

ESTUDO DA DINÂMICA DA ÁGUA SUBTERRÂNEA NO CARIRI
COM BASE EM DADOS DE TRÍCIO

CARLA MARIA SALGADO VIDAL SILVA

ORIENTADORA: Dra. Maria Marlúcia Freitas Santiago

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À COORDENAÇÃO DO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

FORTALEZA - AGOSTO/1992

ESTUDO DA DINÂMICA DA ÁGUA SUBTERRÂNEA NO CARIRI
COM BASE EM DADOS DE TRÍCIO

CARLA MARIA SALGADO VIDAL SILVA

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para
obtenção do Grau de Mestre.

Comissão Julgadora:

Maria Marlúcia Freitas Santiago (UFC)
- orientador -

Horst Frischkorn (UFC)

Luiz Carlos Ruiz Pessenda (CENA)

Aprovada em 28 de agosto de 1992.

Aos meus pais, Alfredo e Germana,
às minhas irmãs, Mirna e Lorna,
e à Marlúcia Santiago.

AGRADECIMENTOS

À prof^a Maria Marlúcia Freitas Santiago, pela grande dedicação, paciência, valorosa orientação e pela forma como sempre me distinguiu.

Ao prof. Alfredo Nelson Cabral Serejo, pela participação e amizade.

Ao prof. Horst Frischkorn, pelos comentários.

À chefia do Departamento de Física na pessoa do prof. Josué Mendes Filho, pelo apoio de todas as horas, a confiança a mim concedida e discussões.

Ao prof. Francisco Alcides Germano, pelo bom tempo de convivência na graduação.

Aos professores do Departamento de Física, que participaram direta e indiretamente da realização deste trabalho.

Ao João Guilherme Nogueira Matias, pelo companheirismo.

Aos amigos Afrânio Coêlho Araújo e Alexandre Araújo Costa, por tantas horas de convivência na graduação.

Aos amigos da pós-graduação e em especial ao José Ramos Gonçalves, ao Paulo de Tarso Cavalcante Freire e à Simone Maciel de Medeiros.

Aos bolsistas de Iniciação Científica e à técnica Maria do Carmo Germano do laboratório de carbono-14, pela ajuda sempre concedida.

À oficina mecânica na pessoa de Francisco Sales Lima e em especial ao Ronaldo Pereira da Silva (Piau), pela confecção das

células.

Ao Antônio José de Melo Lima (Dedé), pelos desenhos.

A todos da Pós-Graduação e Secretaria, pela presteza.

À Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) na pessoa do especialista Dr. Markus Forster, pelas sugestões, discussões e apoio financeiro ao laboratório.

Ao Dr. Luiz Carlos Ruiz Pessenda e ao Plínio de Camargo, pela gentil forma com que sempre nos trataram e apoiaram.

Ao Eng. Josué Dantas Martins Neto da SINC do Brasil, por sua valiosa colaboração em nos prestar excelentes serviços de manutenção gratuitamente.

À prefeitura de Juazeiro do Norte na pessoa do Dr. Carlos Cruz, pela hospitalidade.

Ao Magnífico Reitor Edimilson Cruz e ao Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação Dr. Francisco Hélio Germano da URCA, por todas as facilidades e financiamentos.

À Pró-Reitoria de Extensão, pelo transporte de parte das viagens essencial ao trabalho de campo.

Ao prof. Rogério Wayne Brasil da URCA, pela atenção e participação no trabalho de campo.

À FUNCEME/SRH na pessoa do Dr. Francisco Viana, pela atenção especial ao nosso trabalho.

À UFC, ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Medidas de trício natural em águas superficiais e profundas e de carbono-14 natural em poços são usados para esclarecer o funcionamento dos aquíferos da região do Cariri, no sul do Ceará na fronteira com Pernambuco.

Para tanto implantou-se um laboratório capaz de processar o enriquecimento necessário para medida de trício natural por espectrometria de cintilação líquida de baixa radiação de fundo. Os resultados obtidos foram comparados com medidas realizadas, nestas águas, no Gesellschaft für Strahlen-und Umweltforschung mbH München - GSF/Alemanha e na International Atomic Energy Agency - IAEA/Viena.

Os resultados das medidas de concentração de trício foram analisados tendo como base modelos matemáticos para a obtenção de parâmetros que esclarecessem a dinâmica dos aquíferos Missão Velha e Feira Nova. Aliadas a este conjunto de dados, medidas de carbono-14 natural foram realizadas nos aquíferos Missão Velha inferior e superior separados por uma camada de margas que, supõe-se, faz do Missão Velha inferior um aquífero semi-confinado.

Calculou-se o tempo de trânsito, estimou-se a espessura saturada e a taxa de infiltração do aquífero Feira Nova.

ABSTRACT

Measurements of natural tritium in surface and groundwater and of carbon-14 in wells are used in order to study the functioning of the aquifers in the Cariri area in the south of Ceará State at the border with Pernambuco State.

A laboratory for eletrolytic enrichment of natural tritium has been installed. Measurements were made with a low level liquid scintillation spectrometer. The results obtained were in agreement with those obtained by Gessellschaft für Strahlen-und Umweltforschung mbH München - GSF/Germany and International Atomic Energy Agency - IAEA/Vienna.

Interpretation of the data was made using mathematical models which permit the determination of parameters that describe the dynamics of the aquifers Missão Velha and Feira Nova. For the latter the transit time was determined, the thickness of the saturated layer at the Feira Nova/Santana contact and the rate of infiltration were estimated.

In addition to these data natural carbon-14 measurements were made in the lower Missão Velha and upper Missão Velha which are separated by a leaky clayey layer.

ÍNDICE

| | |
|---|-----|
| ÍNDICE | i |
| LISTA DE FIGURAS | iii |
| LISTA DE TABELAS | v |
| 1- INTRODUÇÃO | 01 |
| 2- ANÁLISE DE TRÍCIO | 08 |
| 2.1. Enriquecimento por eletrólise | 10 |
| 2.1.1. Temperatura de eletrólise | 10 |
| 2.1.2. Eletrólito | 13 |
| 2.1.3. Densidade de corrente | 14 |
| 2.1.4. Eletrodos | 14 |
| 2.1.4.1. Fosfatização das células | 15 |
| 2.2. Sistema de enriquecimento eletrolítico | 17 |
| 2.3. Fator de enriquecimento eletrolítico | 24 |
| 2.4. Contagem por cintilação líquida | 26 |
| 2.4.1. Calibração do detector | 30 |
| 2.5. Cálculo da concentração de trício | 37 |
| 2.6. Limite de detecção | 38 |
| 2.7. Erro na determinação da concentração de trício | 41 |
| 2.8. Características gerais do sistema de medição | 42 |
| 3- ÁREA DE TRABALHO | 44 |
| 3.1. Geologia da área | 44 |
| 3.2. Sistemas de água subterrânea | 47 |
| 3.2.1. Água subterrânea na Chapada do Araripe | 48 |
| 3.2.2. Água subterrânea na Bacia do Cariri | 49 |
| 4- MODELOS PARA USO DE TRÍCIO EM HIDROLOGIA | 52 |

| | |
|---|----|
| 4.1. Modelo de fluxo de pistão | 52 |
| 4.2. Modelo exponencial | 54 |
| 4.3. Modelo celular | 58 |
| 4.3.1. Modelo celular para o aquífero Feira Nova | 58 |
| 5- DATAÇÃO COM CARBONO-14 | 64 |
| 5.1. Modelos para uso de carbono-14 na Hidrologia | 64 |
| 5.1.1. Modelo de Tamers | 66 |
| 5.1.2. Modelo de Pearson | 67 |
| 5.1.3. Modelo de Vogel | 68 |
| 5.1.4. Modelo de Geyh | 69 |
| 5.2. Preparação das amostras | 72 |
| 5.2.1. Metodologia | 74 |
| 5.3. Cálculo da idade com carbono-14 | 75 |
| 6- RESULTADOS E DISCUSSÕES | 78 |
| 7- CONCLUSÕES | 95 |
| BIBLIOGRAFIA | 97 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------|---|----|
| 2.1. | Sistema antigo de enriquecimento eletrolítico | 12 |
| 2.2. | Sistema atual de enriquecimento eletrolítico | 18 |
| 2.3. | Esquema da célula eletrolítica | 20 |
| 2.4. | Dimensões da célula eletrolítica | 22 |
| 2.5. | Processo de contagem por cintilação líquida | 27 |
| 2.6. | Circuito de coincidência e soma dos pulsos | 29 |
| 2.7. | Espectros da radiação de fundo e do padrão. a e b sem modo "low level" e c e d com modo "low level" | 32 |
| 2.8. | Curva de mérito para o limite inferior | 34 |
| 2.9. | Curva de mérito para o limite superior | 36 |
| 3.1. | Detalhamento da área de trabalho | 45 |
| 3.2. | Mapa da Bacia do Cariri e da Chapada do Araripe | 46 |
| 3.3. | Chapada do Araripe | 46 |
| 3.4. | Balanço hídrico da Chapada do Araripe | 50 |
| 4.1. | Fluxo de pistão | 53 |
| 4.2. | Concentração média anual de trício na chuva | 56 |
| 4.3. | Modelo celular para o aquífero Feira Nova | 60 |
| 5.1. | Função de entrada para carbono-14 de acordo com NYDAL e LÖVSETH | 70 |
| 5.2. | Linha para preparação de amostras | 73 |
| 6.1. | Variação da atividade de trício no laboratório | 83 |
| 6.2a. | Localização dos poços em Crato | 85 |
| 6.2b. | Localização dos poços em Barbalha | 85 |
| 6.2c. | Localização dos poços em Juazeiro do Norte..... | 86 |

| | | |
|------|---|----|
| 6.3. | Modelo para o aquífero Feira Nova, considerando estratificação completa | 90 |
| 6.4. | Modelo para o aquífero Feira Nova, considerando mistura completa..... | 90 |
| 6.5. | Esquema da proposta de fluxos de água na Chapada do Araripe e Bacia do Cariri | 92 |

LISTA DE TABELAS

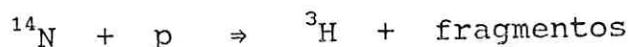
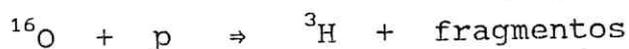
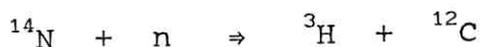
| | | |
|-------|---|----|
| 2.1. | Fator de mérito versus limite inferior sem considerar "low level" | 33 |
| 2.2. | Fator de mérito versus limite superior sem considerar "low level" | 35 |
| 2.3. | Fator de mérito versus limite inferior considerando "low level" | 35 |
| 2.4. | Fator de mérito versus limite superior considerando "low level" | 36 |
| 2.5. | Janela de trabalho | 37 |
| 2.6a. | Fator de separação e fator de recuperação de 10 células | 39 |
| 2.6b. | Fator de separação e fator de recuperação de 10 células | 40 |
| 2.7. | Comparação entre os parâmetros de eletrólise e de medida, utilizados por PANE e UFC | 43 |
| 4.1. | Tempo de trânsito versus concentração em TU, usando modelo exponencial | 59 |
| 5.1. | Percentual de carbono moderno versus tempo de trânsito usando modelo exponencial..... | 71 |
| 6.1. | Frasco de contagem versus fator de mérito | 79 |
| 6.2. | Trício e condutividade em cisternas e barreiro | 80 |
| 6.3. | Trício e condutividade em fontes | 80 |
| 6.4. | Trício, condutividade e carbono-14 em poços | 81 |
| 6.5. | Parâmetros dos poços | 87 |
| 6.6. | Medidas de trício feitas na IAEA/Viena e no GSF/Alemanha | 88 |

1- INTRODUÇÃO

O trício (^3H), isótopo radioativo do hidrogênio, é produzido na estratosfera, desintegra-se em hélio-3, com emissão de partículas β^- de energia máxima de 18,6 KeV e possui uma meia-vida de 12,4 anos (NBS, 1980).

Sua produção na atmosfera foi investigada inicialmente por LIBBY (1946), FALTING e HARTECK (1950) e GROSSE et al (1951) e o seu efeito como traçador do ciclo hidrológico foi estudado, já na década de 50, por LIBBY (1953), KAUFMAN e LIBBY (1954), von BUTTLAR e LIBBY (1955) e BEGEMANN e LIBBY (1957).

A produção natural de trício resulta, principalmente, da interação entre os núcleos de oxigênio e nitrogênio com prótons e nêutrons, de alta energia, provenientes da radiação cósmica. As reações nucleares mais importantes são:



LAL e SUESS (1968) determinaram a taxa de produção de trício por interação da radiação cósmica, com o nitrogênio e oxigênio da alta atmosfera, obtendo um valor de 0,25 átomos/cm²/s.

O trício também é produzido artificialmente na fissão do ^{235}U em centrais nucleares para geração de energia elétrica e em explosões termonucleares que foram efetuadas na superfície terrestre a partir de 1952. O trício produzido nestas explosões foi introduzido na natureza de forma descontínua, como um pulso, tornando-se um verdadeiro "traçador" para os estudos de circulação de água na natureza.

A concentração de trício proveniente da radiação cósmica tinha, antes de 1953 o valor de 10 TU, nas chuvas do hemisfério norte. Após o início dos testes termonucleares em 1952, este valor subiu atingindo em Ottawa/Canadá 10.000 TU em 1963 (BROWN, 1970). A partir de 1963 o conteúdo de trício nas chuvas diminuiu como consequência de uma moratória para as explosões termonucleares na atmosfera. Valores de Ottawa são aproximadamente 17 % maiores do que em Viena.

A concentração natural de trício é muito baixa sendo da ordem de unidades de trício (TU) onde 1 TU corresponde a 1 átomo de trício para 10^{18} átomos de hidrogênio. Comparando as unidades mais usuais de atividade com a unidade de trício tem-se:

$$1 \text{ TU} \hat{=} 3,22 \times 10^{-9} \mu\text{Ci/ml}$$

$$1 \text{ TU} \hat{=} 7,2 \text{ dpm/l}$$

O trício é então um excelente traçador natural para estudos nas áreas de Hidrologia, Meteorologia e Oceanografia

pois, fazendo parte da molécula da água, está presente em todo o ciclo hidrológico.

Este isótopo foi utilizado como traçador natural para o estudo da água subterrânea já na década de 60 por NIR (1964) e DINCER e DAVIS (1967) estudando um reservatório considerado "bem-misturado" o que permitiu determinar um tempo de residência médio.

O trício é também largamente utilizado como traçador artificial por possuir uma meia-vida relativamente pequena, por ter baixa energia de emissão (β^-) e por não contaminar o ambiente. As vantagens e desvantagens do trício como traçador são discutidas por LAPOINTE (1962).

Este isótopo tem sido utilizado com sucesso como traçador artificial para estudar a zona não saturada marcando com água enriquecida a umidade do solo. A taxa de infiltração e a dispersão são observadas analisando as amostras em um perfil do solo (ZIMMERMANN et al, 1967, ANDERSON, 1965 e SMITH et al, 1970).

Dentre as aplicações mais usuais deste isótopo, destaca-se o uso na determinação de:

- Tempo de trânsito de águas subterrâneas (CLARK et al, 1987)

- Porosidade efetiva e permeabilidade de aquíferos (ANDEW et al, 1965)
- Mistura de águas superficiais (PIOVERSANA et al, 1987, RANK et al, 1983)
- Interconexão entre aquíferos (CELICO et al, 1983, MIRO e GONFIANTINI, 1980)
- Tempo de residência do trício na estratosfera (BUTTLAR, 1963, BEGEMANN, 1957)

BURDON et al (1963) mediram o trício para estudar um aquífero no Karst, HASKELL et al (1966) e MOSETTI (1965) usaram o trício para estimar a velocidade da água subterrânea e FINKELSTEIN et al (1958) estudaram a dinâmica da água subterrânea com trício.

Além de excelente traçador na Hidrologia o trício se presta a investigações na área de Meteorologia, onde é possível identificar misturas verticais de massas de água, origem da água em massas de ar e interação entre troposfera e estratosfera destacando-se nesta área os trabalhos de ÖSTLUND (1965), MASON (1975) e ÖSTLUND e MASON (1975).

Em Oceanografia o trício se presta ao estudo do processo de misturas acima e abaixo da linha termoclina, a determinação do tempo de residência em bacias oceânicas e a identificação de correntes marítimas como é discutido em IAEA (1967).

Medidas de trício são utilizadas em trabalhos brasileiros na área de Hidrologia. Destacam-se entre eles , o estudo de dois rios no Piauí, feito por PLATA BEDMAR et al (1973), o estudo de um aquífero cárstico por PLATA BEDMAR et al (1989) e vários trabalhos sobre as águas do nordeste brasileiro feitos por SALATI et al (1974), GEYH e KREYSING (1973), FRISCHKORN et al (1989).

O trício natural na água foi medido pela primeira vez em 1951 por GROSSE et al utilizando um contador proporcional à gás com as amostras enriquecidas por eletrólise. Atualmente, além de contadores à gás usa-se a cintilação líquida para a contagem da baixa atividade do trício, medindo diretamente a água triciada (CAMERON, 1967) ou transformando a amostra em benzeno (TAMERS, 1962). THEODORSON (1974) discute uma comparação entre os dois métodos de medida.

As concentrações de trício natural nas águas subterrâneas e nas precipitações a partir da década de 80 estão em valores próximos do limite de detecção. THEODÓRSSON em 1974 usa enriquecimento eletrolítico para produzir um fator de redução de 300 vezes, muito mais alto do que os fatores de 10-20 conseguidos antes. O enriquecimento eletrolítico é discutido teoricamente HARTLEY (1972) e o fator de separação do trício no processo de eletrólise foi determinado por BUTTLAR et al (1963) e por ÖSTLUND e WERNER (1962). O processo eletrolítico foi usado também por BAINBRIDGE (1965) para reduzir volumes de 2 l para 10 ml.

Outros métodos, além da eletrólise, se prestam para o enriquecimento das amostras. O enriquecimento por difusão térmica separando amostras gasosas foi idealizado por CLUSIUS e DICKEL (1939). VERHAGEN (1967) fez um estudo comparativo entre diferentes sistemas de enriquecimento de trício por difusão térmica usando 1 e 2 estágios e colunas do tipo tubos concêntricos e fio metálico.

O enriquecimento por cromatografia a gás foi utilizado por BOROWITZ e GAT (1964) e é um método experimental complexo que não permite a perda de trício.

A destilação também se presta para o enriquecimento em trício através de uma coluna fracionada. Este método foi usado originalmente por DOSTROVSKY (1958) e apresenta variações com o tempo na reprodutibilidade do fator de enriquecimento (SMITH e RAWSON, 1962).

Dentre os métodos usuais de medida da atividade do trício, optou-se pela cintilação líquida utilizando um espectrômetro de cintilação líquida da Packard modelo 2000CA/LL. Como estas medidas foram as primeiras realizadas pelo espectrômetro, foi necessário determinar suas melhores condições de trabalho, ou seja, calibrar o equipamento.

Neste trabalho foram medidas as concentrações de trício em águas de chuvas, fontes e poços numa área da região do Cariri,

que é uma das mais importantes economicamente do Estado do Ceará sendo responsável por 10 % do PIB, distinguindo-se por suas maiores reservas de água subterrânea em relação ao restante do Estado.

Os resultados obtidos foram comparados com medidas realizadas, nestas águas, em dois outros laboratórios com padrão internacional e foram utilizados em um modelo de recarga das águas subterrâneas na Chapada do Araripe.

Medidas de carbono-14 em amostras do aquífero Missão Velha, juntamente com medidas de trício permitiram propor um esquema de fluxos de água subterrânea na região estudada. Deste modo, pode-se concluir que o aquífero Missão Velha inferior se apresenta como um aquífero semi-confinado.

Utilizando-se o modelo exponencial com medidas de trício calculou-se o tempo de trânsito e com um modelo celular estimou-se a espessura saturada e a taxa de infiltração.

2-ANÁLISE DE TRÍCIO

O trício é encontrado na natureza em concentrações muito baixas, da ordem de TU. Pode-se perceber o quanto é pequena essa concentração pela comparação entre as abundâncias das diferentes moléculas estáveis da água em partes por milhão (CRAIG e GORDON, 1965), em relação à molécula radioativa.

| | | | | | | |
|-------------|---|-------------|---|-----|---|------------|
| H_2O^{16} | | H_2O^{18} | | HDO | | HTO^{16} |
| 1000000 | : | 2000 | : | 320 | : | 10^{-12} |

Para conseguir medir tão baixa concentração, torna-se necessário um sistema de enriquecimento, em trício, da água a ser analisada. Os principais métodos empregados são a eletrólise, a difusão térmica, a cromatografia e a destilação.

O enriquecimento por eletrólise baseia-se no fato de que os íons mais leves possuem maior mobilidade do que os íons mais pesados. Como durante o processo de eletrólise há liberação de hidrogênio gasoso e a quantidade relativa de H^1 que é liberada é maior do que a quantidade relativa de H^3 (já que a massa do hidrogênio é três vezes menor do que a massa do trício), no final da eletrólise a concentração de trício na água remanescente é maior do que a concentração de trício inicial. Este método é empregado desde as primeiras determinações de trício em águas naturais (GROSSE et al, 1951).

A difusão térmica (CLUSIUS e DICKEL, 1939) é o método aplicado apenas para substâncias gasosas; ela é produzida em um sistema que consiste de dois cilindros concêntricos verticais onde a mistura gasosa (H_2 e HT) é colocada entre eles. O cilindro interno é aquecido e o cilindro externo é resfriado. As moléculas mais leves tendem a subir enquanto que as mais pesadas ficam na base. Com o movimento das moléculas, há uma tendência a uma remistura, mas com o passar do tempo o equilíbrio é atingido e o gradiente de concentração torna-se constante.

O enriquecimento por cromatografia também é aplicado somente para isótopos gasosos; baseia-se no fato de que a adsorção nas colunas cromatográficas sólidas é preferencial para as moléculas de HD, D_2 e HT em relação às moléculas de H_2 .

O enriquecimento por destilação, usando colunas de fracionamento a pressão reduzida, aproveita o fato de que a pressão de vapor da água leve (H_2O) é maior do que a pressão de vapor da água triciada (HTO).

Devido à dificuldade de transformar grandes quantidades de água em hidrogênio, sem produzir fracionamento isotópico na mudança de fase, os métodos de enriquecimento à gás foram descartados, restando a eletrólise e a destilação; dentre estes, o método adotado no Departamento de Física da UFC foi o enriquecimento por eletrólise pois exige um tempo de operação menor, com um fator de enriquecimento maior em relação ao método

da destilação.

Depois de enriquecidas, as amostras ficam prontas para medição no contador através de cintilação líquida.

2.1. ENRIQUECIMENTO POR ELETRÓLISE

Antes de serem eletrolisadas, todas as amostras que chegam ao laboratório são destiladas à pressão atmosférica para remoção dos sais solúveis e outras impurezas, para uniformizá-las em termos de condutividade elétrica. As amostras não são destiladas até a secura, mas segundo IAEA (1976) o eventual efeito de fracionamento isotópico, devido à destilação incompleta, é insignificante.

São muitos os parâmetros que influenciam o enriquecimento por eletrólise destacando-se entre eles a temperatura, o tipo de eletrólito, a densidade de corrente e a natureza dos eletrodos (PANE, 1979).

2.1.1. TEMPERATURA DE ELETRÓLISE

A temperatura na qual se processa a eletrólise é de 1 a 4°C pois nesta faixa a perda por evaporação é reduzida e o fator de separação é maior; para chegar a esta temperatura é necessário

um sistema de refrigeração.

Antigamente se utilizava no Departamento de Física da UFC uma cuba cheia de água destilada refrigerada a 3°C , onde as células de eletrólise ficavam imersas; a refrigeração era produzida através de uma serpentina conduzindo álcool a -10°C , com um pequeno motor produzindo a circulação para que a temperatura ficasse homogênea (Figura 2.1).

Com as células imersas na água (que sempre contém impurezas e, por isso, torna-se um condutor), era necessário revesti-las com uma camada isolante, no caso verniz, para evitar curtos circuitos elétricos. No entanto, pelo manuseio, a camada de verniz era arranhada e curtos sempre aconteciam. Para diminuir os problemas, foi instalado um dispositivo que desligava o sistema quando isso acontecia e a célula danificada era retirada do processo para colocação de nova camada de verniz.

Como as células ficavam imersas na água, o trabalho da pesagem era dificultado, pois elas devem ser pesadas completamente secas para evitar erros nos cálculos de enriquecimento.

O maior problema desse sistema de refrigeração era, no entanto, a bomba responsável pela circulação do álcool na serpentina, que não resistia muito tempo.

