



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

LUCAS DE NELSON MOREIRA CARLSON

**FÍSICA ISOTÓPICA E RADIOCARBONO: CONCEITOS, GENERALIDADES E A
APLICAÇÃO NA DATAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS**

FORTALEZA

2018

LUCAS DE NELSON MOREIRA CARLSON

FÍSICA ISOTÓPICA E RADIOCARBONO: CONCEITOS, GENERALIDADES E A
APLICAÇÃO NA DATAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Trabalho final de curso submetido à
Coordenação do Curso de Física da
Universidade Federal do Ceará, como requisito
à obtenção do grau de Bacharel em Física.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Marlúcia Freitas
Santiago.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

C281f Carlson, Lucas.

FÍSICA ISOTÓPICA E RADIOCARBONO : CONCEITOS, GENERALIDADES E A
APLICAÇÃO NA DATAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS / Lucas Carlson. – 2018.

98 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de
Ciências, Curso de Física, Fortaleza, 2018.

Orientação: Profa. Dra. Maria Marlúcia Freitas Santiago.

1. Física isotópica. 2. Radiocarbono. 3. Águas subterrâneas. I. Título.

CDD 530

LUCAS DE NELSON MOREIRA CARLSON

FÍSICA ISOTÓPICA E RADIOCARBONO: GENERALIDADES E APLICAÇÃO NA
DATAÇÃO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Trabalho final de curso submetido à
Coordenação do Curso de Física da
Universidade Federal do Ceará, como requisito
à obtenção do grau de Bacharel em Física.

Aprovada em: ___/___/_____.

Prof^ª. Dra. Maria Marlúcia Freitas Santiago (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dra. Carla Maria Salgado Vidal Silva
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Horst Frischkorn
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Bruno Alves de Mesquita
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE)

Ao professor Josué.

AGRADECIMENTOS

Ao saudoso Prof. Dr. Josué Mendes Filho, pela confiança em mim depositada, pela sua dedicação como professor e pelo o que com ele pude aprender.

À Prof^ª. Dr^ª. Maria Marlúcia Freitas Santiago, pela oportunidade concedida a mim, por sua orientação, pela paciência e pelo belo exemplo de trabalho.

À Prof^ª. Dr^ª. Carla Maria Salgado Vidal Silva, pelo seu exemplo de trabalho, pela sua solicitude, presteza e pela oportunidade de convívio.

À técnica Maria do Carmo Germano de Souza, a Carminha, pelo seu auxílio e pelo seu zelo para com tudo e para com todos que fazem parte do grupo do Carbono-14.

Ao amigo e Prof. Dr. Bruno Alves de Mesquita, pelo convívio e pelas palavras de incentivo.

Ao Prof. Dr. Horst Frischkorn, pela solicitude em participar da banca examinadora.

Aos professores do Departamento de Física, pela direta contribuição para a minha formação.

Aos funcionários do Departamento de Física. Em especial, ao saudoso Paulo Anderson.

Ao amigo Lucas Miranda, pelo espírito fraternal sempre demonstrado para comigo e para com todos dentro do Departamento de Física.

Ao amigo Pablo Negócio, pela enriquecedora amizade e pelas inspiradoras conversas.

A meu irmão, Nelson, pelo orgulho demonstrado pelo caminho por mim escolhido.

À Ághata Moreira, pelo seu inestimável amor, pelo cuidado, pela preocupação e pela paciência.

Aos meus pais, pelo apoio, pelo incentivo e pela fé depositada, sem os quais muito pouco ou nada seria possível.

“Mesmo que se compreenda que o significado de um conceito jamais será definido com precisão absoluta, alguns conceitos são parte integrante dos métodos da ciência, pelo fato de representarem, pelo menos por algum tempo, o resultado final do desenvolvimento do pensamento humano desde um passado assaz remoto; eles podem mesmo ter sido herdados e são, qualquer que seja o caso, instrumentos indispensáveis na execução do trabalho científico em nosso tempo.”

Werner Heisenberg

RESUMO

O advento da física isotópica abriu um leque de possibilidades de aplicações e se estruturou como uma área do conhecimento auxiliar de inúmeras outras, vindo a possibilitar a criação do método de datação por radiocarbono, cuja aplicação se mostrou uma poderosa ferramenta inicialmente para a arqueologia, impactando profundamente investigações históricas. A datação por radiocarbono também encontrou aplicações dentro da investigação de fenômenos ambientais, mostrando-se um importante instrumento no estudo de águas subterrâneas, servindo para a compreensão de processos de recarga e permanência. Tendo, principalmente por fatores hidroquímicos, uma diferente complexidade em relação à datação de outros materiais, a aplicação em águas subterrâneas exigiu modelos que corrigissem as idades calculadas, destacando-se os modelos de Tamers, de Pearson e de Vogel. Para a verificação do método de datação de águas subterrâneas por radiocarbono, foram escolhidas doze amostras de águas subterrâneas coletadas na região do Cariri no mês de fevereiro de 2012. As amostras passaram por medições de pH e titulações para a determinação das concentrações de carbonato de cálcio e de bicarbonato, assim como por análises isotópicas para o Carbono-13 e o Carbono-14. As análises de Carbono-13 foram realizadas no Laboratório de Isótopos Estáveis da Universidade de Brasília, através da técnica de espectrometria de massa. As análises para Carbono-14 foram realizadas no Laboratório de Carbono-14 da Universidade Federal do Ceará, através de um contador proporcional a gás. Através dos resultados, efetuou-se a determinação das idades e aplicaram-se os três modelos de correção. Foi possível observar que há algum problema quanto à aplicabilidade do modelo de Vogel na região, assim como também se pôde verificar a consistência dos modelos de Tamers e Pearson. O comparativo entre as idades aparentes e as idades corrigidas destacou a existência de apenas duas amostras de paleoáguas, sendo as demais com idades inferiores a dez mil anos.

Palavras-chave: Física isotópica. Radiocarbono. Águas subterrâneas.

ABSTRACT

The advent of isotopic physics has opened a wide range of possibilities for applications and it has structured as an auxiliary area of knowledge of countless others, allowing the creation of the dating method through radiocarbon, the application of which presented itself as a powerful tool initially for archeology, deeply impacting historical investigations. Radiocarbon dating has also been applied to the investigations of environmental phenomena, presenting itself as an important tool in the study of groundwaters, providing understanding of the recharge and storage processes. Having, mostly due to hydrochemical factors, a different complexity compared to dating other materials. The application in groundwaters has demanded models that correct the calculated ages, most notably the models of Tamers, Pearson and Vogel. In order to verify the dating method for underground waters through radiocarbon, twelve groundwater samples were collected on the Cariri region in February, 2012. The samples have undergone pH measurements and titrations for determining the concentrations of calcium carbonate and of bicarbonate, as well as isotopic analysis for Carbon-13 and Carbon-14. The analyses for Carbon-13 were performed by the Stable Isotope Laboratory of the University of Brasília, using the technique of mass spectrometry. The analyses for Carbon-14 were performed by the Carbon-14 Laboratory of the Federal University of Ceará, through a proportional gas counter. Through the results, the determination of the ages was made and the three models of correction could be applied. It was possible to observe that there are some problems as to the applicability Vogel model in the region, as well as verifying the consistency of the Tamers and Pearson models. The comparison between the apparent ages and the corrected ones has highlighted the existence of only two samples of paleowaters, whereas the remaining samples had ages less than ten thousand year.

Keywords: Isotopic Physics. Radiocarbon. Groundwaters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Espectros obtidos no experimento de J .J. Thomson	17
Figura 2	– Descrição qualitativa dos espectros β	20
Figura 3	– Esquema das etapas de funcionamento de um espectrômetro de massa	29
Figura 4	– Arquitetura de um contador a gás	31
Figura 5	– Vista em corte do cilindro de gás	34
Figura 6	– Estimativa da atividade específica do radiocarbono	36
Figura 7	– <i>Screen wall Geiger counter</i>	37
Figura A.1	– Garrafão acoplado ao tubo absorvedor de CO ₂	68
Figura A.2	– Garrafas para a coleta do precipitado	69
Figura B.1	– Linha de vidro para preparação	72
Figura B.2	– Esquema dos elementos da linha de preparação	73
Figura B.3	– Reação entre ácido e amostra	75
Figura B.4	– Forno para preparação do acetileno	77
Figura B.5	– Válvula ventil V	78
Figura B.6	– Linha de admissão ao contador	79
Figura B.7	– Detector externo	83
Figura C.1	– Detector proporcional a gás	86
Figura C.2	– Armadura de chumbo e contador interno	87
Figura C.3	– Circuito de anticoincidência	88
Figura C.4	– Sistema de detecção	89
Figura C.5	– Esquema do sistema de medidas	89
Figura C.6	– Pulsos do amplificador e pulsos depois do discriminador e do univibrador	90
Figura C.7	– Castelo de chumbo	91
Figura E.1	– Mapa com a localização dos poços	98

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	– Primeiro coeficiente de Townsend em função do campo elétrico	32
Gráfico 2	– Zonas de operação para contadores a gás	33
Gráfico 3	– Idades conhecidas em comparação com idades encontradas	38
Gráfico 4	– Variação latitudinal da intensidade de nêutrons cósmicos	40
Gráfico 5	– Conteúdo de radiocarbono em médias latitudes do Hemisfério Sul e do Hemisfério Norte	43
Gráfico 6	– Diagrama de Bjerrum do logaritmo das concentrações de várias espécies de carbono inorgânico dissolvido em função do pH à 25° C, com pressão parcial do CO ₂ de 10 ^{-3,5} atm	47
Gráfico 7	– Histograma do conteúdo de ¹⁴ C em pMC de amostras coletadas no Noroeste da Europa	53
Gráfico 8	– Histograma do conteúdo de ¹⁴ C em pMC de amostras coletadas no Sul da África	54
Gráfico 9	– Comparativo entre as idades calculadas	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Diferentes padrões e seus valores do R_p	26
Tabela 2	– Concentração de carbono por reservatório	36
Tabela 3	– Atividades de amostras da biosfera terrestre	41
Tabela 4	– Padrões secundários de radiocarbono	44
Tabela 5	– Espécies de carbono inorgânico dissolvido	46
Tabela 6	– Reações de espécies de carbono inorgânico	46
Tabela 7	– Locais e profundidades dos poços	56
Tabela 8	– Parâmetros hidroquímicos	57
Tabela 9	– Análises isotópicas	57
Tabela 10	– Idades convencionais e idades corrigidas	58
Tabela A.1	– Relação entre A e as concentrações de CO_2 livre e de C	70
Tabela A.2	– Relação entre A' e as concentrações de HCO_3^- e de C	70
Tabela D.1	– Pontos fixados na distribuição vs. distância até a média	93

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Objetivos	15
2	ISÓTOPOS	16
2.1	Radioatividade	17
2.2	Decaimentos radioativos	19
2.2.1	<i>Energia vs. Estabilidade no decaimento</i>	22
2.2.2	<i>Atividade Nuclear e a Lei dos decaimentos radioativos</i>	23
2.3	Isótopos estáveis	25
2.4	Reações nucleares	26
2.5	Sobre os sistemas de detecção e caracterização de isótopos	27
2.5.1	<i>Espectrometria de massa</i>	28
2.5.2	<i>Contador proporcional a gás</i>	30
3	DATAÇÃO POR CARBONO- 14	35
3.1	A produção do radiocarbono	38
3.2	A assimilação do radiocarbono e o princípio de datação	41
3.3	Variações na quantidade de radiocarbono na atmosfera	42
3.4	Padrão para a atividade específica inicial	43
3.5	Datação de águas subterrâneas	45
3.5.1	<i>Dissolução do CO₂</i>	45
3.5.2	<i>Modelos de correção da idade</i>	47
3.5.2.1	<i>Modelo Hidroquímico ou Modelo de Tamers</i>	48
3.5.2.2	<i>Modelo Isotópico ou Modelo de Pearson</i>	50
3.5.2.3	<i>Modelo de Vogel</i>	52
4	METODOLOGIA	55
5	RESULTADOS	57
6	DISCUSSÕES	59
7	CONCLUSÃO	61
	REFERÊNCIAS	62
	ANEXO A	66
	ANEXO B	72
	ANEXO C	85

ANEXO D	92
ANEXO E	98

1 INTRODUÇÃO

No início do Século XX, as investigações do mundo atômico chegaram ao núcleo do átomo e à descoberta dos isótopos, cuja bagagem de conhecimento envolvido abriu um grande leque de possibilidades de aplicações. Mesmo quando não em total ignorância sobre o assunto, geralmente as pessoas são levadas a crer que essas aplicações se limitaram à confecção de artefatos atômicos ou à geração de energia nuclear, o que constitui um grande equívoco, haja vista o sem número de aplicações na indústria, na medicina, em estudos ambientais, na agricultura, na área de alimentos e, até mesmo, na arqueologia. Para a última, um grande passo foi dado com a descoberta do Carbono-14, também chamado de radiocarbono, radioisótopo cujo valor da meia-vida e cuja participação na matéria orgânica viabilizaram a conhecida técnica de datação por radiocarbono, possibilitando a determinação de datas de eventos históricos e, conseqüentemente, uma melhor compreensão da história humana.

O radiocarbono também encontrou aplicações em estudos ambientais, como no estudo de águas subterrâneas. Tendo em vista a presença de compostos carbonatados no solo e a sua dissolução na água durante a infiltração, foi possível a aplicação da técnica de datação nas águas subterrâneas, o que se mostrou um importante aliado na compreensão dos processos de recarga e permanência dessas águas, permitindo, por exemplo, um melhor gerenciamento de um recurso estratégico e tão escasso numa região como a do semi-árido nordestino, sendo assim de notável impacto econômico e social o estudo isotópico de águas subterrâneas.

As águas subterrâneas, estando sujeitas a constantes processos de troca de substâncias carbonatadas com o solo, exigem uma análise de diferente complexidade da que é dada para a datação de materiais sólidos, como conchas, ossos, carvão e madeira, sendo o conhecimento dos processos de troca de sobremaneira importantes para a determinação da idade da água em um sistema, bem como para a sua interpretação. Através do conhecimento dos processos hidroquímicos envolvidos e também de forma empírica, foi possível que fossem estabelecidos modelos de correção das idades de águas subterrâneas, podendo ser destacados três: o de Tamers, o de Pearson e o de Vogel.

Atualmente, as principais técnicas de datação por radiocarbono são a de Cintilação Líquida, a de Espectrometria de Massa e a do Contador Proporcional a Gás, técnica utilizado no Laboratório de Carbono-14 da Universidade Federal do Ceará. O primeiro método é baseado na ionização das moléculas de um solvente pelas partículas β^- emitidas no

decaimento do radiocarbono de uma amostra, ocasionando uma emissão de fótons, sendo através dele gerado um pulso que possibilita a contagem das partículas β^- , ou seja, da atividade da amostra. O segundo método, mais moderno e não envolvendo radiação, é baseado num processo onde a amostra é ionizada, seguida da aceleração dos íons até altas velocidades, sendo então lançados em um campo magnético, onde há uma separação dos íons de acordo com a massa de cada um, tornando possível a análise da constituição isotópica do material, permitindo assim a determinação da idade através da proporção de Carbono-14 em relação aos outros isótopos do carbono. Já o último método, utilizado no presente trabalho, consiste na transformação química da amostra em um gás, sendo então admitido em uma pequena câmara cilíndrica (a câmara proporcional), que é atravessada coaxialmente por um fio; o gás é então sujeito a uma alta voltagem aplicada entre o fio e a superfície do cilindro, causando no gás uma ionização em cadeia quando liberada uma partícula β^- da amostra, sendo detectada a descarga por um circuito ligado à câmara e gerando um sinal proporcional à atividade, possibilitando assim a contagem.

1.1 Objetivos

O presente trabalho se propõe a três objetivos. O primeiro é fazer uma explanação sobre o advento da física isotópica, dos raciocínios envolvidos e de conceitos e generalidades sobre o tema. O segundo é explanar conceitos e generalidades sobre a técnica de datação por radiocarbono, chegando até a sua aplicação na datação de águas subterrâneas. Já o terceiro objetivo consiste na aplicação do método de datação por radiocarbono na determinação das idades de amostras de águas subterrâneas e na aplicação dos modelos de correção de Tamers, Pearson e de Vogel.

Para o último objetivo, foram escolhidas amostras coletadas em fevereiro de 2012 na região do Cariri, tendo elas passado por análises isotópicas e hidroquímicas para a determinação de suas idades e correções.

2 ISÓTOPOS

Isótopos são átomos de um elemento químico que apresentam diferentes números de massa, muito embora um igual número atômico (número de prótons), ocupando um mesmo lugar na tabela periódica, vindo daí a motivação da denominação “isótopos”, uma combinação de duas palavras de origem grega: *iso*, que significa igual, e *topos*, lugar. A diferença no número de massa se deve à diferença entre o número de nêutrons do núcleo de um isótopo, diferença que se reflete na questão da estabilidade energética do núcleo, sendo por isso possível classificar os isótopos em estáveis e em instáveis, também denominados radioisótopos. Muito embora fisicamente diferentes, os isótopos de um elemento possuem as mesmas propriedades químicas, pois só dependem do número atômico. Quando átomos possuem o mesmo número de nêutrons além do mesmo número de prótons, são chamados de nuclídeos.

Um isótopo X pode ser representado na forma de A_ZX , onde A é o seu número de massa e Z o seu número atômico, sendo conseqüentemente A-Z o seu número de nêutrons. Como um elemento químico é caracterizado pelo seu número atômico, se torna dispensável o uso de Z na notação, podendo um isótopo X ser escrito simplesmente na forma de AX .

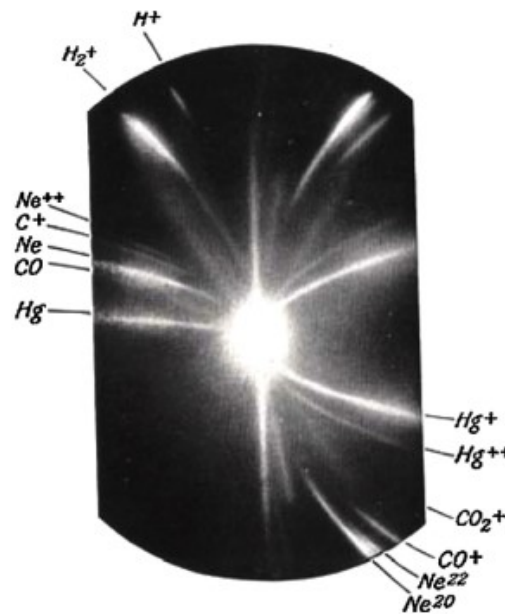
Dentre os isótopos conhecidos, podem ser destacados como exemplos isótopos do hidrogênio, do oxigênio e do carbono. O 1H , o 2H e o 3H são os mais conhecidos isótopos do hidrogênio. O ${}^{16}O$, o ${}^{17}O$ e o ${}^{18}O$ são os mais conhecidos do oxigênio. Já para o carbono, os mais conhecidos são o ${}^{12}C$, o ${}^{13}C$ e o ${}^{14}C$.

Desde 1903, o químico Frederik Soddy e o físico Ernest Rutherford já especulavam a existência de isótopos, quando propuseram uma explicação para a natureza da radioatividade (RUTHERFORD; SODDY, 1903), mas a história da descoberta dos radioisótopos começa de fato com experimentos realizados pelos químicos William Ramsay e Otto Hahn, em 1905, quando descobriram o então chamado radiotório, um produto da série de desintegração do tório, e termina com a descoberta realizada por Soddy, em 1910, de que o então chamado mesotório e o rádio eram quimicamente idênticos. (SODDY, 1922).

A descoberta dos isótopos estáveis deveu-se ao físico J. J. Thomson, que em 1912 empreendeu um experimento introduzindo em um campo magnético um feixe de gás neon ionizado, identificando dois diferentes raios defletidos para o neon (Figura 1), havendo, portanto, dois diferentes valores de massa para os íons, demonstrando a existência de átomos de um mesmo elemento químico com diferentes massas (THOMSON, 1913). Francis W.

Aston, assistente de Thomson, aperfeiçoou a sua técnica de espectrometria de massa, descobrindo uma enorme variedade de outros isótopos, o que lhe rendeu o prêmio Nobel de Química de 1922.

Figura 1 – Espectros obtidos no experimento de J .J. Thomson



Fonte: Thomson (1913).

