de traçadores modificada em grandes rios, principalmente quanto à metodologia de análise das amostras, utilizando-se a técnica do "head space" e o cromatógrafo. Sugere-se o aprimoramento da rotina de utilização do cromatógrafo, podendo ser desenvolvidos equipamentos auxiliares tais como um extrator/injetor mecânico de amostras no cromatógrafo, de tal modo que estes procedimentos dependam o menos possível de falhas humanas. Também é sugerido o desenvolvimento de uma mesa de agitação mecânica mais apropriada ao caso específico de agitação dos frascos utilizados.

CAPÍTULO VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADENEY, W. E., BECKER, H. G. (1919) , "The Determination of the Rate of Solution of Atmospheric Nitrogen and Oxygen by Water - Part I" , Philosophical Magazine s.6, 38(225):317-337.
- BARBOSA, A. R. (1989) , "Desenvolvimento de Metodologia para a Determinação do Coeficiente de Reaeração dos Escoamentos Naturais da Água com Emprego de Traçador Gasoso", Tese de Mestrado, Universidade de São Carlos, S.P.
- BRANCO, S. M. (1986), Hidrobiologia Aplicada à Engenharia Sanitária, CETESB, 640p.
- BEHRENS, H.(1973), "Eine verbesserte Nachweismethode für Fluoreszenzindikatoren und ihre Anwendung zur Feststellung von Fließwegen in Grundwasser" - Z.Deutsch Geol.Ges. s. 535-544.
- BENISCHKE, R.(1989), "Fluorescent Tracers in Hydrology - Principles, Instrumentation, Physico-chemical properties analytics".
- BENNET, J.P, and RATHBUN, R.E.(1972), "Reaeration in Open Channel Flow", U.S. Geological Survey Professional Paper 737.
- BICUDO, J.R.P.W. (1988), "The measurement of reaeration in streams", PhD Thesis, University of Newcastle Upon Tyne.
- BRUTSAERT, W. and JIRKA, G.H.(1984), "Gas Transfer at Water Surface", Water Science and Technology Library, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, based

on the International Symposium on Gas Transfer at Water Surfaces held at Cornell University, 13-15 June, 1983.

CAMP, T.R. (1965), "Field Estimates of Oxygen Balance Parameters", American Society for Civil Engineers Journal, vol.91, no.SA-5, pp 1-16.

CIOLA, R. (1985), "Fundamentos de cromatografia a gás", São Paulo, Ed. Edgard Blücher, 266 p.

DANCKWERTS, P. V. (1951), "Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 63, No. 6, pp. 1460-1467.

DANCKWERTS, P. V. (1970), "Gas-Liquid Reactions" McGraw Hill Series in Chemical Engineering, New York .

EDWARDS R. W., OWENS, M., GIBBS J. W. (1961), "Estimates of surface aeration in two streams", Inst. Water Engineers Journal, vol.15, no. 5, pp 395-405.

FORTESCUE, G. E., PEARSON, J.R.A. (1967), "On gas absorption into a turbulent liquid", Chemical Engineering Science, vol. 22, pp 1163-1176.

GAMESON, A.L.H., TRUESDALE, G.A. (1959), "Some Oxygen studies in streams", Inst. Water Engineers Journal, vol.13, n.2, pp 175-187.

HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS (1983) - Florida, CRC Press.

HOLLEY, E. R., and YOTSUKURA, N. (1984), "Field Techniques for Reaeration Measurements in Rivers", in Gas Transfer at Water Surfaces, W. Brutsaert and G. H. Jirka (eds.), D Reidel Publishing Company, Holland, pp. 381-401.

KILPATRICK, F.A., COBB E.D. (1985), "Measurement of discharge using tracers", U.S. Geological Survey, Book 3, Chapter 16, 52 p.

KILPATRICK, F.A., RATHBUN, R.E., YOTSUKURA, N., PARKER, G.W. and DELONG L.L. (1987), "Determination of stream reaeration coefficients by use of tracers", U.S. Geological Survey, Open File Report 87-245

McAULIFFE, C. (1966), "Solubility in Water of Paraffin, Cycloparaffin, Olefin, Acetylene, Ciclooleffin, and aromatic Hydrocarbons. ", The Journal of Physical Chemistry, 70(4):1267-1275.