Em vista desses problemas, um sistema de refrigeração a

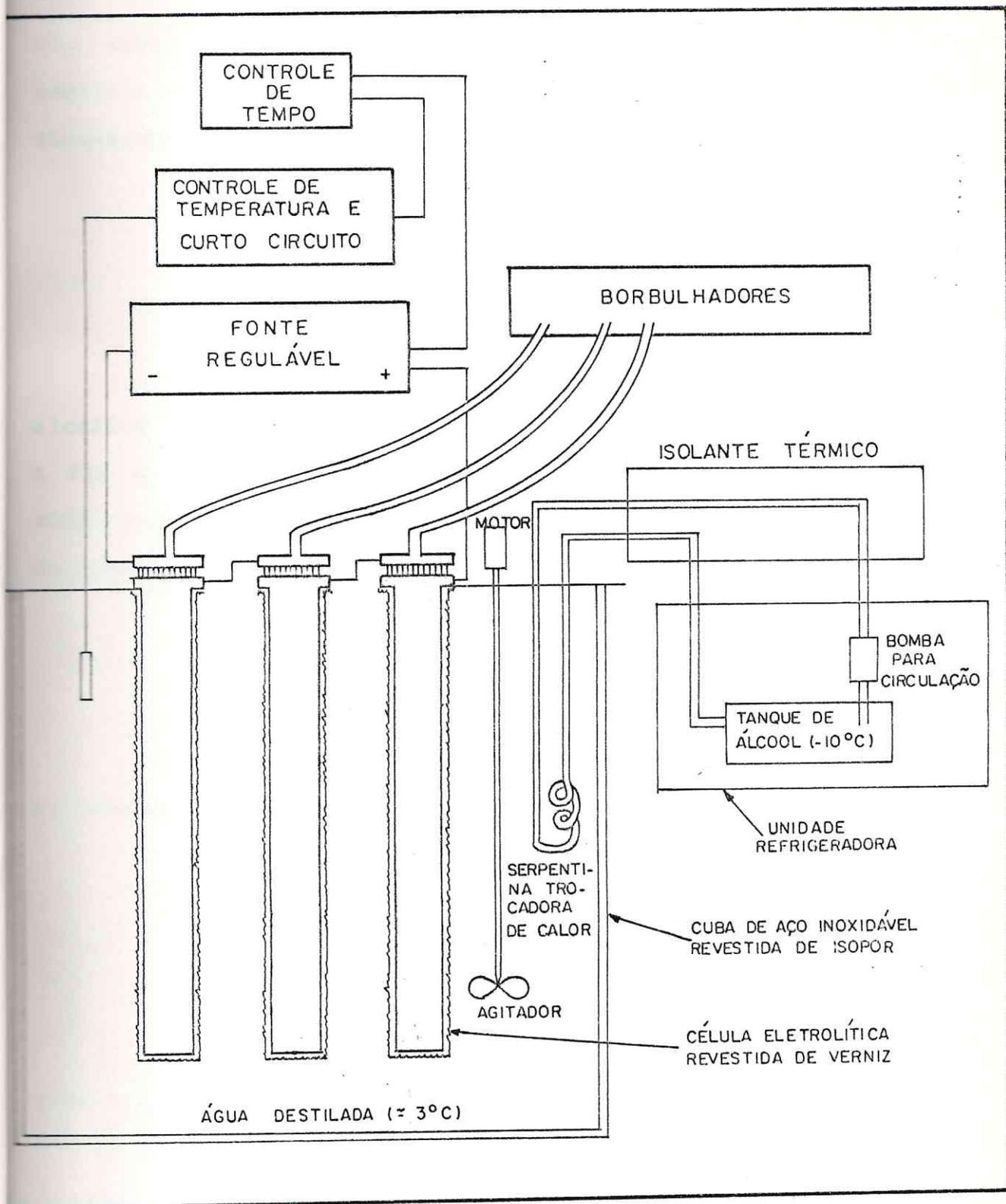
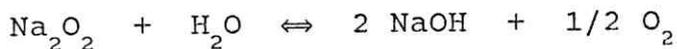


Figura 2.1. Sistema antigo de enriquecimento eletrolítico.

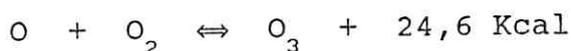
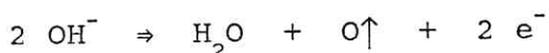
ar, sugerido por Forster (1991), foi elaborado. Esse sistema consiste de um freezer comercial com algumas adaptações que estão discutidas no item 2.2.

2.1.2. ELETRÓLITO

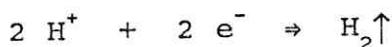
A eletrólise é realizada, preferencialmente, em meio alcalino e a solução mais usada é a de hidróxido de sódio (NaOH). A fim de evitar contaminação das amostras, o hidróxido de sódio é obtido pela adição de peróxido de sódio (Na_2O_2) à amostra de água segundo KRAUSE e MUNDSCHENK (1978):



As reações que ocorrem no anodo são:



E no catodo:



Experiências tem mostrado que embora a concentração do

eletrólito não afete o fator de separação, ela deve estar entre 1 e 20 % (CAMERON, 1967). Fora desse limite a corrosão é acentuada.

Utiliza-se 1,2 gramas de peróxido de sódio. Como o volume final de eletrólise é de 10 ml, a concentração do eletrólito não passa de 12 %.

2.1.3. DENSIDADE DE CORRENTE

Um ampere-hora produz uma dissociação de 0,336 ml de água. Assim, quanto maior a densidade de corrente na célula, menor o tempo gasto pela eletrólise.

2.1.4. ELETRODOS

Alguns materiais apresentam um efeito catalítico que aumenta o fator de separação β . Esse efeito parece depender da capacidade do material manter uma camada de hidrogênio quimisorvida em sua superfície. Dentre os materiais que facilmente adsorvem hidrogênio estão o ferro, o aço doce, a platina e o paládio.

O material escolhido para o anodo foi o aço inoxidável, pois resiste a possíveis corrosões provocadas pelo peróxido de sódio, é fácil de ser encontrado e é capaz de trocar calor com o

meio.

O material escolhido para o catodo foi o aço doce, pois além de adsorver hidrogênio, tem baixo custo.

Mesmo que o aço doce seja potencialmente bom, o fator de separação depende criticamente das condições da superfície catódica. Por isso, ela deve ser tratada através da recapagem com ácido fosfórico (fosfatização) proposta por ZUTSHI e SAS-HUBICKI (1966), a fim de aumentar o fator de separação.

2.1.4.1.FOSFATIZAÇÃO DAS CÉLULAS

Um parâmetro importante a considerar no enriquecimento do trício por eletrólise é a superfície do catodo, que deve ser tratada quimicamente a fim de aumentar a eficiência do enriquecimento. O processo químico utilizado é o método de recapagem com ácido fosfórico (fosfatização) que é descrito a seguir.

Antes de iniciar a fosfatização é necessário que as células estejam limpas para facilitar a reação; por isso, elas são lavadas com acetona para retirar qualquer camada gordurosa adquirida no manuseio. Em seguida, uma limpeza mais elaborada é necessária; essa limpeza é feita com ácido clorídrico (HCl, D = 1,19) diluído 1 : 1 com água. Na primeira fosfatização usa-se 500 ml de água com 500 ml de HCl concentrado para cada célula,

deixando-a mergulhada 15 minutos em um tubo PVC, de dimensões compatíveis com a célula.

Depois lava-se com água quente. A fim de agilizar a lavagem usa-se vários "beakers" com água e um ebulidor para fervê-la rapidamente. A célula deve ser lavada até que se tenha certeza de que não existe mais HCl. A seguir deixa-se secar espontaneamente e enquanto isso, lava-se o tubo PVC para usá-lo novamente.

A fosfatização propriamente dita é feita mergulhando a célula em ácido fosfórico a 70°C, seguindo as etapas descritas abaixo:

Coloca-se aproximadamente 800 ml de ácido fosfórico em um "beaker" e ferve-se lentamente utilizando uma chapa aquecedora. O controle da temperatura é feito com um termômetro mergulhado no ácido e quando ele atinge 70°C despeja-se o conteúdo do "beaker" dentro do tubo PVC e mergulha-se a célula que deve ficar no ácido de 15 a 20 minutos, quando então a temperatura cai bastante, sendo necessário retirar a célula e reaquecer o ácido até que ele chegue novamente a 70°C (É necessário completar o volume do ácido antes do aquecimento, pois uma parte é perdida com o manuseio). Esse processo é repetido até completar uma hora de fosfatização (3 vezes).

Deve-se ter muito cuidado ao manusear a célula depois de

iniciada a fosfatização propriamente dita, pois ela não deve encostar nas paredes do tubo PVC nem em nenhuma outra superfície para não ferir a camada de fosfato de ferro formada.

Depois de terminado este processo a célula deve ser lavada novamente com bastante água quente, repetindo o processo de lavagem descrito anteriormente. Depois de secar a célula espontaneamente a fosfatização está completa.

A fosfatização além de aumentar o fator de separação, homogeniza a superfície da célula e evita ferrugem.

2.2. SISTEMA DE ENRIQUECIMENTO ELETROLÍTICO

A Figura 2.2 mostra um esquema geral do sistema de enriquecimento por eletrólise utilizado no Departamento de Física da UFC. Este sistema consiste de um freezer comercial da marca Esmaltec, com capacidade para 316 litros e potência de 270 watts, com algumas adaptações para receber as células. A tampa do freezer foi perfurada em dimensão compatível com a célula para sua colocação e apoio e o furo revestido com náilon. Foi instalada uma placa horizontal divisória no interior do freezer e dois ventiladores; o primeiro localizado na parte superior da placa e o segundo na parte inferior. Assim, o ar pode circular homogenizando a temperatura.

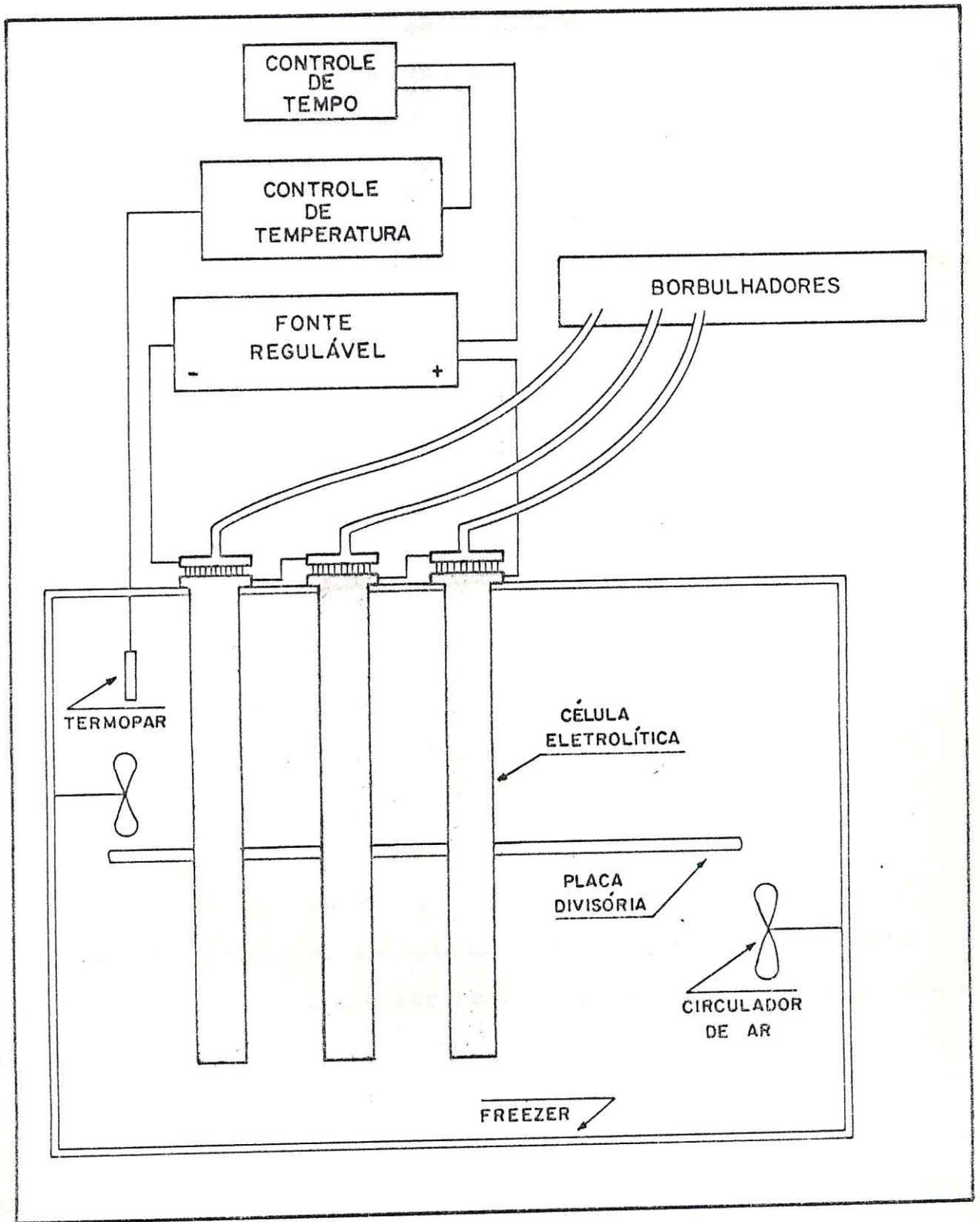


Figura 2.2. Sistema atual de enriquecimento eletrolítico.

Na Figura 2.2 também pode-se ver um controlador de tempo, um controlador de temperatura, uma fonte de corrente regulável e borbulhadores.

O controlador de tempo marca e mede o tempo de eletrólise. Após decorrido o tempo programado, normalmente de 142 horas, o sistema desliga automaticamente, evitando o perigo de baixar muito o volume de água na célula.

O controlador de temperatura é responsável pelo desligamento do sistema caso ela não esteja na faixa ideal, ou seja, 1 a 4°C.

Duas fontes ligadas em série, uma brasileira da marca Dawer modelo FCC-3010D e a outra alemã da marca Gossen modelo Konstanter 44T20R10, estabilizam a corrente durante todo o processo.

Os borbulhadores possibilitam um controle visual da velocidade do processo. As bolhas de H_2 e O_2 atravessam o óleo de silicone e indicam que a eletrólise está acontecendo normalmente e que os gases liberados estão indo para fora do laboratório.

A célula eletrolítica, similar à célula de FLORKOWSKI e GRABEZAK (1975) e MOZETO (1977) mostrada na Figura 2.3, é composta de um anodo e um catodo em forma de cilindros concêntricos. O anodo, feito de aço inoxidável é oco para receber o catodo que é

um tubo de aço doce com furos, para que o gás liberado possa sair da célula de onde passa à mangueira ligada ao borbulhador. A parte de cima do catodo onde ele fica apoiado no anodo é feita de PVC com um o-ring para vedação. Uma peça circular de teflon no fundo

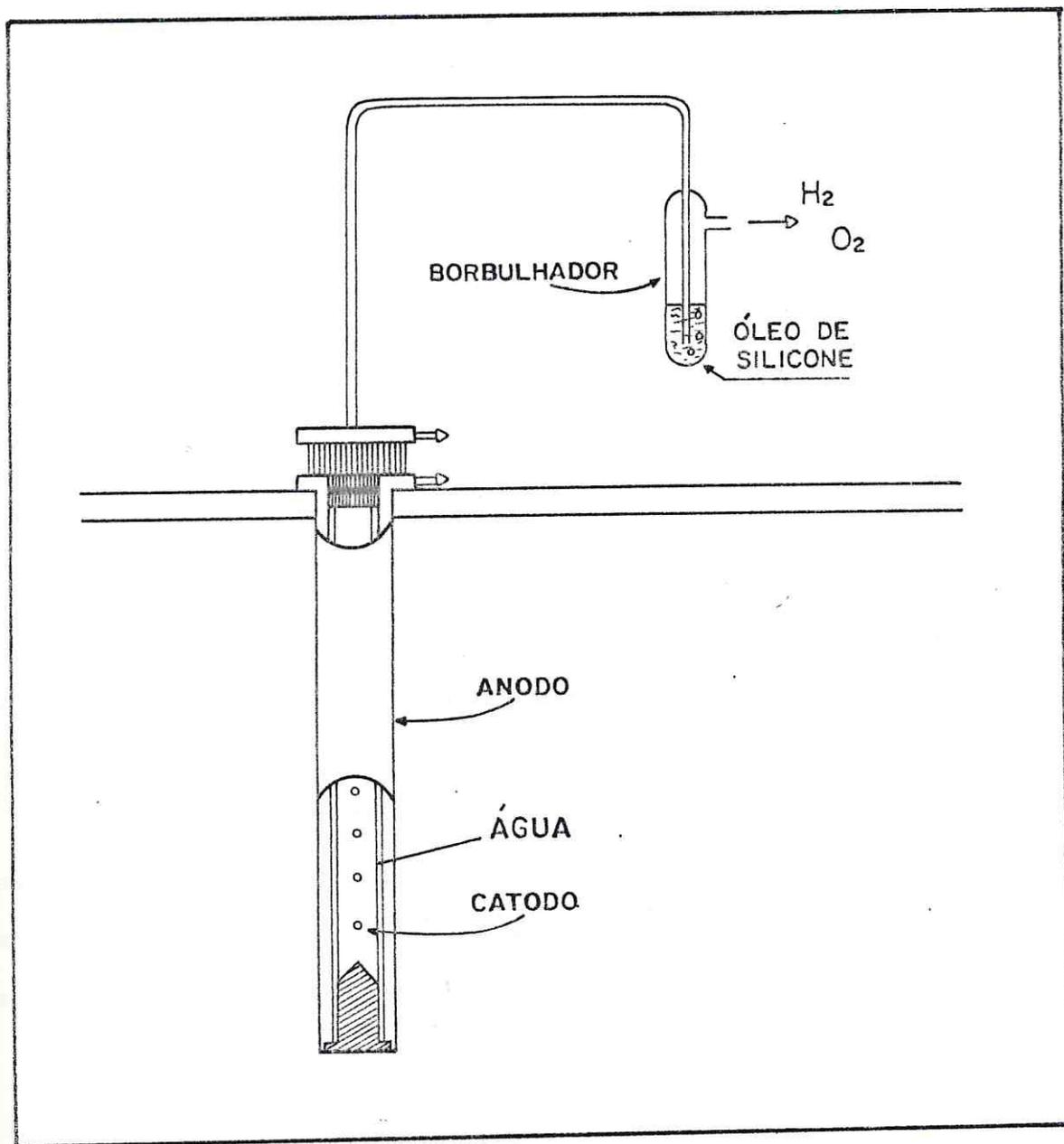


Figura 2.3. Esquema da célula eletrolítica.

do catodo evita curtos circuitos elétricos e garante o volume mínimo final de eletrólise. As dimensões da célula estão mostradas na Figura 2.4.

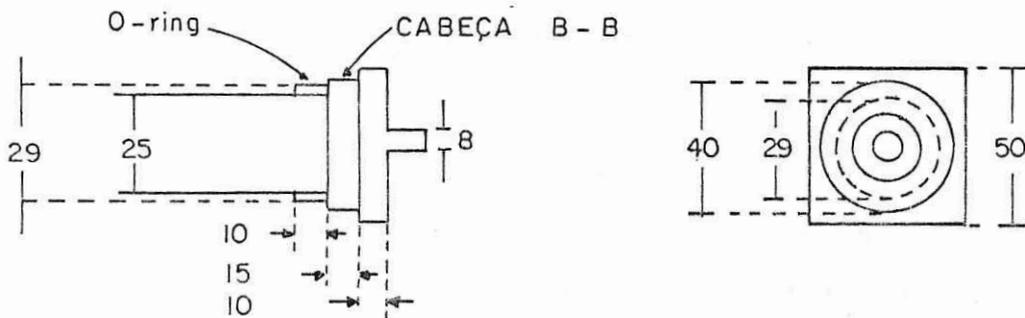
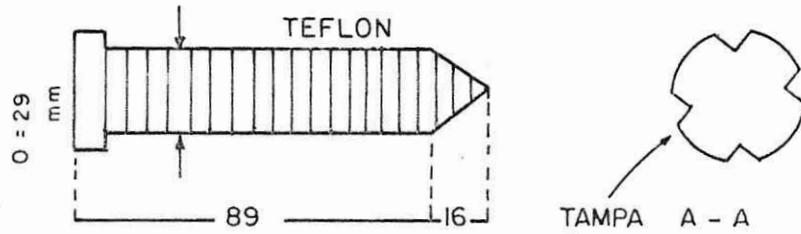
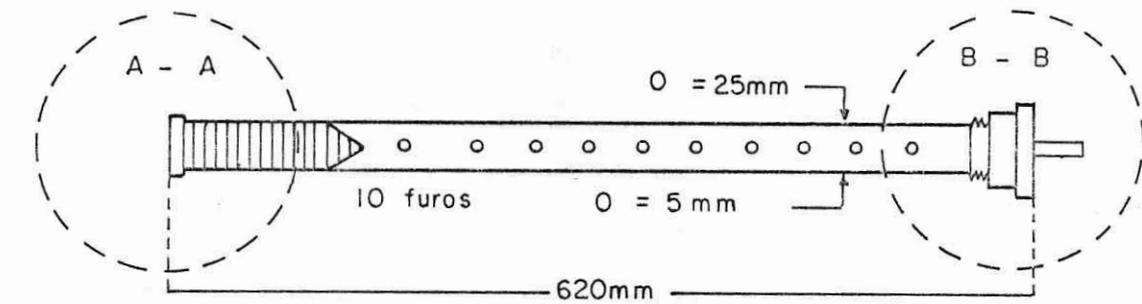
No processamento de amostras com concentrações de trício muito baixas é conveniente eletrolisar um volume grande de amostra. Existem três procedimentos experimentais que podem ser utilizados: (i) Células de adição periódica, que são realimentadas periodicamente com mais amostra obtendo-se maiores reduções de volume. (ii) Células de alimentação contínua, que são conectadas diretamente a um reservatório e continuamente recarregadas. (iii) Células simples, onde toda a água é eletrolisada de uma só vez até atingir o volume final. Neste trabalho utiliza-se o processo de adição periódica.

É mais comum ligar as células em série, mas THEODÓRSSON (1974) faz essa ligação em paralelo, que permite, se necessário, a remoção de uma célula sem perturbar as demais.

Usa-se 10 células eletrolíticas ligadas em série: 2 com padrão, para calcular o fator de separação e o fator de enriquecimento das células, 1 célula com água sem trício para avaliar possíveis contaminações e 7 células com amostras.

O padrão utilizado foi produzido pela Packard no dia 21/10/1974 com uma atividade de $2,13 \cdot 10^6 \pm 3\%$ dpm/g de amostra. Considerando decaimento radioativo, sua atividade em 25/02/1991

CATODO - Aço doce (1,5mm)



ANODO - Aço inoxidável (2,0mm)

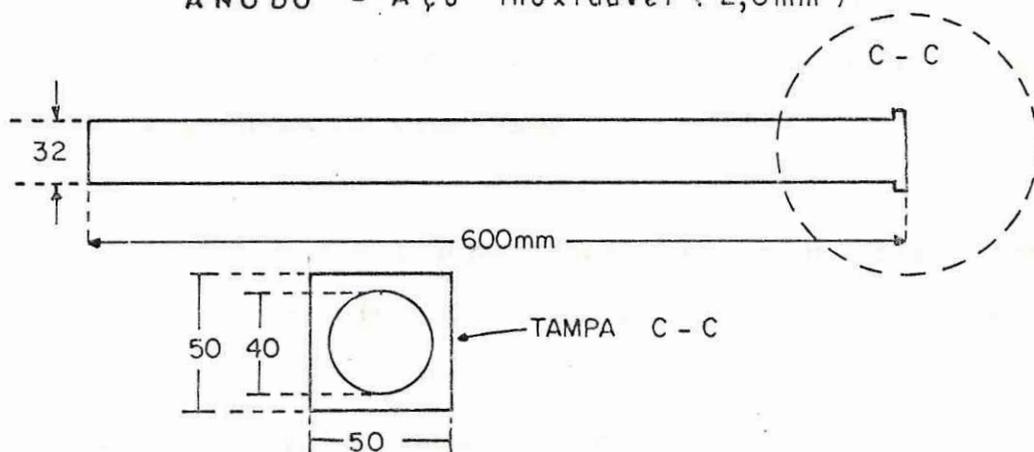


Figura 2.4. Dimensões da célula eletrolítica.

era de $0,85 \cdot 10^6$ dpm/g quando foi diluído inicialmente de 1:1000 transformando-se em um novo padrão P_4 de atividade $0,85 \cdot 10^3$ dpm/g. Este padrão P_4 foi novamente diluído de 1:500 tendo então uma atividade de 1,7 dpm/g. Como o volume de contagem é de 3,5 ml, a atividade do novo padrão neste volume é de 5,95 dpm/3,5 ml que corresponde a uma concentração de 236 TU.

A amostra sem trício utilizada para medir radiação de fundo é água subterrânea da Formação Açú coletada no município de Dix Sept Rosado no Rio Grande do Norte.

O volume de amostra utilizado é de 300 ml mais duas adições, durante a eletrólise, de 100 ml totalizando um volume inicial de 500 ml que é eletrolisado até atingir um volume final de 10 ml. A corrente no início é de 9A; quando o volume eletrolisado atinge 60 ml a corrente é diminuída para 5A para que o processo fique mais ameno, pois se a corrente for muito alta para um volume pequeno, a agitação mecânica da água será muito grande e um número maior de átomos de trício serão liberados, diminuindo a eficiência do processo.

Considerando que 1 ampere-hora produz uma dissociação de 0,336 ml de água, pode-se avaliar o tempo total de uma eletrólise. A redução do volume inicial de 500 ml para 60 ml com 9A, correspondendo a uma velocidade de decomposição de 3,0 ml/h, leva 142 horas. A partir daí, a corrente é diminuída para 5A e a taxa de decomposição cai para 1,7 ml/h. Assim, o volume final de 10 ml

é atingido depois de 29 horas. O tempo total, portanto, é de 171 horas, ou seja, aproximadamente 7 dias.

Depois de eletrolisadas as amostras são destiladas em pequenos balões de teflon até a secura, sem neutralizar o NaOH.

2.3. FATOR DE ENRIQUECIMENTO ELETROLÍTICO

Para a avaliação quantitativa é necessário calcular o fator de enriquecimento do método utilizado que no caso é a eletrólise.

Sejam n_p , n_D , n_T : números de moles do próton (H^1), do deutério (H^2) e do trício (H^3)

V_i , V_f : volumes inicial e final da água

C_i , C_f : concentrações inicial e final do trício

α , β : fatores de separação do deutério e do trício, respectivamente, em relação ao próton

Os fatores de separação α e β são definidos como as razões inversas entre os números de átomos dos isótopos pesados em relação ao próton (H^1) nas fases gasosa (hidrogênio liberado) e líquida (água mais eletrólito) da eletrólise e são dados pelas seguintes expressões (ÖSTLUND e WERNER, 1962):

$$\alpha = \frac{(n_P/n_D)_{\text{GAS}}}{(n_P/n_D)_{\text{LIQ}}} ; \quad \beta = \frac{(n_P/n_T)_{\text{GAS}}}{(n_P/n_T)_{\text{LIQ}}}$$

Os números de moles do próton, deutério e trício na água são relacionados por:

$$\left(\frac{dn_P}{n_P} = \alpha \frac{dn_D}{n_D} = \beta \frac{dn_T}{n_T} \right)_{\text{LIQUIDO}} \quad (2.1)$$

Onde dn é o número de moles no gás, pois é a mudança do número de moles no líquido.