2.1 Radioatividade

A radioatividade nada mais é que a emissão de ondas eletromagnéticas ou de partículas por núcleos instáveis, sob o natural princípio de buscarem a sua estabilidade energética. Ela foi descoberta em 1896, pelo físico francês Antoine-Henri Becquerel. Após se interessar pelo fenômeno da luminescência, ao tomar conhecimento da descoberta dos raios-X por Röntgen, Becquerel realizou pesquisas com sulfato duplo de urânio e potássio, o $K_2(UO_2)(SO_4)_2$, uma substância fosforescente, com o objetivo de verificar se outros materiais apresentavam as mesma propriedade de emitir radiação que o material que teria gerado os raios-X no trabalho de Röntgen. Becquerel acabou descobrindo acidentalmente que o sal de urânio emitia radiação mesmo na ausência de luz, verificando posteriormente a mesma propriedade em outros sais de urânio que não eram fosforescentes, o que o levou a concluir que a propriedade da emissão de raios se devia, na verdade, ao próprio urânio e que seria espontânea, descobrindo, portanto, o fenômeno da radioatividade. Posteriormente, os

físicos Marie e Pierre Curie descobriram outros elementos com a mesma propriedade, como o polônio, passando Marie a chamar de radioatividade o fenômeno dos até então chamados raios de Becquerel ou raios urânicos. Pierre, Marie Curie e Becquerel foram laureados em 1903 com o prêmio Nobel de Física por seus trabalhos com radioatividade (OKUNO; YOSHIMURA, 2010).

No ano seguinte à descoberta da radioatividade, Ernest Rutherford investigou a natureza dos raios de Becquerel, descobrindo que eles seriam constituídos por radiações chamadas por ele de radiações α (alfa) e β (beta), tendo as radiações β um poder de penetração bem superior ao das radiações α (RUTHERFORD, 1899). Posteriormente, o químico Fritz Giesel demonstrou que as radiações β eram facilmente defletidas por um campo magnético, da mesma forma como os raios catódicos, dando indícios de que essas radiações seriam um fluxo de partículas negativamente carregadas. No ano seguinte, Becquerel mostrou que as partículas β teriam uma massa com o valor aproximado ao da dos elétrons, também atingindo velocidades próximas a da luz (RUTHERFORD, 1908). Na década seguinte, Rutherford realizou um experimento colocando uma amostra de rádio, material emissor de radiações α , em um recipiente com paredes finas de vidro e fechado, gerando vácuo entre esse e outro recipiente exterior o envolvendo, tendo sido, tempos depois, constatada a presença de gás hélio onde antes se encontrava apenas vácuo, tendo sido, portanto, as partículas α identificadas como núcleos de hélio (RUTHERFORD; ROYDS, 1909).

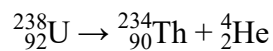
Em 1900, o físico Paul U. Villard realizou experimentos introduzindo radiações emitidas por uma amostra de rádio em um forte campo magnético, descobrindo um novo tipo de radiações, tendo essas um alto poder de penetração. Assim como os raios-X, elas não sofriam deflexão, ou seja, não eram carregadas. Foram chamadas por Rutherford de radiações γ (gama), que nada mais eram que radiações eletromagnéticas de alta frequência, ou seja, altamente energéticas (GERWARD, 1999).

Já em 1932, Carl David Anderson descobre o pósitron, partícula idêntica ao elétron, porém dotada de carga positiva, sendo a antipartícula do elétron. A seguir, em 1934, a química Irène Curie e o físico Frédéric Joliot descobriram que o pósitron poderia ser emitido do núcleo de certos isótopos, descobrindo, portanto, um outro tipo de decaimento (OKUNO; YOSHIMURA, 2010). Esse novo decaimento passou a se chamar decaimento β^+ , diferenciando-se do decaimento β^- , onde há emissão de um elétron.

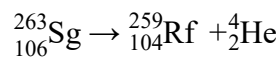
2.2 Decaimentos radioativos

Há uma direta relação entre a transmutação de elementos e os decaimentos radioativos, como indicam Rutherford e Soddy (1903).

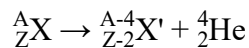
O decaimento α acontece pela liberação de um núcleo de hélio ${}^4_2\text{He}$. Como exemplo, segue o decaimento do ${}^{238}_{92}\text{U}$, um isótopo do urânio, em um isótopo do tório (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2003):



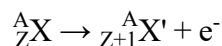
Outro exemplo é o decaimento do ${}^{263}_{106}\text{Sg}$, um dos isótopos do seabórgio, em um isótopo do ráfnio:



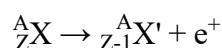
De forma geral, o decaimento α de um isótopo ${}^A_Z\text{X}$ radioativo pode ser descrito então por:



O decaimento β se divide em decaimento β^- e decaimento β^+ , onde o primeiro ocorre por meio da emissão de um elétron, e o segundo de um pósitron. O decaimento β^- pode ser descrito em um primeiro momento na forma de:

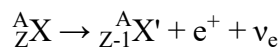
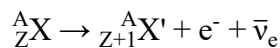


Já o decaimento β^+ pode ser descrito em um primeiro momento na forma de:



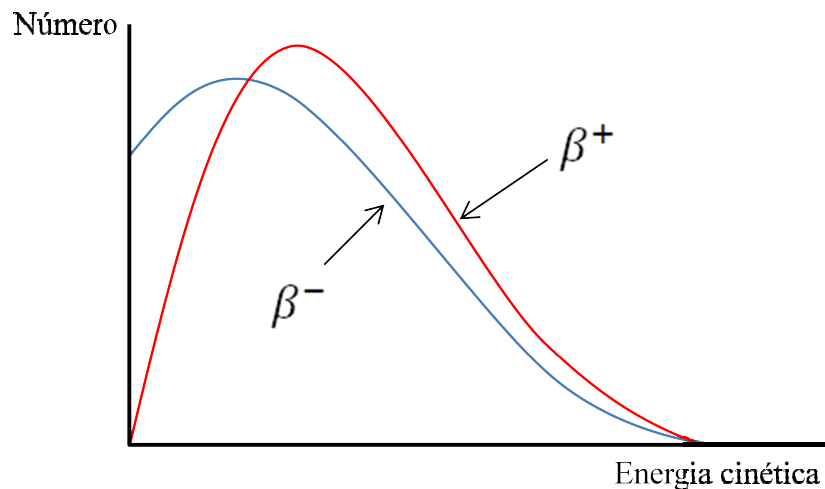
Acontece que a emissão β tem um espectro contínuo, como indicado na Figura 2, e não uma energia bem definida como é para a emissão α . Pensou-se que isso implicasse em uma violação da conservação de energia, já que havia uma diferença entre a energia total relativa à emissão e as energias das partículas β liberadas, não se sabendo qual o destino dessa

diferença. Foi aí que Wolfgang Pauli propôs a existência de uma nova partícula, que carregaria essa diferença de energia, satisfazendo a lei de conservação de energia. Essa partícula veio a ser chamada por Enrico Fermi de neutrino, ou um pequeno nêutron, já que se trataria de uma partícula neutra, sendo ela simbolizada por ν_e . O decaimento β^+ é acompanhado da emissão de um neutrino, já o decaimento β^- é acompanhado pela emissão não exatamente de um neutrino, mas de um antineutrino, a antipartícula do neutrino, simbolizado por $\bar{\nu}_e$. (JDÁNOV; JDÁNOV, 1981). Assim os dois decaimentos podem ser expressos de forma geral por:



Onde X é denominado núcleo pai, e o X' núcleo filho.

Figura 2 – Descrição qualitativa dos espectros β

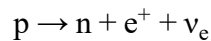
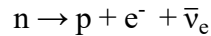


Fonte: autor.

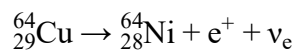
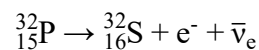
Durante o processo de emissão β^- , um nêutron do núcleo se transforma em um próton, formando um novo núcleo, e emite um elétron e um antineutrino, enquanto que na emissão β^+ um próton do núcleo se transforma em um nêutron, formando um novo núcleo, emitindo um pósitron e um neutrino. Como um próton tem a massa menor que um nêutron, a emissão β^+ é acompanhada de absorção de energia, já que, pela equação da equivalência entre matéria e energia de Einstein, o próton possui energia menor que o nêutron, só podendo assim

ocorrer o decaimento do próton dentro do núcleo, sendo, portanto, estáveis os prótons livres. Já os nêutrons, possuindo maior massa, podem decair espontaneamente, mesmo fora do núcleo, transformando-se num próton (JDÁNOV; JDÁNOV, 1981).

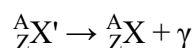
No nível de núcleons e léptons, os dois processos de decaimento β podem ser descritos da seguinte forma:



Além da conservação de energia, a existência do neutrino e do antineutrino torna satisfeita a conservação de momento angular para as emissões β . No decaimento β^- , por exemplo, o nêutron possui um spin $\frac{1}{2}$, assim como o próton e o elétron. A soma dos spins do próton e do elétron poderia ser igual a 0 ou a 1, valores diferentes do spin $\frac{1}{2}$ do nêutron, o que motivou a se acreditar na emissão de uma terceira partícula que pudesse compensar essa diferença e tornar as emissões β consistentes com a conservação do momento angular (CASSINI, 2012). Como exemplos de decaimentos β^- e β^+ , seguem os decaimentos do $^{32}_{15}\text{P}$, um dos isótopos do fósforo, em um isótopo do enxofre, e do $^{64}_{29}\text{Cu}$, um dos isótopos do cobre, num isótopo do níquel, como se segue (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2003):



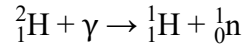
Diferentemente dos decaimentos α e β , no decaimento γ um núcleo não sofre transmutação. O decaimento γ nada mais é que um subsequente decaimento quando, mesmo após um decaimento α e β , um núcleo continua excitado, necessitando perder energia para atingir a estabilidade. O decaimento γ acontece na forma de um fóton emitido com uma energia que corresponde à diferença entre o nível excitado e estável do núcleo. Pode ser representado por:



Onde $^A_Z\text{X}'$ corresponde ao núcleo no estado excitado (OKUNO; YOSHIMURA, 2010).

2.2.1 Energia vs. Estabilidade no decaimento

Nem todo o decaimento acontece espontaneamente. Há uma direta relação da diferença de massas entre o núcleo pai e núcleo filho com a espontaneidade de uma desintegração. Como exemplo de decaimento não espontâneo, apresenta-se o decaimento do ${}^2_1\text{H}$ em ${}^1_1\text{H}$, mostrado por:



Acontece que a massa do deutério é inferior à soma das massas do ${}^1_1\text{H}$ e do ${}^1_0\text{n}$. Segundo a equação de Einstein, a energia equivalente para o deutério é menor que para as partículas resultantes, de forma que a desintegração só é possível se houver absorção de energia, que no caso será através de um quantum γ com uma energia mínima igual à diferença acima (JDÁNOV; JDÁNOV, 1981). Isso explica a estabilidade do núcleo do deutério.

Como exemplo de decaimento espontâneo, pode ser colocado o decaimento do ${}^3_1\text{H}$ em ${}^3_2\text{He}$:



Sendo a massa do ${}^3_1\text{H}$ maior que a massa do núcleo ${}^3_2\text{He}$, resulta que há uma maior energia associada ao primeiro isótopo, ou seja, o primeiro isótopo é mais instável, alcançando a estabilidade através da emissão β^- . Assim explica-se o fato do ${}^3_1\text{H}$ ser um radioisótopo.

Outra questão envolvida na estabilidade do núcleo é a do balanço entre as forças elétricas e as nucleares agindo entre prótons e nêutrons. As forças nucleares têm um fundamental papel na estabilidade, equilibrando as forças elétricas de repulsão entre os prótons. Muito embora a sua ação se restrinja a ínfimas distâncias de menos de 3×10^{-15} m, são forças muito mais poderosas que as de natureza elétrica (JDÁNOV; JDÁNOV, 1981). Em núcleos estáveis, as forças nucleares se sobrepõem à força elétrica, o que mantém a coesão do núcleo, podendo ser observado um número de prótons igual ao de nêutrons para núcleos estáveis mais leves, se tornando o número de nêutrons maior que o de prótons para os mais pesados, caso contrário, ou seja, se o número de prótons superasse o de nêutrons nos mais pesados, a repulsão eletrostática entre prótons levaria o núcleo a uma grande instabilidade, entrando em colapso (OKUNO; YOSHIMURA, 2010).

2.2.2 Atividade Nuclear e a Lei dos decaimentos radioativos

A medida de atividade radioativa pode ser dada pela derivada em relação ao tempo do número de desintegrações radioativas, o que é chamado de atividade do radioisótopo, que pode ser dada, por:

$$A = dn/dt \quad (2.1)$$

Onde n se refere ao número de emissões. Uma unidade comumente usada é a CPM, contagem por minuto, que pode ser expressa em min^{-1} .

Em 1899, os físicos Julius Elster e Hans Geitel determinaram uma lei para o decaimento radioativo na forma de:

$$N = N_0 \cdot \exp(-\lambda t) \quad (2.2)$$

Onde N seria a atividade de uma amostra no instante t , N_0 a sua atividade inicial e λ uma constante característica do material, chamada de constante de decaimento (BASSALO, 1993).

Rutherford e Soddy (1903) demonstraram a equação para os decaimentos começando com uma questão envolvendo a mudança temporal da corrente de ionização devido às radiações emitidas por um material radioativo. Essa corrente cai de forma geométrica, de forma que:

$$I(t)/I(0) = e^{-\lambda t} \quad (2.3)$$

Onde $I(0)$ é a corrente de ionização inicial e λ é uma constante.

Cada partícula emitida produz certo número de íons em sua trajetória, de forma que a corrente de ionização gerada é proporcional ao número $n(t)$ de partículas projetadas por unidade de tempo, assim:

$$n(t)/n(0) = e^{-\lambda t} \quad (2.4)$$

Onde $n(0)$ é o número inicial de partículas projetadas por unidade de tempo. Segue que o número de partículas que ainda não foram emitidas, ou seja, o número de átomos do radioisótopo ainda presentes, pode ser dado pelo seguinte integral:

$$N(t) = \int_t^{\infty} n(t') \cdot dt' = \frac{n(0)}{\lambda} e^{-\lambda t} \quad (2.5)$$

O que leva a $N(0) = n_0/\lambda$, que é o número inicial de átomos do radioisótopo, de onde se pode estabelecer a seguinte relação com $N(t)$:

$$N(t) = N(0) \cdot e^{-\lambda t} \quad (2.6)$$

Sendo atividade definida por $-dN/dt$, já que a variação de N é negativa, segue que:

$$A(t) = -\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N(0) \cdot e^{-\lambda t} \quad (2.7)$$

Como a atividade $A(0)$ inicial é dada por $\lambda \cdot N(0)$, pode ser estabelecida outra importante relação para a atividade de um radioisótopo, que nada mais é que a própria Equação 2.2 de Elster e Geitel:

$$A(t) = A(0) \cdot e^{-\lambda t} \quad (2.8)$$

Fica, portanto, demonstrado que a quantidade de um radioisótopo numa amostra diminui exponencialmente, assim como a sua atividade, sendo estabelecidas as equações fundamentais do decaimento radioativo.

A constante λ é característica de cada radioisótopo, mas é mais convenientemente usado o valor da meia-vida, proposto por Rutherford, que é o tempo que leva para uma amostra atingir metade de sua atividade inicial. A relação que λ guarda com a meia-vida é dada por:

$$\frac{A_0}{2} = A_0 \cdot e^{-\lambda T} \rightarrow \lambda = \frac{\ln 2}{T} = \frac{0,693}{T} \quad (2.9)$$

Onde T é a meia-vida do isótopo. Como exemplo, pode-se discutir sobre o decaimento do trício, o ${}^3_1\text{H}$, radioisótopo do hidrogênio. A meia vida do trício é de 12,3 anos, sendo então a sua constante λ de decaimento dada por:

$$\lambda = \frac{0,693}{12,5\text{anos}} = 5,54 \cdot 10^{-2} \text{ano}^{-1}$$

A equação que rege o decaimento do trício é dada então por:

$$A(t) = A(0) \cdot \exp\left(-5,54 \cdot 10^{-2} \text{ano}^{-1} \cdot t\right)$$

O tempo necessário para que uma amostra de trício, por exemplo, reduza a sua atividade a 10% de sua atividade inicial pode ser dado por:

$$0,1 \cdot A(0) = A(0) \cdot \exp\left(-5,54 \cdot 10^{-2} \text{anos}^{-1} \cdot t\right) \rightarrow t \cong 42 \text{ anos}$$

2.3 Isótopos estáveis

Não sendo radioativos, não existe a grandeza da atividade radioativa para os isótopos estáveis, entretanto, podem ser estabelecidas outras relações úteis para a investigação desses isótopos. Define-se primeiramente a razão isotópica, que nada mais é que a razão do número N_1 de átomos de um isótopo em relação ao número N_2 de outro isótopo do mesmo elemento:

$$R = \frac{N_1}{N_2} \quad (2.10)$$

Santiago, Frischkorn e Silva (2008) afirmam que, por conta das dificuldades na determinação de R , é preferível se trabalhar em cima da medição do enriquecimento ou do empobrecimento de um isótopo em relação a um padrão, que pode ser dado pela seguinte relação:

$$\delta = \frac{R - R_p}{R_p} \quad (2.11)$$

Onde R_p é a razão isotópica para um padrão preestabelecido. Como geralmente δ se trata de um valor na ordem de 10^{-3} , o enriquecimento é convenientemente expresso em delta por mil.

$$\delta_{\text{‰}} = 1000 \cdot \left(\frac{R - R_p}{R_p} \right) \quad (2.12)$$

São apresentados na Tabela 1 valores de razões R_p de padrões comumente usados para alguns isótopos.

Tabela 1. Diferentes padrões e seus valores do R_p .

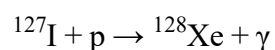
Padrão Primário	Razão Isotópica	Valor aceito ($\times 10^{-6}$) (com intervalo de 95% de confiança)
Standard Mean Ocean Water (SMOW)		
	$^2\text{H}/^1\text{H}$	155.76 ± 0.10
	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	2005.20 ± 0.43
	$^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$	379.9 ± 1.6
PeeDee Belemnite (PDB)		
	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	11180 ± 16
	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	2067.2 ± 2.1
	$^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$	385.9 ± 1.6
Air (AIR)		
	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	3676.5 ± 8.1
Canyon Diablo Troilite (CDT)		
	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	45004.5 ± 9.3

Fonte: Hayes (2002).

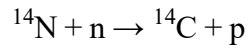
2.4 Reações nucleares

De acordo com Allègre (2008), as reações nucleares podem ser classificadas em cinco tipos: absorção de núcleons (prótons e nêutrons), reações de troca de próton - nêutron ou nêutron - próton, reações envolvendo partículas α , reações de espalhamento e a fissão nuclear. Há ainda outro conhecido tipo, a fusão nuclear. Segue um breve resumo das reações nucleares.

As reações de absorção são reações de captura de prótons ou nêutrons pelo núcleo. Após a incidência do núcleon, o núcleo se excita e, para voltar a um estado estável, libera energia na forma de radiação γ . Um exemplo de absorção de um próton pode ser dado através do ^{127}I , isótopo do iodo:

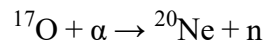


As reações de troca de próton-nêutron e de nêutron-próton consistem na captura de um nêutron, seguida da liberação de um próton, ou na captura de um próton, seguida da liberação de um nêutron pelo núcleo. Um exemplo é a formação do isótopo ^{14}C , como se segue:



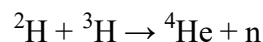
Onde há absorção de um nêutron pelo ^{14}N .

Reações com partículas α são as reações em que há a captura de um próton ou de um nêutron, seguida da liberação de uma partícula α , ou então a captura de uma partícula α , seguida da liberação de um próton ou de um nêutron. Um exemplo é a formação do ^{20}Ne através do ^{17}O , como se segue:



As reações de espalhamento são reações envolvendo bastante energia, onde o choque dos núcleos origina uma série de núcleos mais leves. Já nas reações de fissão nuclear, há o bombardeamento de nêutrons em núcleos instáveis, gerando núcleos menores. Um exemplo são as reações de fissão nuclear do ^{235}U e do ^{239}Pu , usado em armamentos nucleares.

As reações de fusão nuclear são as reações em que há a combinação de dois núcleos para a formação de um núcleo mais pesado. Acontece com núcleos leves. Um exemplo é a fusão entre os núcleos ^2H e ^3H , reação exotérmica responsável pela energia do Sol.



2.5 Sobre os sistemas de detecção e caracterização de isótopos

Segundo Jdánov e Jdánov (1981), os primeiros métodos de observação de partículas remontam do início do Século XX, podendo ser destacado um que se baseava em um écran recoberto de substância luminescente, onde uma partícula com energia suficiente batia, gerando cintilação. Posteriormente, foi desenvolvido por Hans Geiger o primeiro sistema de registro de partículas, sendo a seguir aperfeiçoado por Walther Müller, passando a permitir a contagem de partículas, tornando-se o chamado contador de Geiger – Müller. O contador baseava-se no princípio de que uma partícula carregada (partículas α ou β), ao atravessar um gás, provocaria ionizações de suas moléculas. Basicamente, constituía-se de um

cilindro preenchido com um gás rarefeito, atravessado coaxialmente por um filamento, sendo uma tensão aplicada entre o filamento e a armadura do cilindro, esses ligados a um circuito, onde poderiam ser registradas as quedas de tensão provocadas pelas ionizações, sendo esse o sinal de detecção. Ainda no início do Século XX, foram desenvolvidos os métodos da câmara de Wilson e da câmara de bolhas, onde as trajetórias das partículas poderiam ser registradas fotograficamente. Podem ser ainda apontados os métodos através de cintiladores, eletrômetros e através de emulsões fotográficas, utilizados no início do século passado.