NATIONAL COUNCIL OF PAPER INDUSTRY FOR AND STREAM IMPROVEMENT, INC. (NCASI) (1982), "A Comparison of Reaeration Estimation Techniques for the Ouachita River Basin", Technical Bulletin No. 375, 23p.

RAINWATER, K. A. and HOLLEY, E. R. (1983), "Laboratory Studies on the Hydrocarbon Gas Tracer Technique for Reaeration Measurement", Center for Research in Water Resources, Bureau of Engineering Research, University of Texas at Austin, CRWR 189, 114p.

RAINWATER, K. A. and HOLLEY, E. R. (1983), "Laboratory Studies on Hydrocarbon Tracer Gases", Journal of Environment Engineering, ASCE vol 110, n.1, 27-41

RATHBUN, R. E. (1977), "Reaeration Coefficients of Streams - State of the Art", Journal of the Hydraulics Division, 103(HY4):409-424.

RATHBUN, R. E. (1979), "Estimating the Gas and Dye Quantities for Modified Tracer Technique Measurement of Stream Reaeration Coefficients", U. S. Geological Survey Water Resources Investigations 79-27, 42p.

RATHBUN, R. E. and GRANT, R. S.(1978), "Comparison of Radioactive and Modified Techniques for Measurement of Stream Reaeration Coefficients", U. S. Geological Survey Water Resources Investigations 78-60.

RATHBUN, R. E., SHULTZ, D. J. and STEPHENS, D. W.(1975), "Preliminary Experiments with a Modified Tracer Technique for Measuring Stream Reaeration Coefficients", U.S. Geological Survey Open File Report 75-256.

RATHBUN, R. E., STEPHENS, D. W., SHULTZ, D. J. and TAI, D. Y.(1978), " Laboratory Studies of Gas Tracers for Reaeration", Journal of the Environmental Engineering Division, ASCE, vol. 104, No. EE2, pp. 215-229.

RATHBUN, R. E., STEPHENS, D. W., SHULTZ, D. J. and TAI, D. Y.(1980), " Laboratory Studies of Gas Tracers for Reaeration", Journal of the Environmental Engineering Division, ASCE, Vol. 106, No. EE3, pp. 663-670.

RATHBUN, R. E. and TAI, D. Y. (1982), "Volatilization of Organic Compounds from Streams.", Journal of the Environmental Engineering Division, ASCE, 108(E5):973-989.

RELATORIO COPPETEC ET-15296 (1986), "Determinação da capacidade de transporte e dispersão do rio Paraíba do Sul (RJ) trecho: Volta Redonda - Santa Cecília " .

REID, R. C. et allí (19??), "The Properties of Gases and Liquids", 3a. ed. New York, McGraw-Hill Book Company.

RIGO, D.(1992), "Dispersão longitudinal em rios: desempenho de métodos de previsão e de traçadores fluorescentes" - Tese de mestrado - COPPE/UFRJ.

ROLDÃO, J.S.F. (1991), "Appraisal of the Kr-85 and propane methods to determine reaeration rate coefficients in large rivers", I.A.E.A.-TECDOC-601, Vienna, May 1991, 45-59.

SHULTZ, D. J.. PANKOW, J. F., TAI, D. Y., STEPHENS, D. W., and RATHBUN, R. E. (1976), "Determination, Storage and Preservation of Molecular Weight Hydrocarbon Gases in Aqueous Solution", Journal of Research of the U.S. Geological Survey, Vol. 4, No. 2.

ST. JOHN, J. P., GALLAGHER, T. W. and PAQUIN, P. R. (1984), "The Sensitivity of the Dissolved Oxygen Balance to Predictive Reaeration Equation" in Gas Transfer at Water Surfaces, W. Brutsaert and G. H. Jirka (eds.), D Reidel Publishing Company, Holland, pp. 577-588.