Integrando a equação 2.1 entre as condições inicial $V_i(n_P^i, n_D^i, n_T^i)$ e final $V_f(n_P^f, n_D^f, n_T^f)$, considerando que $n_P \gg n_D \gg n_T$, supondo que os volumes molares de H_2O e D_2O são iguais e usando α e β como valores médios dos fatores durante a eletrólise, chega-se a seguinte equação:

$$\frac{V_f}{V_i} = \left[\frac{n_D^f}{n_D^i} \right]^\alpha = \left[\frac{n_T^f}{n_T^i} \right]^\beta \quad (2.2)$$

Introduzindo $C = \frac{n}{V}$, a relação entre as concentrações inicial e final é dada por:

$$\frac{C_f}{C_i} = \left[\frac{V_i}{V_f} \right]^{1-(1/\beta)} = Fe \quad (2.3)$$

onde Fe é conhecido como fator de enriquecimento.

2.4. CONTAGEM POR CINTILAÇÃO LÍQUIDA

Para a contagem do decaimento radioativo por cintilação líquida, a amostra é misturada com uma solução cintilante (composta de um solvente e um ou mais solutos), cujas moléculas são excitadas pela radiação nuclear, resultando na emissão subsequente de fótons, que por sua vez, interagem com o fotocátodo de uma fotomultiplicadora (Figura 2.5). Os fotoeletrons liberados na superfície catódica passam através de uma série de dinodos para sua multiplicação, resultando em um pulso elétrico amplificado para ser registrado.

Geralmente, o comprimento de onda da radiação fluorescente emitida pelo soluto não coincide com a melhor resposta espectral das fotomultiplicadoras. Para contornar esse problema, utiliza-se um outro soluto que absorve e re-emite fótons de comprimento de onda adequado, melhorando assim a eficiência do sistema de detecção. Os solutos podem ser designados como primários se eles são cintiladores, ou secundários se modificam o comprimento de onda.

O coquetel utilizado neste trabalho é o Instagel, pois foi indicado pela Packard como o mais eficiente para baixas contagens. Além disso, segundo SÁRÓ e DUKA-ZÓLYONI (1976), o Instagel apresenta uma das mais altas eficiências quando comparado com outros cintiladores.

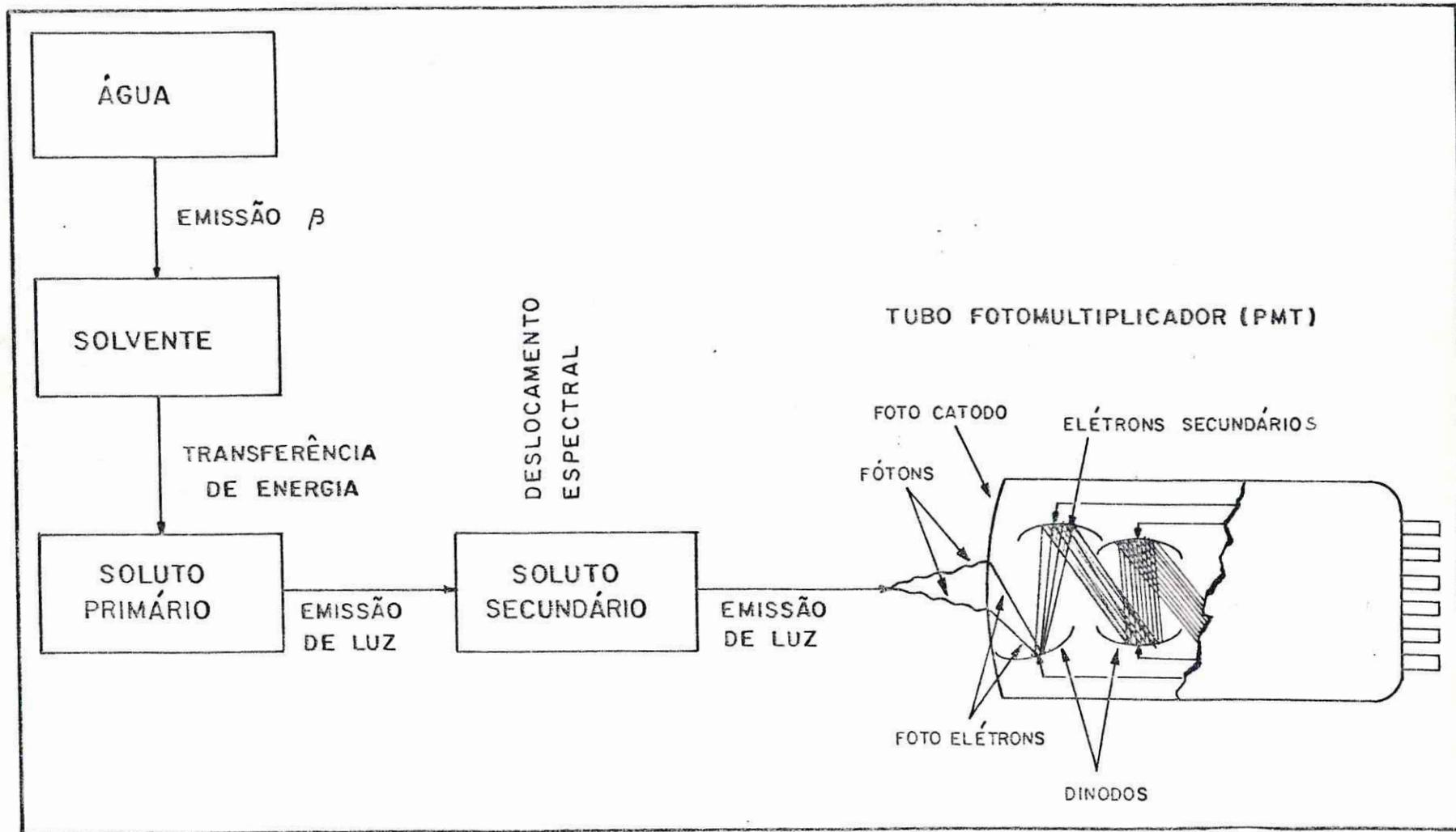


Figura 2.5. Processo de contagem por cintilação líquida.

A energia máxima da partícula β^- emitida na desintegração do trício, 18,6 KeV, é muito baixa. O alcance médio dessa partícula no ar é de aproximadamente 0,5 mm (LIBBY, 1947) e na água é de apenas $6 \cdot 10^{-3}$ mm (GLEDENIN, 1948); por isso, a cintilação líquida se torna mais eficiente neste caso, pois a amostra radioativa e a substância fluorescente estão em contato íntimo, dissolvidas em um solvente comum.

Quando uma partícula β^- é absorvida sua energia é transferida às moléculas do solvente provocando sua ionização, dissociação ou excitação. Somente o último processo produz fótons; assim, grande parte da energia emitida pelas partículas β^- é perdida e a eficiência do processo é muito baixa. Esse efeito, ou qualquer outra redução da eficiência do processo de transferência de energia na solução cintilante é chamado de "quenching". Em geral, o problema do "quenching" é resolvido não eliminando o agente causador, mas determinando com precisão a sua extensão. Na maioria dos casos, são usados padrões possibilitando determinar a eficiência do contador.

Na detecção por cintilação líquida, a altura dos pulsos das partículas β^- de baixa energia é tão pequena que os pulsos podem ser confundidos com o ruído térmico da fotomultiplicadora. Três providências foram tomadas para minimizar este efeito:

(i) Trabalhar em baixas temperaturas, cerca de 12°C (pois algumas substâncias cintilantes congelam e deixam de

produzir fótons a temperaturas mais baixas) para reduzir o ruído térmico.

(ii) Usar um circuito de coincidência como mostrado na Figura 2.6. A amostra é colocada entre duas fotomultiplicadoras e o evento só será contado se for detectado ao mesmo tempo em cada uma delas. O tempo de resolução do equipamento utilizado, o LL 2000 Packard, é de aproximadamente 20 ns ($20 \cdot 10^{-9}$ segundos).

(iii) Usar a opção "low level" do contador de

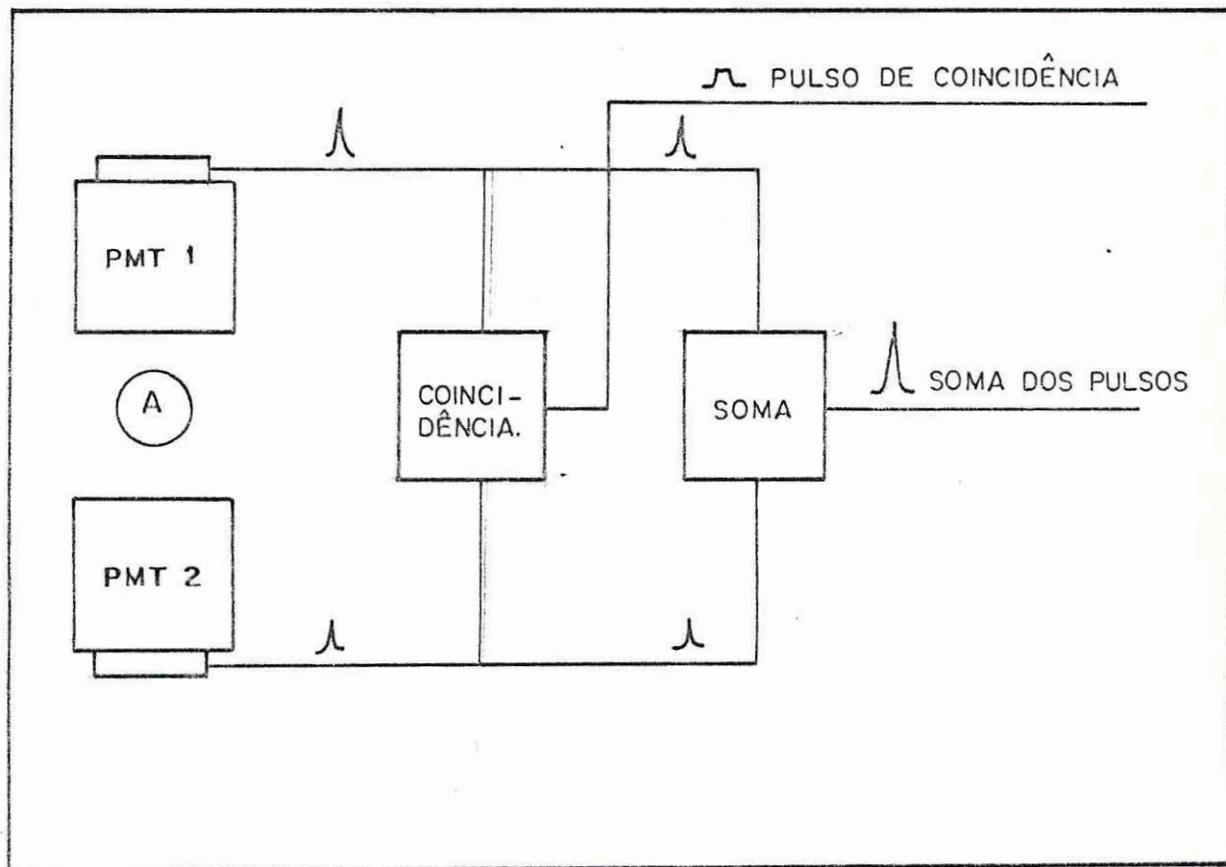


Figura 2.6. Circuito de coincidência e soma dos pulsos.

A: amostra e PMT: fotomultiplicadora.

cintilação. Quando partículas de alta energia (radiação cósmica) interagem com materiais transparentes (recipiente de contagem e fotomultiplicadora) produzem radiação "Cerenkov" que é detectada pela fotomultiplicadora. A opção "low level" do contador discrimina a radiação "Cerenkov", que produz pulsos múltiplos, da radiação verdadeira, que produz um único pulso (CAUTER,1986), reduzindo consideravelmente a radiação de fundo.

A emissão β^- ocorre em uma determinada localização geométrica dentro do frasco de contagem. Devido ao posicionamento das fotomultiplicadoras em relação ao evento, cada uma delas "enxerga" uma intensidade diferente do evento, resultando em pulsos de amplitudes diferentes. Para resolver este problema, os dois pulsos são somados (Figura 2.6) e a amplitude do pulso resultante é proporcional à intensidade total de cintilação, tornando a localização geométrica do evento menos importante.

O tamanho do pulso somado é diretamente proporcional à energia radioativa que interage com o meio cintilante. Esta relação possibilita uma análise do espectro de energia do emissor β^- e, conseqüentemente, permite a diferenciação entre a radiação de dois diferentes emissores β^- na mesma amostra.

2.4.1. CALIBRAÇÃO DO SISTEMA DE DETECÇÃO

Antes de iniciar as medidas é necessário determinar as

melhores condições de trabalho.

A otimização dos parâmetros de contagem é feita através do fator de mérito (F), que segundo TSCHURLOVITS e NIESNER (1978) é inversamente proporcional ao limite de detecção e é definido pela seguinte expressão:

$$F = \frac{E^2}{B} \quad (2.4)$$

Onde E : eficiência do contador (%)

B : radiação de fundo (cpm)

As medidas para o levantamento da curva de mérito, sem considerar a opção "low level" do Packard 2000CA/LL, foram feitas usando um frasco de contagem de 8 ml. A razão entre volume de amostra e volume do coquetel foi mantida sempre constante e igual a 44 %, ou seja, 3,5 ml de amostra e 4,5 ml de coquetel cintilante, o que, segundo PANE (1979), corresponde ao valor mais eficiente. Através dos espectros da radiação de fundo e do padrão mostrados na Figura 2.7, pode-se estimar o valor de energia correspondente ao mais alto fator de mérito.

A janela de trabalho, isto é, a determinação dos limites inferior e superior de energia dos eventos contados, foi obtida pelo procedimento seguinte: com o limite superior (UL) em 7 KeV (Figura 2.7) variou-se a região inferior (LL) de 0 a 2,2 KeV em

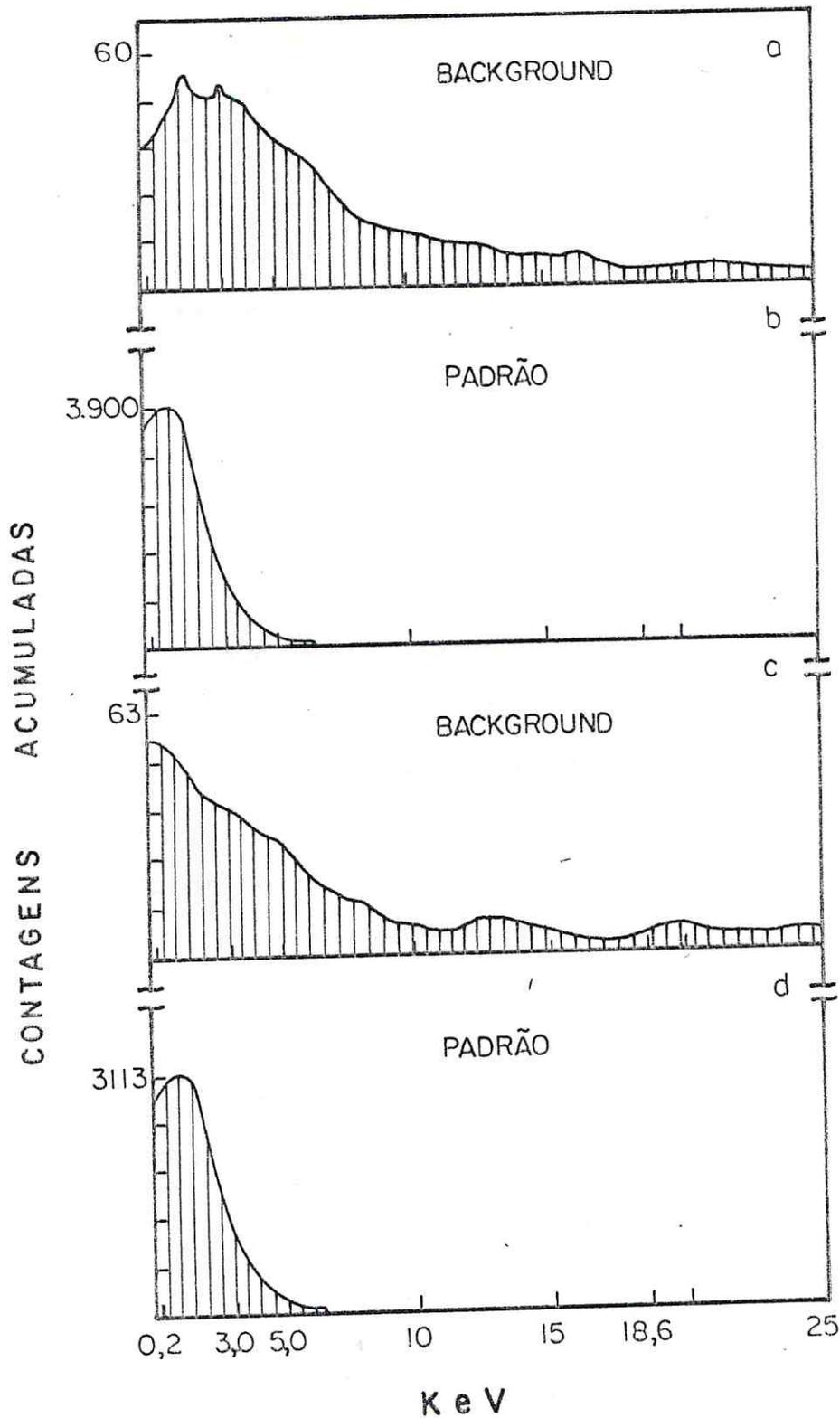


Figura 2.7. Espectros da radiação de fundo e do padrão. a e b sem modo "low level" e c e d com modo "low level".

intervalos de 0,2 KeV. Os resultados estão mostrados na Tabela 2.1 e Figura 2.8. Como o fator de mérito mais alto foi obtido para o limite inferior de 0,2 KeV, fixou-se este valor e variou-se o limite superior de 2,8 a 5,0 KeV também em intervalos de 0,2 KeV. Os resultados estão mostrados na Tabela 2.2 e Figura 2.9.

Nestas condições o mais alto fator de mérito ($E^2/B = 169$) corresponde a uma janela de 0,2 a 3,0 KeV.

Como a atividade de trício nas águas naturais é muito baixa, decidiu-se que seria usada a opção "low level" do contador de cintilação líquida. Uma comparação entre os espectros com e sem "low level para a radiação de fundo e o padrão é apresentada na

Tabela 2.1. Fator de mérito (E^2/B) para escolha da melhor janela de trabalho, sem opção "low level". (LL) limite inferior, (B) radiação de fundo e (E) eficiência. Limite superior = 7 KeV

| LL (KeV) | B (cpm) | E (%) | $\frac{E^2}{B}$ | LL (KeV) | B (cpm) | E (%) | $\frac{E^2}{B}$ |
|-------------|-------------|----------|-----------------|-------------|-------------|----------|-----------------|
| 0,0 | 9,52 ± 0,57 | 31,4 | 103,6 | 1,2 | 8,89 ± 0,53 | 25,4 | 72,6 |
| 0,2 | 9,48 ± 0,57 | 31,4 | 104,0 | 1,4 | 8,75 ± 0,52 | 24,1 | 66,4 |
| 0,4 | 9,47 ± 0,57 | 31,3 | 103,5 | 1,6 | 8,30 ± 0,51 | 20,3 | 49,6 |
| 0,6 | 9,27 ± 0,61 | 30,6 | 101,0 | 1,8 | 8,02 ± 0,50 | 19,0 | 45,0 |
| 0,8 | 9,16 ± 0,60 | 29,3 | 93,7 | 2,0 | 7,52 ± 0,47 | 15,2 | 30,7 |
| 1,0 | 9,06 ± 0,58 | 28,0 | 86,5 | 2,2 | 7,14 ± 0,45 | 13,2 | 24,4 |

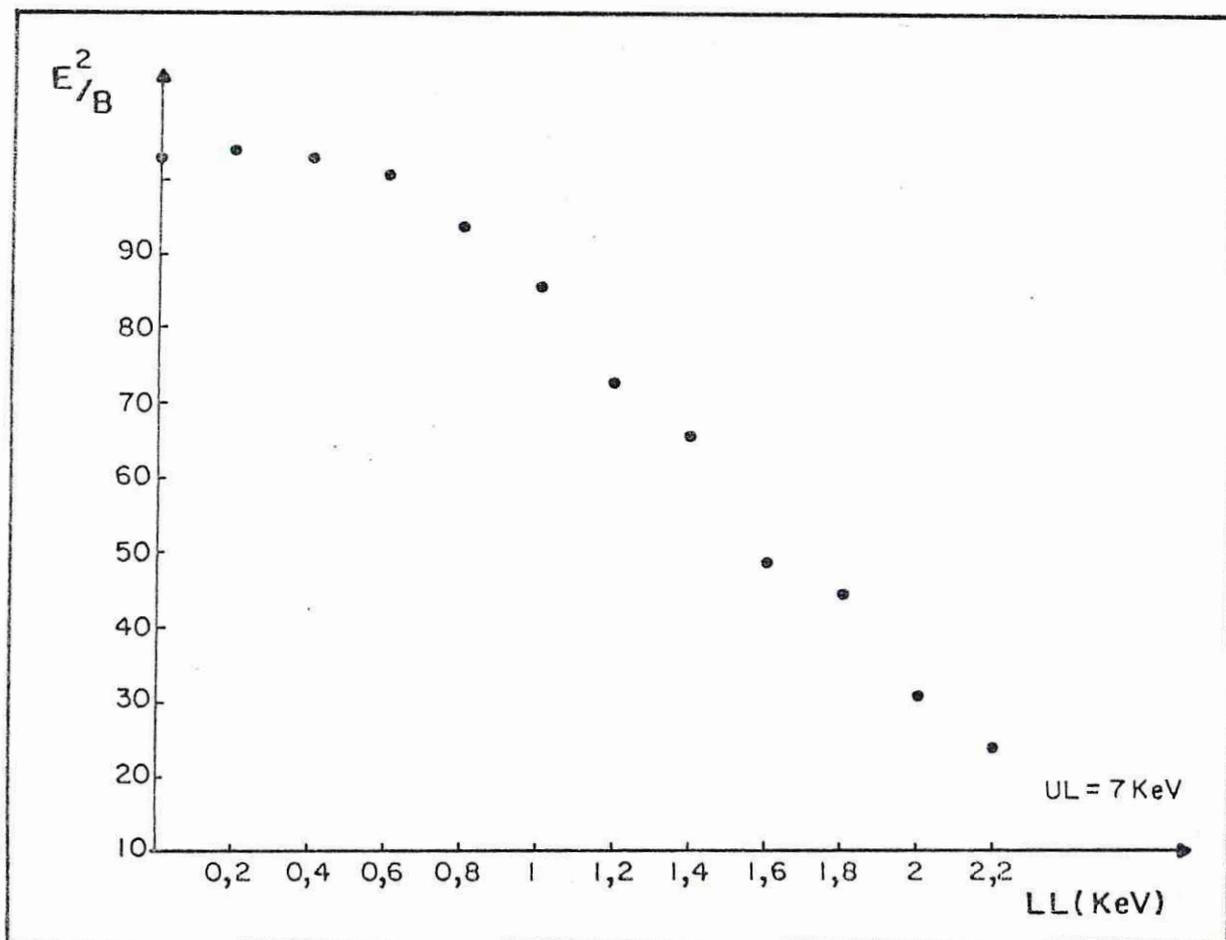


Figura 2.8. Curva de mérito para o limite inferior (LL).

Figura 2.7. Por causa dessa mudança, os fatores de mérito calculados anteriormente foram revistos. Esses valores estão mostrados na Tabela 2.3 onde o limite superior (UL) foi mantido constante em 7 KeV e na Tabela 2.4 onde o limite inferior foi mantido em 0,4 KeV, já que neste valor foi obtido o mais alto fator de mérito, e o limite superior variado de 3,0 a 4,0 KeV.

Nestas novas condições o fator de mérito foi mais alto para o limite inferior de 0,4 KeV e para o limite superior de

3,4 KeV, determinando assim, a janela de trabalho (Tabela 2.5).