Tem um lugar especial nos sistemas de detecção a técnica de espectrometria de massa, que sofreu forte contribuição dos trabalhos de Thomson e, posteriormente, de Francis Aston, que aperfeiçoou o espectroscópio de Thomson, o que lhe possibilitou a descoberta de muitos isótopos. Basicamente, a técnica de espectrometria é baseada na ionização de uma amostra, seguida da aceleração e lançamento dos íons em um campo magnético, sendo possível caracterizar as massas dos íons através de suas trajetórias. Diferentemente das técnicas acima comentadas, a espectrometria de massa permite a descoberta não só de radioisótopos, mas de isótopos estáveis. A espectroscopia de massa evoluiu para outras técnicas que partem do mesmo princípio, como a espectrometria de massa com aceleradores, usada em trabalhos de datação por radiocarbono.

Destaca-se a seguir os princípios de dois importantes sistemas para o estudo de isótopos: o sistema de espectrometria de massa e o sistema de contador proporcional a gás, um pouco diferente do de Geiger – Müller.

2.5.1 Espectrometria de massa

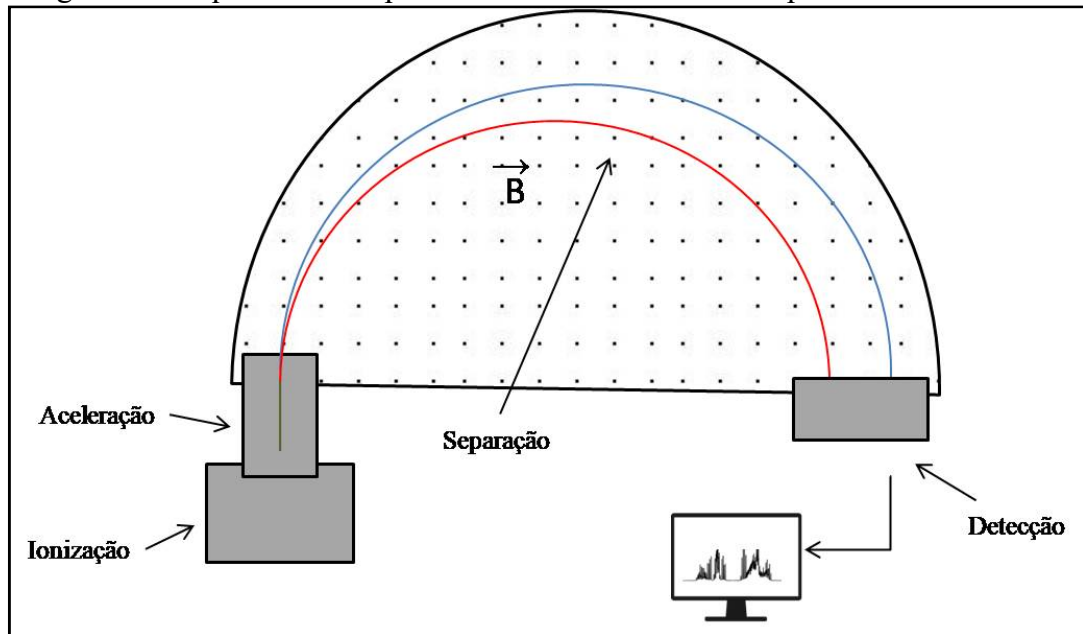
Basicamente, pode ser dividida, como indicado na Figura 3, em quatro etapas: a ionização de uma amostra, a aceleração dos íons formados, o lançamento dos íons num campo magnético e a caracterização dos íons detectados de acordo com a razão carga-massa m/q .

Após a ionização, um íon sendo dotado de carga q é acelerado por um campo elétrico, adquirindo uma energia cinética K , calculada abaixo:

$$K = q \cdot V = \frac{m \cdot v^2}{2} \quad (2.13)$$

Onde V é a tensão aplicada na durante a aceleração.

Figura 3 – Esquema das etapas de funcionamento de um espectrômetro de massa



Fonte: autor.

A velocidade v do íon pode então ser dada por:

$$v^2 = \frac{2 \cdot q \cdot V}{m} \rightarrow v = \sqrt{\frac{2 \cdot q \cdot V}{m}} \quad (2.14)$$

Quando submetido a um campo magnético \vec{B} , o íon fica sujeito a força magnética \vec{F}_m . Sendo a incidência da partícula perpendicular ao vetor \vec{B} , a força magnética é calculada por:

$$\vec{F}_m = q \cdot \vec{v} \times \vec{B} \rightarrow F_m = q \cdot v \cdot B \quad (2.15)$$

Estando o íon sujeito a uma força perpendicular à sua velocidade, realizará uma trajetória circular com raio R , de forma que:

$$F_c = \frac{m \cdot v^2}{R} \quad (2.16)$$

Onde a força centrípeta F_c é igual à própria força magnética, portanto:

$$\frac{m.v^2}{R} = q.v.B \rightarrow v = \frac{q.R.B}{m} \quad (2.17)$$

Substituindo v , dado na Equação 2.14, chega-se a uma relação entre R e a razão m/q , o que demonstra o princípio em que se baseia o espectrômetro de massa.

$$\sqrt{\frac{2.q.V}{m}} = \frac{q.R.B}{m} \rightarrow R = \frac{\sqrt{2V}}{B} \sqrt{\frac{m}{q}} \quad (2.18)$$

2.5.2 Contador proporcional a gás

O funcionamento do contador proporcional a gás se baseia na queda de tensão provocada pela ionização do gás presente. Quando uma partícula carregada atravessa a câmara de gás, ela causa a ionização do gás em sua trajetória, onde os íons formados e os elétrons livres se deslocam, sob efeito de tensão, para o cátodo e o ânodo, respectivamente, causando uma descarga em um condensador, sendo registrada a queda da tensão. O sinal da detecção da partícula nada mais é que o sinal da queda de tensão. Até esse ponto, o seu funcionamento é como o de um contador do tipo Geiger – Müller, sendo mais a frente explicadas as suas diferenças. Segue esquematicamente de forma simples na Figura 4 a arquitetura de um contador a gás.

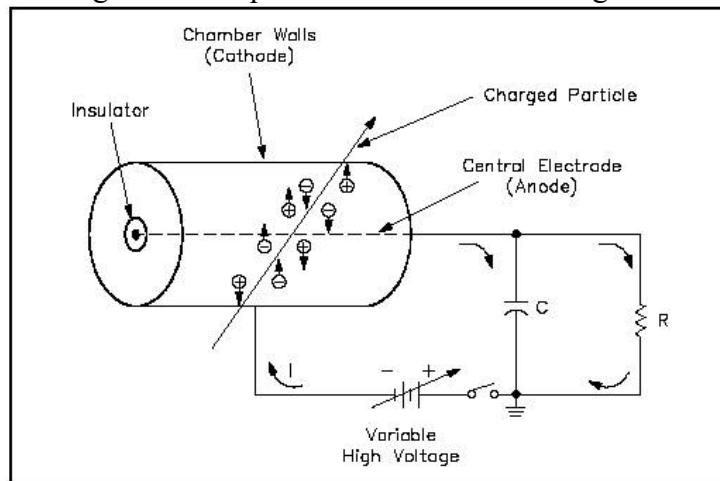
Na Figura 4 é indicada uma partícula carregada atravessando a câmara proporcional, provocando a ionização do gás e causando uma descarga no capacitor C . A partir do número n de pares elétron-íon formados, é possível calcular a descarga ΔQ no capacitor através de:

$$\Delta Q = n.e \quad (2.19)$$

Onde e é a carga de um elétron. Assim, o valor da queda ΔV de tensão fica:

$$\Delta V = \frac{\Delta Q}{C} = \frac{n.e}{C} \quad (2.20)$$

Figura 4 – Arquitetura de um contador a gás



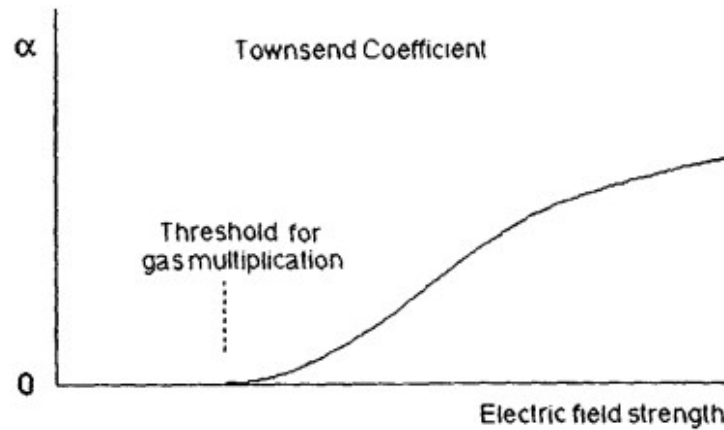
Fonte: ScriGroup (2018).

Quanto mais a tensão aumenta, passa a não haver somente uma ionização em cada ponto da trajetória da partícula carregada. Sob um campo elétrico suficientemente grande, os elétrons livres adquirem energia suficiente para causar outras ionizações secundárias, sendo multiplicado o número de pares de elétron-íons, caracterizando um fenômeno em cascata chamado de avalanche de Townsend. Matematicamente, o incremento do número de pares por unidade de distância pode ser dado por:

$$\frac{dn}{n} = \alpha \cdot dx \quad (2.21)$$

Onde α é chamado de primeiro coeficiente de Townsend para o gás. O seu valor aumenta com o aumento do campo elétrico, sendo zero para campos elétricos baixos, como mostra o Gráfico 1. A solução para a equação fica $n(x) = n(0) \cdot e^{\alpha x}$, o que mostra que a densidade de elétrons deve aumentar com a proximidade com o ânodo (KNOLL, 2000).

Gráfico 1 – Primeiro coeficiente de Townsend em função do campo elétrico



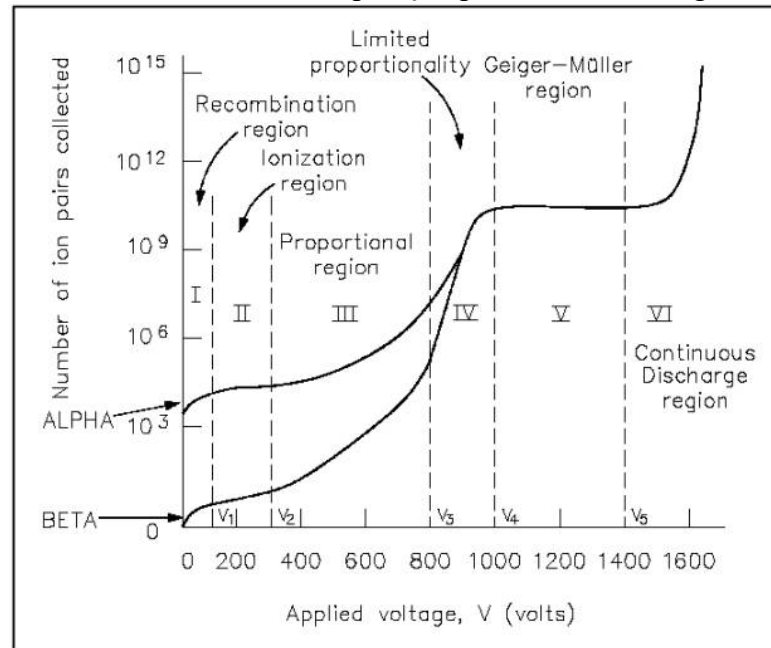
Fonte: Knoll (2000).

Os contadores proporcionais são aplicados, então, em situações em que o número de pares de elétron-íons gerados pela radiação é muito baixo, sendo ampliada a descarga através do fenômeno de multiplicação, onde as descargas são maiores, tornando a sua sensibilidade bem maior. A amplificação da descarga por conta da avalanche faz demandar menos do amplificador de sinal que é ligado ao contador (KNOLL, 2000).

São observadas no Gráfico 2 as faixas de tensão de operação de diferentes tipos de contadores a gás. Quando as tensões são muito baixas, os elétrons acabam se recombinando com os íons, caracterizando a primeira zona, chamada de zona de recombinação. Quando a tensão aumenta um pouco, recombinações são evitadas, sendo mantido os pares elétron-íon no gás, sendo essa zona chamada de zona de ionização ou zona de saturação. Aumentada mais ainda a tensão, as avalanches de elétrons já se tornam possíveis, havendo o fenômeno da multiplicação, onde o aumento da tensão aplicada acarreta um aumento da descarga, sendo o número de pares que chegam aos eletrodos proporcional ao número de pares criados pela radiação ionizante incidente, daí justificando o nome do contador proporcional. Essa é a chamada região de proporcionalidade. Com o aumento da tensão, se chega a uma faixa de tensões em que os íons positivos formam uma nuvem e são capazes de alterar o campo elétrico no interior do cilindro, e, sendo o fenômeno da multiplicação dependente do campo elétrico, ele acaba se tornando não linear, delimitando a chamada zona de proporcionalidade limitada. Aumentando mais ainda a tensão, o efeito dos íons é tal que há uma diminuição no campo elétrico, impossibilitando que o efeito multiplicativo aumente, chegando a um ponto que o número de íons que chegam ao cátodo não mais depende do número inicial de íons

formados pela radiação ionizante. Essa é a zona de tensão em que opera o contador de Geiger – Müller. Na zona subsequente, a tensão é tão alta que provoca uma descarga constante, impossibilitando a operação de contagem (KNOLL, 2000).

Gráfico 2 – Zonas de operação para contadores a gás



Fonte: ScriGroup (2018).

Uma relação importante para um contador é entre a tensão e o campo elétrico sob o qual o gás está submetido. Pode ser observada na Figura 5 a imagem do cilindro de um contador em corte. Sendo L o comprimento do cilindro, q a sua carga e r a distância ao centro, sobre o campo elétrico E a lei de Gauss estabelece que:

$$q = \epsilon_0 \oint \vec{E} \cdot d\vec{A} = \epsilon_0 \cdot E \cdot 2\pi \cdot L \cdot r$$

$$E = \frac{q}{2\pi \cdot \epsilon_0 \cdot L \cdot r} \quad (2.22)$$

Sendo a o raio do fio e b o do cilindro, a voltagem V pode ser calculada através do campo elétrico, ficando:

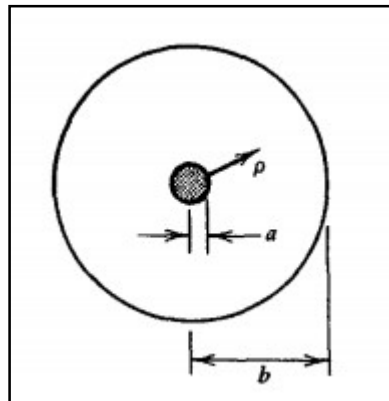
$$V = \int_a^b E \cdot dr = \frac{q}{2\pi \cdot \epsilon_0 \cdot L} \int_a^b \frac{dr}{r}$$

$$V = \frac{q}{2\pi \cdot \epsilon_0 \cdot L} \ln(a/b) \quad (2.23)$$

Dividindo a Equação 2.22 pela Equação 2.23, chega-se a:

$$E(r) = \frac{V}{r \cdot \ln(a/b)} \quad (2.24)$$

Figura 5 – Vista em corte do cilindro de gás



Fonte: Knoll (2000).

3 A DATAÇÃO POR CARBONO-14

Nos anos de 1930 foi descoberta a transmutação induzida de nitrogênio. Foi descoberto que a irradiação de nêutrons em uma câmara de nuvem causava rastros de prótons, o que se acreditou ser devido ao nitrogênio, especialmente o ^{14}N . Isso foi um indicativo de que haveria um isótopo do carbono com 14 unidades de massa atômica (LIBBY, 1967).

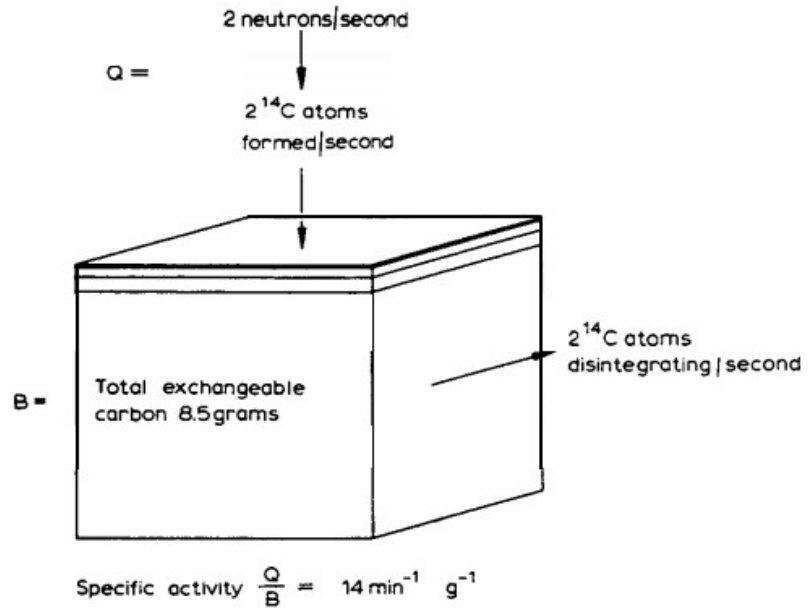
Em 1939, o físico Serge Korff descobriu que os raios cósmicos produziam nêutrons secundários ao chegarem à atmosfera. Através de contadores enviados em balões até elevadas altitudes, pôde-se estimar que esses nêutrons eram produzidos a uma taxa aproximada de dois por centímetro quadrado a cada segundo. Korff observou que uma das principais maneiras de os neutrons desaparecerem na atmosfera seria através da reação com o nuclídeo do ^{14}N , resultando na formação de um radioisótopo do carbono, o ^{14}C . Através dos dados coletados, foi possível estimar que, em média, um ou dois átomos de ^{14}C seriam produzidos por centímetro quadrado a cada segundo (LIBBY, 1967).

Em 1940, os químicos Martin Kamen e Samuel Ruben trabalharam para produzir radioisótopos de vida longa para o hidrogênio, oxigênio, carbono e nitrogênio. Usando um acelerador ciclotron, conseguiram produzir o ^{14}C , radioisótopo com a meia-vida então estimada em cerca de 4 mil anos, uma alternativa ao ^{11}C por eles utilizado, com a meia-vida de alguns minutos. (CREAGER, 2013). O carbono possui ao todo 15 isótopos.

O químico Willard Libby percebeu que o radiocarbono produzido na atmosfera seria assimilado pela matéria viva, possibilitando o cálculo do tempo decorrido desde que foram cessadas as suas trocas de carbono. Esse foi a sua percepção para que em 1945 começasse a trabalhar no desenvolvimento de uma técnica de datação por radiocarbono.

Para que fosse possível a técnica de datação, deveria ser verdadeira a premissa de que a concentração de radiocarbono na atmosfera teria sido constante nas últimas dezenas de milhares de anos. Libby raciocinou que, assumindo que o bombardeamento de raios cósmicos na atmosfera se desse já há um tempo bem longo comparado à meia-vida do ^{14}C , uma condição estacionária teria sido estabelecida, de forma que a taxa de formação de ^{14}C deveria ser a mesma taxa de seu decaimento em ^{14}N na superfície da Terra. Isso permitiria calcular a quantidade de ^{14}C existente na Terra e a sua atividade na matéria viva. Sendo a taxa de formação do radiocarbono na atmosfera de $2/\text{cm}^2.\text{s}$ e havendo na superfície da Terra uma densidade superficial de $8,5\text{g}/\text{cm}^2$ de carbono, pôde-se estimar (Figura 6) a atividade do radiocarbono na matéria orgânica em $(2/8,5)\text{g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (LIBBY, 1960).

Figura 6 – Estimativa da atividade específica do radiocarbono



Fonte: Libby (1960).