SWINNERTON, J. W. and LINNENBOM, V. J. (1967), "Determination of the C₁ to C₄ Hydrocarbons in Sea Water by Gas Chromatography", Journal of the Gas Chromatography, vol 5: pp 570-573.

TOOR, H.L. and MARCHELLO, J. M. (1958), "Film penetration model for Mass and Heat Transfer", Am. Inst. Che. Engineers Journal, vol4, n. 1, pp 97-101.

TSIVOGLU, E.C. (1967), "Tracer Measurements of stream reaeration", Report to the Federal Water Pollution Control Administration, U.S. Department of Interior, Washington, D.C., 89 p.

TSIVOGLU, E. C. (1979), "Laboratory Studies of Gas Tracers for Reaeration - Discussion", Journal of the Environmental Engineering Division, v.105, EE2, pp.426-428.

TSIVOGLIOU, E. C., O'CONNELL R. L., WALTER, C.M., GODSIL P.J., LOGSDON, G.S. (1965), "Tracer Measurements of Atmospheric Reaeration - I - Laboratory Studies", Journal Water Pollution Control Federation, vol 37,n.10, pp 1343-1362.

TSIVOGLIOU, E. C. ,COHEN J.B., SHEARER S.D., GODSIL P.J. (1968), "Tracer Measurements of Atmospheric Reaeration - II - Field Studies", Journal Water Pollution Control Federation, 40(2):285-305.

WHITEMORE, R.C. and HOVIS, J. S.(1984), "An Assessment of the Radiotracer Technique for Measuring Reaeration Rates in Large River Systems" in Gas Transfer at Water Surfaces, W. Brutsaert and G. H. Jirka (eds.), D Reidel Publishing Company, Holland, pp. 431-436.

WILCOCK, R. J. (1984), "Methyl Chloride as a Gas-Tracer for Measuring Stream Reaeration Coefficients - I - Laboratory Studies.", Water Res., 18(10):47-52.

WILCOCK, R. J. (1984), "Methyl Chloride as a Gas-Tracer for Measuring Stream Reaeration Coefficients - II - Stream Studies.", Water Res., 18(10):53-57.

WILCOCK, R. J. (1984), "Reaeration Studies on Some New Zealand Rivers Using Methyl Chloride as a Gas Tracer", in BRUTSAERT, W. and JIRKA, G. H. , ed. Gas Transfer in Water Surfaces.,D. Reidel Publishing Company., pp. 413 - 420.

WILSON, J. F. Jr.(1968), "Fluorimetric Procedures for Dye Tracing", U.S. Geological Survey Techniques of Water Resources Investigations, Book 3, chapter A12, 31p.

WILSON, J.F.Jr., COBB, E.D., KILPATRICK, F.A. (1986), "Fluorometric Procedures for dye tracing", U.S.

Geological Survey Techniques of Water Report
Investigation, Book 3 , Chapter A12, 34 p.