Tabela 2.2. Fator de mérito (E^2/B) para escolha da melhor janela de trabalho, sem opção "low level", (UL) limite superior, (B) background e (E) eficiência. Limite inferior = 0,2 KeV

| UL (KeV) | B (cpm) | E (%) | $\frac{E^2}{B}$ | UL (KeV) | B (cpm) | E (%) | $\frac{E^2}{B}$ |
|----------|-------------|-------|-----------------|----------|-------------|-------|-----------------|
| 2,8 | 3,06 ± 0,29 | 225 | 165,4 | 4,0 | 5,55 ± 0,57 | 28,9 | 150,5 |
| 3,0 | 3,61 ± 0,34 | 247 | 169,0 | 4,2 | 5,72 ± 0,57 | 29,1 | 148,0 |
| 3,2 | 3,99 ± 0,35 | 257 | 165,5 | 4,4 | 6,23 ± 0,59 | 29,7 | 141,6 |
| 3,4 | 4,49 ± 0,47 | 267 | 158,8 | 4,6 | 6,38 ± 0,46 | 29,9 | 140,1 |
| 3,6 | 4,69 ± 0,50 | 272 | 157,7 | 4,8 | 6,83 ± 0,45 | 30,3 | 134,4 |
| 3,8 | 5,07 ± 0,50 | 284 | 159,1 | 5,0 | 7,14 ± 0,48 | 30,5 | 130,3 |

Tabela 2.3. Fator de mérito (E^2/B) para escolha da melhor janela de trabalho, com opção "low level". (LL) limite inferior, (B) radiação de fundo e (E) eficiência. Limite superior = 7 KeV

| LL (KeV) | B (cpm) | E (%) | $\frac{E^2}{B}$ |
|----------|-------------|-------|-----------------|
| 0,2 | 3,80 ± 0,32 | 29,7 | 232,1 |
| 0,4 | 3,79 ± 0,25 | 29,8 | 234,3 |
| 0,6 | 3,73 ± 0,24 | 29,1 | 227,0 |

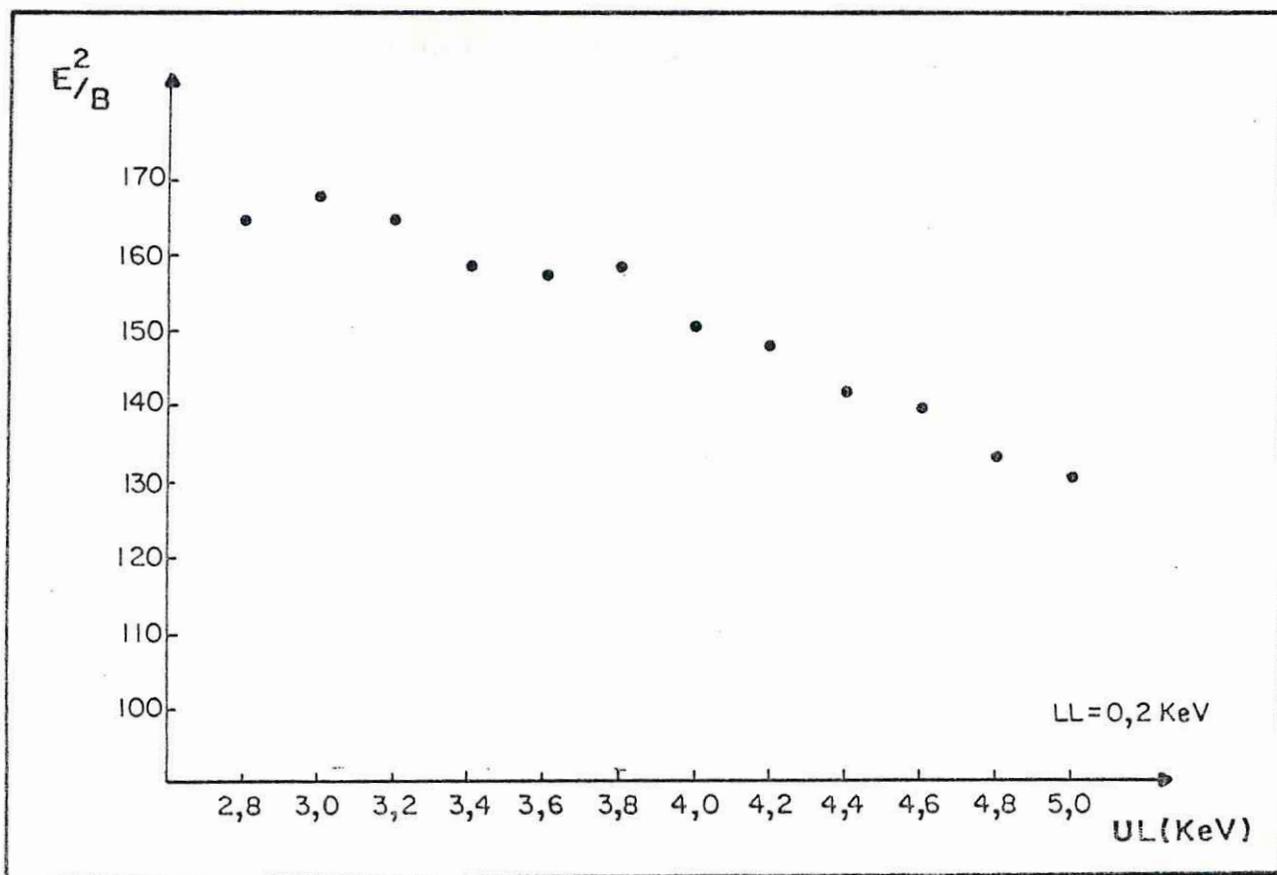


Figura 2.9. Curva de mérito para o limite superior (UL).

Tabela 2.4. Fator de mérito (E^2/B) para escolha da melhor janela de trabalho, com opção "low level". (UL) limite superior, (B) background e (E) eficiência. Limite inferior = 0,4 KeV

| UL (KeV) | B (cpm) | E (%) | $\frac{E^2}{B}$ | UL (KeV) | B (cpm) | E (%) | $\frac{E^2}{B}$ |
|----------|-------------|-------|-----------------|----------|-------------|-------|-----------------|
| 3,0 | 1,86 ± 0,14 | 23,4 | 294,4 | 3,4 | 2,14 ± 0,16 | 25,4 | 301,5 |
| 3,2 | 1,99 ± 0,17 | 24,4 | 299,2 | 3,5 | 2,18 ± 0,15 | 25,8 | 305,3 |
| 3,3 | 1,99 ± 0,17 | 24,4 | 299,2 | 4,0 | 2,48 ± 0,16 | 27,4 | 302,7 |

Tabela 2.5. Janela de trabalho.

| Região | LL (KeV) | UL (KeV) | $\frac{E^2}{B}$ |
|--------------------|-------------|-------------|-----------------|
| Janela de trabalho | 0,4 | 3,4 | 301,5 |

2.5. CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO DE TRÍCIO

A concentração de trício em unidades de trício (TU) é calculada em função de:

C_{LIQ}^f : contagem líquida da amostra (cpm)

V : volume de contagem (ml)

V_f : volume final de eletrólise (ml)

V_i : volume inicial de eletrólise (ml)

E : eficiência do contador

R : fator de recuperação

através da equação:

$$[{}^3\text{H}] \text{ (TU)} = \frac{C_{LIQ}^f}{E} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{V_f}{V_i} \cdot \frac{1}{R} \cdot \frac{1000}{7,2} \quad (2.5)$$

onde $\frac{1000}{7,2}$ é o fator de conversão de dpm/l para TU já que:

1 TU corresponde a 7,2 dpm/l

O fator de recuperação (R) leva em conta que parte dos átomos de trício é perdida na eletrólise e é calculado através de um padrão com atividade teórica conhecida antes (A_1) e depois (A_{LIQ}^f) da eletrólise e é dado por:

$$R = \frac{A_{LIQ}^f}{A_1} \cdot \frac{V_f}{V_i} \cdot \frac{1}{E} = \frac{Fe}{V_i/V_f} \quad (2.6)$$

Valores típicos do fator de separação (β) e do fator de recuperação (R), com duas repetições para cada célula, foram obtidos utilizando um volume inicial de eletrólise de 460 ml, chegando-se a um volume final de 14,5 ml, obtendo-se um fator β médio de 11,5 com desvio padrão individual de 25 % e um fator R de 0,73 com 9 % de desvio padrão individual (Tabelas 2.6a e 2.6b).

2.6. LIMITE DE DETECCÃO

É necessário estimar o limite de detecção para o sistema, pois a atividade de trício natural nas águas subterrâneas é muito baixa. Utilizou-se para o cálculo, a equação proposta por MOGHISSI et al (1969), que é discutida a seguir:

A taxa de contagem líquida (C_{LIQ}) é dada pela taxa de contagem da amostra (S) menos a taxa de contagem da radiação de fundo (B).

$$C_{LIQ} = S - B$$

Considerando que o desvio padrão (σ) de uma função $f(x,y,\dots,z)$ é dado por:

$$\sigma_f = \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)^2 \sigma_x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)^2 \sigma_y^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)^2 \sigma_z^2 \right]^{1/2} \quad (2.7)$$

Tabela 2.6a. Fator de separação β e fator de recuperação R de 10 células com duas repetições com $A_i^{LIQ} = 1,75 \pm 0,25$ cpm e $E = 25 \%$.

| Célula n ^o | A_f^{LIQ} (cpm) | V_f (ml) | V_i (ml) | β | R |
|--------------------------|----------------------|---------------|---------------|---------|------|
| 1 | 42,01 ± 1,28 | 14,6 | 459,7 | 12,8 | 0,76 |
| 2 | 41,51 ± 0,98 | 14,4 | 459,7 | 11,9 | 0,74 |
| 3 | 42,53 ± 1,42 | 14,3 | 459,6 | 12,4 | 0,76 |
| 4 | 43,30 ± 1,50 | 14,8 | 459,0 | 15,6 | 0,80 |
| 5 | 42,39 ± 1,09 | 14,3 | 459,5 | 12,4 | 0,75 |
| 6 | 44,65 ± 1,18 | 14,5 | 459,4 | 15,7 | 0,81 |
| 7 | 36,71 ± 0,99 | 14,5 | 459,7 | 8,2 | 0,66 |
| 8 | 35,53 ± 1,46 | 14,6 | 459,6 | 7,8 | 0,64 |
| 9 | 38,74 ± 1,32 | 14,5 | 459,2 | 9,6 | 0,70 |
| 10 | 36,69 ± 0,95 | 14,5 | 459,5 | 8,2 | 0,66 |
| Valores médios | | | | 11,5 | 0,73 |
| Desvio padrão individual | | | | 2,9 | 0,06 |

Então, o desvio padrão na taxa de contagem líquida (σ_c) é dado por:

$$\sigma_c = \sqrt{\sigma_s^2 + \sigma_B^2}$$

Onde σ_s e σ_B são os desvios padrões da medida da amostra e da radiação de fundo. Os desvios padrões teóricos para a amostra (S) e para a radiação de fundo (B) são dados, respectivamente, por:

Tabela 2.6b. Fator de separação β e fator de recuperação R de 10 células com duas repetições com $A_1^{LIQ} = 1,75 \pm 0,25$ cpm e $E = 25 \%$.

| Célula n ^o | A_f^{LIQ} (cpm) | V_f (ml) | V_i (ml) | β | R |
|--------------------------|----------------------|---------------|---------------|---------|------|
| 1 | 41,19 ± 1,26 | 14,6 | 459,2 | 12,3 | 0,75 |
| 2 | 43,73 ± 1,10 | 14,0 | 459,5 | 12,9 | 0,76 |
| 3 | 38,45 ± 1,36 | 14,7 | 459,2 | 9,8 | 0,70 |
| 4 | 42,80 ± 0,83 | 14,6 | 459,1 | 13,8 | 0,78 |
| 5 | 43,59 ± 1,63 | 14,6 | 459,4 | 15,0 | 0,79 |
| 6 | 44,34 ± 1,41 | 14,5 | 459,5 | 15,0 | 0,80 |
| 7 | 34,82 ± 0,96 | 14,7 | 460,9 | 7,5 | 0,63 |
| 8 | 35,59 ± 1,83 | 14,7 | 459,3 | 8,0 | 0,65 |
| 9 | 37,47 ± 0,96 | 14,7 | 459,7 | 9,1 | 0,68 |
| 10 | 35,13 ± 1,16 | 14,6 | 459,4 | 7,7 | 0,64 |
| Valores médios | | | | 11,1 | 0,72 |
| Desvio padrão individual | | | | 3,0 | 0,07 |

$$\sigma_S = \sqrt{\frac{S}{t_S}} \quad \text{e} \quad \sigma_B = \sqrt{\frac{B}{t_B}} \quad \text{então:}$$

$$\sigma_C = \sqrt{\frac{S}{t_S} + \frac{B}{t_B}} \quad (2.8)$$

Onde, t_S e t_B são os tempos de medida da amostra e da radiação de fundo, respectivamente e são iguais a 500 min.

Adotando como critério, para a mais baixa atividade detectável, que a taxa de contagem da amostra seja igual à contagem da radiação de fundo obtem-se, para $t_S = t_B$,

$$\sigma_A = \sqrt{2 \frac{B}{t_B}} = \Delta A$$

Onde, ΔA : limite de detecção

Considerando que $B = 1,74$ cpm e $t_B = 500$ min., a eficiência do processo de 25 %, com o volume de contagem da amostra de 3,5 ml e como 1 TU corresponde a 7,2 dpm/l, chega-se que $\Delta A = 12,7$ TU. Levando-se em conta que o fator de enriquecimento (equação 2.3) é de 37 vezes, então $\Delta A = 0,3$ TU.

2.7. ERRO NA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TRÍCIO

De acordo com HARTLEY (1972) o desvio padrão percentual

$\sigma(\%)$ cometido na medida é dado pela raiz quadrada da soma dos desvios percentuais ao quadrado, envolvidos na medida. Ele considera, um desvio padrão referente à contagem líquida da amostra (equação 2.8), um desvio padrão referente à flutuações na radiação de fundo (σ_{FB}) e um desvio padrão ocorrido no processamento das amostras (σ_p) de acordo com a seguinte expressão:

$$\sigma(\%) = \left[\left(\frac{100}{A} \right)^2 (\sigma_A^2 + \sigma_{FB}^2) + \sigma_p^2(\%) \right]^{1/2} \quad (2.9)$$

Considerando que o desvio padrão de flutuação na radiação de fundo é desprezível e que o desvio padrão mais significativo no processamento da amostra ocorre na determinação do fator de recuperação de trício (Tabela 2.6), chega-se a seguinte expressão para o erro percentual:

$$\sigma(\%) = \left[\left(\frac{100}{A} \right)^2 \left(\frac{2B + A}{t_B} \right) + (9\%)^2 \right]^{1/2}$$

2.8. CARACTERÍSTICAS GERAIS DO SISTEMA DE MEDIÇÃO

Nessa seção apresenta-se uma comparação entre os parâmetros de eletrólise e medida, utilizados por PANE (1979) e neste trabalho (Tabela 2.7), para ilustrar as características gerais do sistema de medição, além de facilitar o uso das equações.

Tabela 2.7. Comparação entre os parâmetros de eletrólise e de medida, utilizados por PANE e UFC.

| CARACTERÍSTICAS | PANE | UFC |
|---|-------------|-------------|
| N : n ^o de células | 20 | 10 |
| V _i : vol. inic. de eletrólise | 1000 ml | 500 ml |
| V _f : vol. final de eletrólise | 15 ml | 10 ml |
| V : volume de contagem | 10 ml | 3,5 ml |
| t : tempo de contagem | 300 min. | 500 min. |
| E : eficiência do contador | 15 % | 25 % |
| B : radiação de fundo (cpm) | 7,80 ± 0,28 | 1,74 ± 0,15 |
| Fe: fator de enriquecimento | 40 vezes | 37 vezes |
| R : fator de recuperação | 0,63 ± 0,04 | 0,72 ± 0,07 |
| janela de trabalho (KeV) | 1,0 a 5,0 | 0,4 a 3,4 |
| ΔA: limite de detecção (TU) | 1,0 | 0,3 |

A Tabela 2.7 mostra que em linhas gerais as condições de medida do laboratório da UFC apresenta melhorias em relação ao sistema de Pane. Destaca-se o limite de detecção de 0,3 TU em comparação com 1,0 TU, o fator de recuperação de 0,72 em relação a 0,63 e a eficiência do contador de 25 % em comparada aos 15 % de Pane.

3- ÁREA DE TRABALHO

A área de estudo está localizada na região do Cariri (Figura 3.1) entre os meridianos $39^{\circ}15'$ e $39^{\circ}30'$ de longitude oeste e os paralelos $7^{\circ}10'$ e $7^{\circ}25'$ de latitude sul, no extremo sul do Ceará na fronteira com o Estado de Pernambuco.

A região do Cariri é formada por um conjunto sedimentar cercado por um embasamento metamórfico. Este conjunto consiste de um vasto planalto, a Chapada do Araripe, com altitude média de 750 m e uma bacia sedimentar, a Bacia do Cariri, que se estende para leste, no sopé da Chapada, com um desnível de 300 m. A posição da Chapada em relação à bacia foi determinada utilizando métodos geofísicos por RAND e MANSO (1984) e está mostrada na Figura 3.2.

3.1. GEOLOGIA DA ÁREA

Um esboço da Chapada do Araripe é apresentado na Figura 3.3 mostrando as três formações que a constituem.

A Formação Feira Nova, no topo da Chapada do Araripe, é uma sequência monótona de arenitos friáveis¹, com granulometria em geral média e algumas vezes caulínicos², com uma espessura máxima

1. Friável - que se pode reduzir a fragmentos ou a pó.

2. Caulínico - argila pura de cor branca, resultante da decomposição de feldspatos, por efeito de hidratação.



- Formação Feiro Novo.
- Formação Santana
- Formação Missão Velha
- Formação Brejo Santo
- Formação Mauriti
- Embasamento Cristalino e Cristalefiliano
- Limite do Paredão da Chapada do Araripe.
- Limite das Formações.
- Limite Estadual.
- Estrada Principal.
- Cidade.

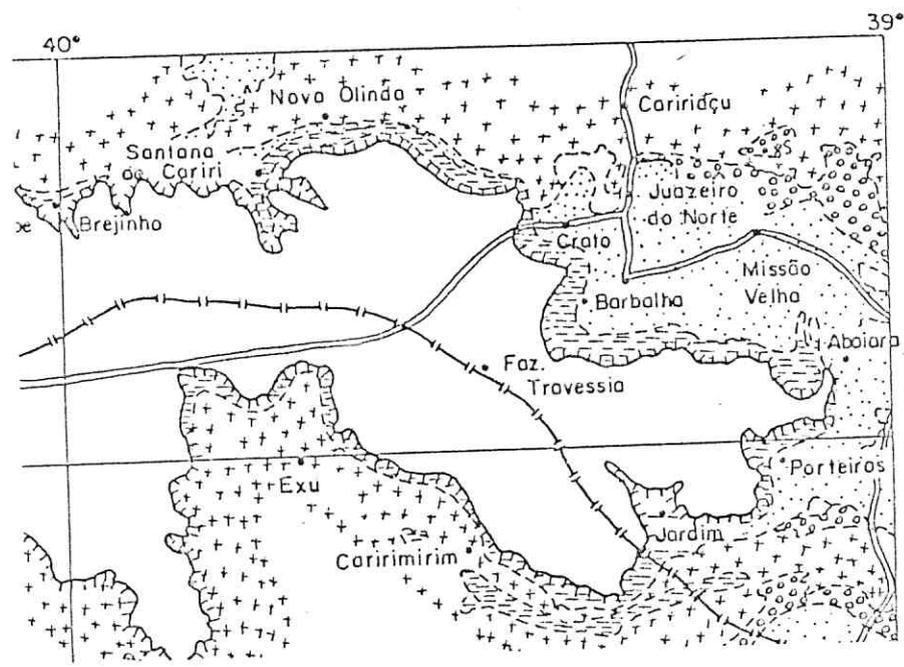
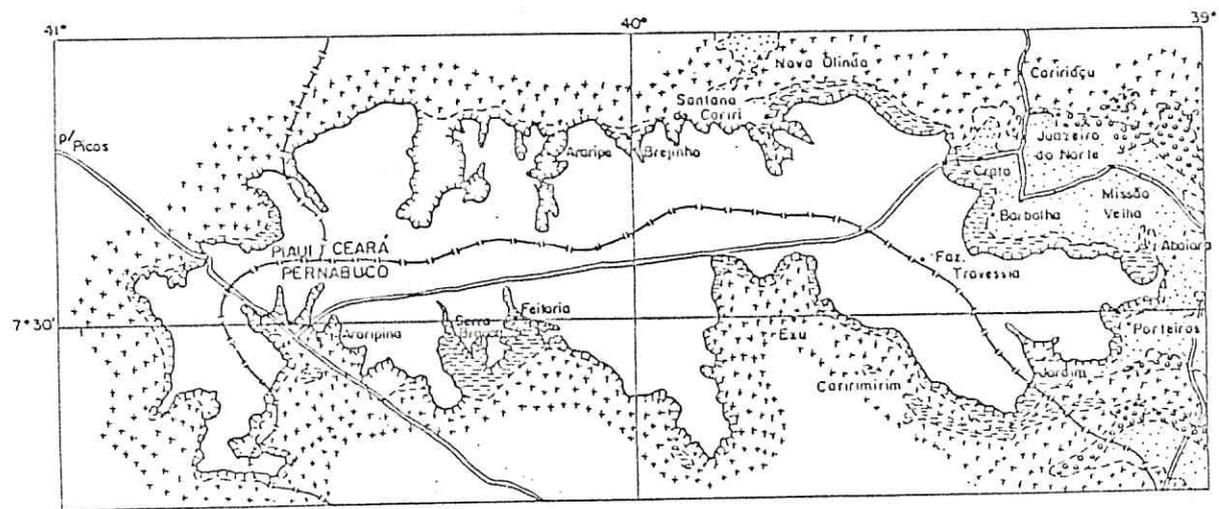


Figura 3.1. Detalhamento da área de trabalho.

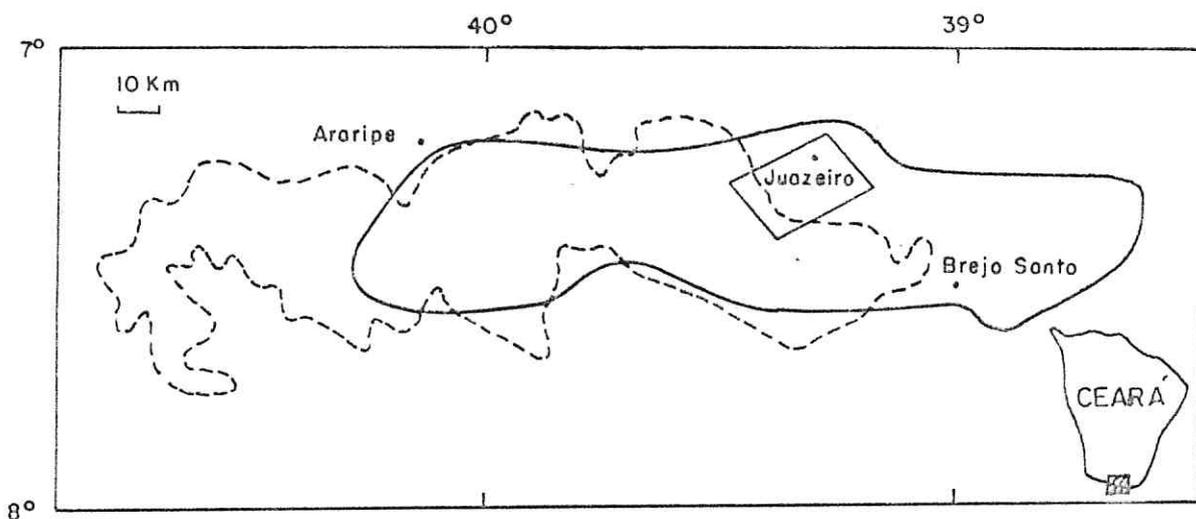


Figura 3.2. Mapa da Bacia do Cariri (—) e da Chapada do Araripe (---).

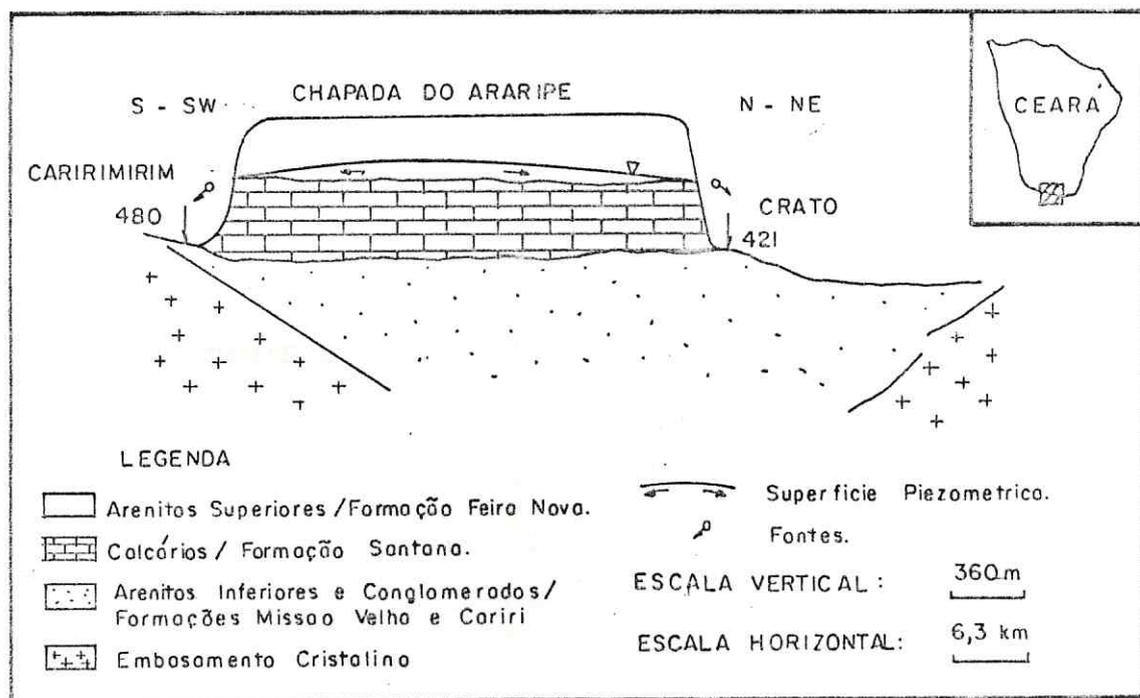


Figura 3.3. Chapada do Araripe.

de 300 m (SUDENE, 1967) e um coeficiente de permeabilidade¹ de 3×10^{-5} m/s. Ela é separada da Formação Missão Velha por uma sequência de sedimentos finos, com argilas e margas², com espessura de até 250 m, conhecida como Formação Santana.

A Formação Santana aflora na escarpa da Chapada, ocupando uma posição intermediária entre as formações areníticas do topo e da base (SUDENE, 1971) e apresenta uma suave inclinação das camadas na direção norte, no contato com a Formação Feira Nova. Sua permeabilidade é estimada em 10^{-10} m/s.

A Formação Missão Velha é uma sequência de arenitos friáveis, arenitos argilosos com uma espessura entre 70 e 195 m. FRACALOSI Jr. (1986) encontrou para esta Formação valores de coeficiente de permeabilidade (K) e coeficiente de transmissividade³ (T) de 5×10^{-5} m/s e $4,9 \times 10^{-3}$ m²/s, respectivamente.

3.2. SISTEMAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

A água subterrânea na área de estudo está armazenada nas Formações Feira Nova e Missão Velha. A primeira avaliação

1. Permeabilidade - capacidade de um meio poroso transmitir água.

2. Marga - calcário argiloso ou argila com maior ou menor percentagem de calcário.

3. Coeficiente de transmissividade - vazão, em m³ por dia ou por hora, através de uma secção vertical do aquífero de um metro de largura.

hidrogeológica da região do Cariri foi feita pelo Grupo de Estudos do Vale do Jaguaribe - GEVJ (SUDENE, 1967).

A parte superior da Chapada é praticamente desprovida de rede hidrográfica e se apresenta plana e permeável. Assim, quase a totalidade do volume precipitado anualmente retorna à atmosfera por mecanismos de evapotranspiração, ou se infiltra nos arenitos Feira Nova.