A densidade de 8,5g/cm² de carbono na superfície da Terra foi calculada através da soma das densidades superficiais estimadas por Libby e Anderson para cada reservatório, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Concentração de carbono por reservatório

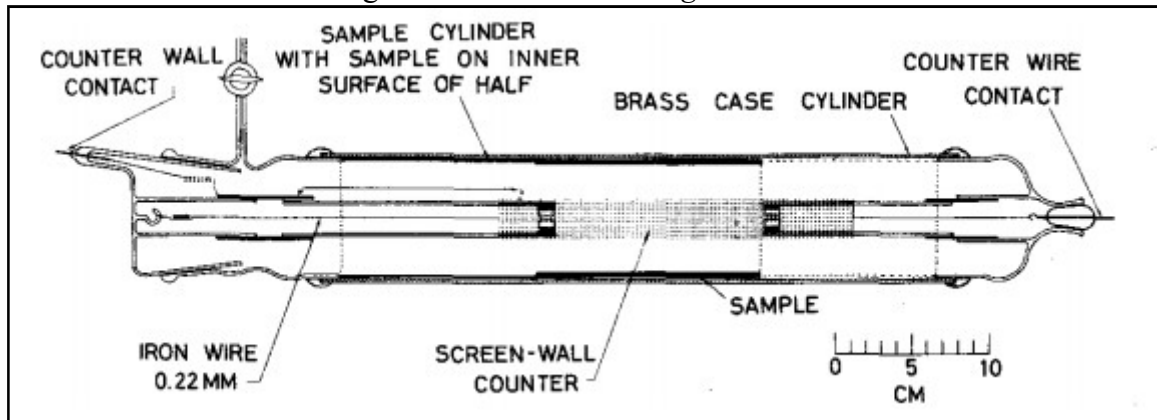
Reservatório	g/cm ²
Oceano (carbonato)	7,25
Oceano (mat. orgânica dissolvida)	0,59
Biosfera	0,33
Húmus	0,20
Atmosfera	0,12
Total	8,5

Fonte: Libby (1960).

Outra premissa que deveria ser atendida era a de que as trocas de carbono entre os seus reservatórios se dessem em um tempo pequeno em relação à meia-vida do ¹⁴C, caso contrário, isso viria a afetar a homogeneidade da razão ¹⁴C/¹²C nos reservatórios, condição fundamental para a viabilidade da técnica de datação por radiocarbono.

Um obstáculo para que Libby prosseguisse com a sua pesquisa era o mais elementar possível: as técnicas radiométricas não eram suficientemente sensíveis para a baixa radioatividade envolvida, não tendo ainda sido possível, portando, comprovar a existência natural do radiocarbono. Foi desenvolvido um contador, o *screen wall Geiger counter* (Figura 7), cujo funcionamento se dava através do uso de uma fina camada sólida de carbono puro espalhada sobre uma superfície e em contato com o gás na parte sensível do contador, mas havia um grande problema: o rendimento. Foi aí que o químico Aristid Von Grosse, que trabalhava com um processo de concentração de ^{13}C usando metano em uma coluna de difusão termal, tornou possível enriquecer uma amostra com metano contendo ^{14}C , então usada no contador e comprovando a existência natural do radiocarbono (LIBBY, 1967).

Figura 7 – *Screen wall Geiger counter*



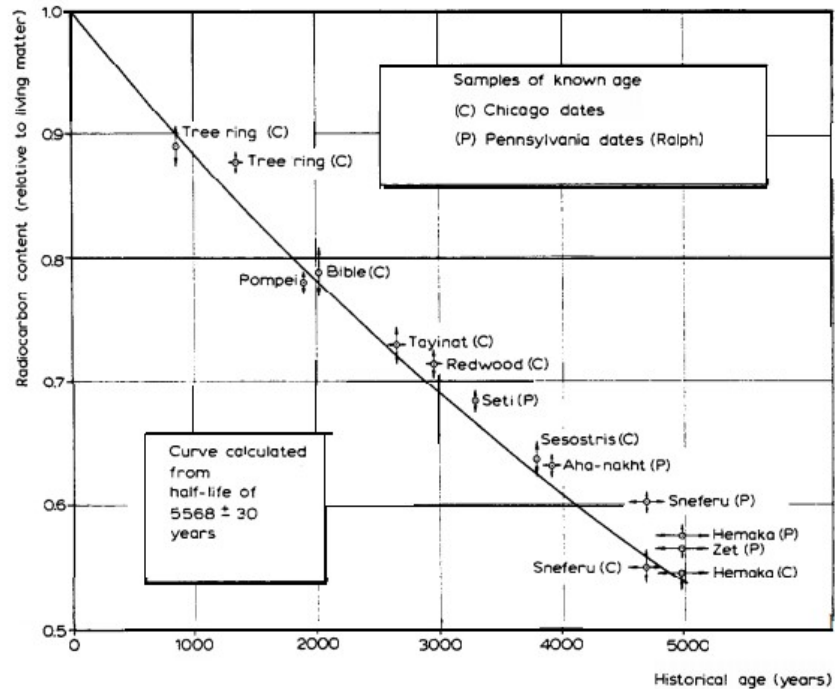
Fonte: Libby (1967).

Além do problema dos custos envolvidos no processo de Grosse, havia outro problema que atrapalhava a viabilidade das medições: as radiações de fundo. Esse problema foi contornado através do uso de um escudo que, não sendo suficiente para filtrar radiações com alto poder de penetração, foi combinado com o uso de um sistema chamado de “contador anti-coincidente”, que consistia no uso de contadores externos para efetuar as medições das radiações de fundo, sendo a sua contagem descontada na contagem final. O sistema de contagem se tornou suficientemente preciso para que Libby prosseguisse com o seu trabalho e testasse o seu método de datação (LIBBY, 1967).

Para comprovar o seu método, Libby aplicou-o a amostras com idades já conhecidas, como amostras de madeira datadas através de dendrocronologia e objetos de museus. Os resultados foram mostrados na chamada *Curve of Knowns* (Curva dos Conhecidos) (Gráfico 3), revelando o sucesso de sua técnica de datação.

Em 1960, Libby foi laureado com o prêmio Nobel de Química pelo seu método de datação por radiocarbono.

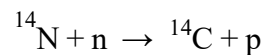
Gráfico 3 – Idades conhecidas em comparação com idades encontradas



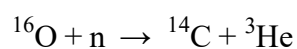
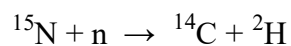
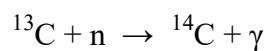
Fonte: Libby (1960).

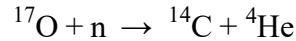
3.1 A produção do radiocarbono

Nêutrons secundários resultantes do bombardeamento dos raios cósmicos na alta atmosfera participam de uma reação nuclear com o isótopo ^{14}N , resultando na produção de um radiocarbono e na liberação de um próton, como se segue:



Segundo Davis Jr. (1977), em reatores nucleares há também os seguintes processos de síntese de radiocarbono:



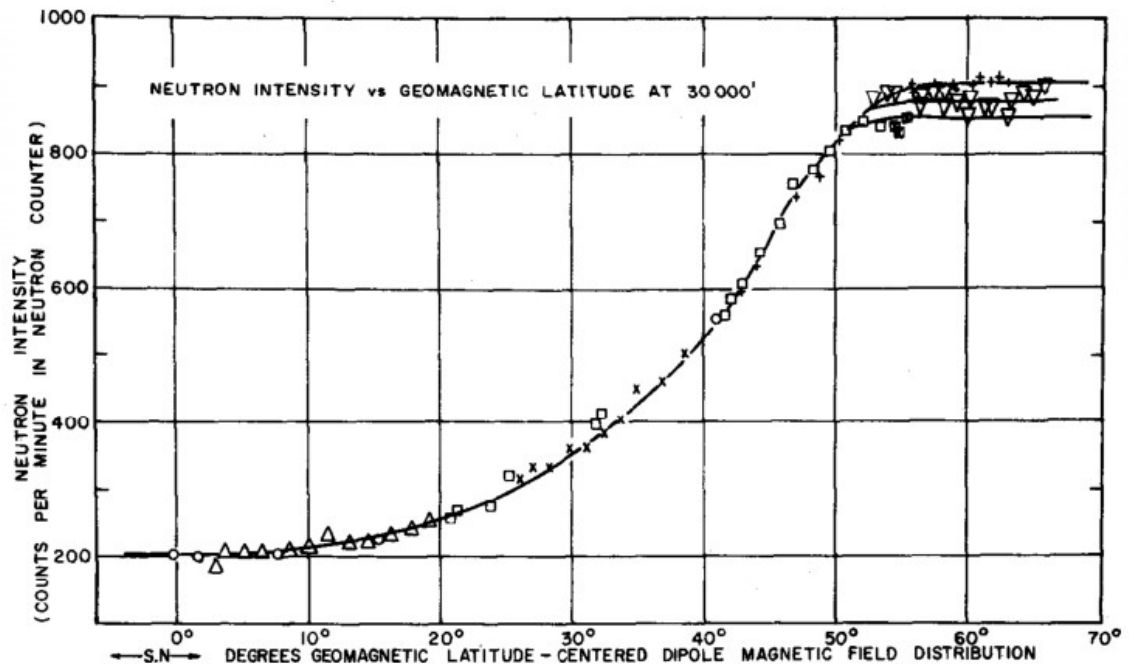


Sendo cerca de 80% da atmosfera constituída de nitrogênio e sendo ^{14}N o seu isótopo mais abundante, dada a grande secção de choque desse isótopo, é plausível inferir que as reações nucleares com o ^{14}N consomem quase que a totalidade dos nêutrons secundários produzidos, sendo, portanto, a taxa de produção de átomos de radiocarbono praticamente igual à taxa de produção de nêutrons secundários. Segundo Korff e Mendell (1980), a produção de ^{14}C pôde ser estimada em $2,25 \pm 0,1$ núcleos/cm².s.

Uma das principais premissas que sustentam o método de datação por radiocarbono é a de que a taxa de incidência de raios cósmicos se manteve praticamente constante durante um período de tempo bem superior relativamente à meia-vida do radiocarbono. Há, entretanto, alguns fatores que interferem na incidência de raios cósmicos na atmosfera terrestre, dentre eles, o do vento solar. Segundo Korff e Mendell (1980), o vento solar e o seu campo magnético podem se manifestar como moduladores dos raios cósmicos que chegam a Terra, influenciando na taxa de produção de radiocarbono.

Segundo Stuvier (1967), há dois fatores importantes que interferem no fluxo de raios cósmicos. O primeiro é a variação na intensidade dos ventos solares, já o segundo se trata das mudanças no momento de dipolo magnético da Terra. O aumento da intensidade dos ventos solares por prolongados períodos causa uma diminuição na taxa de produção do radiocarbono. Já quanto ao momento de dipolo magnético da Terra, a taxa produção de radiocarbono na atmosfera é afetada de forma a ser aproximadamente inversamente proporcional ao quadrado do campo magnético. A latitude em que há a incidência dos raios cósmicos também deve influir nessa taxa, como pode ser visto no Gráfico 4, gráfico da variação latitudinal da intensidade de nêutrons.

Gráfico 4 – Variação latitudinal da intensidade de nêutrons cósmicos



Fonte: Simpson (1948 *apud* LIBBY, 1967).

Mesmo com a produção de nêutrons variando de acordo com a latitude, o mesmo não acontece com a atividade específica do radiocarbono, como pode ser visto na Tabela 3. Os valores muito parecidos para amostras de diferentes latitudes corroboram com a idéia fundamental de que o radiocarbono estaria homogeneamente distribuído na superfície da Terra.

Tabela 3 – Atividades de amostras da biosfera terrestre

Amostra	Latitude geomagnética	Atividade específica absoluta (dpm/g)
Abeto branco, Yucon	60° N	14,84 ± 0,30
Abeto norueguês, Suécia	55° N	15,37 ± 0,54
Madeira de Olmo, Chicago	53° N	14,72 ± 0,54
<i>Fraxinus excelsior</i> , Suíça	49° N	15,16 ± 0,30
Folhas de madressilva, Oak Ridge, TN	47° N	14,60 ± 0,30
Galhos de pinheiro, Mount Wheeler, NM	44° N	15,82 ± 0,47
Betouro, Norte da África	40° N	14,47 ± 0,44
Carvalho, Sherafut, Palestina	34° N	15,19 ± 0,40
Madeira não identificada, Teerã, Irã	28° N	15,57 ± 0,31
<i>Fraxinus mandshurica</i> , Japão	26° N	14,84 ± 0,30
Madeira não identificada, Panamá	20° N	15,94 ± 0,51
<i>Chlorophora excelsa</i> , Libéria	11° N	15,08 ± 0,34
<i>Sterculia excelsa</i> , Copacabana, Bolívia	1° N	15,47 ± 0,50
Pau-ferro, Majuro, Ilhas Marshall	0°	14,53 ± 0,60
Madeira não identificada, Ceilão	2° S	15,29 ± 0,67
Beech, Terra do Fogo	45° S	15,37 ± 0,49
Eucalipto, New South Wales, Australia	45° S	16,31 ± 0,43
Óleo de foca, Antártica	65° S	15,69 ± 0,30
Média		15,3 ± 0,1

Fonte: Libby (1960).

3.2 A assimilação do radiocarbono e o princípio de datação

O processo de assimilação do radiocarbono começa na atmosfera com a oxidação do ^{14}C , levando a formação do $^{14}\text{CO}_2$. Posteriormente, o $^{14}\text{CO}_2$ participa do processo de fotossíntese, sendo assimilado pelos organismos do reino vegetal que, por sua vez, são os fornecedores primários de carbono para os organismos do reino animal, tornando assim os animais as plantas marcados por radiocarbono. As trocas constantes de matéria orgânica e CO_2 permitem que os organismos sejam constituídos de radiocarbono praticamente com a mesma composição isotópica da atmosfera. No momento em que um organismo morre, ele não mais sofre recarga de radiocarbono, passando o seu conteúdo de radiocarbono a diminuir por meio de decaimento radioativo.

Conhecido o comportamento de queda exponencial em relação ao tempo da atividade do radiocarbono, é possível estimar o tempo transcorrido desde a morte do

organismo portador de uma dada amostra de material orgânico, consistindo nisso o princípio de datação por radiocarbono.

Sendo A o valor da atividade medida para uma amostra e A_0 a sua atividade inicial, através da equação 2.8, tem-se:

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \rightarrow t = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln\left(\frac{A_0}{A}\right) \quad (3.1)$$

Como $\lambda = \ln(2)/T$, então:

$$t = \frac{T}{\ln(2)} \cdot \ln\left(\frac{A_0}{A}\right) \quad (3.2)$$

Sendo $T = 5568$ a meia-vida estimada por Libby, chega-se a seguinte equação da idade para datação por radiocarbono:

$$t = 8033 \cdot \ln\left(\frac{A_0}{A}\right) \quad (3.3)$$

Em 1962, H. Godwin chegou a um valor de 5730 ± 40 anos para a meia-vida do radiocarbono, sendo esse o valor adotado na 5ª Conferencia Internacional de Datação por Radiocarbono, em 1962, e reafirmado na XI Conferência Internacional de Radiocarbono, em 1982 (ATTENDORN; BOWEN, 1994). Apesar disso, convencionou-se a manutenção da meia-vida calculada por Libby, já em uso há alguns anos.

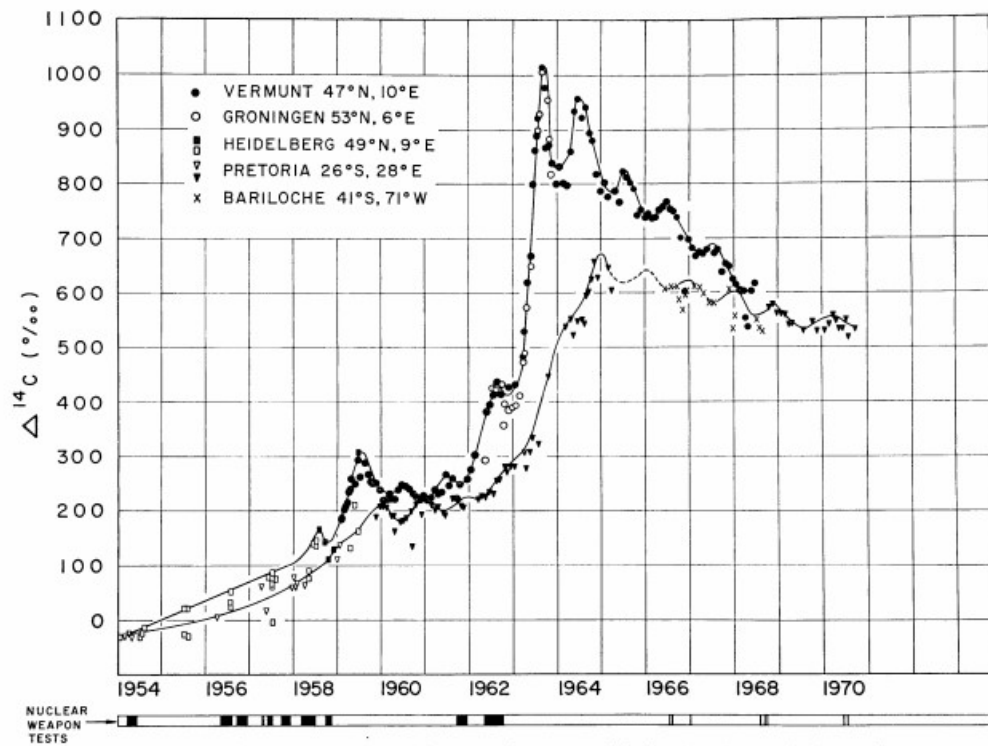
3.3 Variações na quantidade de radiocarbono na atmosfera

Além dos fatores que interferem na síntese natural do radiocarbono, há alguns outros fatores, antropogênicos ou não, que já provocaram sensíveis mudanças na concentração de radiocarbono. Dentre as causas antropogênicas, é importante destacar o efeito Suess e o efeito dos testes nucleares.

O efeito Suess trata-se da diminuição dos níveis de radiocarbono na atmosfera devido ao aumento das emissões de CO_2 de origem fóssil com o advento da revolução industrial. O acréscimo desse CO_2 provocou uma espécie de diluição do radiocarbono. A atividade específica inicial de uma amostra após a revolução industrial deve se mostrar menor que de uma anterior (HOUTERMANS; SUESS; MUNK, 1967).

De acordo com Killough *et al.* (1976), a concentração de radiocarbono na atmosfera começou a crescer na década de 1950 por conta de testes atômicos, tendo atingido um pico no hemisfério norte no ano de 1963. No ano de 1970 as concentrações dos hemisférios norte e sul se equilibraram a 54% acima da anterior aos testes. Esse efeito pode ser observado no Gráfico 5.

Gráfico 5 – Conteúdo de radiocarbono em médias latitudes do Hemisfério Sul e do Hemisfério Norte



Fonte: (Vogel; Marais, 1971).

3.4 Padrão para a atividade específica inicial

A datação por radiocarbono se dá através da razão entre a atividade inicial e a atual do radiocarbono de uma amostra. A atividade inicial, entretanto, é desconhecida, mas pode ser assumida como a mesma do radiocarbono atmosférico no momento em que foram cessadas as trocas de carbono. Admitindo-se que a atividade na atmosfera permaneceu praticamente a mesma durante milhares de anos, é possível estabelecer uma estimativa razoável para a atividade inicial.

A priori, seria de se esperar que o valor da atividade atual do radiocarbono da atmosfera ou da matéria viva pudesse ser empregado nos cálculos como um valor para

atividade inicial para quaisquer amostras, entretanto, os testes nucleares constituíram um fator de considerável incremento nesse valor, impossibilitando o uso da atividade atual. Sendo assim, uma amostra anterior a era atômica forneceria um valor mais adequado para a atividade inicial dos últimos milhares de anos. Também o efeito da diluição do radiocarbono pela revolução industrial é um fator que deve ser levado em conta, tornando preferível o uso de um padrão anterior às emissões de CO₂ por combustíveis fósseis. Para resolver o problema da atividade inicial, lança-se mão do uso de um padrão para a atividade inicial.

O principal padrão utilizado é o Ácido Oxálico I, ou OxI, do *US National Institute of Standards and Technology* (NIST). Trata-se de um ácido oxálico (C₂H₂O₄) sintetizado a partir do melão de beterraba de uma colheita de 1955. Como a atmosfera já sofria influência de testes nucleares nessa época, o valor da atividade do padrão OxI exigiu um fator de correção, que foi de 0,95, ajustando-o ao de uma madeira do ano de 1890, época com atmosfera relativamente livre até mesmo da influência de combustíveis fósseis (STENSTRÖM *et al.*, 2011). Dessa forma, tomando A_{OxI} como a atividade do padrão, o cálculo da idade convencional fica na forma de:

$$t = 8033 \cdot \ln \left(\frac{0,95 \cdot A_{\text{OxI}}}{A} \right) \quad (3.4)$$

Usualmente, apresenta-se a atividade de uma amostra em pMC (percentual de carbono moderno), que nada mais é que a sua relação percentual com a parcela de 95% da atividade do padrão de ácido oxálico, de forma que:

$$\text{pMC} = \frac{A}{0,95 \cdot A_{\text{OxI}}} \cdot 100\% \quad (3.5)$$

Segundo Stenström *et al.* (2011), o padrão OxI não é mais comercialmente viável, sendo disponíveis outros padrões, mostrados na Tabela 4.

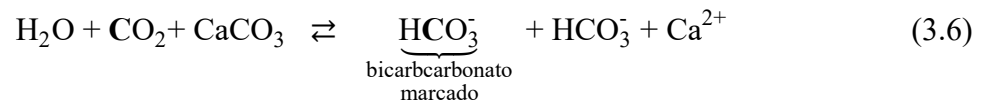
Tabela 4 – Padrões secundários de radiocarbono

Padrão	Material	pMC
OxII (SEM 4990 C)	Ácido Oxálico	134,08
IAEA-C6 (ANU)	Sacarose	150,61
IAEA-C7	Ácido Oxálico	49,53
IAEA-C8	Ácido Oxálico	15,03

Fonte: Stenström *et al.* (2011).