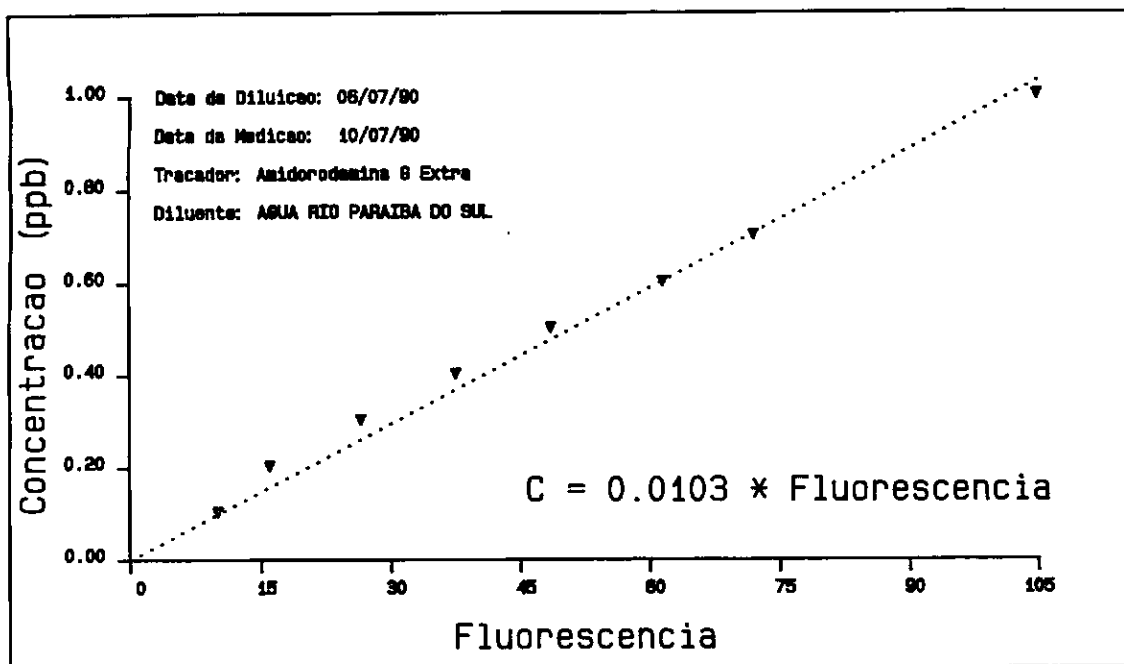
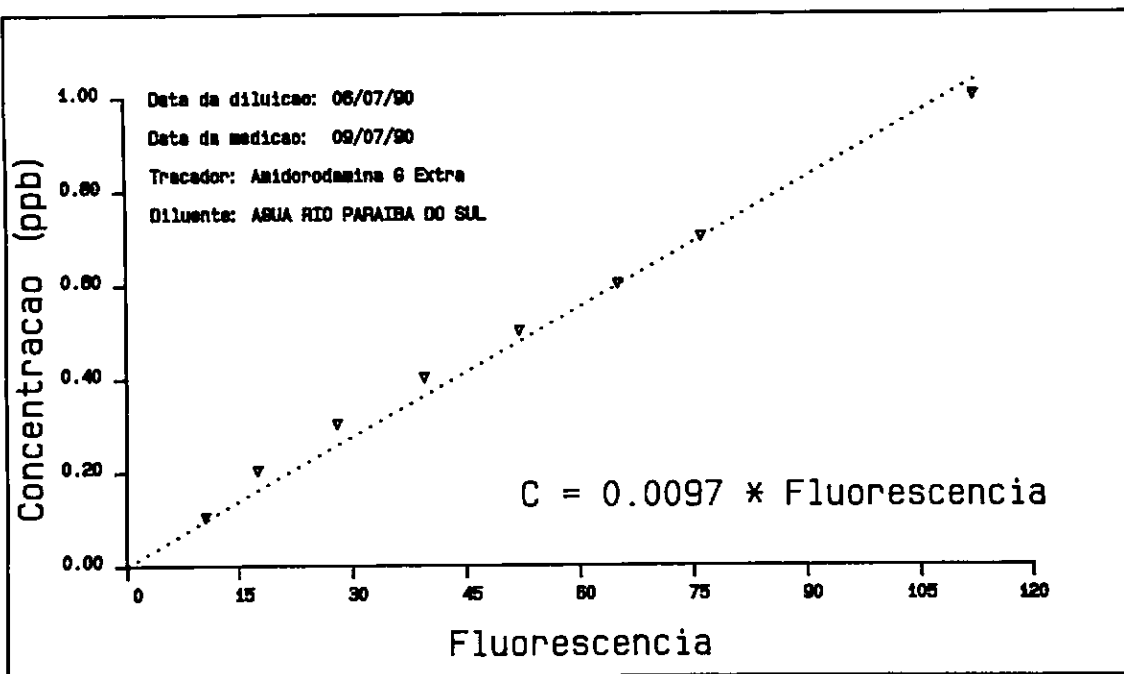
YOTSUKURA, N., STEDFAST, D.A., DRAPER, R. E and
BRUTSAERT, W. H.(1983), "Assessment of Steady-State
Propane Gas Tracer Method for Reaeration Coefficients,
Cowaselon Creek, New York ", U.S. Geological Survey
Water Resources Investigations 83-4183.