3.2.1. ÁGUA SUBTERRÂNEA NA CHAPADA DO ARARIPE

Para a estimativa das reservas acumuladas na Chapada do Araripe o GEVJ considerou os seguintes parâmetros:

Vazão anual das fontes na Chapada..... $Q_E = 28 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{ano}$
Condutividade hidráulica¹ da Formação Santana..... $K = 10^{-10} \text{ m/s}$
Nível piezométrico² médio da Chapada do Araripe.....210 m
Nível piezométrico médio da Bacia do Cariri.....150 m

A infiltração através das margas da Formação Santana numa área de 500 Km^2 produz, por causa da elevada pressão, uma vazão de infiltração profunda de:

$$Q_{IP} = 2,2 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{ano}$$

-
- | | | | | | | | |
|----|-----------------|--------------|---|-------------|----|-------------|--------|
| 1. | Condutividade | hidráulica | - | equivalente | ao | coeficiente | de |
| | permeabilidade. | | | da | um | aquífero | medida |
| 2. | Nível | piezométrico | - | altura | de | um | com |
| | um | piezômetro. | | de | um | piezômetro. | |

Com estes parâmetros, a parte da água que alimenta anualmente o Feira Nova e se desloca no aquífero é:

$$Q_T = Q_E + Q_{IP} = 30 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{ano}$$

Esta vazão representa, para os 7500 Km² da Chapada, uma lâmina de 4 mm/ano.

Considerando que a precipitação média anual na Chapada é de 700 mm, os 4 mm indicam que somente 0,6 %, do total precipitado anualmente, se desloca no aquífero produzindo a vazão das fontes e infiltração profunda através da Formação Santana. É importante notar que estes cálculos foram feitos com parâmetros estimados.

Admitindo que a espessura média saturada do Feira Nova é de 60 m e a porosidade efetiva¹ de 1 %, a reserva de água na Chapada é de $2,5 \times 10^9 \text{ m}^3$. A Figura 3.4 apresenta o balanço hídrico da Chapada do Araripe com os valores discutidos nesta seção.

3.2.2. ÁGUA SUBTERRÂNEA NA BACIA DO CARIRI

A água subterrânea na Bacia do Cariri é armazenada em duas formações aquíferas (GEVJ):

1. Porosidade efetiva - relação entre o volume de água que um material permeável previamente saturado pode drenar por gravidade e o volume total do material.

i) Nos arenitos Missão Velha separados em dois aquíferos, superior e inferior, por uma camada de margas permeáveis. Estas margas criam condições locais de água sob pressão e em alguns casos, de artesianismo¹.

ii) Nos arenitos Mauriti com águas subterrâneas artesianas que estão fora da área deste trabalho.

As reservas de água nos arenitos Missão Velha foram também estimadas pelo GEVJ. Considerando que a Bacia do Cariri tem uma área de 3100 Km² e a precipitação anual média é de 800 mm, o

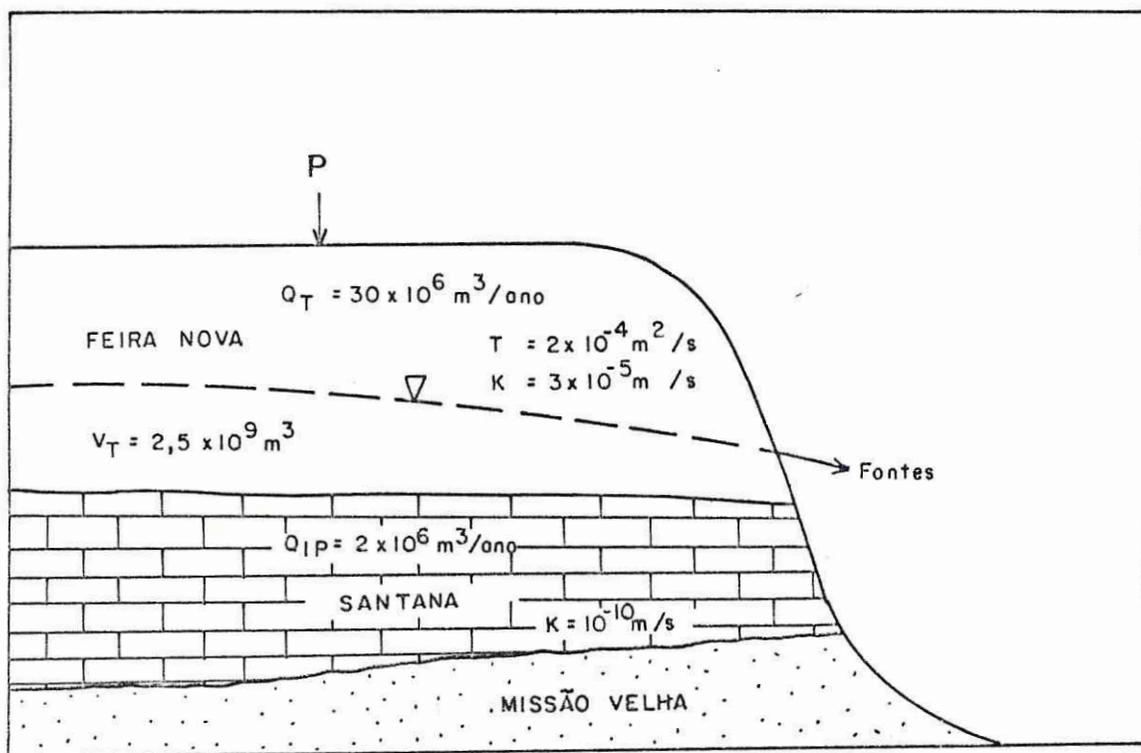


Figura 3.4. Balanço hídrico da Chapada do Araripe.

1. Aquífero artesianal - que contém água com suficiente pressão para elevá-la acima da superfície do solo.

volume total precipitado é de $2,5 \times 10^9 \text{ m}^3/\text{ano}$ e é a alimentação mais significativa do aquífero.

Além da infiltração pluvial direta, as águas subterrâneas do Cariri recebem contribuições fluviais e das fontes da Chapada. Admitindo uma área sedimentar de aluviões de 1000 Km^2 e um escoamento superficial de 3 mm por ano, a contribuição dos rios é no máximo de $Q_f = 3,0 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{ano}$ e a das fontes é considerada como $25 \times 10^6 \text{ m}^3/\text{ano}$.

As águas subterrâneas da bacia são também alimentadas pelas águas dos arenitos Feira Nova. A diferença de altitude entre a Chapada e os arenitos Missão Velha produz no aquífero inferior, abaixo das margas, águas em condição de pressão e em alguns locais, de artesianismo. O GEVJ estima que a área das águas subterrâneas sob pressão é cerca de 1000 Km^2 dos quais 200 Km^2 estão sob a Chapada e que a zona de artesianismo é de 400 Km^2 .

4-MODELOS PARA USO DE TRÍCIO EM HIDROLOGIA

Os modelos mais conhecidos para uso de H-3 na Hidrologia são o modelo de fluxo de pistão que considera uma estratificação perfeita, o modelo exponencial que admite uma mistura completa e o modelo celular que divide o sistema em pequenos compartimentos.

4.1. MODELO DE FLUXO DE PISTÃO

O modelo de fluxo de pistão (VOGEL, 1967) é aplicado somente para aquíferos confinados. Como neste caso a estratificação é considerada perfeita, ou seja, nada do que entra é misturado com a água do aquífero, o único fator que influencia a concentração isotópica da água na saída é o decaimento radioativo durante o seu tempo de permanência no aquífero (Figura 4.1).

A função representativa, $f_1(t')$, de um decaimento radioativo é expressa em termos de:

t : ano da saída (coleta)

τ : ano de entrada da contribuição

t' : tempo decorrido entre a entrada e a saída

$$t' = t - \tau$$

λ : constante de decaimento radioativo

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$$

$T_{1/2}$ = meia-vida do radioisótopo; 12,4 anos para o trício

Sendo:

$$f_1(t') \propto e^{-\lambda t'}$$

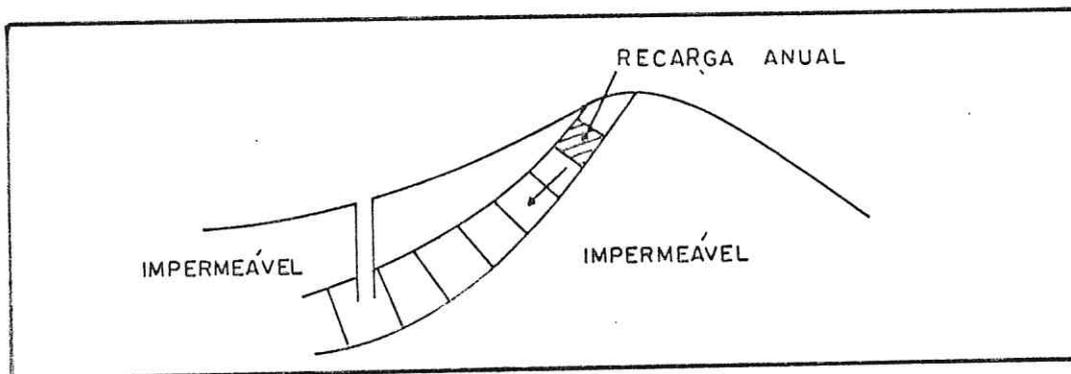


Figura 4.1. Fluxo de pistão.

Considerando que a atividade inicial de entrada no aquífero, $A_0(\tau)$, diminui somente por decaimento radioativo, a atividade final, A , após decorrido um tempo t' entre a entrada (recarga) e a saída (amostragem), é dada por:

$$A = A_0(\tau) e^{-\lambda t'} \quad (4.1)$$

Conhecendo A_0 e medindo A pode-se determinar o tempo de residência da amostra através de:

$$t' = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A_0}{A} \quad (4.2)$$

4.2. MODELO EXPONENCIAL

O modelo exponencial (ERIKSSON, 1962) é aplicável quando as seguintes condições são satisfeitas:

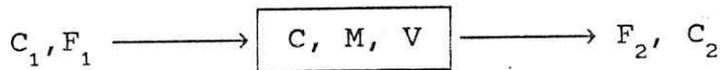
- O fluxo de entrada é igual ao fluxo de saída, ou seja, o volume do reservatório é considerado constante.
- O fluxo de entrada e o fluxo de saída são constantes no tempo.
- A concentração do traçador na saída é igual à concentração no reservatório em qualquer instante (mistura perfeita).

Como este modelo considera uma mistura completa, além do decaimento radioativo é necessário um termo que leva em conta a mistura, ou seja, a diluição do traçador.

A função representativa, $f_2(t')$, para a diluição de uma marca no reservatório, nas condições descritas, é encontrada através do balanço de massa.

Seja para o reservatório do esquema abaixo:

- F_1 e F_2 : fluxos de entrada e de saída, respectivamente
- C_1 , C e C_2 : concentração de um traçador presente na entrada, no reservatório e na saída
- M : massa do traçador
- V : volume



Para satisfazer as condições do modelo exponencial $F_1 = F_2 = F = \text{cte}$ e $C_2 = C$.

A variação com o tempo da massa do traçador no reservatório é expressa pela entrada menos a saída, ou seja:

$$- \frac{\partial M}{\partial t} = FC = F \frac{M}{V}$$

Integrando a equação acima e considerando que:

$$\frac{V}{F} = T_0 \text{ (tempo de trânsito) obtem-se:}$$

$$M \propto e^{-(t-\tau)/T_0}$$

A diluição de um traçador produzida por uma mistura completa no reservatório é então representada por uma função exponencial, justificando portanto, a denominação do modelo. Normalizando a equação acima e substituindo t' por $t-\tau$, tem-se:

$$f_2(t-\tau) = \frac{1}{T_0} e^{-(t-\tau)/T_0} \quad (4.3)$$

Com a marcação de um reservatório por um radionuclídeo natural de concentração variável de ano em ano como o trício na

atmosfera, $C_0(\tau)$, sua concentração no reservatório é dada pela soma das contribuições anuais ponderadas com as funções de decaimento e diluição.

$$C(t-\tau) = \sum_{\tau=-\infty}^t C_0(\tau) e^{-\lambda(t-\tau)} \frac{1}{T_0} \left[e^{-(t-\tau)/T_0} \right] \quad (4.4)$$

A concentração de entrada $C_0(\tau)$ é considerada como a média anual da água de chuva na região. Como estes valores não existem, construiu-se a curva da Figura 4.2 com medidas da rede da IAEA (1981) que tem valores em 1961 e 1962 em Natal, Rio Grande do Norte e em 1965 a 1976 em Fortaleza. Os demais valores foram obtidos por extrapolação. É importante observar que embora o pico no hemisfério norte tenha ocorrido em 1963, estas medidas mostram um máximo em 1961.

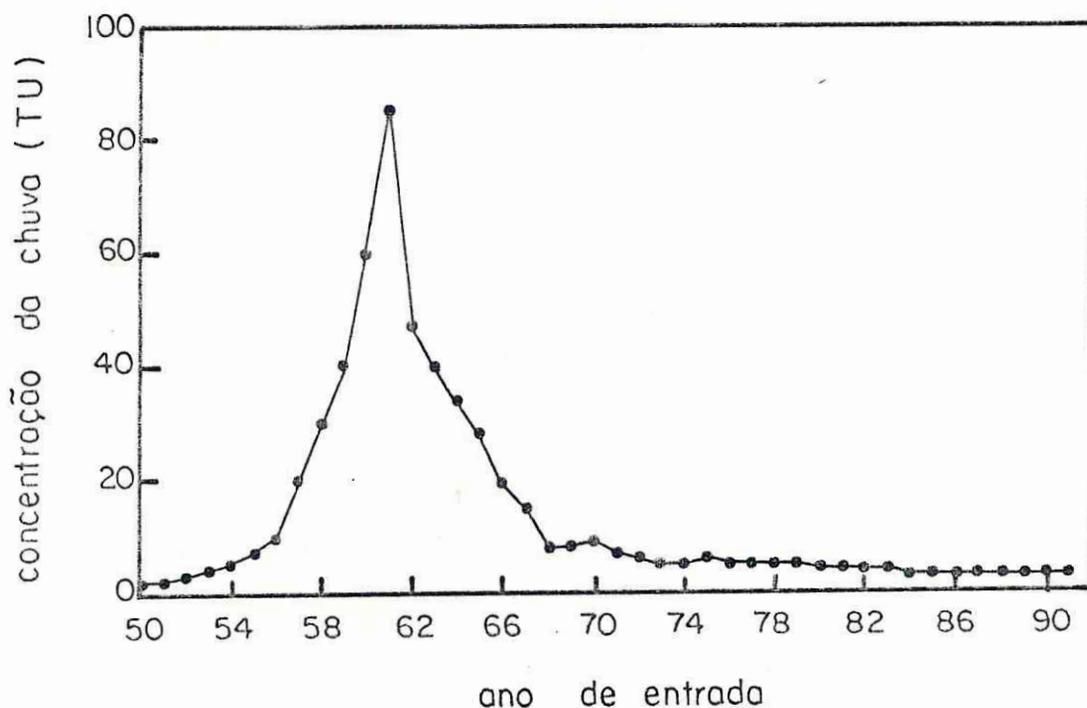


Figura 4.2. Concentração média anual de trício na chuva.

O tempo de trânsito do aquífero Feira Nova na Chapada do Araripe foi calculado através da equação 4.4 para o modelo exponencial.

A concentração de trício na chuva até 1950 foi praticamente constante (2 TU), por isso, separou-se as contribuições antes e depois deste ano.

A concentração no aquífero decorrente das entradas antes de 1950, C_{A1950} , é dada por:

$$C_{A1950} = \frac{2}{T_0} e^{-\lambda T_0} \left[e^{-(t-1950)/T_0} \right] e^{-\lambda(t-1950)} \quad (4.5)$$

Onde t : ano da coleta

A expressão 4.5 é a mesma equação 4.4 considerando somente, as contribuições antes de 1950. A concentração de entrada de 2 TU passa a decair de acordo com o tempo de trânsito no aquífero.

A partir de 1950 as concentrações de entrada são variáveis e as contribuições para cada ano, C_T , são dadas de acordo com a Figura 4.2. Assim, a concentração decorrente das entradas após 1950, C_{D1950} , é calculada de acordo com a seguinte equação:

$$C_{D1950} = \frac{1}{T_0} \sum_{\tau=1950}^t C_0(\tau) \left[e^{-(t-\tau)/T_0} \right] e^{-\lambda(t-\tau)} \quad (4.6)$$

A concentração de saída no modelo é dada pela soma das concentrações antes e após 1950.

O tempo de trânsito é suposto conhecido e a partir dele obtem-se a concentração de saída que é comparada com os dados de campo. Assim, cada tempo de trânsito corresponde a uma concentração de saída, em TU, como mostra a Tabela 4.1.

4.3. MODELO CELULAR

O modelo celular divide o sistema estudado, um aquífero por exemplo, em pequenos compartimentos interligados por fluxos horizontais e verticais que determinam o balanço de massa em cada célula. Variando os parâmetros do sistema tenta-se ajustar a saída aos valores reais encontrados na amostragem.

4.3.1 MODELO CELULAR PARA O AQUÍFERO FEIRA NOVA

(proposto por FRISCHKORN, 1991)

A velocidade de fluxo horizontal no aquífero Feira Nova na Chapada do Araripe, calculada através da lei de Darcy, considerando uma condutividade hidráulica de $3,3 \times 10^{-6}$ m/s e um

Tabela 4.1. Concentração de trício, em TU, para tempos de trânsito (T_0) entre 2 e 30 anos e para os anos de amostragem 1970, 1980, 1985, 1989, 1990, 1991 e 1992.

| T_0 (ano) | Concentração de trício (TU) | | | | | | |
|----------------|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|
| | 1970 | 1980 | 1985 | 1989 | 1990 | 1991 | 1992 |
| 2 | 6,1 | 3,5 | 2,3 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 |
| 4 | 4,4 | 2,2 | 1,5 | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 1,3 |
| 6 | 3,4 | 1,6 | 1,1 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| 8 | 2,8 | 1,3 | 0,9 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 |
| 10 | 2,4 | 1,0 | 0,7 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| 12 | 2,1 | 0,9 | 0,6 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| 14 | 1,8 | 0,8 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| 16 | 1,6 | 0,7 | 0,5 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| 18 | 1,5 | 0,6 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| 20 | 1,3 | 0,6 | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| 22 | 1,2 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| 24 | 1,1 | 0,5 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| 26 | 1,1 | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| 28 | 1,0 | 0,4 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| 30 | 0,9 | 0,4 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |

gradiente de 7%, é de 7m/ano, permitindo um fluxo laminar.

Neste modelo considerou-se uma célula de largura igual ao deslocamento anual da água (7m) e de altura D, que seja a espessura saturada no aquífero. Com a célula nestas dimensões, o trabalho é facilitado, já que as precipitações são medidas em mm/ano e a concentração do trício na água de chuva (como função de entrada) é uma média anual. Um balanço de massa em cada célula

considera infiltração, deslocamento horizontal, mistura e estratificação como representado na Figura 4.3.

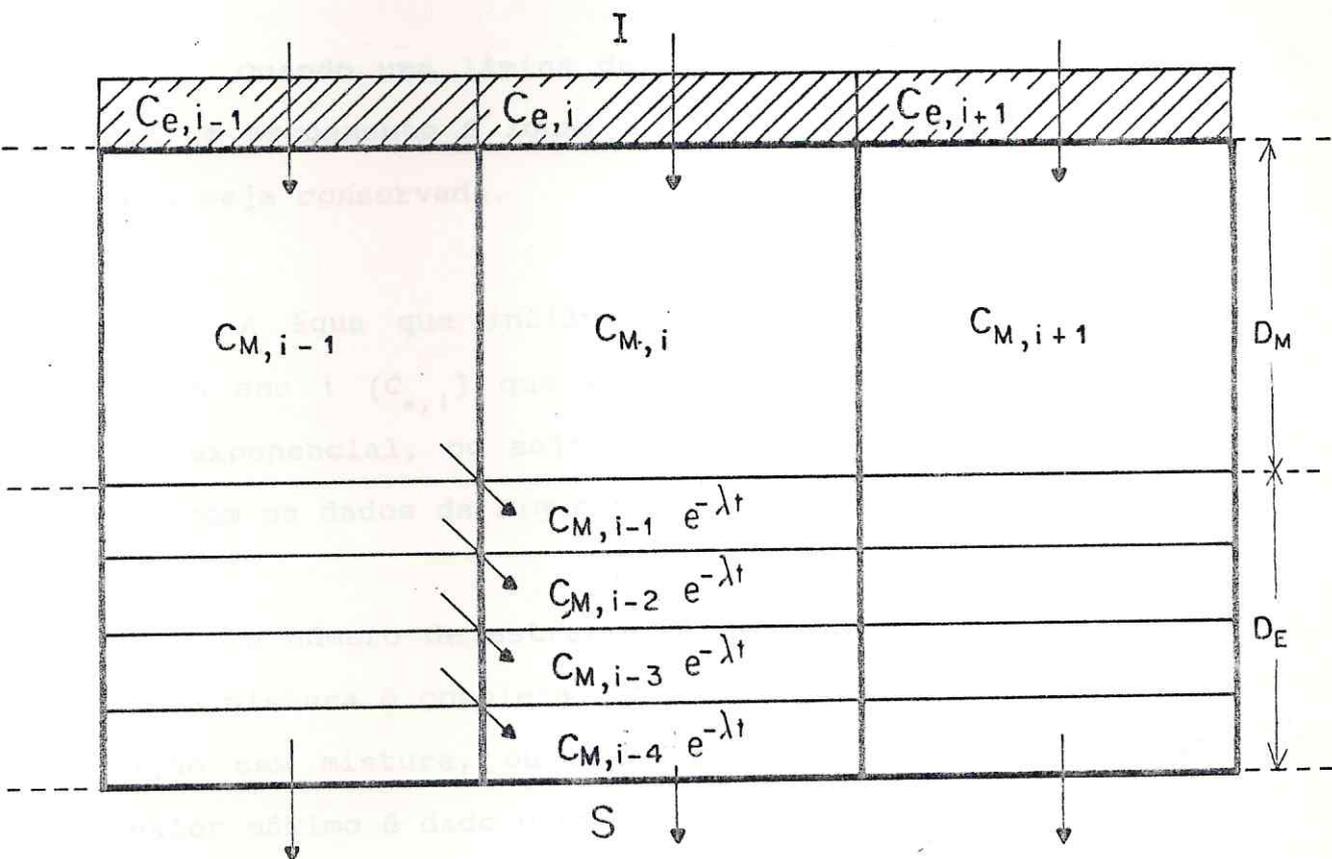


Figura 4.3. Modelo celular para o aquífero Feira Nova.

I : recarga anual, $C_{e,i}$: concentração de entrada no ano i ,
 $C_{M,i}$: concentração da mistura no ano i , D : espessura saturada,
 D_E : espessura da camada saturada, D_M : espessura da camada de
mistura e S : infiltração profunda.

No sistema da Figura 4.3, primeiro ocorre um deslocamento vertical (infiltração profunda para a Formação Santana) criando o espaço para a recarga anual (I), que se mistura com a camada de mistura restante ($D_M - I$) e a partir daí, o

sistema passa a se estratificar. É importante notar que cada célula é referente a 1 ano

Quando uma lâmina de água de chuva infiltra na célula, produz um escoamento S igual a infiltração I para que a massa do sistema seja conservada.

A água que infiltra na célula tem a concentração da chuva no ano i ($C_{e,i}$) que é a mesma função de entrada usada no modelo exponencial, ou seja, 2 TU até 1950 e depois variando de acordo com os dados da Figura 4.2.

O número de estratificações (n) pode ser variado de 1, quando a mistura é completa, até um valor máximo que corresponde à condição sem mistura, ou seja, todo o sistema é estratificado. Seu valor máximo é dado por:

$$n_{MAX} = \frac{D - I}{S}, \text{ como } I = S,$$

$$n_{MAX} = \frac{D}{I} - 1$$

Quando se mistura volumes V_1, V_2, \dots, V_n respectivamente com concentrações C_1, C_2, \dots, C_n , a concentração resultante, C , é dada pela média ponderada, ou seja:

$$C = \frac{C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2 + \dots + C_n \cdot V_n}{V_1 + V_2 + \dots + V_n}$$

A concentração média da célula i é dada pela média ponderada das concentrações, da infiltração no ano i ($C_{e,i}$), da parte misturada ($C_{M,i}$) e da parte estratificada. A ponderação é feita pela espessura, em mm, de cada contribuição. O peso para a camada estratificada é dado por $n.I$, já que existem n estratificações de I mm ($D_E = n.I$) e o peso para a camada de mistura é dado pela espessura da camada saturada menos a espessura da camada estratificada ($D_M = D - n.I$).

A espessura de cada estratificação foi tomada igual a espessura da lâmina infiltrada, pois assim, o sistema pode ser estratificado completamente com cada entrada de chuva produzindo mais uma camada que se desloca horizontalmente sem mistura.

A concentração de trício na parte misturada na célula i (C_i) resultante dos processos de infiltração e mistura é dada por:

$$C_i = \frac{C_{e,i} \cdot I + C_{M,i} \cdot D_M}{I + D_M} \quad (4.7)$$

O modelo supõe que existe uma célula inicial, referente a um ano remoto (10 meias-vidas em relação ao ano da coleta), com concentração de mistura conhecida. A partir daí, essa concentração de mistura vai passando de célula para célula e a água de chuva referente a cada ano vai sendo adicionada. Assim, a concentração da mistura da célula i ($C_{M,i}$) é dada por:

$$C_{M,i} = \sum_{i=1867}^{1991} C_{i-1} \cdot e^{-\lambda t} \quad (4.8)$$

Substituindo a equação 4.8 na equação 4.7, chega-se a concentração na célula i referente aos processos de infiltração e mistura, dada por:

$$C_i = \frac{C_{e,i} \cdot I + \sum_{i=1867}^{1991} C_{i-1} \cdot e^{-\lambda t} \cdot D_M}{I + D_M} \quad (4.9)$$

Se a célula possuir n estratificações apenas n-1 contribuem para a média ponderada, pois a última estratificação é perdida por escoamento.

Finalmente, incluindo na equação 4.9 o termo para a camada estratificada, chega-se na concentração de saída (C_s) na célula i, dada por:

$$C_s = \frac{C_{ei} \cdot I + \sum_{i=1867}^{1991} C_{i-1} \cdot e^{-\lambda t} + \sum_{k=1}^{n-1} C_i \cdot e^{-\lambda t k} \cdot I}{D} \quad (4.10)$$

5- DATAÇÃO COM CARBONO-14

O radiocarbono (^{14}C) é produzido na estratosfera pela reação de nêutrons da radiação cósmica com nitrogênio e desintegra-se em ^{14}N com emissão de partículas β^- de energia máxima de 157 KeV e meia-vida de 5730 anos (GODWIN, 1962). O ^{14}C produzido combina-se com o oxigênio para formar dióxido de carbono (CO_2).