3.5 Datação de águas subterrâneas

A precipitação traz consigo bicarbonatos dissolvidos por conta do CO₂ atmosférico. Quando em contato com o solo, a água absorve CO₂ presente no ar de sua zona não saturada, resultando em uma água marcada por radiocarbono. Também há a dissolução da calcita (CaCO₃), resultando globalmente em bicarbonatos com carbonos tanto de origem mineral como atmosférica. Todo o processo pode ser descrito da seguinte forma:



Onde é apresentado em **negrito** o dióxido de carbono marcado com radiocarbono, que tem origem na atmosfera e no ar do solo. Através do carbono presente na água é que se torna possível a aplicação da datação por radiocarbono para a determinação da idade da água.

Há, entretanto, um problema envolvido: não se sabe antemão qual a contribuição de cada uma das fontes de carbono. Caso a contribuição fosse somente atmosférica, a atividade do radiocarbono na água seria a mesma da atmosfera. Porém, a contribuição de carbono de origem no CaCO₃, inativo, acarreta uma espécie de diluição do radiocarbono, diminuindo a sua atividade específica, impossibilitando os cálculos de datação da mesma forma que para outros tipos de materiais. Justifica-se assim a necessidade de uma melhor compreensão da hidroquímica envolvida na dissolução do CO₂, intimamente ligada à dissolução do CaCO₃, bem como também de um modelo de correção da idade levando em conta esses fatores.

3.5.1 Dissolução do CO₂

Sobre o processo de dissolução do CO₂ no solo, segundo Clark e Fritz (1997), a presença do CO₂ na água forma quatro espécies de carbono inorgânico dissolvido, como indicado na Tabela 5.

Tabela 5 – Espécies de carbono inorgânico dissolvido

Espécie	Forma
$\text{CO}_{2(\text{aq})}$	CO_2 dissolvido ou aquoso
H_2CO_3	Ácido carbônico ou CO_2 hidratado
HCO_3^-	Bicarbonato ou ácido carbônico dissociado
CO_3^{2-}	Carbonato ou segunda espécie de dissociação do ácido carbônico

Fonte: adaptado de Clark e Fritz (1997).

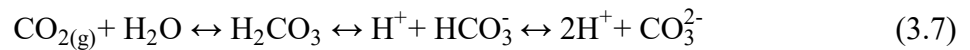
A dissolução do CO_2 na água ocorre de acordo as reações mostradas na Tabela 6.

Tabela 6 – Reações de espécies de carbono inorgânico

Tipo	Reação
Difusão do CO_2	$\text{CO}_{2(\text{g})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{aq})}$
Hidratação do CO_2	$\text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$
1ª dissociação do H_2CO_3	$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$
2ª dissociação do H_2CO_3	$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

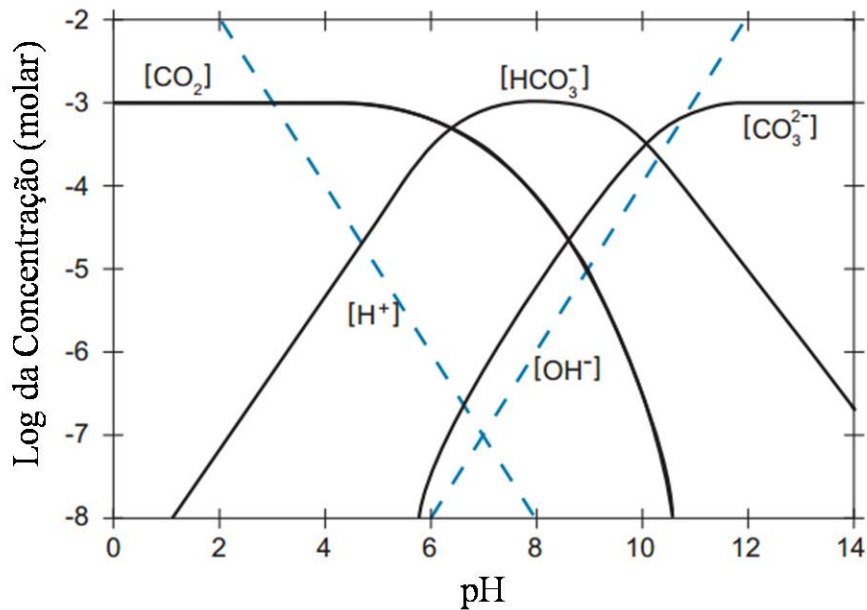
Fonte: adaptado de Clark e Fritz (1997).

O resultado global destes processos é:



Também segundo Clark e Fritz (1997), a distribuição de cada uma dessas espécies é em função do pH, como exemplifica o Gráfico 6.

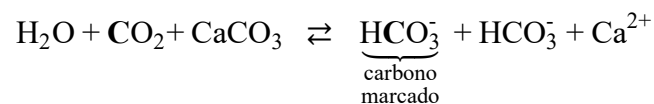
Gráfico 6 – Diagrama de Bjerrum do logaritmo das concentrações de várias espécies de carbono inorgânico dissolvido em função do pH à 25° C, com pressão parcial do CO₂ de 10^{-3,5} atm.



Fonte: adaptado de Hanrahan (2012).

3.5.2 Modelos de correção da idade

Segue abaixo o processo já visto de formação dos bicarbonatos, tanto com carbonos de origem atmosférica e no solo como de origem mineral:



Nessa configuração, fica evidente que a atividade do bicarbonato no solo é apenas metade da atividade do carbono do CO₂ atmosférico:

$$A_0^{\text{água}} = \frac{A_0}{2} = q \cdot A_0 \quad (3.8)$$

Onde $q = \frac{1}{2}$ é um fator de correção do valor da atividade inicial. Logo, o cálculo da idade t de uma amostra passa a contar com o fator de correção q , de forma que:

$$t = 8033 \cdot \ln\left(\frac{q \cdot A_0}{A}\right) \text{ anos} = 8033 \cdot \ln\left(\frac{A_0}{A}\right) \text{ anos} + 8033 \cdot \ln(q) \text{ anos}$$

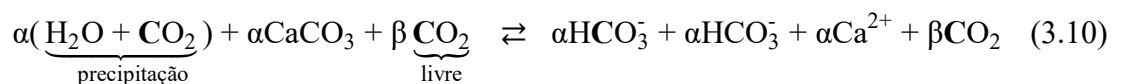
$$t = 8033 \cdot \ln\left(\frac{A_0}{A}\right) \text{ anos} - 5568 \text{ anos} \quad (3.9)$$

Onde A é a atividade medida para a amostra.

Pode ser observado que a idade calculada é de uma meia-vida (5568 anos) mais recente que para uma amostra orgânica com a mesma atividade A. Intuitivamente, isso pode ser compreendido da seguinte forma: a mistura de compostos com carbono de origem atmosférica com compostos com carbono de origem mineral resulta em águas com uma atividade menor que a do CO₂ da atmosfera, pois há uma espécie de diluição de compostos com radiocarbono em compostos unicamente com carbono estável. Quando datada, por ter uma atividade menor, uma amostra aparentará ser mais antiga do que de fato é, o que justifica a necessidade da correção feita. Acontece que o modelo em que $q = \frac{1}{2}$ é, na prática, bastante simplista, pois desconsidera a concentração de CO₂ atmosférico presente no ar do solo, justificando a necessidade de um modelo que leve isso em conta.

3.5.2.1 Modelo Hidroquímico ou Modelo de Tamers

Segundo Santiago, Frischkorn e Silva (2008), o processo de dissolução da calcita não é simples como o proposto na Equação 3.6, pois deve ser levada em conta a participação do CO₂ livre dissolvido na água, cuja quantidade não é predeterminável. Levando essa quantidade em conta, o processo fica o seguinte:



Onde β é a parcela de dióxido de carbono biogênico presente no ar do solo. A atividade inicial da amostra pode então ser deduzida através da seguinte média ponderada:

$$A_o^{\text{água}} = \frac{(\alpha + \beta)A_0^{\text{CO}_2} + \alpha A_o^{\text{CaCO}_3}}{2\alpha + \beta} \quad (3.11)$$

Supõe-se que a calcita seja constituída de carbono estável, ou seja, sem radiocarbono, então a Equação 3.11 fica:

$$A_o^{\text{água}} = \frac{(\alpha + \beta)}{(2\alpha + \beta)} A_o^{\text{CO}_2} = q \cdot A_o^{\text{CO}_2} \quad (3.12)$$

Onde $q = (\alpha + \beta)/(2\alpha + \beta)$ é o fator de correção para o modelo, podendo variar entre 0,5 e 1,0. Quando não há CO_2 livre no solo, então $\beta = 0$, logo $q = 0,5$. Já quando não há calcita, então $\alpha = 0$, logo $q = 1,0$.

Tamers (1967) propôs a seguinte expressão para correção da idade de águas subterrâneas:

$$t = -8033 \cdot \ln\left(\frac{\delta^{14}\text{C}_{\text{final}}}{\delta^{14}\text{C}_{\text{inicial}}}\right) \text{anos} + \frac{3}{4} 8033 \cdot \ln\left(\frac{[\text{C}_{\text{total}}] - 1/2[\text{HCO}_3^-]}{[\text{C}_{\text{total}}]}\right) \text{anos} \pm \quad (3.13)$$

$$\pm \frac{1}{4} 8033 \cdot \ln\left(\frac{[\text{C}_{\text{total}}] - 1/2[\text{HCO}_3^-]}{[\text{C}_{\text{total}}]}\right) \text{anos}$$

Correspondendo o termo $[\text{C}_{\text{total}}]$ à concentração total de compostos com carbono dissolvidos na água, e $[\text{HCO}_3^-]$ somente à do bicarbonato, podendo ser determinada através de uma titulação com ácido sulfúrico no local da coleta. A subtração das concentrações se deve ao fato de se supor que metade do bicarbonato é de origem mineral, livre de radiocarbono. O termo de erro atribui-se ao valor equivalente de um desvio padrão, também adicionando-se a incerteza usual causada pela natureza aleatória do processo de desintegração, daí o sinal de + ou -. Para águas mais antigas que as modernas, o fator de correção pode ser dado por:

$$q = \frac{[\text{C}_{\text{total}}] - 1/2[\text{HCO}_3^-]}{[\text{C}_{\text{total}}]} \quad (3.14)$$

Como $[\text{C}_{\text{total}}] = (2\alpha + \beta)$ e $[\text{HCO}_3^-] = 2\alpha$, o resultado é nada mais que o próprio modelo simples anteriormente apresentado:

$$q = \frac{(2\alpha + \beta) - \frac{1}{2}(2\alpha)}{2\alpha + \beta} = \frac{\alpha + \beta}{2\alpha + \beta} \quad (3.15)$$

Ainda segundo Tamers (1967), não seriam confiáveis métodos analíticos para determinação da quantidade do CO_2 dissolvido na água, tendo sido então desenvolvido um processo para a determinação da quantidade total de compostos carbonados. Esse processo consiste basicamente no seguinte: uma quantidade de ácido clorídrico é adicionada à amostra, que a seguir é borbulhada com nitrogênio por um período de 24h. Os gases expelidos então passam por duas armadilhas com uma solução de amônia, sendo retido o CO_2 liberado. A seguir, é adicionado cloreto de estrôncio (SrCl_2) à amostra, causando a precipitação de carbonato de estrôncio (SrCO_3), sendo o precipitado então lavado, filtrado, seco e, posteriormente, submetido ao ataque de ácido perclórico (HClO_4) em sistema fechado, sendo medido manometricamente o CO_2 liberado. É possível então, através do manômetro, a determinação da concentração total de compostos carbonatados.

Uma limitação do modelo é o fato de que não necessariamente seja igual a zero a atividade $A_0^{\text{CaCO}_3}$, podendo, com essa presunção, as idades serem calculadas com valores até 15% mais baixos (SANTIAGO; FRISCHKORN; SILVA, 2008).

3.5.2.2 Modelo Isotópico ou Modelo de Pearson

As participações do isótopo ^{13}C nos compostos carbonatados presentes na água podem ser de origem mineral ou não, sendo em concentrações diferentes. Como para o modelo de Tamers, é possível determinar a concentração do ^{13}C presente na água através de uma média ponderada das concentrações de seus compostos. Segundo Pearson e Hanshaw (1970), a expressão geral que relaciona a composição de ^{13}C dos carbonatos dissolvidos na água com as composições isotópicas de cada uma de suas fontes é a seguinte:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{sm}} = \frac{\sum m_{c_j} \cdot \delta^{13}\text{C}_j}{\sum m_{c_j}} \quad (3.16)$$

Onde m_{c_j} é a quantidade relativa à fonte j com uma composição $\delta^{13}\text{C}_j$. Seguindo a Equação 3.10 do processo, chega-se a seguinte expressão:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{água}} = \frac{(\alpha + \beta)\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} + \alpha\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}}{2\alpha + \beta} \quad (3.17)$$

Em relação ao padrão PBD, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3} = 0$, logo:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{água}} = \frac{(\alpha + \beta)\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}}{2\alpha + \beta} = q \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} \quad (3.18)$$

Onde $q = (\alpha + \beta)/(2\alpha + \beta)$ é o fator de correção anteriormente discutido.

Sendo conhecidos os valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{água}}$ e de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, se torna possível a determinação do fator de correção q , consistindo fundamentalmente nisso o modelo isotópico de Pearson. Como $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ nada mais é que o $\delta^{13}\text{C}$ do ar do solo, então:

$$q = \frac{\alpha + \beta}{2\alpha + \beta} = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{água}}}{\delta^{13}\text{C}_{\text{solo}}} \quad (3.19)$$

Assim, é possível determinar, através desse modelo, uma idade t corrigida de:

$$t = 8033 \cdot \ln \frac{q \cdot A_0}{A} \text{ anos} = 8033 \cdot \ln \left(\frac{A_0}{A} \right) \text{ anos} + 8033 \cdot \ln(q) \text{ anos}$$

$$t = 8033 \cdot \ln \left(\frac{A_0}{A} \right) \text{ anos} + 8033 \cdot \ln \left(\frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{água}}}{\delta^{13}\text{C}_{\text{solo}}} \right) \text{ anos} \quad (3.20)$$

Segundo Pearson e Hanshaw (1970), a pressão parcial do CO_2 no solo é muito maior que na atmosfera, sendo a respiração de raízes e a decomposição de detritos vegetais os grandes responsáveis. Em solos desenvolvidos, tipicamente de regiões não áridas, o CO_2 do ar do solo teria uma composição isotópica equivalente ao de plantas com $\delta_{\text{PDB}}^{13}\text{C} \cong -25\%$. Em climas áridos e semiáridos, a atividade das plantas seria bem menor que em climas temperados, sendo consideravelmente reduzida a quantidade de CO_2 produzida no solo, podendo a sua pressão parcial ser menor que na atmosfera. Dependendo da atividade das plantas, $\delta_{\text{PDB}}^{13}\text{C}_{\text{solo}}$ poderia variar de -7% a -25% . Informações sobre o ar do solo em regiões de recarga áridas e semiáridas sugeririam valores de $\delta_{\text{PDB}}^{13}\text{C}_{\text{solo}}$ entre -16% a -18% .

De acordo com Epstein e Smith (1970), os valores de $\delta_{\text{PDB}}^{13}\text{C}$ das plantas poderiam ser divididos em duas categorias. A primeira com uma faixa de valores mais baixos, de -24 a -34% , e a segunda com valores mais altos, de -6 a -19% , havendo ainda uma faixa

de valores de -12 a -23‰ referentes às algas. Essas diferenças se dariam por conta de processos de fracionamento isotópico por conta da morfologia de cada planta.

A absorção do CO_2 na fotossíntese é acompanhada de uma considerável diminuição do $\delta^{13}\text{C}$, que ocorre durante os processos de difusão no estômato, de dissolução na seiva celular e de fixação do carbono pelo cloroplasto. Essa série de fracionamentos resulta em valores de $\delta^{13}\text{C}$ variando entre -5 e -25‰, dependendo do caminho seguido na fotossíntese, processo esse que acontece através de três diferentes ciclos: o C3 ou ciclo de Calvin, o C4 ou ciclo de Hatch-Slack e o CAM (*Crassulacean acid metabolism*) (CLARK; FRITZ, 1997). Plantas do tipo C3 representam cerca de 85% das espécies, e as do tipo C4 cerca de 5%, essas dominando ecossistemas com temperaturas mais quentes (EHLERINGER *et al.*, 1991 *apud* CLARK; FRITZ, 1997). Plantas do tipo C4 são dominantes em florestas tropicais, em regiões de clima temperado e em altas latitudes (CLARK; FRITZ, 1997). De acordo com Vogel (1993 *apud* CLARK; FRITZ, 1997), a maioria das plantas do tipo C3 possui valores de $\delta^{13}\text{C}$ variando entre -24 e -30‰, com um valor médio de cerca de -27‰. Já as do tipo C4 possuem valores de $\delta^{13}\text{C}$ variando de -10 e -16‰, com um valor médio de cerca de -12,5‰.

A vegetação do semiárido nordestino é predominantemente do tipo C4, sendo razoável que valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{solo}}$ por volta de -12,5‰ sejam aceitos.

Uma limitação do modelo é o fato de que, obviamente, a sua aplicação se restringe a águas cuja região de recarga possua vegetação. Segundo Santiago, Frischkorn e Silva (2008), há outras fontes de limitação para o método de Pearson, como o fato de que não necessariamente seja igual a zero o valor de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$, assim como também o fato de ser difícil a avaliação da troca isotópica entre o CO_2 do ar nos poros e o bicarbonato da água nos poros na região não saturada, onde é feita a recarga.

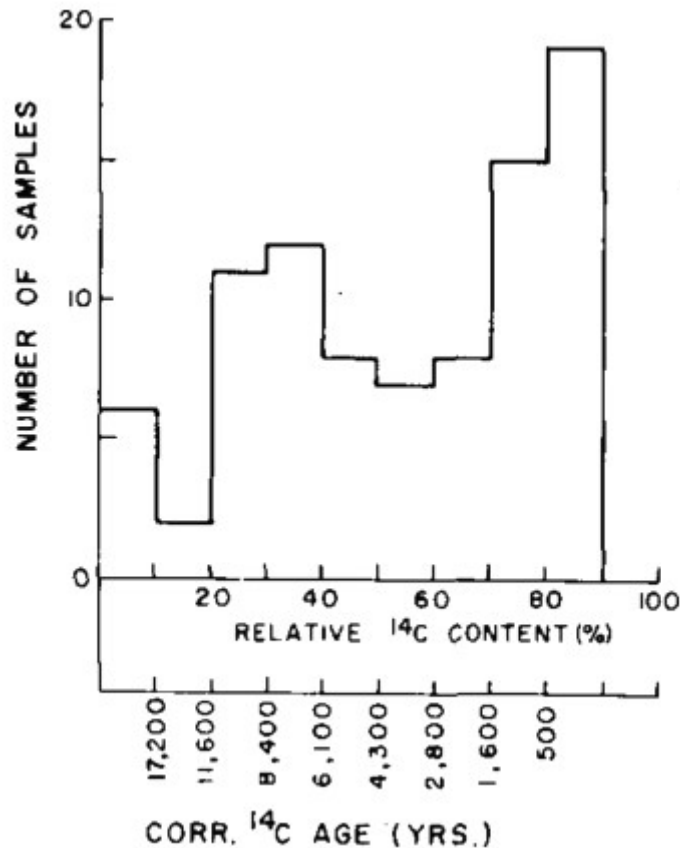
3.5.2.3 Modelo de Vogel

Segundo Vogel (1970), a atividade de ^{14}C em águas subterrâneas, tanto em regiões úmidas como em áridas, é na faixa de (85 ± 5) pMC.