YOTSUKURA, N., STEDFAST, D.A., and JIRKA, G. H.(1984),
"Assessment of Steady-State Propane Gas Tracer Method
for Reaeration Coefficients, Chenango River, New York",
U.S. Geological Survey Water Resources Investigations,
84-4368.

ZOGORSKI, J. S. and FAUST, S. D.(1973), "Atmospheric
Reaeration Capacity of Streams I : Critical Review of
Methods Available to Measure and to Calculate the
Atmospheric Reaeration Rate Constant", Environmental
Letters, vol.4, no.1, pp.61-85.

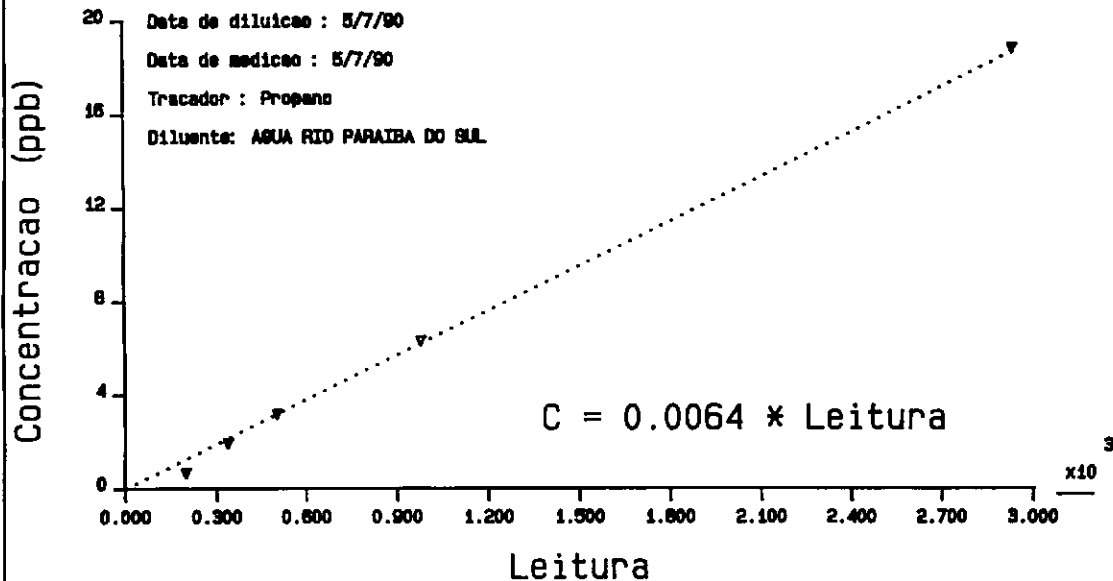
ANEXO 1

Curvas de calibração de Amidorodamina G Extra



ANEXO 2

Curva de calibração de propano



ANEXO 3

Dados espectrofluorimétricos brutos do ensaio no rio
Paraíba do Sul

SEÇÃO	TEMPO APÓS O INÍCIO DA INJEÇÃO	FLUORESCÊNCIA	CONCENTRAÇÃO (ppb)
1	3:00	41	.40
	3:05	52	.50
	3:10	57	.55
	3:15	60.5	.59
	3:20	58	.56
	3:25	59.5	.58
	3:30	62	.60
	3:35	60	.58
	3:40	60	.58
	3:45	64	.62
	3:50	63	.61
	3:55	61	.59
	4:00	61	.59
	4:05	62	.60
	4:10	63	.61
	4:15	62	.60
	4:20	63	.61
	4:25	62.5	.61
	4:30	63	.61
	4:35	62	.60
	4:40	62	.60
	4:45	64	.62
	4:50	61.5	.60
	4:55	62	.60
	5:00	62	.60
	5:05	62	.60
	5:10	63	.61
	5:15	62	.60
	5:20	63	.61
	5:25	60.5	.59
	5:30	61.5	.60
	5:35	57.5	.56
	5:40	52	.50
	5:45	44.5	.43
	5:50	35	.34
	5:55	26.5	.25
	6:00	19.5	.19
	6:05	15	.15
2	7:05	24	.23
	7:30	31	.30
	7:40	44	.43
	7:50	43.5	.42
	8:00	48	.47
	8:10	52.5	.51
	8:20	55	.53
	8:30	58	.56
	8:40	60	.58
	8:50	62	.60
	9:00	61.5	.60
	9:10	64	.62
	9:20	65	.63
	9:30	65.5	.64
	9:40	64	.62