Como o carbono não pertence à molécula da água, em princípio não poderia ser utilizado na sua datação. No entanto, encontra-se carbono na água, na forma de bicarbonatos dissolvidos, proveniente do CO_2 do ar (trazido pelas precipitações), do CO_2 existente no solo (principalmente pela respiração das raízes) e dos calcários. MÜNNICH (1957) foi quem, pela primeira vez, propôs o uso de carbono-14 para datação das águas subterrâneas.

5.1. MODELOS PARA USO DE CARBONO-14 NA HIDROLOGIA

Os mesmos modelos utilizados para trício, podem ser usados para carbono-14. A grande dificuldade de usá-los neste caso, é determinar a atividade inicial (A_0) do carbono-14, uma vez que ela depende das contribuições do CO_2 do solo que contém C-14 e dos calcários que não contém C-14.

Utilizando o modelo de fluxo de pistão, a idade

convencional é determinada pela seguinte expressão:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A_0}{A} \quad (5.1)$$

Onde: A_0 = 95 % da atividade específica do ácido oxálico, distribuído pelo National Bureau of Standard (NBS).

A = atividade específica de ^{14}C na amostra

λ = constante de decaimento radioativo

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$$

$T_{1/2}$ = meia-vida do isótopo radioativo que para o cálculo da idade convencional é de 5560 anos.

Como os calcários não contém C-14, deve ser introduzido na equação 5.1 um fator de correção Q para o valor da atividade inicial e a idade convencional é dada por:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{Q \cdot A_0}{A} \right) \quad (5.2)$$

Os modelos mais utilizados para determinar o valor do fator de correção Q , são o modelo de Tamers, o modelo de Pearson, o modelo de Vogel e o modelo de Geyh.

5.1.1. MODELO DE TAMERS

TAMERS (1967) utiliza medidas químicas para determinar o fator de correção Q e supõe que metade dos bicarbonatos provém do CO₂ do solo propondo a seguinte expressão:

$$Q = \frac{[C_T] - 1/2 [HCO_3^-]}{[C_T]}$$

onde: [C_T] = concentração total de carbono

[HCO₃⁻] = concentração de bicarbonatos

Assim, a equação da idade para Tamers é dada por:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{[^{14}C_P]}{[^{14}C_A]} + \frac{1}{\lambda} \ln \frac{[C_T] - 1/2 [HCO_3^-]}{[C_T]}$$

onde: [¹⁴C_P] = atividade específica de ¹⁴C no padrão

[¹⁴C_A] = atividade específica de ¹⁴C na amostra

Como os materiais carbonatados e a água estão em contato no aquífero, podem ocorrer trocas isotópicas, por isso Tamers introduziu um fator de correção que leva em conta estas trocas na sua equação da idade:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{[^{14}\text{C}_P]}{[^{14}\text{C}_A]} + \frac{3}{4} \frac{1}{\lambda} \ln \frac{[\text{C}_T] - 1/2 [\text{HCO}_3^-]}{[\text{C}_T]} \pm$$

(5.3)

$$\pm \frac{1}{4} \frac{1}{\lambda} \ln \frac{[\text{C}_T] - 1/2 [\text{HCO}_3^-]}{[\text{C}_T]}$$

o sinal negativo na equação 5.3 é usado quando há troca isotópica e o sinal positivo quando não há.

5.1.2. MODELO DE PEARSON

PEARSON (1963) utiliza medidas de carbono-13 para determinar o fator de correção Q. Como o C-13 aparece em concentrações da ordem de partes por milhão (ppm), portanto muito baixas, as medidas são feitas em relação a um padrão, o PDB (Peedee Belemnita) e são expressas em delta por mil (δ ‰), definido como:

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = \frac{R_A - R_P}{R_P} \times 10^3$$

onde: R_A = razão isotópica na amostra ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)_A

R_P = razão isotópica no padrão ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)_P

A determinação da contribuição do carbono do solo e do carbono dos minerais na amostra é feita através da seguinte equação de balanço:

$$[\delta^{13}\text{C}]_{\text{AMOSTRA}} = Q \cdot [\delta^{13}\text{C}]_{\text{SOLO}} + x \cdot [\delta^{13}\text{C}]_{\text{MINERAIS}}$$

Onde: Q = percentual de carbono proveniente do solo

x = percentual de carbono proveniente dos minerais

Como: $\delta^{13}\text{C} = 0$ para os minerais e $\delta^{13}\text{C} = -12,5$ ‰ para a maioria dos solos (PEARSON, 1963), então:

$$Q = \frac{[\delta^{13}\text{C}]_{\text{AMOSTRA}}}{-12,5}$$

Assim, a equação da idade para Pearson é dada por:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{[^{14}\text{C}_P]}{[^{14}\text{C}_A]} + \frac{1}{\lambda} \ln \frac{[\delta^{13}\text{C}]_{\text{AMOSTRA}}}{-12,5}$$

5.1.3. MODELO DE VOGEL

VOGEL (1970) utiliza um fator de correção Q baseado apenas em medidas experimentais. Como a maioria das amostras medidas por Vogel apresentaram uma atividade específica entre 80 e 90 % da atividade do carbono moderno, ele considerou então a seguinte valor para o fator de correção:

$$Q = 0,85 \pm 0,05$$

Assim, a equação da idade para Vogel é dada por:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{(0,85 \pm 0,05) \cdot [^{14}C_p]}{[^{14}C_A]}$$

5.1.4. MODELO DE GEYH

Para a determinação do fator Q, GEYH (1977) utiliza a equação 4.4 simultaneamente para o trício e para o carbono-14 e compara os valores obtidos com as medidas de campo dos dois nuclídeos.

O uso da equação 4.4 com dados de carbono-14 requer algumas considerações semelhantes às que foram feitas na obtenção das equações 4.5 e 4.6. Neste caso, também separa-se as contribuições para antes e depois de 1950, pois o carbono-14 também foi acrescentado artificialmente à atmosfera através dos testes nucleares.

A contribuição de antes de 1950, C_{A1950} , é dada pela seguinte expressão:

$$C_{A1950} = \frac{Q}{T_0} C_0(1950) \left(1 - \frac{1}{T_0} \right)^{t-1950} e^{-\lambda(t-1950)} \quad (5.4)$$

A contribuição para depois de 1950, C_{D1950} , é dada por:

$$C_{D1950} = \frac{Q}{T_0} \sum_{\tau=1951}^t C_0(\tau) \left(1 - \frac{1}{T_0} \right)^{t-\tau} e^{-\lambda(t-\tau)} \quad (5.5)$$

onde $C_0(\tau)$ é a contribuição de entrada após 1950 e τ é o ano de cada contribuição. Os valores de $C_0(\tau)$ são dados de acordo com NYDAL e LÖVSETH (1983) como mostra a Figura 5.1.

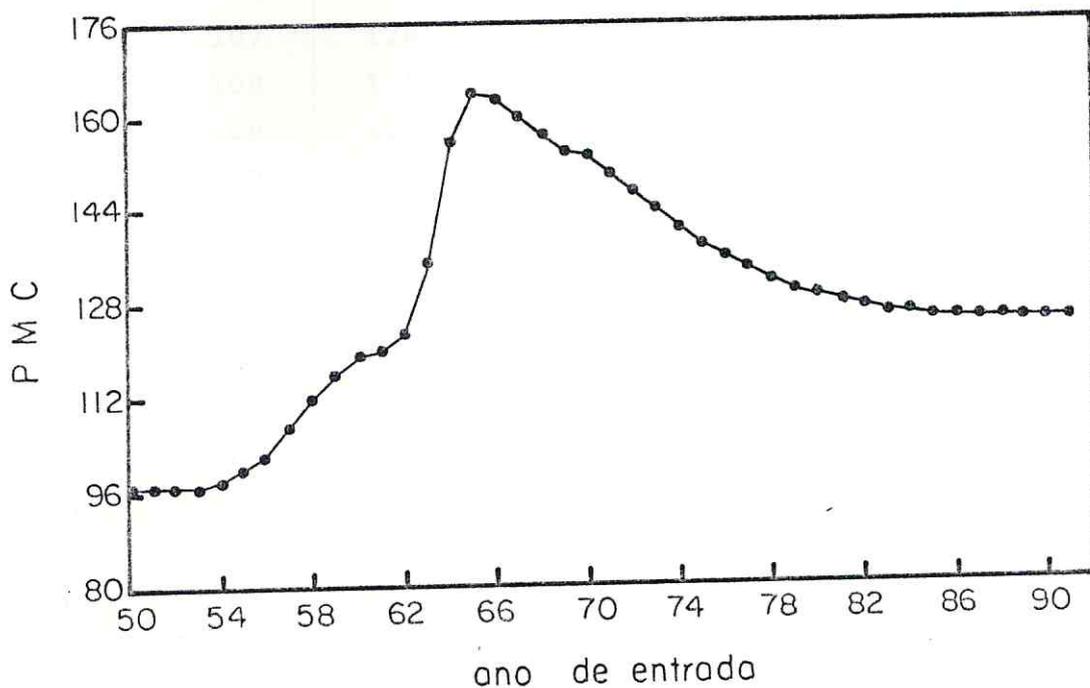


Figura 5.1. Função de entrada para ^{14}C de acordo com Nydal e LÖVSETH (1983).

Usando as equações 5.4 e 5.5 foi contruída a Tabela 5.1 para valores de Q de 0,85 0,90 e 0,95 com concentrações de saída de em 1991 e 1992 e tempos de trânsito entre 2 e 30 anos. As concentrações são expressas em porcentagem do carbono moderno

Tabela 5.1. Percentual de carbono moderno (pMC) para tempo de trânsito entre 2 e 30 anos, para anos de amostragem 1991 e 92, para $Q = 0,85$, $0,90$ e $0,95$, usando modelo exponencial.

| T _o (ano) | 1991 | | | 1992 | | |
|-------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | Q = 0,85 | Q = 0,90 | Q = 0,95 | Q = 0,85 | Q = 0,90 | Q = 0,95 |
| 2 | 106 | 118 | 118 | 105 | 117 | 117 |
| 4 | 106 | 119 | 119 | 106 | 118 | 118 |
| 6 | 107 | 120 | 120 | 107 | 120 | 120 |
| 8 | 108 | 121 | 121 | 108 | 121 | 121 |
| 10 | 108 | 121 | 121 | 108 | 120 | 120 |
| 12 | 107 | 120 | 120 | 107 | 120 | 120 |
| 14 | 105 | 118 | 118 | 105 | 118 | 118 |
| 16 | 103 | 115 | 115 | 103 | 115 | 115 |
| 18 | 101 | 112 | 112 | 101 | 113 | 113 |
| 20 | 98 | 109 | 109 | 98 | 110 | 110 |
| 22 | 95 | 106 | 106 | 95 | 107 | 107 |
| 24 | 92 | 103 | 103 | 93 | 103 | 103 |
| 26 | 89 | 100 | 100 | 90 | 100 | 100 |
| 28 | 86 | 97 | 97 | 87 | 97 | 97 |
| 30 | 84 | 94 | 94 | 85 | 94 | 94 |

(pMC) em relação ao padrão ácido oxálico.

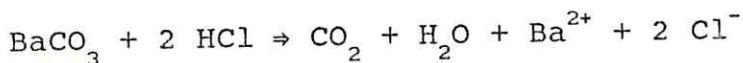
Para determinar o fator de correção Q com o modelo de Geyh utiliza-se as tabelas 4.1 e 5.1. Seja, por exemplo, o poço 55 (P55) que coletado em 1992 tem $1,3 \pm 0,4$ TU, que corresponde a um tempo de trânsito de cerca de 4 anos, e um valor de carbono-14 de $102 \pm 1,1$ pMC. O pMC com este tempo de trânsito em 1992, na tabela 5.1, corresponde a um valor Q de 0,85. Com o mesmo procedimento,

determina-se para os poços 20, 22 e 41, respectivamente os valores de Q de 0,90, 0,85 e 0,90 como percentual de carbono proveniente do solo.

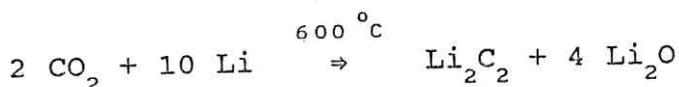
5.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

No Departamento de Física da UFC, os contadores para medida de carbono-14 são do tipo proporcional a gás, utilizando circuito de coincidência e amostras na forma de acetileno (C_2H_2).

A preparação do gás de medida é processada numa linha de vidro à vácuo (Figura 5.2) onde são feitas as reações químicas para obtenção do acetileno. As amostras de interesse na Hidrologia chegam ao laboratório como $BaCO_3$ e para a obtenção do acetileno, duas reações devem ser feitas. A primeira para transformar o $BaCO_3$ em CO_2 é:



Depois que o CO_2 é obtido, a segunda reação é feita com lítio metálico aquecido a $600^{\circ}C$, produzindo carbureto de lítio como mostra a reação abaixo:



Adicionando-se água velha (sem trício) ao carbureto obtem-se o acetileno desejado:

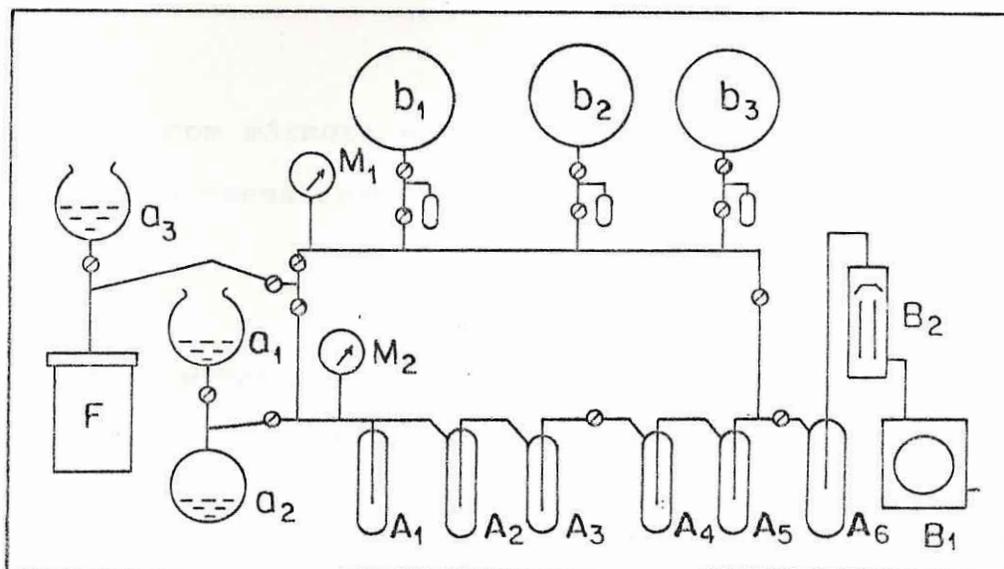
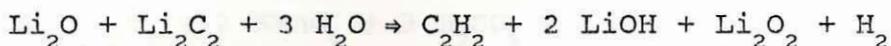
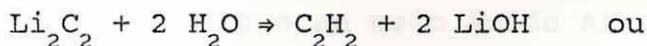
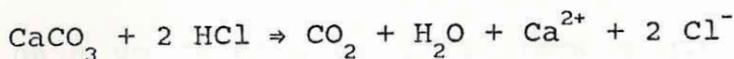


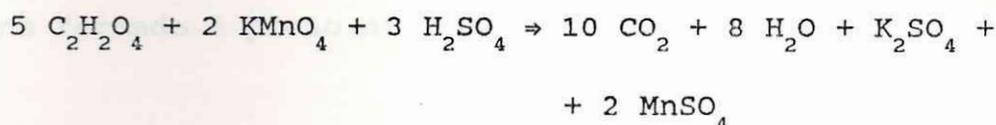
Figura 5.2. Linha de vidro. a_1 : balão para ácido clorídrico, a_2 : balão para os carbonatos, a_3 : balão para água velha, A_1 , A_2 , A_3 : armadilhas para vapor de água, A_4 e A_5 : armadilhas para CO_2 e C_2H_2 , b_1 , b_2 e b_3 : balões para CO_2 e C_2H_2 , B_1 : bomba mecânica, B_2 : bomba de difusão, F: forno, M_1 e M_2 : manômetros.

Quando a é o mármore a obtenção do CO_2 é feita através da reação:



Para retirar o carbono do ácido oxálico, utiliza-se

permanganato de potássio em meio ácido através da seguinte reação:



O CO_2 produzido com mármore e com ácido oxálico são transformados em acetileno pela mesma reação descrita para as amostras.

5.2.1. METODOLOGIA

A quantidade mínima de carbonato de bário para medida de carbono-14, com o contador proporcional a gás do laboratório da UFC, deve ser suficiente para produzir a pressão de 1 atmosfera no tubo detetor, o que corresponde a 1g de carbono.

A obtenção do CO_2 , a partir de 20g de BaCO_3 , é feita reagindo o carbonato de bário com 200 ml de HCl 1N, utilizando a linha da Figura 5.2. O HCl do balão a_1 é adicionado lentamente ao BaCO_3 no balão a_2 e o CO_2 liberado é aprisionado na armadilha A_4 e depois armazenado no balão b_1 .

A seguir o CO_2 é colocado lentamente no forno F para reagir com lítio metálico aquecido a 600°C , usa-se 15g de lítio para que haja um excesso de 10 %. Depois que o CO_2 é totalmente consumido, formando carbureto de lítio, eleva-se a temperatura para 780°C durante 1 hora.

Após o resfriamento até a temperatura ambiente, coloca-se água sem trício em a_3 e adiciona-se lentamente ao forno. O acetileno formado é preso na armadilha A_4 e armazenado em b_1 .

A preparação da amostra para a contagem da radiação de fundo é completamente igual à preparação dos carburetos de bário uma vez que o mármore é um carbonato de cálcio.

O padrão utilizado nas medidas de carbono-14 é o ácido oxálico distribuído pelo National Bureau of Standards, em Washington. A liberação de CO_2 é feita utilizando uma solução de permanganato de potássio em meio ácido.

Junta-se no balão a_2 da Figura 5.2 20g do padrão e 9 ml de H_2SO_4 diluídos em 50 ml de água. 500 ml de uma solução saturada de permanganato de potássio são colocados no balão a_1 e adicionados lentamente ao padrão. Enquanto a reação se processa a solução no balão a_2 fica rosa e torna-se roxa quando a reação termina. O CO_2 é congelado na armadilha A_4 e a seguir armazenado no balão b_1 . A produção de acetileno é feita com o mesmo procedimento descrito para as amostras.

5.3. CÁLCULO DA IDADE COM CARBONO-14

A atividade inicial de carbono-14 é a atividade da atmosfera não perturbada (pelas bombas, pela queima de combustível

fóssil) considerada para os cálculos do percentual de carbono moderno (pMC) como 100 % moderno. Este valor corresponde a atividade específica do padrão de ácido oxálico distribuído pelo NBS. Com uma correção de 95 %, a atividade deste padrão torna-se equivalente àquela da madeira de 1890, antes da Revolução Industrial. A radiação de fundo é medida em uma amostra que não possui ^{14}C , no caso o mármore (carbonato de cálcio).

O percentual de carbono moderno (pMC) em uma amostra é calculado em função de:

N_a : contagem da amostra

N_p : contagem do padrão

N_f : contagem do fundo

através da expressão:

$$\text{pMC} = \frac{N_a - N_f}{N_p - N_f} = \frac{\text{contagem líquida da amostra}}{95 \% \text{ da contagem líquida do padrão}}$$

e a idade convencional é calculada considerando uma meia-vida de 5560 anos sendo dada por:

$$t = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{1}{\text{pMC}} = 8033 \ln \frac{0,95 \cdot (N_p - N_f)}{N_a - N_f}$$

O erro na determinação da idade (σ_t) é obtido pela lei de propagação (equação 2.7) em função de $\sigma(N_p)$, $\sigma(N_f)$ e $\sigma(N_a)$ que são

os erros do padrão, da radiação de fundo e da amostra, respectivamente e é calculado pela seguinte expressão:

$$\sigma_T^2 = (8033)^2 \left[\frac{\sigma^2(N_p) + \sigma^2(N_f)}{N_p^2} + \frac{\sigma^2(N_a) + \sigma^2(N_f)}{N_a^2} + \frac{2 \sigma^2(N_f)}{N_a N_p} \right]$$

6- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão discutidas neste capítulo as quatro fases desenvolvidas neste trabalho de dissertação que são: a instalação de um sistema eletrolítico para enriquecimento de amostras em trício, a calibração do sistema de detecção de cintilação líquida, as medidas de trício e carbono-14 em amostras de águas do Cariri e o uso destas medidas em modelos de armazenamento de água subterrânea.

As figuras 2.2 e 2.3 mostram o sistema eletrolítico desenvolvido, apresentando uma melhoria em relação ao sistema anterior que é a refrigeração a seco. As principais vantagens do novo sistema são: o aumento do tempo de vida do equipamento, a eliminação de curtos circuitos elétricos e a facilidade de operação na hora da pesagem, já que as células permanecem sempre secas. Este sistema permite a preparação simultânea de 7 amostras, 2 padrões e 1 radiação de fundo durante 7 dias de processamento e é limitado, atualmente, pela fonte de corrente que não permite aumentar o número de células.

Antes de iniciar a calibração do detetor, três tipos de frascos de contagem foram testados para a escolha do mais eficiente através do cálculo do fator de mérito. As medidas foram realizadas utilizando o espectro total de energia da emissão β^- para o trício. Os frascos usados foram:

- i) Frasco de vidro com capacidade de 23 ml
- ii) Frasco de plástico com capacidade de 23 ml
- iii) Frasco de vidro com capacidade de 8 ml

Os resultados podem ser vistos na Tabela 6.1.

Tabela 6.1. Frascos de contagem, radiação de fundo (B), eficiência (E) e fator de mérito (E^2/B); Usando espectro total.

| Frascos | B(cpm) | E(%) | E^2/B |
|------------------|--------------|------|---------|
| Vidro - 23 ml | 19,06 ± 0,56 | 28,3 | 42,0 |
| Plástico - 23 ml | 13,71 ± 0,55 | 27,1 | 53,6 |
| Vidro - 8 ml | 16,90 ± 0,43 | 30,6 | 55,4 |

Foi escolhido o frasco de vidro com capacidade de 8 ml por apresentar o mais alto fator de mérito.

A vantagem de se trabalhar com frascos de pequeno volume é usar menos amostra, podendo-se ter uma maior redução de volume de eletrólise e contá-la mais vezes quando necessário, além de utilizar uma quantidade menor de coquetel de cintilação. A desvantagem é que volumes menores precisam ser medidos por mais tempo, já que o erro relativo depende do número de contagens acumuladas.

As Tabelas 6.2, 6.3 e 6.4 apresentam, respectivamente,

valores de concentrações de trítio em amostras de chuva, fontes e poços na região do Cariri. Estas medidas foram feitas em duas etapas, pois observou-se na radiação de fundo e numa série de amostras, uma mudança de atividade indicando a presença de

Tabela 6.2. Trítio e condutividade em cisternas (Ci) e barreiro (B).

| RG | N ^o mapa | Local / Município | Data Coleta | Trítio (TU) | C (μ S/cm) |
|------|---------------------|-----------------------|-------------|---------------|-----------------|
| 2613 | Ci1 | Faz. Travessia/Crato | 06/91 | 3,0 \pm 0,4 | 24 |
| 2703 | Ci6 | IBDF/Crato | 04/92 | 3,3 \pm 0,5 | 25 |
| 2592 | B1 | Barreiro Grande/Crato | 03/91 | 3,4 \pm 0,5 | 18 |

Tabela 6.3. Trítio e condutividade em fontes.

| RG | N ^o mapa | Local / Município | Data Coleta | Trítio (TU) | C (μ S/cm) |
|------|---------------------|-----------------------|-------------|---------------|-----------------|
| 2596 | F4 | Lameiro-AABEC/Crato | 09/87 | 1,3 \pm 0,3 | 26 |
| 2697 | F5 | Batateira/Crato | 04/92 | 0,6 \pm 0,4 | 29 |
| 2697 | F5 | Batateira/Crato | 04/92 | 0,3 \pm 0,4 | 29 |
| 2698 | F7 | Serrano/Crato | 04/92 | 0,3 \pm 0,4 | 29 |
| 2562 | F8 | Granjeiro Clube/Crato | 03/91 | 0,9 \pm 0,4 | 14 |
| 2700 | F13 | Granjeiro-SAAEC/Crato | 04/92 | 0,7 \pm 0,4 | 13 |
| 2675 | F11 | Bom Jesus/Barb. | 04/92 | 0,9 \pm 0,4 | 28 |
| 2676 | F12 | João Coelho/Barb. | 04/92 | 1,3 \pm 0,4 | 29 |
| 2568 | F22 | Farias/Barb. | 03/91 | 0,9 \pm 0,4 | 26 |
| 2568 | F22 | Farias/Barb. | 04/92 | 0,6 \pm 0,4 | 25 |

Tabela 6.4. Trício, condutividade carbono-14 em poços. Cr: Crato, Bb: Barbalha e Jz: Juazeiro do Norte.

| RG | N ^o mapa | Local / Município | Data Coleta | Trício (TU) | C (μ S/cm) | C-14 (pMC) |
|------|------------------------|----------------------------|----------------|----------------|--------------------|-----------------|
| 2341 | P12 | Faz. Janaguba/Cr | 06/89 | 1,2 \pm 0,3 | 32 | - |
| 2339 | P20 | Monte Alegre/Cr | 06/89 | 0,7 \pm 0,4 | 497 | 121,4 \pm 1,1 |
| 2689 | P21 | Colég.Agrícola/Cr | 04/92 | 0,9 \pm 0,4 | 46 | - |
| 2686 | P22 | Vila Pe Cícero/Cr | 04/92 | 1,1 \pm 0,3 | 103 | 108,3 \pm 0,8 |
| 2687 | P24 | Rodoviária/Cr | 06/91 | 0,7 \pm 0,4 | 141 | - |
| 2688 | P26 | Conj. Mirandão/Cr | 04/92 | 0,9 \pm 0,4 | 226 | 91,4 \pm 0,8 |
| 2690 | P41 | Batateira-chaf/Cr | 04/92 | 2,0 \pm 0,4 | 338 | 115,5 \pm 0,5 |
| 2691 | P42 | SESI/Cr | 04/92 | 2,9 \pm 0,4 | 657 | 99,1 \pm 0,7 |
| 2610 | P46 | Vila Alta,2/Cr | 06/91 | 0,9 \pm 0,4 | 242 | 97,3 \pm 1,1 |
| 2684 | P55 | S. R ^{do} Novo/Cr | 04/92 | 1,3 \pm 0,4 | 149 | 104,2 \pm 1,1 |
| 2611 | P57 | Vila Alta,3/Cr | 06/91 | 0,9 \pm 0,4 | 267 | - |
| 2601 | P7 | Tupinambá,1/Bb | 06/91 | 1,1 \pm 0,4 | 332 | - |
| 2671 | P8 | Tupinambá,2/Bb | 04/92 | 1,1 \pm 0,4 | 199 | 83,6 \pm 0,8 |
| 2603 | P19 | Sít. São Pedro/Bb | 06/91 | 0,8 \pm 0,4 | 201 | 99,2 \pm 0,5 |
| 2348 | P30 | Malvinas/Bb | 06/89 | 0,9 \pm 0,4 | 343 | - |
| 2350 | P31 | Usina-200m/Bb | 06/89 | 0,7 \pm 0,4 | 363 | 84,5 \pm 0,7 |
| 2672 | P44 | Hosp.S.Vicente/Bb | 06/91 | 1,0 \pm 0,3 | 591 | 90,8 \pm 0,8 |
| 2673 | P45 | Cabeceiras/Bb | 03/91 | 1,3 \pm 0,4 | 225 | - |
| 2674 | P53 | Bela Vista/Bb | 11/90 | 0,8 \pm 0,4 | 517 | - |
| 2669 | P5 | Rch. Macacos,2/Jz | 04/92 | 2,8 \pm 0,5 | 165 | 74,6 \pm 0,9 |
| 2677 | P27 | Lagoa Seca,10/Jz | 04/92 | 2,1 \pm 0,4 | 86 | 80,8 \pm 1,1 |
| 2678 | P28 | Lagoa Seca,11/Jz | 04/92 | 2,4 \pm 0,4 | 187 | 66,6 \pm 0,5 |

Continuação Tabela 6.4

| RG | N ^o mapa | Local / Município | Data Coleta | Trício (TU) | C (μ S/cm) | C-14 (pMC) |
|------|------------------------|--------------------|----------------|----------------|--------------------|----------------|
| 2347 | P29 | Lagoa Seca, 16/Jz | 06/89 | 0,9 \pm 0,4 | 230 | 88,7 \pm 0,6 |
| 2679 | P29 | Lagoa Seca, 16/Jz | 04/92 | 1,6 \pm 0,4 | 235 | 88,7 \pm 0,6 |
| 2681 | P38 | Rch. Macacos, 7/Jz | 04/92 | 1,4 \pm 0,4 | 264 | - |
| 2680 | P40 | Lagoa Seca, 17/Jz | 04/92 | 2,2 \pm 0,5 | 162 | - |
| 2682 | P58 | Rch. Macacos, 1/Jz | 04/92 | 1,7 \pm 0,4 | 258 | - |
| 2683 | P59 | Rch. Macacos, 6/Jz | 04/92 | <0,3 | 438 | - |

contaminantes no laboratório. Algumas das repetições estão apresentadas na Tabela 6.3.