Vogel primeiramente se baseou em amostras coletadas do Noroeste de Europa. Essas apresentaram atividades com valores de cerca de 85 pMC. Posteriormente mais 100 amostras foram coletadas e suas medições confirmaram o resultado das primeiras. Nenhuma dessas 100 amostras apresentou atividade de mais de 90 pMC. No histograma dos resultados

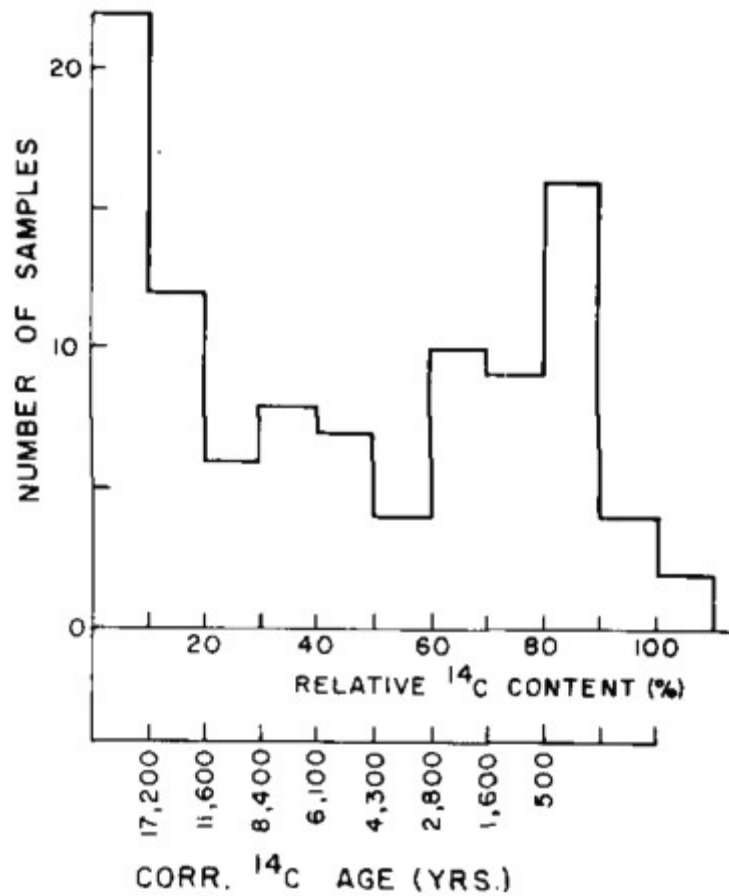
encontrados (Gráfico 7) pode ser observado que o ponto de máximo se dá entre 80 e 90 pMC. O segundo ponto de máximo, entre 20 e 40 pMC pode ser atribuído a águas antigas, dando uma forte indício de que a atividade inicial das águas subterrâneas teriam um valor por volta de (85 ± 5) pMC (VOGEL, 1970).

Gráfico 7 – Histograma do conteúdo de ^{14}C em pMC de amostras coletadas no Noroeste da Europa



Fonte: Vogel (1970).

Outras medidas foram feitas em 100 amostras coletadas em regiões de clima árido e semiárido no Sul da África. Através do histograma dos resultados (Gráfico 8), é possível observar um máximo entre 80 e 90 pMC, semelhante aos resultados do noroeste da Europa (VOGEL, 1970).

Gráfico 8 – Histograma do conteúdo de ^{14}C em pMC de amostras coletadas no Sul da África

Fonte: Vogel (1970).

A primeira faixa de máximo deve-se possivelmente a águas velhas. Sendo muito grandes as distâncias e as diferenças climáticas entre os locais das coletas, é possível empiricamente admitir, para efeitos de cálculos de correção de idades, que a atividade específica das águas modernas está e entre 80 e 90 pMC, sendo assim estabelecido o modelo de Vogel.

Através do modelo, o cálculo da idade convencional fica:

$$t = 8033 \cdot \ln\left(\frac{A_0}{A}\right) + 8033 \cdot \ln(0,85 \pm 0,05) \quad (3.21)$$

4 METODOLOGIA

Foram escolhidas a partir de Mesquita (2013) amostras de água coletadas de doze poços na região do Cariri no mês de fevereiro de 2012. Todas foram coletadas segundo os procedimentos de trabalho de campo expostos no Anexo A, exceto por não terem sido realizadas titulações para o CO₂. Ainda em campo foram realizadas também medidas de pH para cada amostra. A relação dos locais de coleta e profundidades dos poços é apresentada na Tabela 7 e um mapa com as localizações é apresentado no Anexo E.

As amostras passaram por análises isotópicas para o ¹³C, realizada no Laboratório de Análise Isotópica da Universidade de Brasília, e também para o ¹⁴C, realizada no Laboratório de Carbono-14 da Universidade Federal do Ceará.

A análise de ¹³C se deu através da técnica de espectrometria de massa, sendo utilizado o padrão PDB. Já a análise do ¹⁴C se deu através do uso de um contador proporcional a gás, sendo as amostras introduzidas no contador na forma de gás acetileno (C₂H₂), utilizando-se o padrão Ácido Oxálico II, do *National Institute of Standards and Technology* (NIST).

As amostras para datação por ¹⁴C chegaram ao laboratório na forma de um precipitado de carbonato de bário (BaCO₃), tendo passado em seguida pelos processos laboratoriais descritos no Anexo B até a sua conversão em gás acetileno (C₂H₂), gás de operação do contador. Depois de formado, o acetileno foi admitido no contador proporcional segundo instruções também dadas no Anexo B, sendo então as medidas da atividade do gás realizadas. Detalhes técnicos e da arquitetura do contador são mostrados no Anexo C, e seus conceitos físicos são mostrados na seção 2.5.2.

Após as medidas serem realizadas, as medidas de cada amostra passaram por um processo de depuração e de tratamento estatístico, possibilitando finalmente a estimativa de suas idades. Todo o processo de cálculo seguiu as instruções expostas no Anexo D.

Os modelos de Tamers, de Pearson e de Vogel para correção de idades de águas subterrâneas foram aplicados. Para o modelo de Tamers, admitindo baixos níveis de CO₂ no solo, foi considerado um fator de correção $q = 0,5$. Para o modelo de Pearson, considerando a realidade do semiárido, considerou-se $\delta^{13}C_{\text{solo}}$ como tendo um valor em torno de $-12,5\%$, sendo calculado através desse e do parâmetro $\delta^{13}C_{\text{água}}$ o fator de correção das idades para o modelo. Já para o modelo de Vogel, foi considerado um fator de correção $q = 0,85$.

Tabela 7 – Locais e profundidades dos poços

Amostra	Poço - Local	Profundidade (m)
01	Santa Rosa - Crato	107,5
02	Bela Vista - Barbalha	109,1
03	Hospital São Vicente - Barbalha	150,0
04	Lagoa Seca 9 - Juazeiro do Norte	119,4
05	Lagoa Seca 12 - Juazeiro do Norte	101,6
06	Riacho dos Macacos 2 - Juazeiro do Norte	116,0
07	Riacho dos Macacos 3 - Juazeiro do Norte	140,0
08	Riacho dos Macacos 7 - Juazeiro do Norte	160,0
09	SENAI - Juazeiro no Norte	-
10	Cagece 2 - Milagres	-
11	MV1 - Missão Velha	135,0
12	Baixio - Nova Olinda	130,0

Fonte: Mesquita (2013).

5 RESULTADOS

Na Tabela 8 são mostrados os resultados dos parâmetros hidroquímicos, sendo apresentados os valores do pH e das concentrações de bicarbonato e de carbonato de cálcio encontrados para cada amostra. Não foi realizada a titulação do dióxido de carbono para nenhuma das amostras.

Tabela 8 – Parâmetros hidroquímicos

Amostra	HCO₃⁻ (mg/l)	CaCO₃ (mg/l)	pH
1	70,20	80,0	5,87
2	200,57	180,0	6,93
3	110,31	232,0	6,10
3	85,24	56,0	5,97
5	120,34	84,0	6,70
6	120,34	144,0	6,01
7	145,41	148,0	6,27
8	135,38	136,0	6,11
9	15,04	12,0	4,68
10	205,50	48,0	7,85
11	225,64	172,0	6,84
12	350,99	168,0	7,48

Na Tabela 9 são apresentados os resultados das análises isotópicas de Carbono-13 e Carbono-14 para cada amostra, excetuando para o ¹³C nas amostras 5 e 9.

Tabela 9 – Análises isotópicas de Carbono-13 e Carbono-14

Amostra	δ¹³C (‰)	pMC (%)
1	- 5,66	66,12
2	- 6,92	50,29
3	- 8,40	82,03
4	-10,13	66,35
5	-	61,14
6	- 9,31	66,02
7	- 8,48	63,23
8	- 6,06	47,94
9	-	1,55
10	- 11,33	39,78
11	- 12,30	4,25
12	- 12,82	32,30

Os resultados de Carbono-14 foram utilizados para o cálculo das idades convencionais de acordo com a Equação 3.5. Já os resultados de Carbono-13 foram utilizados na aplicação do modelo de correção de Pearson, utilizando-se $\delta^{13}\text{C}_{\text{solo}} = -12,5\%$ e a Equação 3.20.

Na Tabela 10 são apresentadas as idades convencionais calculadas, seguidas de suas idades corrigidas pelos modelos de Tamers, de Pearson e de Vogel, não tendo sido aplicável o de Pearson nas amostras 5 e 9 por falta da análise para o Carbono-13.

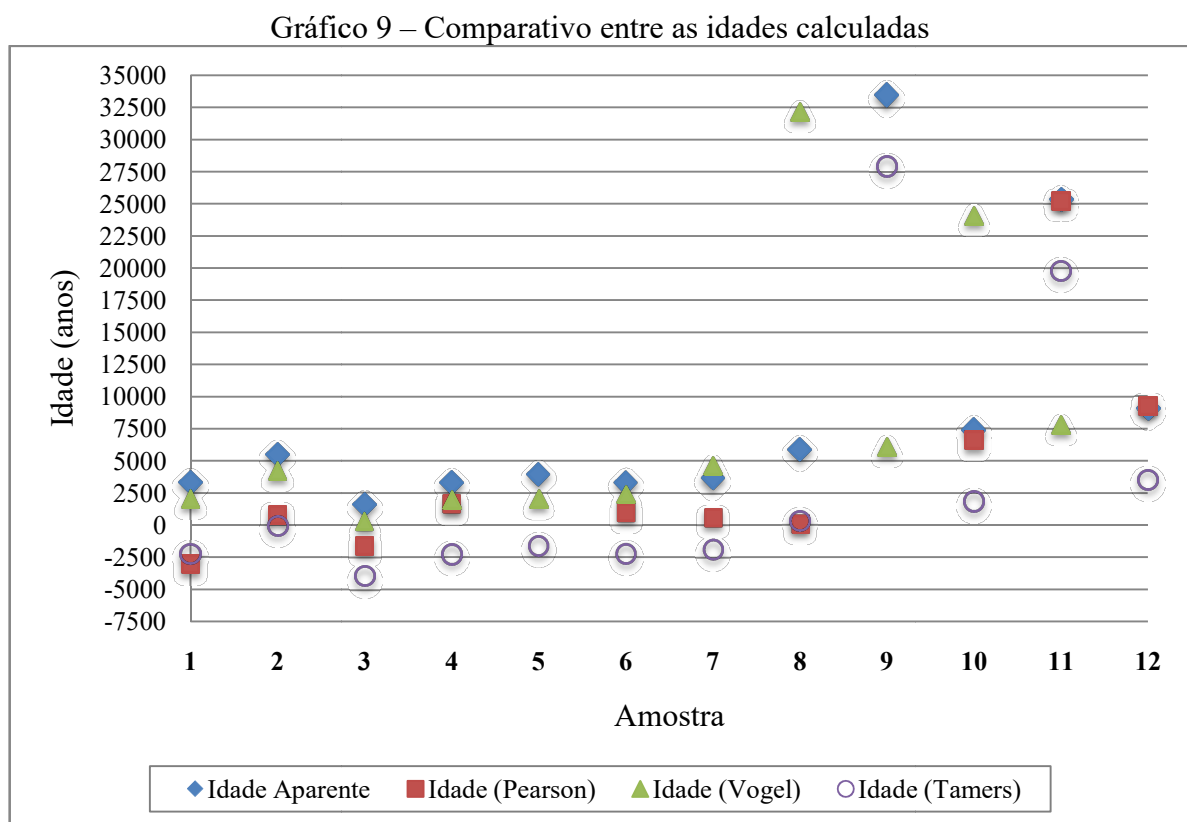
Tabela 10 – Idades convencionais e idades corrigidas

Amostra	Idade convencional (anos)	Idade Tamers	Idade Pearson	Idade Vogel
1	3323	- 2245	- 3041	2018
2	5522	- 46	772	4216
3	1591	- 3977	- 1602	286
4	3295	- 2273	1606	1990
5	3952	- 1616	-	2647
6	3335	- 2233	969	2030
7	3682	- 1886	565	2377
8	5906	338	90	4601
9	33473	27905	-	32167
10	7405	1837	6615	6099
11	25370	19802	25241	24065
12	9078	3510	9281	7773

6 DISCUSSÕES

A maioria dos valores de pH indicam acidez, levando a crer que as quantidades de CO_2 poderiam não ser desprezíveis a título de cálculo para correção das idades, já que o pH é um regulador das espécies com carbono inorgânico dissolvidas, indicando um pH ácido maiores presenças de CO_2 e de H_2CO_3 .

Através das idades e de suas correções (Tabela 10), foi possível fazer o comparativo do Gráfico 9.



Fonte: autor.

Nas amostras 8, 9, 10 e 11, as idades corrigidas pelo modelo de Vogel apresentaram uma discrepância muito grande em relação às idades corrigidas pelos outros dois modelos e à idade convencional. Isso indica algum problema na aplicabilidade do modelo na região, ou até, possivelmente, em outras regiões com uma configuração climática semelhante.

O modelo de Tamers, dado o fator q mínimo de 0,5, só pode apresentar idades com no máximo 5568 anos a menos que a idade aparente. Teoricamente, como foi

demonstrado, o fator de correção do modelo de Pearson deveria ser igual ao do modelo de Tamers, pois ambos são dados através de uma média ponderada envolvendo as concentrações das espécies da equação 3.10, o que colocaria as idades corrigidas pelo modelo de Pearson entre 0 e 5568 anos a menos que a idade aparente, o que pode ser demonstrado pelo Gráfico 9, onde, tirando as amostras 5 e 9, em que não foram feitas medidas para o ^{13}C , praticamente todas as outras apresentam idades pelo modelo de Pearson dentro da margem do modelo de Tamers, fugindo em algumas por um valor muito pequeno. Isso demonstra uma boa consistência entre os dois métodos e corrobora para a sua confiança.

As idades negativas, mesmo não fazendo fisicamente sentido, podem ser interpretadas simplesmente como relativas a águas modernas.

Outro ponto que pode ser retomado é o do CO_2 . Caso as titulações para o CO_2 tivessem sido realizadas, o fator de correção do modelo de Tamers seria tal que tornaria maiores os seus valores corrigidos de idade, inclusive alguns possivelmente não sendo negativos, aproximando-se dos valores das idades corrigidas pelo modelo de Pearson, sendo mais um indicativo da consistência entre os dos dois modelos.

7 CONCLUSÃO

Com relação à explanação da física isotópica, o trabalho cumpriu o seu objetivo informativo sob uma perspectiva histórica e em termos de conceitos e generalidades, apesar de não se aprofundar em todos os tópicos e ter omitido tantos outros, pois, do contrário, fugiria de seu propósito mais expositivo e conceitual. Procurou-se também criar o alicerce teórico básico para a compreensão dos aspectos físicos da datação por radiocarbono, sendo possível, de forma bem geral, trilhar parte do trajeto teórico e experimental desde a descoberta dos isótopos até a era do radiocarbono.

A respeito da aplicação do método de datação por radiocarbono em águas subterrâneas, foi possível verificar os fatores que a diferem da aplicação na datação de outros materiais, dentre eles, fatores hidroquímicos. Foi também possível abordar a necessidade de haver uma correção nos valores das idades calculadas, sendo apresentados três modelos que atendem a essa necessidade.

Sobre a aplicação do método em amostras de águas subterrâneas, foi possível observar que o modelo de Vogel, por fornecer idades com valores bem discrepantes em relação aos outros em um terço das amostras, não é recomendável para a correção de idades na região da coleta ou até, possivelmente, também em outras regiões com configurações climáticas semelhantes. Sobre os modelos de Tamers e Pearson, os dados corroboram para a consistência desses dois modelos.

No geral, observando as idades aparentes e as corrigidas pelos modelos de Tamers e Pearson, foi possível concluir que apenas duas amostras, a 9 e a 11, dentre as doze amostras, se destacam como paleoáguas, tendo todas as outras idades inferiores à 10 mil anos.

REFERÊNCIAS

ALLÈGRE, Claude. J. 1. ed. **Isotope Geology**. Cambridge: Cambridge University Press, 2008. 512 p.

ATTENDORN, H.-G.; BOWEN, Robert. **Isotopes in the Earth Sciences**. 1. ed. Londres: Chapman & Hall, 1994. 648 p.

BASSALO, José Maria Filardo. Os Precusores da Física Nuclear no Brasil. **Ciência e Sociedade**, Rio de Janeiro, n. 2, p. 2, 1993.

BU Physics. **How to Count Moving, Charged Particles**. Boston, [201-?]. Disponível em: <<http://physics.bu.edu/cc104/geiger.html>>. Acesso em: 18 maio 2018.

CASSINI, Alejandro. La invención del neutrino: un análisis epistemológico. **Scientiae Studia**, São Paulo, v. 10, n. 11, p. 11-39, 2012.

CLARK, Ian. D; FRITZ, Peter. **Environmental Isotopes in Hydrogeology**. Boca Raton, FL: Lewis Publishers, 1997. 328 p.

CREAGER, Angela N. H. **Life Atomic: A History of Radioisotopes in Science and Medicine**. Chicago: University of Chicago, 2013. 512 p.

DAVIS JR., Wallace. **Carbon-14 production in nuclear reactors**. Oak Ridge, TN: Oak Ridge National Laboratory, 1977. 38 p.

EPSTEIN, Samuel; SMITH, Bruce N. Two Categories of $^{13}\text{C}/^{14}\text{C}$ Ratios for Higher Plants. **Plant Physiology**, [S.l.], v. 47, n. 3, p. 380-384, 1970.

GERWARD, Leif. Paul Villard and his Discovery of Gamma Rays. **Physics in Perspective**, Basel, v. 1, n. 4, p. 367-383, 1999.

HALLIDAY, David; RESNICK, Robert; WALKER, Jearl. 6. ed. **Fundamentos de Física**. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 4 v.

HANRAHAN, Grady. **Key Concepts in Environmental Chemistry**. 1. ed. Waltham, MA: Academic Press, 2012. 384 p.

HAYES, John M. **Practice and Principles of Isotopic Measurements in Organic Geochemistry**. Woods Hole, MA: [s.n], 2002. 25 p.

HOUTERMANS, J.; SUESS, H. E.; MUNK; W. Effect of industrial fuel combustion on the carbon-14 level of atmospheric CO_2 . In: **Radioactive dating and methods of low-level counting: Proceedings of a Symposium organized by International Atomic Energy Agency in co-operation with The Joint Commission on Applied Radioactivity (ICSU) and held in Monaco, 2-10 march 1967**. Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 1967. p. 57-68.

JDÁNOV, L. S.; JDÁNOV, G. L. **FÍSICA**. Moscou: Mir, 1981. Tradução de: Editora Mir, 1985. p. 610-647.

KILLOUGH, G. G.; DIXON, K. R.; EDWARDS, N. T.; MURPHY, B. D.; ROHWER, P. S.; HARRIS, H. F.; KAYE, S. V. **Progress Report on Evaluation of Potential Impact of ^{14}C Releases from an HTGR Reprocessing Facility**. Virginia: OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY, 1976. 80 p.

KNOLL, Glenn F. **Radiation Detection and Measurement**. 3. ed. rev. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2000. 816 p.

KORFF, Serge A.; MENDELL, Rosalind B. Variations in Radiocarbon Production in the Earth's Atmosphere. **Radiocarbon**, Tucson, v. 22, n. 2, p. 159-165, 1980.

OKUNO, Emico; YOSHIMURA, Elizabeth Mateus. **Física das Radiações**. 1. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2010. p. 69-108.

LIBBY, Willard. F. **Willard F. Libby - Nobel Lecture**, Estocolmo, 1960. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1960/libby-lecture.pdf>. Acesso em: 23 maio 2018.

_____. History of radiocarbon dating. In: **Radioactive dating and methods of low-level counting**: Proceedings of a Symposium organized by International Atomic Energy Agency in co-operation with The Joint Commission on Applied Radioactivity (ICSU) and held in Monaco, 2-10 march 1967. Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 1967. p. 3-26.

MESQUITA, B. A. **Novo estudo isotópico de águas subterrâneas na Bacia Sedimentar do Cariri**. 2013. 95 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

PEARSON, F. J.; HANSHAW JR.; B. B. **Sources of Dissolved Carbonate Species in Groundwater and their Effects on Carbon-14 Dating**. In: **Isotopes in hydrology 1970**: Proceedings of a symposium of use of isotopes in hydrology held by the International Atomic Energy Agency in co-operation with The United Nations Educational, Scientific and Culture, in Vienna, 9-13 march 1970. Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 1970. p. 271-286.

RÄDE, Heinz; SANTIAGO, M. M. F. **Carbono -14 no ciclo hidrológico – Ocorrência, medida e aplicação**. Fortaleza: [s.n], [197-?]. 13 p.

RUTHERFORD, Ernest. Uranium Radiation and the Electrical conduction Produced by it, **Philosophical Magazine**, Londres, s. 5, v. 47, n. 284, p. 109-163, 1899.

_____. The magnetic and electric deviation of the easily absorbed rays from radium, **Philosophical Magazine**, Londres, s. 6, v. 5, n. 26, p. 177-187, 1903.