SEÇÃO	TEMPO APÓS O INÍCIO DA INJEÇÃO	FLUORESCÊNCIA	CONCENTRAÇÃO (PPB)
	01:00	4.6	.05
	01:50	0.6	.09
	02:10	4.7	.05
	02:35	7.8	.08
	02:40	4.7	.05
	02:50	0.4	.09
	10:05	6.3	.04
	10:50	32	.33
	10:55	34	.35
	11:00	37	.38
	11:05	40	.41
	11:10	42	.43
	11:15	45	.46
	11:20	46	.47
	11:25	48	.49
	11:30	49	.50
	11:35	51.5	.53
	11:40	52.5	.54
3	11:45	53.5	.55
	11:50	55	.57
	11:55	56	.58
	12:00	57	.59
	12:05	57.5	.59
	12:10	57	.59
	12:15	59	.61
	12:20	59.5	.61
	12:25	59.5	.61
	12:30	60	.62
	12:35	60	.62
	12:40	60	.62
	12:45	59.5	.60
	12:50	58.5	.60
	12:55	57	.59
	13:00	56	.58
	13:05	54.5	.56
	13:10	51	.53
	13:20	53	.55
	17:20	38	.39
	17:35	40	.41
	17:40	41	.42
	17:45	43	.44
	17:50	44	.45
	17:55	45	.46
	18:00	45.5	.47
	18:10	48	.49
	18:15	49	.50
	18:20	48	.49
	18:25	49	.50
	18:30	48	.49
	18:35	48	.49
	18:40	46	.47
4	18:45	54	.56
	18:50	46	.47
	18:55	45	.46
	19:00	45	.46
	19:05	43	.44
	19:10	41.5	.43
	19:15	40	.41
	19:20	41	.42
	19:25	39	.40
	19:30	36	.37
	19:35	35	.36
	19:40	31	.32
	19:45	30.5	.31
	19:50	28.5	.29
	19:55	30	.31

ANEXO 4

Dados cromatográficos brutos do ensaio no rio Paraíba do Sul

SECAO 1

Tempo apos Inicio da Injecao	Area Lida 1	Area Lida 2	Area Lida 3	Area Lida 4	Vol. * Liq(ml)	Area ** Corrg. 1	Area ** Corrg. 2	Area ** Corrg. 3	Area ** Corrg. 4	Area Média	Desvio Padrao	Coef. Var.
3:05	7388	7045	6600	0	92	1604	1610	1588	0	1601	11.5	0.007
3:15	7644	7429	6846	0	87	1757	1798	1744	0	1766	28.1	0.016
3:25	8179	7663	7545	0	91	1806	1781	1845	0	1811	32.7	0.018
3:40	8267	0	7683	7134	92	1797	0	1851	1809	1819	28.1	0.015
3:50	5463	5461	5208	0	92	1190	1252	1257	0	1233	37.4	0.030
4:00	4576	4455	4279	0	90	1018	1043	1055	0	1039	18.8	0.018
4:15	7669	7587	6995	0	90	1708	1779	1726	0	1738	36.7	0.021
4:25	8185	7945	7610	7362	92	1787	1826	1841	1875	1818	27.8	0.015
4:35	8157	7826	7894	0	91	1789	1807	1918	0	1838	70.1	0.038
4:45	7888	7560	7097	0	89	1765	1780	1759	0	1768	10.9	0.006
4:55	6309	5876	5453	0	89	1434	1406	1373	0	1404	30.4	0.022
5:05	7849	7718	7078	0	90	1748	1809	1747	0	1768	35.8	0.020
5:15	6938	6289	6100	0	89	1557	1486	1517	0	1520	35.8	0.024
5:25	5643	5408	5307	0	92	1231	1242	1283	0	1232	27.3	0.022
5:35	4464	3912	3739	0	89	1004	926	932	0	954	43.4	0.046
5:45	3169	2802	2729	0	91	696	648	665	0	670	24.5	0.037
5:55	1608	1348	1376	0	91	353	312	335	0	333	20.8	0.062
6:05	1220	1062	995	0	88	277	253	250	0	260	14.5	0.056