Antes de discutir os resultados destas Tabelas, é importante comentar o processo de descontaminação utilizado para que o laboratório voltasse à rotina. Inicialmente mediu-se a concentração de trício no ar do laboratório coletando amostras com um desumidificador, antes não utilizado.

Após detectar o grau de contaminação, todos os equipamentos foram retirados, toda a vidraria foi lavada e também as paredes do laboratório. A Figura 6.1 mostra a variação da atividade de trício em função do tempo e a diminuição dos valores quando foi instalado um exaustor. Após constatada a descontaminação, as medidas foram reiniciadas.

HARTLEY (1972) comenta que a concentração de trício no

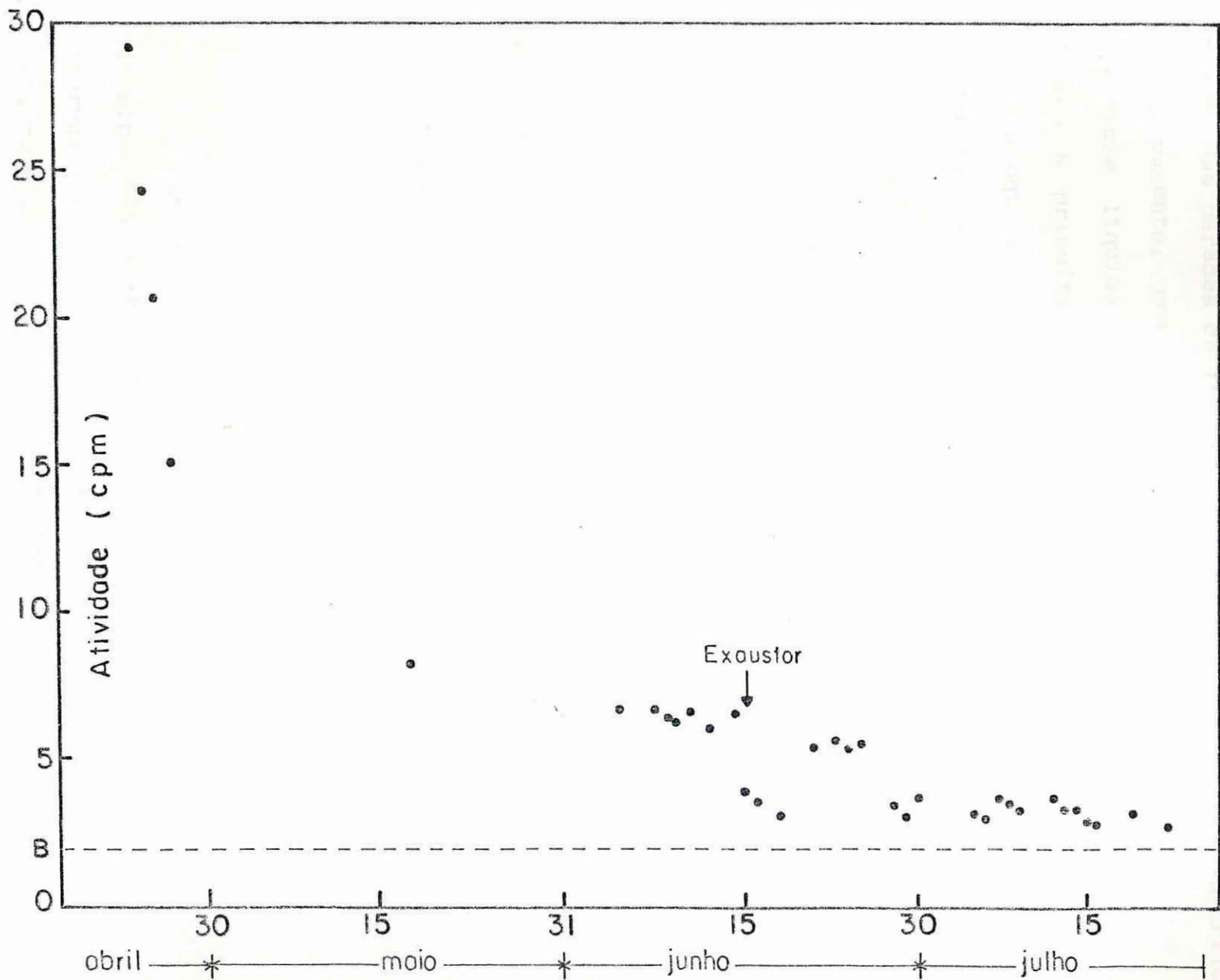


Figura 6.1. Variação da atividade de trício no laboratório. B: radiação de fundo.

vapor de água do laboratório é usualmente mais alto do que nas amostras e admite quatro mecanismos de contaminação: difusão através das paredes de frascos de plástico, adsorção na superfície do equipamento, reação com o peróxido de sódio e trocas na superfície líquida das amostras. Usando frascos de vidro se elimina a primeira contaminação e a segunda com o cuidado de deixar o equipamento sempre seco. Os dois últimos são diminuídos minimizando-se a exposição ao ar do peróxido de sódio e da amostra.

A concentração de trício em amostras de chuva é representada pelos valores de duas cisternas e um barreiro, uma vez que correspondem aos valores médios ponderados das precipitações. As cisternas foram construídas nos três últimos anos tendo, portanto, água que representa um valor ponderado neste período. O barreiro, como um reservatório superficial, também representa uma concentração ponderada de vários anos. É interessante observar o baixo valor da condutividade do barreiro mesmo sendo um reservatório aberto, sujeito a evaporação, onde se esperaria valores pelo menos da ordem da água subterrânea. Este resultado leva à hipótese de trocas iônicas com as argilas que impermeabilizam os barreiros.

Os locais dos poços nos municípios de Crato, Barbalha e Juazeiro são mostrados na Figura 6.2a, b e c. É importante observar que Crato se localiza no sopé da Chapada, a sede de Barbalha a cerca de 4 Km e mais distante está Juazeiro do Norte, a

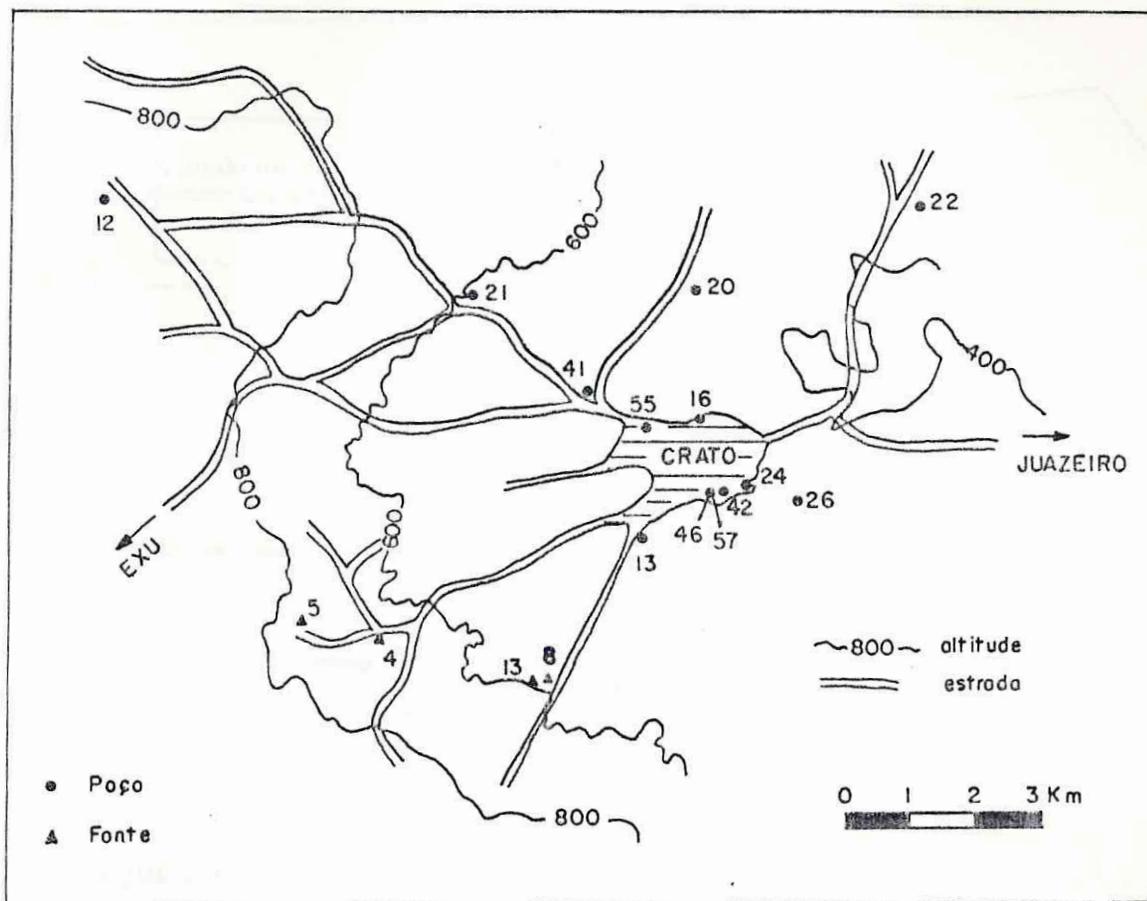


Figura 6.2a. Localização dos poços em Crato.

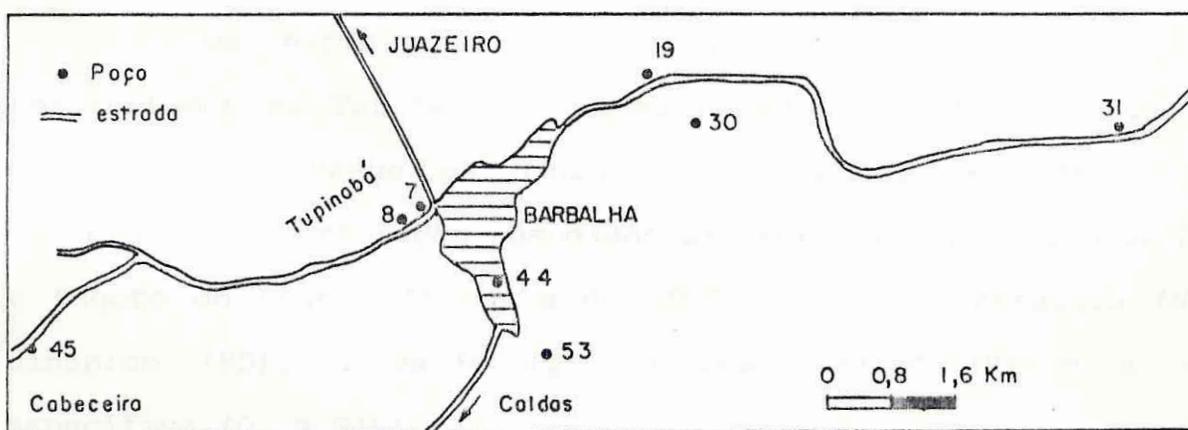


Figura 6.2b. Localização dos poços em Barbalha.

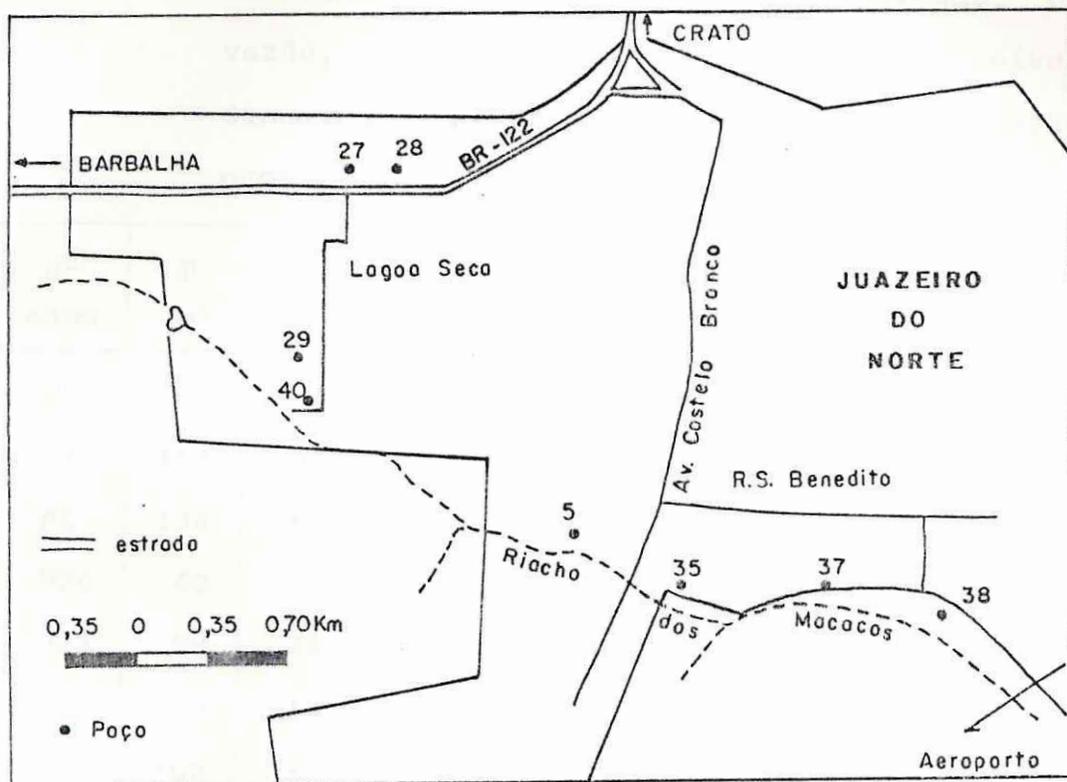


Figura 6.2c. Localização dos poços em Juazeiro do Norte.

aproximadamente 13 Km como se pode observar na Figura 3.1.

Os parâmetros da maioria dos poços amostrados são apresentados na Tabela 6.5. Estes parâmetros são a profundidade (P), efetiva quando os dados são da SEEBLA - Engenharia de Projetos e de perfuração nos dados da Secretaria Autônoma de Águas e Esgoto do Crato (SAAEC) e do GEVJ, os níveis estático (NE) e dinâmico (ND), a vazão (Q), o rebaixamento (R) e a vazão específica ($Q_s = Q/R$).

A Tabela 6.6 apresenta medidas de trício feitas no

Tabela 6.5. Parâmetros dos poços. P: profundidade, Q: vazão, NE: nível estático, ND: nível dinâmico, R: rebaixamento e Q_s : vazão específica.

| Nº mapa | P (m) | Q (m^3/h) | NE (m) | ND (m) | R (m) | Q_s (m^2/h) | Fonte |
|---------|-------|---------------|--------|--------|-------|-------------------|--------|
| P5 | 150 | 120 | 7,7 | 27,3 | 19,6 | 6,1 | GEVJ |
| P7 | 163 | 98 | 3,3 | 23,7 | 20,4 | 4,8 | GEVJ |
| P8 | 134 | 150 | 5,0 | 22,5 | 17,5 | 8,6 | GEVJ |
| P20 | 60 | 25 | 6,0 | - | - | - | SAAEC |
| P22 | 98 | 24 | 28,0 | 38,0 | 10,0 | 0,3 | SAAEC |
| P24 | 60 | 18 | 18,0 | 24,0 | 6,0 | 3,0 | SAAEC |
| P26 | 102 | 55 | 17,0 | 30,0 | 13,0 | 4,2 | SAAEC |
| P27 | 115 | 64 | 17,3 | 23,2 | 6,0 | 10,7 | GEVJ |
| P28 | 91 | 66 | 10,5 | 20,4 | 9,9 | 6,7 | GEVJ |
| P29 | 129 | 198 | 4,7 | 13,9 | 9,2 | 21,5 | GEVJ |
| P31 | 200 | 90 | - | - | - | - | GEVJ |
| P38 | 200 | 144 | 2,8 | 25,4 | 28,2 | 5,1 | SEEBLA |
| P40 | 82 | 214 | 1,4 | 13,1 | 11,7 | 18,3 | GEVJ |
| P41 | 180 | 25 | 24,0 | 38,0 | 14,0 | 1,8 | SAAEC |
| P42 | 63 | 10 | 20,0 | - | - | - | SAAEC |
| P44 | 150 | 80 | 13,3 | 49,0 | 35,7 | 2,2 | SEEBLA |
| P45 | 102 | 18 | 15,0 | 20,0 | 5,0 | 3,6 | GEVJ |
| P58 | 116 | 102 | 4,8 | 21,6 | 16,8 | 6,1 | GEVJ |
| P59 | 200 | 144 | 2,9 | 25,4 | 28,3 | 5,1 | GEVJ |

Tabela 6.6. Medidas de trício feitas na IAEA/Viena e no GSF/Alemanha (A).

| RG | Nº mapa | Local / Município | Data Coleta | Trício (TU) |
|------|---------|-----------------------|-------------|-----------------|
| 2292 | Ci1 | Faz. Travessia/Crato | 06/89 | $3,2 \pm 0,3^V$ |
| 2300 | B1 | Barreiro Grande/Crato | 06/89 | $3,0 \pm 0,3^V$ |
| 2127 | F5 | Nasc. Batateira/Crato | 09/87 | $0,3 \pm 0,3^V$ |
| 2129 | F7 | Serrano Clube/Crato | 09/87 | $0,3 \pm 0,3^V$ |
| 2130 | F8 | Granjeiro clube/Crato | 09/87 | $0,7 \pm 0,3^V$ |
| 2133 | F11 | Bom Jesus/Barb. | 09/87 | $0,4 \pm 0,3^V$ |
| 2393 | P4 | AABB/Crato | 03/90 | $2,0 \pm 0,3^V$ |
| 2336 | P15 | S. Raimundo,2/Crato | 06/89 | $1,3 \pm 0,5^A$ |
| 2350 | P31 | Usina-200m/Barb. | 06/89 | $0,5 \pm 0,7^A$ |
| 2395 | P44 | Hosp. S.Vicente/Barb. | 03/90 | $0,7 \pm 0,3^V$ |
| 2344 | P4 | Lagoa Seca,9/Juaz. | 06/89 | $0,8 \pm 0,5^A$ |
| 2347 | P29 | Lagoa Seca,16/Juaz. | 06/89 | $<1^A$ |
| 2383 | P34 | Rch. Macacos,2a/Juaz. | 06/89 | $1,6 \pm 0,6^A$ |
| 2386 | P37 | Rch. Macacos,5/Juaz. | 06/89 | $1,3 \pm 0,7^A$ |

Gesellschaft für Strahlen-und Umweltforschung mbH München - GSF/Alemanha (A) e na International Atomic Energy Agency - IAEA/Viena (V) em amostras de cisterna (Ci), barreiro (B), fontes (F) e poços (P). A comparação entre estes valores e os das Tabelas 6.2, 6.3 e 6.4 indicam as mesmas faixas de TU com as concentrações mais elevadas nas cisternas e barreiros.

As águas das fontes com concentrações de trício entre

0,3 e 1,3 TU, representam o exutório da Formação Feira Nova. Os dados de trício destas águas foram utilizados para caracterizar as condições de armazenamento subterrâneo na Chapada usando o modelo de pistão, o modelo exponencial e o modelo proposto por Frischkorn.

Utilizando-se o modelo exponencial, para reservatórios com mistura de águas que entram todos os anos com as concentrações mostradas na Figura 4.2, observa-se com a Tabela 4.1 que os valores de concentrações de 0,3 a 1,3 TU em águas da Chapada coletadas em 1992 correspondem a um tempo de trânsito de 4 a 26 anos.

O modelo proposto por Frischkorn para o aquífero Feira Nova permite estimar parâmetros do aquífero, podendo considerar variações no percentual de estratificação de 0 até 100 %. Variações foram feitas considerando 0 %, 30 %, 50 % e 100 % de estratificação. Os resultados do modelo se mostraram insensíveis a esta variação devido às baixas concentrações de trício na saída das fontes, por isso, as Figuras 6.3 e 6.4 mostram somente estratificação completa e mistura completa, respectivamente.

Os valores de trício de 0,3 a 1,3 TU usados no modelo celular com mistura completa (Figura 6.4), permitiram encontrar uma relação entre a espessura saturada e a infiltração anual. Uma infiltração de 100 mm/ano é compatível com uma espessura saturada de 20 a 70 m e uma infiltração de 50 mm anuais, uma espessura de

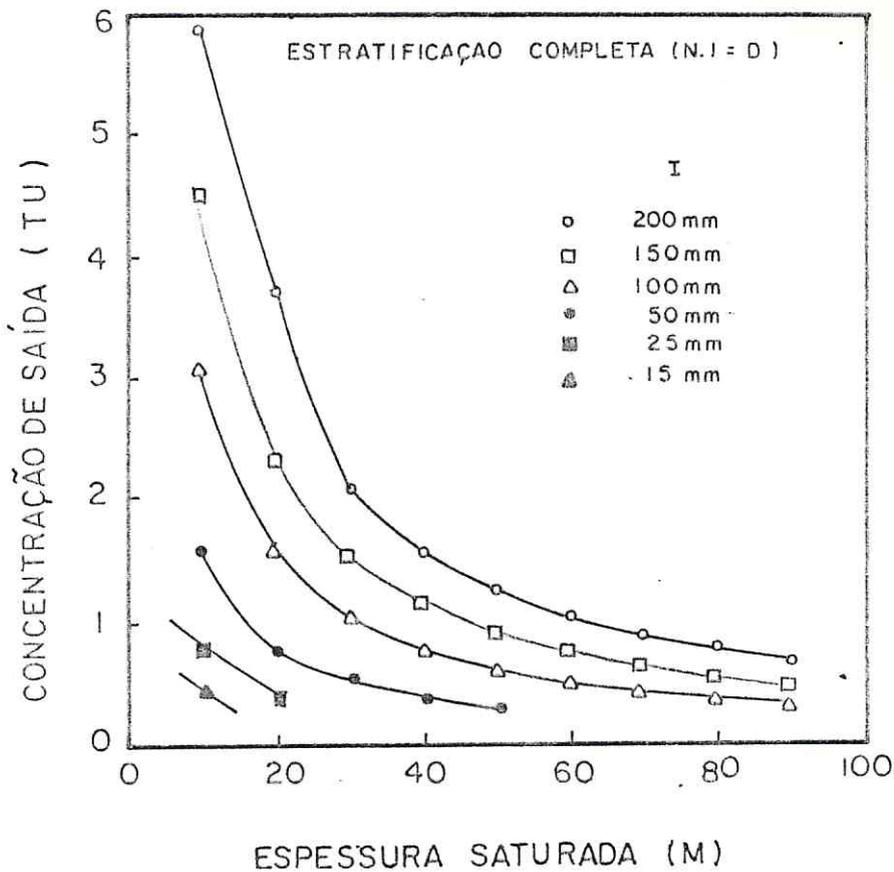


Figura 6.3. Modelo para o aquífero Feira Nova considerando estratificação completa.