_____. **Ernest Rutherford - Nobel Lecture**, Estocolmo, 1908. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1908/rutherford-lecture.html>. Acesso em: 9 maio 2018.

RUTHERFORD, Ernest; SODDY, Frederick. Radioactive Change. **Philosophical Magazine**, Londres, s. 6, v. 5, n. 29, p. 576-591, 1903.

RUTHERFORD, Ernest; ROYDS, Thomas. The Nature of the α Particle from Radioactive Substances. **Philosophical Magazine**. s. 06, n. 17, p. 261-268, 1909.

SANTIAGO, Marlúcia F. **Laboratório de Carbono-14**: preparação de análise de amostras. 3. ed. Fortaleza: [s.n], 2000. 29 p.

SANTIAGO, M. M. F.; FRISCHKORN, Horst ; SILVA, C. M. S. V. Métodos isotópicos. In: FEITOSA, F.A.C.; FILHO, J.M (Org.). **Hidrogeologia - Conceitos e Aplicações**. 2. ed. Fortaleza: CPRM, 2008. p. 257-273.

SODDY, Frederick. **Frederick Soddy - Nobel Lecture**, Estocolmo, 1922. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1921/soddy-lecture.html>. Acesso em: 9 maio 2018.

ScriGroup. **Instrumentation and Control**. [S.l.], [201-?]. Disponível em: <<http://www.scrigroup.com/limba/engleza/93/Instrumentation-and-Control-Te62738.php>>. Acesso em: 18 maio 2018.

STENSTRÖM, Kristina Eriksson; SKOG, Göran; GEORGIADOU, Elisavet; GENBERG, Johan; JOHANSSON, Anette. **A guide to radiocarbon units and calculations**. Lund, Sweden: University of Lund, 2011. 18 p.

STUVIER, M. Origin and extent of atmospheric ^{14}C variations during the past 10 000 years. In: **Radioactive dating and methods of low-level counting**: Proceedings of a Symposium organized by International Atomic Energy Agency in co-operation with The Joint Commission on Applied Radioactivity (ICSU) and held in Monaco, 2-10 march 1967. Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 1967. p. 27-40.

TAMERS, M. A. *Surface-water infiltration and groundwater movement in arid zones of Venezuela*. In: **Isotopes in hydrology**: Proceedings of a symposium of hydrology held by the International Atomic Energy Agency in co-operation with the International Union of Geodesy and Geophysics in Vienna, 14-18 november 1966. Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 1967. p. 339-353.

THOMSON, J. J. **LXXXIII. Rays of positive electricity**, *Proceedings of the Royal Society*, Londres, v. 89, n. 607, p. 1-20, ago. 1913.

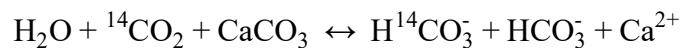
VOGEL, J. C. Carbon-14 dating of groundwater. In: **Isotopes in hydrology 1970**: Proceedings of a symposium of use of isotopes in hydrology held by the International Atomic Energy Agency in co-operation with The United Nations Educational, Scientific and Culture, in Vienna, 9-13 march 1970. Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 1970. p. 225-239.

VOGEL, J. C.; MARAIS, M. Pretoria Radiocarbon Dates I. **Radiocarbon**, Tucson, v. 13, n. 2, p. 378-394, 1971.

ANEXO A – METODOLOGIA DO TRABALHO EM CAMPO

Nota: o texto é baseado no texto da Prof^a. Dra. Maria Marlúcia F. Santiago sobre as normas utilizadas pela Missão Geológica Alemã.

Durante a recarga, por conta do CO₂ dissolvido na água, acontece no subsolo a dissolução de carbonatos de cálcio e de magnésio, formando bicarbonatos segundo os processos abaixo:



A.1 Coletas da amostras no campo

Para que seja possível a obtenção de uma suficiente quantidade de carbono para as medições de ¹⁴C, que é por volta de 1 g, um conjunto de etapas é seguida desde o momento da coleta da amostra de água até a chegada do material ao laboratório. Segue abaixo a relação dos materiais e equipamentos utilizados no trabalho de campo.

Lista de reagentes utilizados:

- a) HCl 0,1 N;
- b) NaOH 0,05 N;
- c) Indicador misto;
- d) Fenolftaleína;
- e) Cloreto de Bário (BaCl₂);
- f) Amianto sódico;
- g) Silicagel com indicador;
- h) Ácido clorídrico para a limpeza dos garrafões.

Lista de equipamentos utilizados:

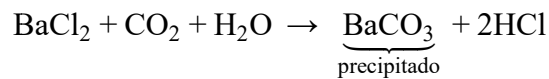
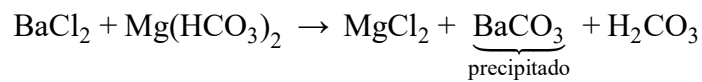
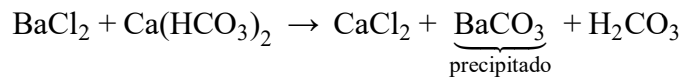
- a) Tambor de polietileno de 60 L, com torneira 2 cm acima do fundo e uma boca de 5– 8 cm de diâmetro;
- b) Funil de polietileno com 10 cm de diâmetro;
- c) Tubo de cloreto de cálcio;
- d) Rolha de borracha para os tambores, furada, correspondente ao tubo de cloreto de cálcio;
- e) pHmetro;
- f) Condutivímetro;
- g) Termômetro até 50 °C, com graduação de 0,2 °C;
- h) Garrafa de polipropileno de 5 L para o carbonato de bário precipitado;
- i) Duas buretas de 10 ou 25 mL;
- j) Erlenmeyer de 300 mL, com marca a 200 mL;
- k) Erlenmeyers de 25, 50 e 100 mL;
- l) Pipetas de 25, 50 e 100 mL;
- m) Mangueiras de vários diâmetros, até de 2 ½”;
- n) Esponja de aço;
- o) Etiquetas;
- p) Chaves de cano 1 ½”.

Um dos primeiros cuidados na coleta refere-se ao local escolhido, restringindo-se a poços e fontes, águas sem prévio contato como meio-ambiente, excluindo assim locais cujas águas, por exemplo, são extraídas por bomba de injeção ou que passem por caixas d’água, evitando possíveis perdas de CO₂ ou contaminações com o ar externo.

As etapas no campo se dividem basicamente em duas: titulações para estimativa da quantidade de carbono presente numa amostra e a etapa de precipitação do HCO₃⁻ e do CO₂ dissolvidos na água. Deve ser obtido no mínimo 1 g de carbono a partir do HCO₃⁻ e do CO₂.

A.1.1 Produção do precipitado

Primeiramente, o garrafão é cheio com uma mangueira passando pela boca e indo até o seu fundo. Já cheio, uma solução concentrada de NaOH é adicionada até ser atingido $\text{pH} > 10$. A seguir, 50 g de cloreto de bário (BaCl_2) são adicionados, como também hidróxido de bário (Ba(OH)_2) saturado. O garrafão é então fechado e agitado, havendo as reações de precipitação mostradas a seguir:



O garrafão é então colocado para descansar por cerca de 3 h, até que a precipitação esteja completa. Normalmente, essa precipitação é feita durante a noite. Quando completa, o tubo absorvente de CO_2 (Figura A.1) é colocado na boca do garrafão, sendo então aberta a torneira, sendo escoada a água livre de carbonatos. O garrafão é levemente inclinado até aparecer o precipitado, quando então a torneira é fechada. A torneira é novamente aberta e o precipitado colocado em uma garrafa de polipropileno de 5 L através de uma rolha entre as bocas das duas garrafas, como é indicado na Figura A.2. A amostra então etiquetada e levada ao laboratório.

Figura A.1 – Garrafão acoplado ao tubo absorvedor de CO_2

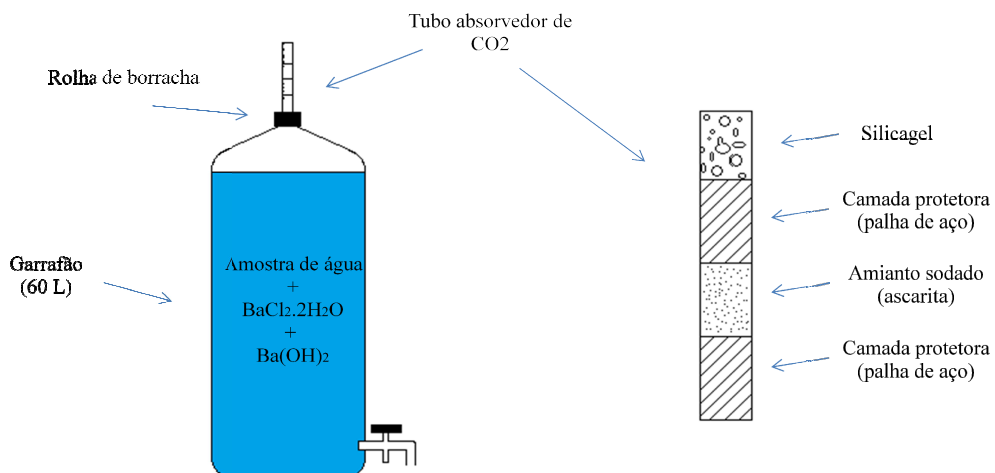
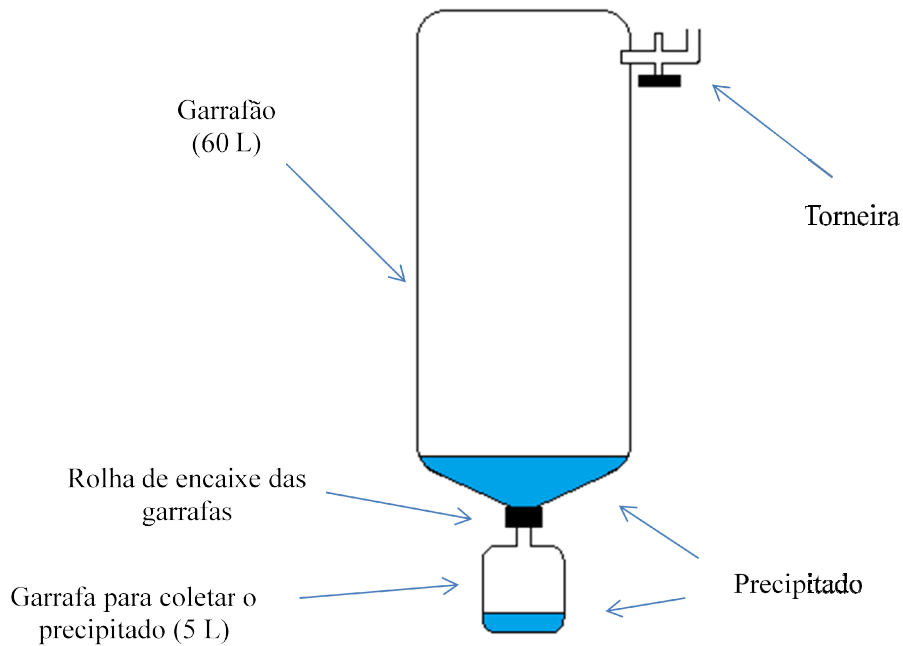


Figura A.2 – Garrafas para a coleta do precipitado



A.1.2 Titulações

A titulação para a determinação do teor de CO_2 é feita da seguinte forma: ainda no local da coleta, um Erlenmeyer de 500 mL graduado é cheio de água através de um tubo de borracha que passa pela boca e vai até o fundo da vidraria. O Erlenmeyer é deixado encher até derramar água por algum tempo, sendo a seguir esvaziado até a marca dos 200 mL e adicionado o indicador fenolftaleína a 1 %. É então feita a titulação através do NaOH 0,05 N, onde cada 1 mL de NaOH gasto até a mudança de cor permanentemente para rosa representará 11 mg/L de CO_2 , ou 3 mg/L de carbono. O valor do volume de NaOH gasto é então anotado como A_1 mL. Posteriormente, todo o processo é repetido até a mudança de cor da fenolftaleína, sendo anotado o volume gasto como A_2 mL de NaOH. Novamente o processo é repetido, anotando-se como A_3 mL o volume gasto de NaOH. É então calculada a média aritmética A dos três valores encontrados, como segue abaixo:

$$A = \frac{A_1 + A_2 + A_3}{3}$$

O valor de A relaciona-se com as concentrações de CO₂ ou de carbono proveniente do CO₂ livre como o indicado na Tabela A.1.

Tabela A.1 – Relação entre A e as concentrações de CO₂ livre e de C

A	Concentração
1	11 mg/L de CO ₂
1	3 mg/L de C

A titulação para a determinação da concentração do HCO₃⁻ é feita da seguinte forma: uma amostra de 100 mL de água é pipetada para um Erlenmeyer de 300 mL com rolha. São então adicionadas de 4 a 5 gotas do indicador misto Merck nº 5. Logo é feita a titulação sendo adicionado o HCl 0,1 N até ocorrer a mudança de cor do verde para o vermelho, sendo então tapado o Erlenmeyer e agitado até que a cor volte ao verde, sendo então novamente adicionado o HCl 0,1 N e repetido o processo até que a cor mude permanentemente para o vermelho. É anotado como A' o volume gasto em ml de HCl. Esse valor relaciona-se com a concentração de HCO₃⁻ como o indicado na Tabela A.2.

Tabela A.2 – Relação entre A' e a concentração de HCO₃⁻ e de C

A'	Concentração
1	61,02mg/L de HCO ₃ ⁻
1	12mg/L de C

O valor da quantidade de carbono proveniente do CO₂ pode então ser calculado pela seguinte equação:

$$M_1 = A.f.V.3\text{mg/L}$$

Onde f é o fator da solução, determinado na preparação da solução de NaOH usada na titulação, e V é o volume total, que no caso é de 60 L. Já a quantidade de carbono proveniente do bicarbonato é calculada pela seguinte equação:

$$M_2 = A'.f.V.12\text{mg/L}$$

Onde f' é um fator calculado na preparação da solução de HCl. Assim, a quantidade total de carbono é calculada então por:

$$M = V.(A.f.3\text{mg/L} + A'.f'.12\text{mg/L})$$

O valor de M deve ser aproximadamente igual a 1 g.

ANEXO B – PREPARAÇÃO E ANÁLISE DE AMOSTRAS

Nota: texto adaptado do Manual de preparação e análise de amostras do Laboratório de Carbono-14 do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

B.1 SISTEMAS DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRA

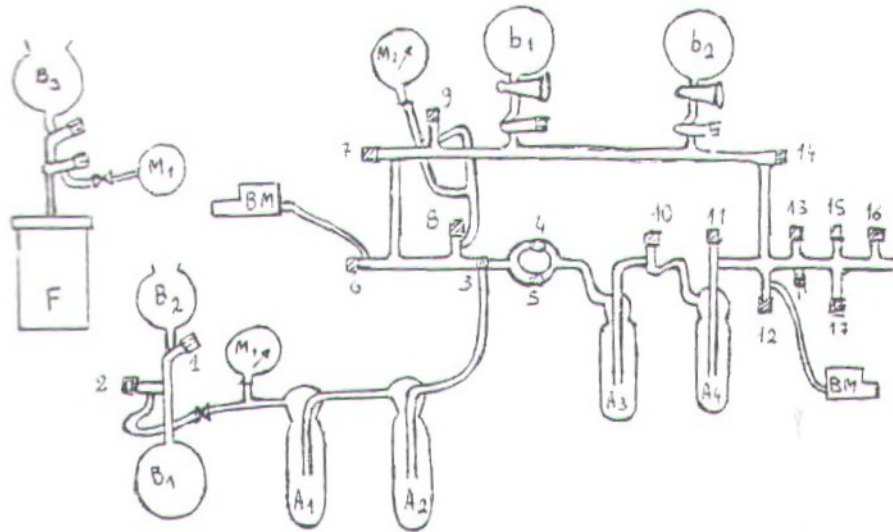
Para análise de ^{14}C , as amostras são processadas até a obtenção do acetileno. A preparação é feita em uma linha de vidro acoplada a um sistema de vácuo (Figura B.1), onde são realizadas as reações químicas. O sistema de vácuo compõe-se de uma bomba mecânica (BM) para o pré-vácuo, uma bomba turbomolecular (TM) para a obtenção de 10^{-3} Torr, um medidor de pressões entre 0 e 2000 mBar (M), um medidor Pirani (P) para medidas de até 10^{-2} Torr e AIM (Active Inverted Magnetron) para medidas abaixo de 10^{-2} Torr.

Figura B.1 – Linha de vidro para preparação



Segue na Figura B.2 um esquema com os elementos da linha de preparação para uma melhor compreensão das etapas em seguida.

Figura B.2 – Esquema dos elementos da linha de preparação

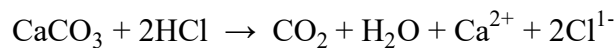


B.1.1 Química do radiocarbono

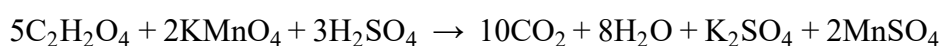
As amostras devem ser transformadas em acetileno (C_2H_2), que é obtido em duas etapas: a primeira para a retirada do carbono na forma de CO_2 , e a segunda para a síntese do acetileno desejado. Na primeira, acontece uma lenta reação entre a amostra e um ácido, onde dois balões são utilizados: um balão B1 para a amostra e outro balão B2 para o ácido, como pode ser visto na Figura B.3.

Para o processo de datação, é necessária a síntese de um gás de fundo, livre de ^{14}C , e de um gás padrão. Seguem abaixo as reações referentes à amostra e aos outros gases.

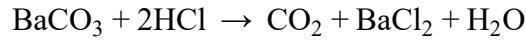
- (i) Para preparação do gás de fundo, utiliza-se mármore (carbonato de cálcio):



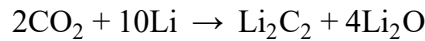
- (ii) As medidas da atividade do ^{14}C na amostra são comparadas com as de um padrão moderno, fornecido na forma de uma amostra de ácido oxálico, cujo teor de ^{14}C é conhecido. Para retirar o carbono desse padrão, utiliza-se $KMnO_4$ em um meio ácido, como mostrado a seguir:



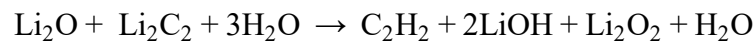
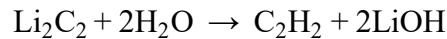
- (iii) Para a determinação da idade das águas, as amostras chegam ao laboratório na BaCO_3 . A etapa da obtenção do CO_2 é dada por:



Depois de obtido em um dos três processos, o CO_2 reage numa segunda etapa com lítio metálico a 600°C , produzindo Li_2C_2 numa reação que ocorre quantitativamente com um excesso de 10% de lítio:



Em seguida, adiciona-se água sem trício ao carbureto, sendo obtido em uma das seguintes reações o acetileno:



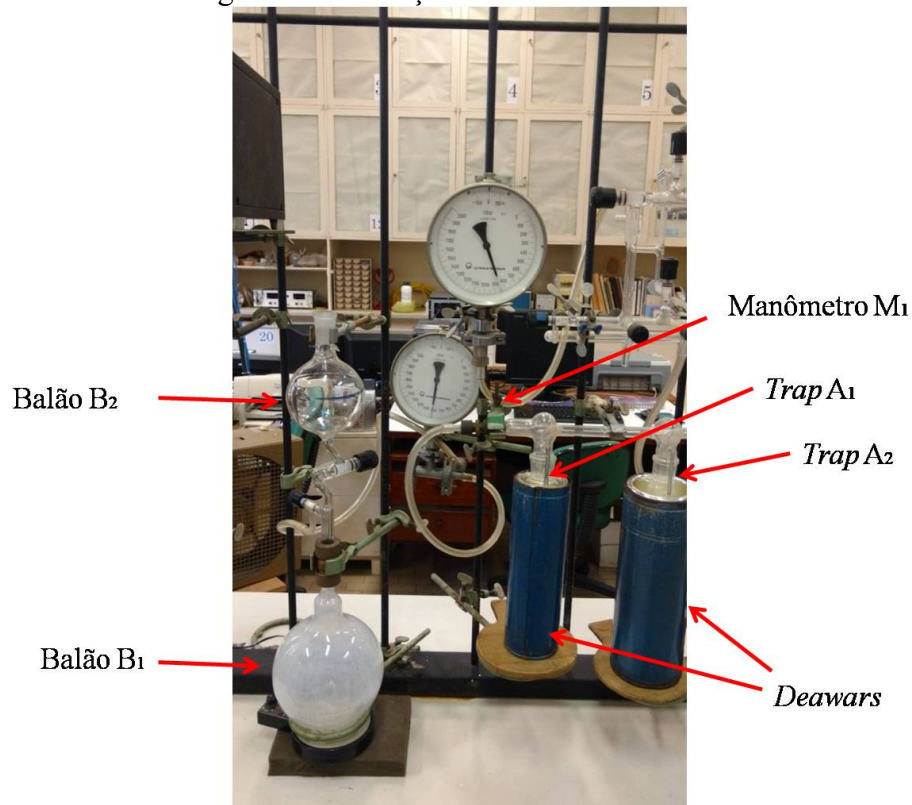
B.1.2 Preparação do CO_2

Para o preparo do CO_2 , utiliza-se a linha de vidro da Figura B.1, onde é feita a reação entre a amostra e o ácido. Antes do início, a linha deve ser bombeada para a retirada de outras moléculas, principalmente de água, permitindo a obtenção de um gás limpo. As instruções para a preparação do CO_2 são as seguintes:

- Utilizando-se a bomba turbomolecular, a linha de vidro deve ser bombeada até o vácuo de 10^{-3} Torr;
- Os balões *b1* e *b2* para o CO_2 são bombeados por no mínimo uma hora para limpeza. É aconselhável ter dois deles em condições de receber a amostra para o caso do gás produzir ter uma pressão superior a 760 Torr (1013 mBar);

- c) As amostras sólidas devem ser moídas e pesadas e colocadas no balão B_1 de dois litros, que deve ser bombeado o melhor possível até ser atingido alto vácuo;
- d) Coloca-se no balão B_2 uma mistura de 250 mL de água destilada com 250 mL de HCl;
- e) Os *traps* A_1 e A_2 servem para remoção d'água. Para isso, usa-se um *dewar* (Figura B.3) contendo uma mistura de nitrogênio líquido e álcool a uma temperatura de aproximadamente -78°C . Já os *traps* A_3 e A_4 servem para congelar o CO_2 , sendo utilizado um *dewar* com nitrogênio líquido à temperatura de -196°C ;
- f) Fecha-se a torneira 3 (Figura B.2). Deixa-se o ácido em B_2 descer lentamente para a amostra em B_1 e espera-se até a pressão do CO_2 , marcada em M_1 , ficar maior do que 133 mBar (Figura B.3). Atingido esse valor, deixa-se o gás passar lentamente ao *trap* A_3 envolvido com nitrogênio líquido abrindo-se as torneiras 3 e 4;

Figura B.3 – Reação entre ácido e amostra



- g) Terminada a reação, bombeia-se rapidamente para cima o CO_2 usando a torneira 12; Fecha-se a torneira 4 e são abertas as torneiras que se comunicam com o balão;
- h) Faz-se vácuo no medidor M_2 . Verifica-se se a torneira 8 está fechada e a torneira 9 está aberta para permitir a medida da pressão na parte de cima da linha;

- i) Retira-se de A_3 o *dewar* com nitrogênio líquido, coloca-se em A_4 o *dewar* com a mistura de nitrogênio líquido e álcool para a remoção de água;
- j) Lê-se a pressão em M_2 depois de todo o gás descongelado, que passa a ocupar A_3 e A_4 , os balões b_1 e b_2 , a linha e o medidor de pressão. É conveniente coletar o gás da linha, aumentando a pressão do balão determinada anteriormente. Para isso, é necessário multiplicar o valor da pressão por um fator característico da linha. Anota-se o número da amostra e a sua pressão no balão.