* V_{liq} = Peso do frasco com head space - peso do frasco vazio

$$** \text{ Area corrigida} = \text{Area lida} \times \frac{V_{hs}}{V_{liq}} \times \left[\frac{V_{hs}}{V_{hs}-1} \right]^{n-1}$$

Onde : V_{hs} = volume do head space = 20 ml

n = Ordem da Leitura

SECAO 2

Tempo apos Inicio da Injecao	Area Lida 1	Area Lida 2	Area Lida 3	Area Lida 4	Vol. * Liq(ml)	Area ** Corrg. 1	Area ** Corrg. 2	Area ** Corrg. 3	Area ** Corrg. 4	Area Média	Desvio Padrao	Coef. Var.
7:20	3290	3131	3031	0	91	721	722	736	0	726	8.3	0.011
7:30	4480	4181	3782	0	91	980	963	917	0	953	32.7	0.034
7:40	5226	5199	4850	0	91	1154	1208	1186	0	1183	27.4	0.023
7:50	5789	5497	0	4740	90	1291	1290	0	1233	1271	33.4	0.026
8:00	5716	5260	5508	0	91	1259	1220	1344	0	1274	63.7	0.050
8:10	6118	7452	5345	0	91	1349	0000	1306	0	1328	233.2	0.160
8:20	6878	6311	6715	0	103	1338	0000	1448	0	1393	79.7	0.059
8:30	7058	6740	6403	0	86	1638	1646	1646	0	1643	4.9	0.003
8:40	1219	8242	8614	0	110	0000	1576	1734	0	1655	234.8	0.132
8:50	8842	8318	8055	0	112	1579	1564	1594	0	1579	15.1	0.010
9:00	8942	8359	8037	0	113	1587	1561	1580	0	1576	13.2	0.008
9:10	8676	8165	7876	0	113	1537	1523	1546	0	1535	11.8	0.008
9:20	8405	8078	7555	0	112	1496	1513	1490	0	1499	12.2	0.008
9:30	8031	7547	8491	0	112	1430	1415	1676	0	1507	146.3	0.097
9:40	7471	7174	6838	0	113	1328	1343	1347	0	1339	9.8	0.007

* V_{liq} = Peso do frasco com head space - peso do frasco vazio

$$** \text{ Area corrigida} = \text{Area lida} \times \frac{V_{hs}}{V_{liq}} \times \left(\frac{V_{hs}}{V_{hs}-1} \right)^{n-1}$$