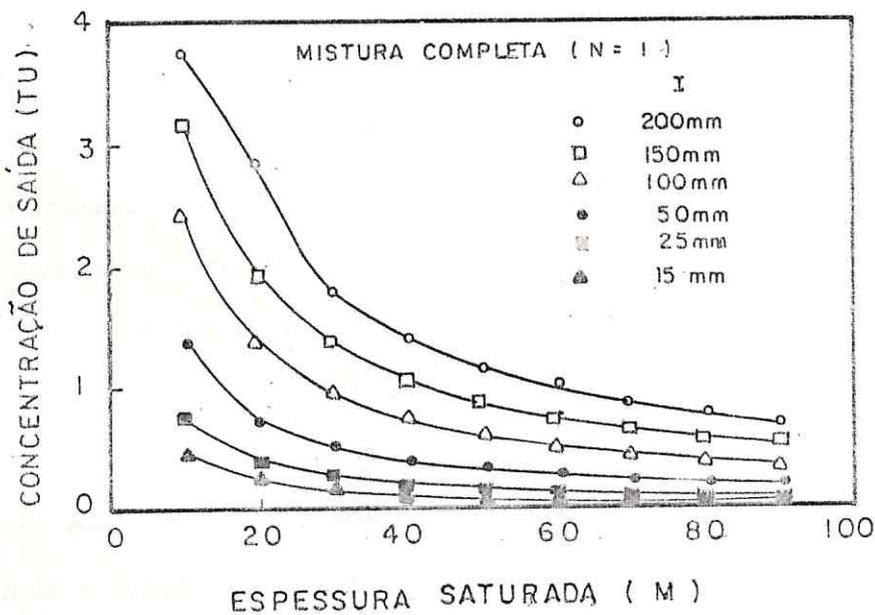


Figura 6.4. Modelo para o aquífero Feira Nova considerando mistura completa.

10 a 40 m. A meia-vida curta do trício, combinada com sua baixa concentração na água e o deslocamento horizontal lento na camada saturada do aquífero Feira Nova são os fatores mais importantes que limitam a utilidade deste radioisótopo natural para medidas de funcionamento de aquíferos.

O GEVJ propõe um valor de 60 m para a espessura saturada, considerando uma infiltração de 6 % da pluviosidade média de 700 mm anuais, o que corresponde a 42 mm anuais de infiltração. O mesmo grupo de estudo admite uma variação na espessura da camada saturada em função da geologia, podendo ser esta camada de até 30 m.

Por outro lado, medidas de vazão em duas fontes (F11 Bom Jesus e F12 João Coelho) feitas por STUART (1991), revelaram fortes variações sazonais de até 50 %. Estas variações nas vazões estão correlacionadas com a variação sazonal da pluviosidade defasadas de 6 meses, indicando que há mudanças na espessura da camada saturada. Embora o modelo de Frischkorn seja capaz de produzir dados a cerca da possível infiltração e da camada saturada, ele não pode descrever variações da camada saturada que possam ocorrer em virtude da geologia e das variações climáticas.

O esquema da Figura 6.5 torna mais clara a discussão sobre os dados isotópicos nas diferentes fases do ciclo de água da região e também permite algumas proposições a respeito da dinâmica das águas.

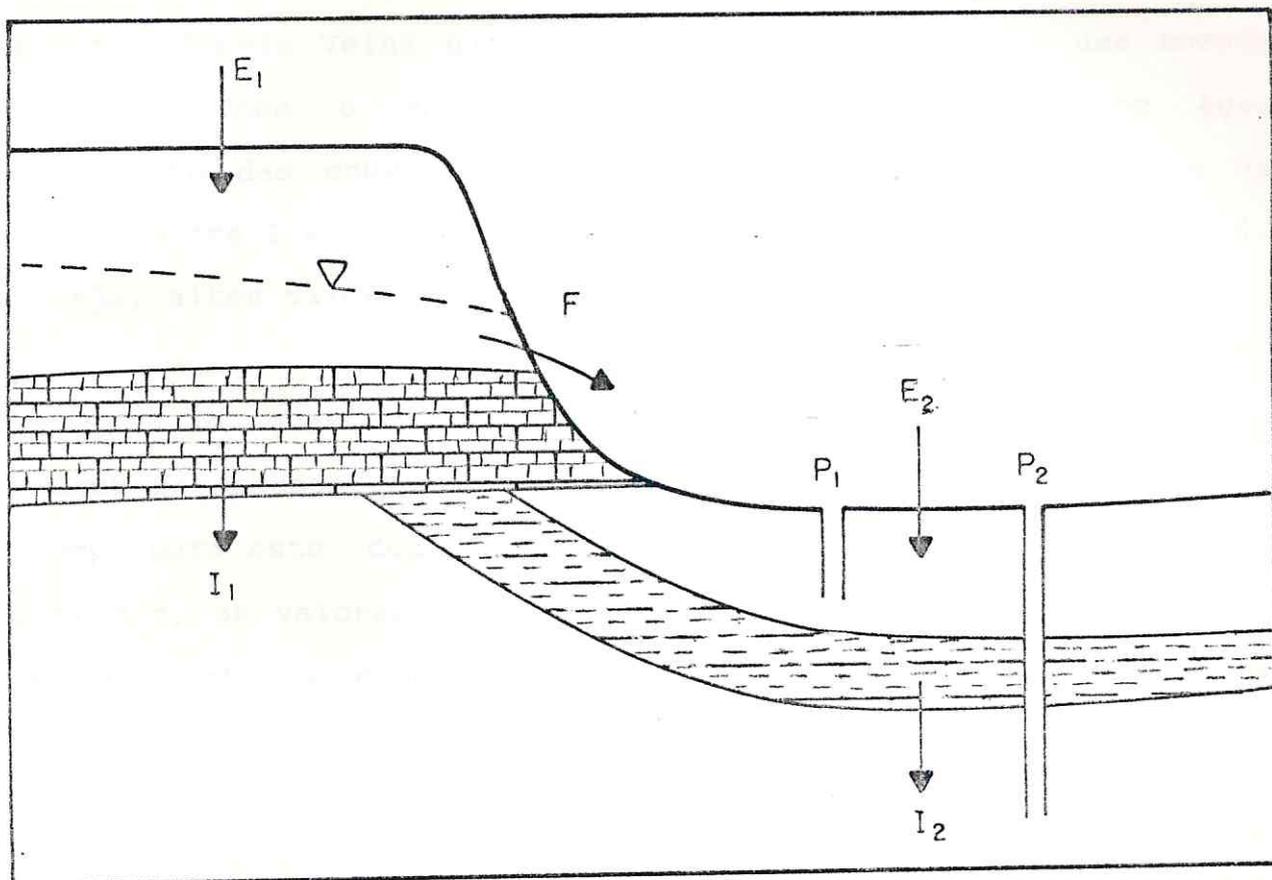


Figura 6.5. Esquema da proposta de fluxos de água na Chapada do Araripe e na Bacia do Cariri. E: precipitações, F: saída das fontes, I_1 e I_2 : infiltrações e P_1 e P_2 : poços.

Na área da Chapada os dados disponíveis são os de chuva, de amostragens em cisternas e barreiros, com valores da ordem de 3 TU, e os das fontes, que variam numa faixa de 0,3 a 1,3 TU. (Como o nível estático na Chapada fica a 120 m, não existem poços nesta área).

A Bacia do Cariri tem como principal aquífero os

arenitos Missão Velha que são separados em dois por uma camada argilosa. Como o aquífero superior é livre, recebe água diretamente das chuvas, devendo ter águas com concentrações de trício, entre 2 e 3 TU e com elevadas concentrações de carbono-14, ou seja, altos valores de pMC.

As águas no Missão Velha inferior recebem contribuições da água da Chapada que infiltra através da Formação Santana. Como o tempo para este deslocamento deve ser maior do que a meia-vida do trício, os valores de concentração em TU devem ser inferiores aos das fontes e espera-se que ao chegar abaixo da Chapada, a concentração de trício tenha se anulado. O aquífero Missão Velha inferior também recebe água de infiltração do aquífero superior.

A mistura das contribuições I_1 e I_2 (Figura 6.5) produz águas com teores de trício que variam dependendo da razão de mistura.

A concentração de carbono-14 nos poços é dependente da sua localização em relação à Chapada e aos dois aquíferos no Missão Velha. Poços com uma maior contribuição de I_1 apresentam baixos valores de pMC, pois a infiltração através das margas da Formação Santana é um processo lento e também permite a dissolução de carbonatos que não contém carbono-14. A contribuição de I_2 também pode produzir amostras com baixo pMC uma vez que a camada semi-confinante no Missão Velha também contém carbonatos. A infiltração recente carrega trício para o aquífero e rapidamente

dissolve carbonatos, diminuindo o valor do pMC.

Deste modo, é possível entender os valores de ^{14}C e ^3H em alguns poços que apresentam baixos pMC e concentração de trício significativa.

A existência de águas com pMC menores que 90 % e com presença de trício mostram que a camada que separa os dois aquíferos no Missão Velha é semi-confinante e o aquífero inferior está sendo realimentado pelo superior. Esta avaliação está de acordo com propostas de estudos hidrogeológicos realizados pelo GEVJ que sugere volumes infiltrados provenientes da Formação Santana (Chapada do Araripe) e das margas semi-confinantes do Missão Velha, da mesma ordem de grandeza.

7- CONCLUSÕES

Apresenta-se neste capítulo as conclusões dos principais resultados obtidos neste trabalho, que tinha por finalidade, implantar um laboratório para processar e medir concentrações de trício em amostras naturais. Um outro objetivo era obter dados para o entendimento da dinâmica dos aquíferos da região do Cariri, utilizando-se medidas isotópicas de carbono-14 e trício.

O primeiro objetivo acredita-se ter sido atingido plenamente. Os valores das concentrações de trício para cisternas, barreiros, fontes e poços medidas neste trabalho, concordam integralmente com aqueles obtidos pela International Atomic Energy Agency (IAEA) e pelo Gesellschaft für Strahlen-und Umweltforschung mbH München (GSF), instituições estas de padrão internacional.

O outro objetivo não poderia ser totalmente atingido em virtude da própria limitação dos isótopos estudados, de fatores que fogem ao controle, de limitações temporais, da abrangência da área de estudo (Chapada do Araripe - 7500 Km² e Bacia do Cariri - 3100 Km²) e da distância da região ao centro de pesquisa (600 Km).

Uma análise dos dados mostra que o entendimento da dinâmica desses aquíferos deveria envolver os aspectos geológicos, a sazonalidade da pluviosidade, medidas hidráulicas e de isótopos estáveis como oxigênio-18, deutério e carbono-13 fundamentais para

este fim de estudo.

Mesmo assim, foi-se capaz de obter alguns parâmetros do aquífero que concordam com propostas anteriores, tais como a espessura saturada, a taxa de infiltração e a existência de uma mistura produzida pela rápida infiltração através das margas que separam os dois aquíferos Missão Velha.

Este trabalho mostra que um estudo mais detalhado levando em conta os aspectos mencionados acima, proporcionaria um melhor entendimento da dinâmica e volume da reserva destes aquíferos. Entendimento este, fundamental em virtude da forte exploração destas águas na participação efetiva da economia e bem estar da região.

BIBLIOGRAFIA

- ANDERSON, L. J. 1965, The variation of tritium concentrations with depth in the upper part of an unconfined groundwater aquifer in South Jutland, Denmark. Proc. I.A.H. Conf. 1965, 7, p. 6.
- ANDREW, J. T. G., ELLIS, W. R., SEATONBERRY, B. W. and WIEBENGA, W. A. 1965, The use of radioisotopes as ground-water tracers in the Burdekin Delta Area of North Queensland, Australia. AAEC/E-137, Australian Atomic Energy Commission Research Establishment, Lucas Heights. p. 44.
- BAINBRIDGE, A. E. 1965, Determination of natural tritium. Rev. Scient Instrum. 36 p. 1779-1782.
- BEGEMANN, F. and LIBBY, W. F. 1957, Continental water balance, ground water inventory and storage time, surface ocean mixing rates, and world-wide water circulation patterns from cosmic-ray and bomb tritium. Geochim. et Cosmochim. Acta, 12 p. 277-296.
- BOROWITZ, J. L. and GAT, J. R. 1964, Evaluation of elution gas chromatography as a method for the pre-enrichment of tritium for low-level counting. Intern. J. Appl. Radiat. Isotopes, Oxford. 15 p. 401-406.
- BROWN, R. M. 1970, Distribution of hydrogen isotopes in Canadian waters. In: Isotope Hydrology 1970, p. 3-21. IAEA, Viena.
- BURDON, D. J., ERIKSSON, E., PAYNE, B. R., PAPADIMITROPOULOS, T. and PAPAKIS, N. 1963, The use of tritium in tracing Karst ground-water in Greece. Radioisotopes in Hydrology. Proc. of the Symposium, Tokio. p. 309-320. Vienna, IAEA.

- BUTTLAR, H. von and LIBBY, W. F. 1955, Natural distribution of cosmic-ray produced tritium II. J. Inorg. & Nuclear Chem., 1 p. 75-91.
- BUTTLAR, H. von, VIELSTICH, W. and BARTH, H. 1963, Deuterium and tritium separation factors for electrolytic hydrogen evolution. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 67 (7) p. 650-657.
- CAMERON, J. F. 1967, Survey of systems for concentration and low background counting of tritium in water. In: Radioactive dating and methods of low level counting. p. 543-573. IAEA, Viena.
- CAUTER, S. 1986, Three dimensional spectrum analysis: a new approach to reduce background of liquid scintillation counters. Applic. Bull. 006, p. 1-8. Packard.
- CELICO, P., GONFIANTINI, R., KOIZUMI, M. and MANGANO, F. 1983, Environmental isotope studies of limestone aquifers in Central Italy. Isotope Hydrology. p. 173-192. IAEA, Viena.
- CLARK, I. D., FRITZ, P., QUINN, O. P., RIPPON, P. W. and NASH, H. 1987, Modern and fossil groundwater in an arid environment: a look at the hydrogeology of Southern Oman. In: Isotope techniques in water resources development. p. 167-187. IAEA, Viena.
- CLUSIUS, K. and DICKEL, G. 1939, The separation tube. I. Principles of a new method of gas and isotope separation by thermal diffusion. Z. Physik. Chem., B44, 397-450.
- CRAIG, H. and GORDON, L. I. 1965, Isotopic Oceanography: Deuterium and Oxygen 18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In: Stable Isotopes in Oceanographic Studies and

- Paleo-Temperatures. p. 277-370. Tongiorgi, Pisa/Italia.
- DINCER, T. and DAVIS, G. H. 1967, Some considerations on tritium dating and the estimates of tritium input function. Proc. of 8th Congress Int. Ass. Hydrogeol., Istanbul, p. 276-285.
- DOSTROVSKY, I., AVINUR, P. and NIR, A. 1958, Liquid scintillation counting method of natural tritium and its applications to hydrology and meteorology. In: Liquid Scintillation Counting p. 283-287. BELL & HAYES, New York.
- ERIKSSON, E. 1962, Radioactivity in hydrology. In: Nuclear Radiation in Geophys. p. 47. Israel, H., Krebs, A. Eds Springer.
- FALTING, V. and HARTECK, P. 1950, Tritium content of the atmosphere. Z. Naturforsch., 5A, p. 438-439.
- FINKELSTEIN, Ya. B., FILONOV, V. A., SOIFER, V. N. and OBUKHOVA, M. P. 1958 Experimentation with radioactive hydrogen-tritium isotopes as tracers in the study of dynamics of ground water. Razv. Okhr. Nedr. 1 p. 28-35.
- FLORKOWSKI, T. and GRABEZAK, J. 1975, System for enrichment and liquid scintillation counting of low level tritium in water. Nukleonika, 20(3/75) p. 273-280.
- FORSTER, M. 1991, Comunicação pessoal. Hydroisotop GmbH, Attenkirchen / Alemanha.
- FRACALOSSO, Jr., M. 1986, Aspectos hidrogeológicos da bacia do Araripe. Aquíferos Missão Velha e Mauriti. Anais do 4^o Cong. Bras. Agua Subt., ABAS, Brasília, p. 159-170.
- FRISCHKORN, H., SANTIAGO, M. F. and SEREJO, A. N. 1989, Isotope study of wells in crystalline rock of the semi-arid northeast

- of the Brazil. In: isotope Hydrology Investigations in Latin America. p. 73-89. IAEA, Viena.
- FRISCHKORN, H. 1991, Comunicação Pessoal. Universidade Federal do Ceará, Departamento de Hidráulica.
- GEYH, M. A. e KREYSING, K. 1973, Sobre a idade das águas subterrâneas no Polígono das Secas do nordeste brasileiro. Rev. Bras. Geoc. 3 p. 53.
- GEYH, M. A. 1977, Tritium and radiocarbon as natural tracers in hydrogeologic studies. Proc. of Symp. Trace Elements in Drinking Water, Agriculture and Human Life, Kairo, p.171-202.
- GLENDENIN, L. E. 1948, Determination of the energy of beta particles and photons by absorption. Nucleonics, 2(1) p. 12-32.
- GODWIN, H. 1962, Half-life of radiocarbon. Nature, 195(4845) p. 984.
- GROSSE, A. V., JOHNSTON, W. M., WOLFGANG, R. L. and LIBBY, W. F. 1951, Tritium in nature. Science, 113, p. 1-2.
- HARTLEY, P. E. 1972, Design and performance of tritium measurement systems using electrolytic enrichment. Nucl. Instrum. Meth., 100 p. 229-235.
- HASKELL, E. E., Jr., LEVENTHAL, J. S. and BIANCHI, W. C. 1966, Use of tritium to measure the movement of groundwater toward irrigation wells in Western Fresno Country, California. J. Geophys. Res. 71 p. 3849-3859.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY 1967, Tritium and other environmental isotopes in the hidrological cycle. Technical Reports series n^o 73. 83p.

- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY 1976, Procedure and technique critique for tritium enrichment by electrolysis at the IAEA laboratory. Technical procedure note 19.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY 1981, Statical treatment of environmental isotope data in precipitation. Technical Reports (206) p. 180 e 182.
- KAUFMAN, S. and LIBBY, W. F. 1954, The natural distribution of tritium. Phys. Rev. 93, p. 1337-1344.
- KRAUSE, J. und MUNDSCHENK, H. 1978, Elektrolytische Anreicherung und Bestimmung von Tritium in Grund-und Oberflächengewässern. DGM 22(H.3) p. 76-95.
- LAL, D. and SUESS, H. E. 1968, The radioactivity of the atmosphere and hydrosphere. An. Rev. of Nucl. Sci., 18, p. 407-437.
- LAPOINTE, C. M. 1962, (Dept of Mines and Technical Surveys, Ottawa). Use of tritium to trace underground water. Preprint. Ottawa, Canadian Nuclear Association. p. 25.
- LIBBY, W. F. 1946, Atmospheric helium three and radiocarbon from cosmic radiation. Phys. Rev., 69 p. 671-673.
- LIBBY, W. F. 1947, Measurement of radioactive tracers: particularly ^{14}C , ^{35}S , T, and other longer-lived low-energy activities. Analyt. Chem., 19(1) p. 2-6.
- LIBBY, W. F. 1953, The potential usefulness of natural tritium. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., 39, p. 245-247.
- MASON, A. S. 1974, Atmospheric tritium Budget, distribution, and tracer applications. Avail. Univ. Microfilms, Order n^o 74-23, 404. 72 p.
- MIRO, R. and GONFIANTINI, R. 1980, Isotopic investigation of

- groundwater in the area of Santiago del Estero, Republic of Argentina. In: Instituto de Asuntos Nucleares - Interamerican Symposium on Isotope Hydrology. p. 149-161. Bogotá, Instituto de Assuntos Nucleares. p. 149-161.
- MOGHISSI, A. A., KELLEY, H. L., REGNIER, J. E., CARTER, M. W. 1969, Low-level counting by liquid scintillation. I. Tritium measurements in homogenous systems. Intern. J. Appl. Radiat. and Isotopes, 20(3) p. 145-156.
- MOSETTI, F. 1965, A new interpretation of a radioactive tracer experiment in the Timavo river. Boll. Geofis. Teor. Appl. 7 p. 218-243.
- MOZETO, A. A. 1977, Levantamento e estudo das características de um sistema para análise de trítio (^3H) em águas naturais. São Carlos (DISSERTAÇÃO de mestrado - USP).
- MÜNNICH, K. O. 1957, Messung des ^{14}C - Gehaltes von hartem Grundwasser. Naturwissenschaften, 44 p. 32-34.
- NATIONAL BUREAU OF STANDARDS, 1980, Washington, USA.
- NIR, A. 1964, On the interpretation of tritium "age" measurements of groundwater. J. Geophys. Res. 69, p. 2589-2595.
- NYDAL, R. and LÖVSETH, K. 1983, Tracing bomb ^{14}C in the atmosphere 1962-1980. J. Geophys. Res. 88(C6) p. 3621-3642.
- ÖSTLUND, H. G. and WERNER, E. 1962, The electrolytic enrichment of tritium measurements. Tritium in the Physical and Biological Sciences. 1 p. 95-104. Proc. of the Symposium. IAEA, Vienna.
- ÖSTLUND, H. G. 1965, Hurricane tritium. Proc. of the 6th International Conference on ^{14}C and ^3H dating. Pullman, Washington. (CONF-650652-5) Gmelin, AED-CONF-65-158-16. 6 p.

- ÖSTLUND, H. G. and MASON, A. S. 1975, Atmospheric HT and HTO, 1972-1974. Tritium Laboratory Data Report n^o 4. 69 p. Rosential School of Marine and Atmospheric Scienes, Miami.
- PANE, L. 1979, Estudo de um sistema para análise de trítio em água por enriquecimento eletrolítico e cintilação líquida. São Paulo (DISSERTAÇÃO de mestrado - Instituto de Energia Atômica - IEA).
- PEARSON Jr, F. J. 1963, Use of ¹³C/¹⁴C ratios to correct radiocarbon-ages of materials initially diluted by limestone. In: Int. Conf. Radiocarbon and Tritium Dating. p.357-366.
- PIOVESANA, F., SCANDIFFIO, G., ZHENG, K. and ZUPPI, G. M. 1987, Geochemistry of thermal fluids in the Yangbajain (Tibet/China). In: Isotope techniques in water resources development. p. 47-70. IAEA, Viena.
- PLATA BEDMAR, A., SANCHEZ, W. and SZULAK, C. 1973, Estudo dos aquíferos das bacias dos rios Gurguéia e Fidalgo, estado do Piauí, utilizando isótopos ambientais. Publicação, IEA n^o 315, São Paulo, 41 p.
- PLATA BEDMAR, A., SILVA, A. B., JARDIM, F. G. e OLIVEIRA, L. B. 1989, Contribuição de diversas técnicas isotópicas no estudo do aquífero cárstico da região central da Bahia. Rev. Bras. Geoc. 10 p.103-116.
- RAND, H. M. e MANSO, V. A. 1984, Levantamento gravimétrico e magnetométrico da Bacia do Araripe. Anais do XXXIII Cong. Brasileiro de Geologia, 2011-2016.
- RANK, D. RAJNER, V., NUSSBAUMER, W., PAPESCH, W., DREHER, J. and REITINGER, J. 1983, Study of the interrelationships between

- groundwater and lake water at Neusiedlersee, Austria. In: Isotope Hidrology. p. 67-81. IAEA, Viena.
- SALATI, L. E., CAMPOS, J. M. and MENDES, M. 1974, Environmental isotopes used in a hidrological study of the northeastern part of Brazil. Proc. of Symposium on isotope techniques in ground-water hydrology. p. 30. IAEA, Viena.
- SÁRÓ, S. and DUKA-ZÓLYOMI, A. 1976, The present level of tritium in the environment and some problems of its detection by liquid scintillation spectrometer. Jardená Energie, Bratislava, 22(9) p. 338-341.
- SMITH, D. B. and RAWSON, D. S. 1962, The reconcentration of tritium by distillation. In: Tritium in the Physical and Biological Sciences. V. I p. 105-120. IAEA, Viena.
- SMITH, D. B., WEARN, P. L., RICHARDS, H. J. and ROWE, P. C. 1970, Water movement in the unsaturated zone of high and low permeability strata by measuring natural tritium. In: Isotope hydrology 1970. p. 73-87. IAEA, Viena.
- STUDART, T. M. C. 1991, Variações sazonais das vazões de fontes da Chapada do Araripe. Fortaleza (DISSERTAÇÃO de mestrado - UFC).
- SUDENE/GRUPO DE ESTUDOS DO VALE DO JAGUARIBE 1967, Estudo geral de base do Vale do Jaguaribe. Recife 7.
- SUDENE 1971, Inventário hidrogeológico básico do Nordeste. Folha nº 14: Jaguaribe - SO - Recife, PE.
- TAMERS, M. A., BIBRON, R. and DELIBRIAS, G. 1962, A new method for measuring low level tritium using a benzene liquid scintillator. In: Tritium in the Physical and Biological Sciences. (I) p. 303-312. IAEA, Viena.

- TAMERS, M. A. 1967, Radiocarbon ages of groundwater in arid zone unconfined aquifer. In: Isotope Techniques in the Hidrology Cycle. p. 143-152. IAEA, Viena.
- THEODÓRSSON, P. 1974, Improved tritium counting through high eletrolytic enrichment. Intern. J. Appl. Radiat. and Isotopes, 25(3) p. 97-104.
- TSCHURLOVITS, M. and NIESNER, R. 1978, On the optimization of liquid scintillation counting of aqueous solutions. Intern. J. Appl. Radiat. and Isotopes. 30 p. 1-2.
- VERHAGEN, B. Th. 1967, Rapid isotope enrichment of gases by thermal diffusion for nuclear dating. In: Radioactive dating and methods of low-level counting. Proc. of a Symposium, Monaco. p. 657-672. IAEA, Viena.
- VOGEL, J. C. 1967, Investigation of groundwater flow with radiocarbon. In: Isotopes in Hidrology. p. 355. IAEA, Viena.
- VOGEL, J. C. 1970, ¹⁴C dating of groundwater. In: Isotope Hidrology. p. 225-237. IAEA, Viena.
- ZIMMERMAN, U., MÜNNICH, K. O. and ROETHER, W. 1967, Downward movement of soil moisture traced by means of hydrogen isotopes. In: Isotope techniques in the hydrologic cycle, p. 28-36. Washington, D.C., Am. Geophys. Union.
- ZUTSHI, P. and SAS-HUBICKI, J. 1966, A new cathode treatment for the reproducible electrolytic enrichment of tritium. Intern. J. Appl. Radiat. and Isotopes, 17(11/12) p. 670-671.