Onde : V_{hs} = volume do head space = 20 ml

n = Ordem da Leitura

SEÇÃO 3

Tempo apos Inicio da Injecao	Area Lida 1	Area Lida 2	Area Lida 3	Area Lida 4	Vol. * Liq(ml)	Area ** Corrg. 1	Area ** Corrg. 2	Area ** Corrg. 3	Area ** Corrg. 4	Area Media	Desvio Padrao	Coef. Var.
9:30	1062	996	893	0	91	234	231	218	0	228	8.5	0.037
9:40	1068	1059	1007	0	91	235	245	245	0	242	6.0	0.025
10:05	1781	1613	1576	0	91	391	373	383	0	382	9.2	0.024
10:50	3891	3770	4285	0	91	858	875	1047	0	927	104.5	0.113
11:00	4556	4645	6425	0	93	983	1055	1536	0	1191	300.7	0.252
11:10	6275	5417	6806	0	91	1385	1259	1665	0	1436	207.8	0.145
11:20	6159	6045	5501	0	91	1355	1400	1341	0	1365	30.8	0.023
11:30	6515	6352	5845	0	90	1451	1489	1442	0	1461	24.9	0.017
11:40	8430	5722	5179	0	91	1863	1331	1268	0	1487	326.8	0.220
11:50	6392	6551	6275	0	92	1390	1499	1512	0	1467	67.1	0.046
12:00	7404	6654	6203	0	93	1585	1500	1472	0	1519	59.2	0.039
12:10	8790	6663	6541	0	92	0000	1533	1584	0	1558	211.0	0.126
12:20	8637	8604	6156	0	90	0000	0000	1521	0	1521	265.0	0.145
12:30	6803	6615	6209	0	93	1469	1504	1486	0	1486	17.3	0.012
12:40	6519	6297	5834	0	93	1402	1425	1390	0	1406	18.0	0.013
12:50	6038	6456	5400	0	91	1333	1500	1321	0	1385	100.2	0.072
13:00	5489	5583	4963	0	91	1208	1293	1210	0	1237	48.6	0.039
13:10	5146	4990	4352	0	93	1105	1128	1036	0	1090	48.2	0.044
13:15	4963	5859	4491	0	91	1094	1360	1097	0	1184	152.5	0.129
13:20	6482	4137	4001	0	90	1439	967	984	0	1130	267.7	0.237

* V_{liq} = Peso do frasco com head space - peso do frasco vazio

$$** \text{ Area corrigida} = \text{Area lida} \times \frac{V_{hs}}{V_{liq}} \times \left(\frac{V_{hs}}{V_{hs}-1} \right)^{n-1}$$

Onde : V_{hs} = volume do head space = 20 ml

n = Ordem da Leitura

SECAO 4

Tempo apos Inicio da Injecao	Area Lida 1	Area Lida 2	Area Lida 3	Area Lida 4	Vol. * Liq(ml)	Area ** Corrg. 1	Area ** Corrg. 2	Area ** Corrg. 3	Area ** Corrg. 4	Area Média	Desvio Padrao	Coef. Var.
17:20	9248	10766	10208	0	112	1654	2027	2023	0	1902	214.2	0.113
17:35	8445	10188	7151	0	91	1858	2360	1743	0	1987	327.7	0.165
17:45	13957	13560	11556	0	93	3008	3076	2760	0	2948	166.6	0.057
17:55	11363	10416	11235	0	91	2497	2410	2736	0	2548	168.9	0.066
18:05	9165	10850	0	8025	91	2008	2502	0	2050	2187	273.8	0.125
18:15	8654	8323	9807	0	90	1923	1947	2415	0	2095	277.2	0.132
18:25	8596	8745	7894	0	93	1845	1975	1877	0	1899	68.1	0.036
18:35	11297	8313	9586	0	90	2508	1942	2358	0	2269	292.8	0.129
18:45	12262	8375	9740	0	90	2740	1970	2412	0	2374	386.4	0.163
18:55	8446	11642	9756	0	88	1920	2785	2457	0	2387	437.0	0.183
19:05	11455	9199	8846	0	92	2493	2107	2133	0	2244	215.6	0.096
19:15	8074	9591	9147	0	91	1776	2221	2230	0	2076	259.4	0.125
19:25	7307	9557	8776	0	90	1620	2231	2156	0	2002	333.0	0.166
19:35	6892	9240	8395	0	92	1492	2105	2013	0	1870	330.9	0.177
19:45	6885	5859	8486	0	92	1495	1339	2042	0	1625	369.0	0.227
19:55	6175	7232	7985	0	94	1317	1623	1886	0	1609	285.2	0.177

* V_{liq} = Peso do frasco com head space - peso do frasco vazio

$$** \text{ Area corrigida} = \text{Area lida} \times \frac{V_{hs}}{V_{liq}} \times \left(\frac{V_{hs}}{V_{hs}-1} \right)^{n-1}$$

Onde : V_{hs} = volume do head space = 20 ml

n = Ordem da Leitura