B.1.3 Preparação do acetileno – C_2H_2

O CO_2 obtido deve ser transformado em acetileno. Para isso, o CO_2 reage com lítio metálico a $600^\circ C$, resultando em carbureto de lítio, que reage com água para a obtenção do acetileno desejado. Usa-se a mesma linha de preparação do CO_2 e um forno F (Figura B.4) ligado a ela, onde o lítio é aquecido. Esse processo é realizado nas seguintes etapas:

- a) A linha de vidro deve ser limpa e bombeada até alto vácuo;
- b) Coloca-se o lítio no forno em uma quantidade dependendo do CO_2 – 1,7 g de lítio para cada litro de CO_2 . Fecha-se o forno e bombeia-se com a bomba turbomolecular durante todo o tempo de aquecimento do lítio até $600^\circ C$, ocorrendo sempre circulação de água para arrefecimento pela tampa do forno. A temperatura deve ser atingida em aproximadamente 2 minutos. Deixa-se por 10 minutos o forno sendo bombeado;
- c) Fecha-se a bomba turbomolecular deixando o CO_2 reagir com o lítio derretido. Coloca-se o CO_2 em etapas. Quando a pressão do manômetro M_1 zerar, a reação terminou;
- d) Eleva-se a temperatura a $780^\circ C$ e assim permanece por uma hora;
- e) Resfria-se até a temperatura ambiente utilizando um ventilador. Bombeia-se um pouco e verifica-se o funcionamento da válvula de ventil V conectada com a torneira 17;
- f) Coloca-se lentamente no forno um volume de 3 a 4 litros de água sem trício (balão B_3), sempre resfriando o forno com água circulante e com o ventilador;
- g) O acetileno formado deve passar pelos *traps* A_1 e A_2 de remoção d'água e só se deve permitir a passagem do gás para os *traps* A_3 e A_4 com nitrogênio líquido quando a pressão atingida for de 933 mBar, o que permite uma melhor remoção de água;
- h) O C_2H_2 ficará retido no *trap* A_2 ;

- i) O hidrogênio produzido deve sair da linha através da válvula ventil V , que se abre a 760 Torr, ou 1013 mBar;
- j) A reação termina quando a pressão de C_2H_2 mostrada no manômetro M_1 não aumenta mais;
- k) Fecha-se a válvula V utilizando-se a torneira 17 (Figura B.5) e retira-se lentamente o hidrogênio com a bomba mecânica, fazendo o gás que ficou na linha passar pelos *traps* resfriados com nitrogênio líquido para a fixação do C_2H_2 e pelos com a mistura com álcool para a fixação da água;
- l) Isola-se os *traps* A_3 e A_4 com o C_2H_2 , fechando-se a torneira 4;
- m) Retira-se o *dewar* com nitrogênio líquido, coloca-se outro com a mistura com álcool em A_4 e deixa-se o gás passar lentamente para o balão b_1 ou b_2 . Lê-se a pressão em M_2 e multiplica-se pelo fator da linha;
- n) Faz-se vácuo no medidor M_2 . Verifica-se se a torneira 8 está fechada e a torneira 9 aberta para permitir a medida da pressão na parte de cima da linha;
- o) Calcula-se a eficiência da reação, em percentagem, dividindo a pressão do C_2H_2 pela metade da pressão do CO_2 e multiplicando por 100;
- p) Anota-se no balão o número da amostra, a data de preparação e a pressão do C_2H_2 .

Figura B.4 – Forno para preparação do acetileno

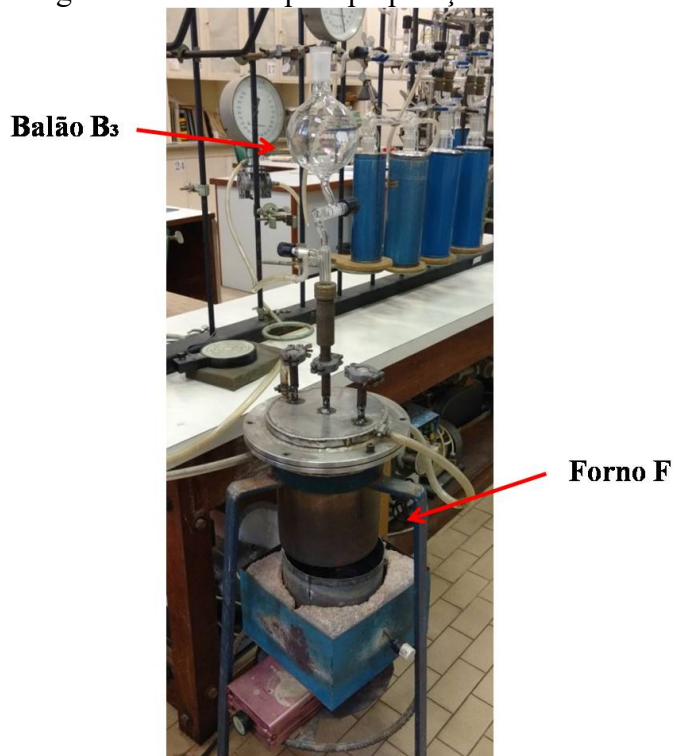
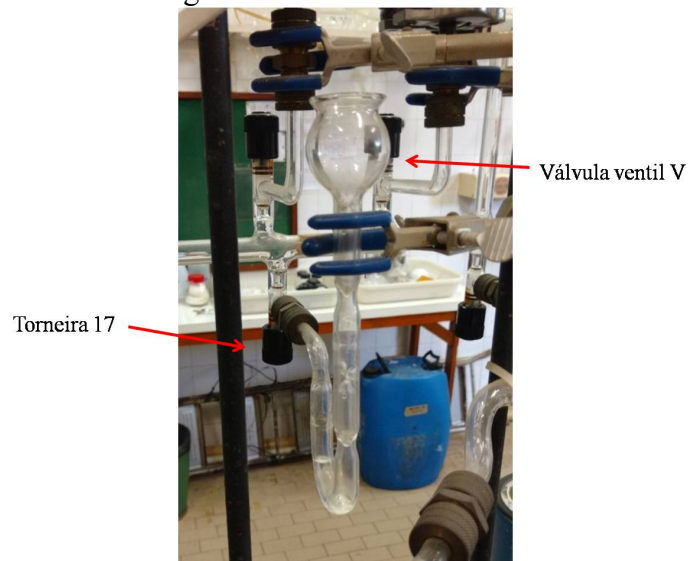


Figura B.5 – Válvula ventil V



A.1.4 Preparação do padrão do ácido oxálico

Seguem-se os passos descritos a seguir:

- a) Coloca-se em B_1 20 g do padrão oxálico, fecha-se rapidamente o vidro com o padrão e sela-se com fita crepe;
- b) Acrescenta-se 9 mL de H_2SO_4 diluídos em 50 mL de água destilada;
- c) Coloca-se o ímã do agitador A em B_1 e faz-se vácuo rapidamente sobre a amostra até 107 mBar;
- d) Prepara-se uma solução saturada de permanganato de potássio ($KMnO_4$) e água, de modo que fiquem cristais dissolvidos no fundo de um Becker de 500 mL;
- e) Coloca-se o permanganato em B_2 e procede-se como na preparação de qualquer CO_2 . Isola-se o sistema do vácuo, usam-se os *traps* A_1 e A_2 e abre-se vagarosamente a torneira para a passagem do permanganato;
- f) Liga-se o agitador durante todo o tempo para a reação ser mais rápida;
- g) A solução que é roxa em B_2 fica rosa em B_1 , o que indica haver reação;
- h) Coleta-se o gás somente depois que a solução fica rosa em B_1 , o que indica que a reação terminou;
- i) Para coletar o gás no balão de 6 L (b_1), procede-se como na preparação do CO_2 .

Obs.: a reação é muito lenta.

B.2 ADMISSÃO DE AMOSTRAS AO CONTADOR

As amostras preparadas na forma de acetileno são colocadas no detector utilizando-se a linha de vidro da Figura B.6, que é conectada ao contador.

Figura B.6 – Linha de admissão ao contador



B.2.1 Mistura das Amostras

As amostras muitas vezes não produzem uma quantidade de gás suficiente para o funcionamento do contador. Neste caso, complementa-se a amostra com o gás de fundo.

A amostra deve ser misturada quando a quantidade de C_2H_2 não for suficiente para produzir no detector uma pressão superior a 986 mBar, ou seja, a mistura é necessária quando a pressão da amostra no balão de 6 L for menor que 130 Torr.

Pode-se usar qualquer gás para a mistura, mas é melhor a utilização do gás de contagem de fundo. O volume onde se faz a mistura deve ser o mesmo para a amostra e para o gás adicionado.

A mistura dos gases é feita na linha de vidro de admissão de amostra no detector através dos seguintes passos:

- a) Mede-se a pressão da amostra (chamando-a de a) que estava em b_1 quando passa a ocupar parte da linha, o balão e o *trap* A_1 (na mesma posição do da Figura B.2). A seguir, congela-se com um *dewar* com nitrogênio líquido a amostra em A_1 ; bombeia-se acima. Se houver ar junto com a amostra, deixa-se descongelar e repete-se o processo;
- b) Coloca-se na linha o gás de fundo, que estava em b_2 , numa quantidade cuja pressão (chamada de b) somada à pressão da amostra produza 140 Torr ou um pouco mais. Congela-se o gás utilizando um *dewar* com nitrogênio líquido no outro *trap*, o A_2 . Os gases devem ser congelados separadamente para se ter certeza de que estão limpos;
- c) Anota-se as pressões a e b no balão, elas são necessárias para os cálculos;
- d) Descongela-se os gases dos dois *traps* A_1 e A_2 e ao mesmo tempo são levados ao balão b_1 de 6 L onde estava a amostra.

B.3 MEDIDA DAS AMOSTRAS

A medida da atividade do radiocarbono nas amostras é feita utilizando-se um detector proporcional, que funciona com uma pressão de 760 Torr de acetileno. Este detector é colocado dentro de outro em forma de anel, formando um sistema de anticoincidência.

O detector anel é cheio com gás butano à pressão um pouco acima de 1atm, sendo necessário renovar constantemente o gás do detector. O conjunto de detectores é colocado dentro de uma blindagem de chumbo, estando o detector interno se comunicando com a linha de admissão.

Para cada amostra, escolhe-se uma voltagem de trabalho conveniente. Deixa-se contar aproximadamente por 900 minutos, de preferência à noite, sendo registradas as contagens de 50 em 50 minutos. Para este registro, usa-se um computador acoplado ao sistema de contagem. A escolha da voltagem de trabalho é feita depois de construído um patamar. Ela corresponde à voltagem onde a taxa de contagem é exatamente a metade da do patamar multiplicada pelo fator $f = 1,071$.

B.3.1 Padrão e gás para contagem de fundo

O padrão utilizado na medida do radiocarbono é o ácido oxálico transformado em acetileno. O gás para medida da radiação de fundo é obtido com amostra de mármore.

Os resultados das análises destes gases são utilizados como referência para medidas de outras amostras. Na rotina de análise do carbono-14, devem-se ser tomados os seguintes cuidados:

- a) As amostras devem ser estocadas de 5 a 6 semanas antes da medida, o que corresponde aproximadamente a 10 meias-vidas do Radônio;
- b) Quando outra amostra é medida recentemente, o detector deve ser bombeado durante cerca de 3 horas com alto vácuo. Quando a amostra medida anteriormente for de gás padrão, deve-se bombear por mais tempo;
- c) O gás de fundo deve ser medido, no mínimo, uma vez por mês;
- d) Quando o sistema trabalha em rotina, mede-se o padrão quatro vezes ao ano;
- e) Durante o fim de semana, não devem ser medidas amostras recentes e nem o padrão, mas gás velho ou gás de fundo;
- f) Quando se adquire água velha para o laboratório, prepara-se amostras para contagem de fundo e, a fim de garantir não haver mudanças na atividade da amostra, controla-se a taxa de contagem por cerca de 6 semanas;
- g) Recebendo água velha de outro local, dá-se um novo número ao gás preparado com a nova água;
- h) Prepara-se o padrão duas vezes ao ano e dá-se a ele o mesmo número que tem o gás de fundo utilizado na época. Desse modo, tem-se sempre o gás de fundo e o padrão preparados com a mesma água.

B.3.2 Voltagem de trabalho no detector

B.3.2.1 Detector interno tipo Geyh

A medida da taxa de contagem de cada amostra é feita com o detector na voltagem de trabalho, que é determinada depois de obtido o patamar. Após colocar a amostra no detector, varia-se a tensão da fonte e anota-se a taxa de contagem, sendo observadas as seguintes etapas:

- a) Após ser retirada do detector interno a amostra do dia anterior, bombeia-se com a bomba turbomolecular. Então se coloca a nova amostra e espera-se a estabilização da pressão em M_2 , lê-se e anota-se o seu valor. A pressão do gás no detector deve estar entre 740 e 760 Torr;
- b) Muda-se na eletrônica a chave de *TOT* para *PLATEAU*;
- c) Coloca-se a alta tensão em *ON* estando todas as chaves em zero. Lentamente se vai a 1000 V, 2000 V e 3000 V, depois de 100 em 100 volts, observando-se o início da contagem no display;
- d) Quando as contagens começam a ficar diferentes de zero, mede-se o valor de 5 minutos e continua-se aumentando a voltagem de 100 em 100 V, anotando-se sempre os valores das contagens. Quando o patamar é atingido, a taxa de contagem não varia muito com o aumento de tensão;
- e) No final do patamar as contagens aumentam rapidamente e se pára neste valor de tensão;
- f) Calcula-se a contagem média do patamar e determina-se a voltagem média correspondente;
- g) Quando já se tem determinado um fator *f*, multiplica-se pela voltagem média e tem-se o ponto de trabalho para a amostra;
- h) Quando o detector é novo ou quando consertado, determina-se novamente o fator de multiplicação através da razão:

$$F = \frac{\text{valor correspondente à contagem média}}{\text{voltagem média}}$$

- i) Determina-se este fator de dez a quinze vezes, usando-se diferentes amostras e calcula-se com todos eles um valor médio de *f* que será o fator de multiplicação utilizado na rotina.

B.3.2.2 Detector tipo Oescher (Detector anel)

O sistema de medidas (Geyh) usa um detector anel (Figura B.7) com gás butano em fluxo contínuo em tubulação para fora do laboratório. Com a alta tensão, este gás se

polimeriza, diminuindo a pressão e modificando as contagens. É para evitar este problema que se deixa um fluxo contínuo de gás.

Figura B.7 – Detector externo



O patamar e a voltagem de trabalho do detector externo são determinados do mesmo modo que ara o detector interno.

B.3.3 Retirada de dados

Com a amostra colocada no detector e a voltagem de trabalho no ponto de operação, obtêm-se os valores das taxas de contagem que serão utilizadas na determinação do percentual de carbono e da idade. Estes dados são obtidos depois que a amostra é contada durante cerca de 900 minutos, seguindo-se as seguintes etapas:

- a) Deixa-se a amostra contando durante a noite e os valores são registrados de 50 em 50 minutos;
- b) Calcula-se o valor médio da contagem de anti-coincidência e da taxa de contagem do contador externo;

- c) As contagens de coincidência e do contador externo permanecem aproximadamente constantes;
- d) A medida de anti-coincidência é boa se, para 10 valores, 7 ou 8 estiverem no limite de 1σ e os outros no limite de 2σ . Quando se tem 20 valores, a medida ainda é boa se um único valor estiver no intervalo 3σ ;
- e) É necessário medir todas as amostras duas vezes, de preferência de uma a duas semanas após a primeira medida. Comparam-se os dois valores com um teste estatístico. Para duas medidas, o valor do qui-quadrado deve ser abaixo de 9,3;
- f) Se as duas medidas não estão de acordo, mede-se outra vez e comparam-se depois os três valores;
- g) Tendo-se algumas medidas de contagem de fundo, determina-se o valor a ser usado no cálculo da idade;
- h) Deve-se fazer o mesmo com as medidas do padrão;
- i) Com o valor médio das contagens de fundo, determina-se o valor do padrão e com os dois valores calcula-se o pmC (percentual de carbono moderno) e a idade das amostras.

ANEXO C – Detalhes sobre o funcionamento do Contador

Nota: texto adaptado do livreto “Carbono-14 no ciclo hidrológico – Ocorrência, medida e aplicação”, manual do Laboratório de Carbono-14 do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

O contador para Carbono-14 da UFC tem um volume de 0,89 mL e trabalha a uma pressão da ordem de 1 atm, utilizando aproximadamente 0,1 mol de acetileno. A necessidade dessa quantidade de acetileno determina o volume de água a ser coletado no campo. Assim, as determinações do teor de carbono livre e de bicarbonato presentes na amostra são fundamentais nessa parte do trabalho.

SISTEMA DE CONTAGEM

Os contadores proporcionais a gás são tubos cilíndricos cheios com um gás ou uma mistura de gases a uma pressão de cerca de 1 atm. O cilindro tem uma voltagem negativa em relação ao fio central colocado em seu eixo. Este fio aterrado através de um resistor que serve como entrada para um amplificador.

Quando uma partícula ionizante se move através do gás, aparece no contador um número de elétrons igual ao número de íons positivos ao longo do percurso. O campo elétrico nas proximidades do fio central é dado por:

$$E(r) = \frac{V}{r \cdot \ln(r_c/r_w)}$$

Onde V é a voltagem, r_w é o raio do fio e r_c o raio do contador. Para um dos contadores usados no laboratório, $V = 4000$ V, $r_w = 25\mu\text{m}$, $r_c = 6,5\text{cm}$ e o campo elétrico perto do fio é da ordem de $2 \cdot 10^5$ V/m.

Os elétrons são atraídos e acelerados. Ao longo de seu deslocamento, colidem com as moléculas do gás, ionizando-o. Como a velocidade de migração dos elétrons em um contador com esta intensidade de campo elétrico é da ordem de 10^6 cm/s, eles têm energia suficiente para produzir várias ionizações. Cada elétron liberado no processo produz elétrons adicionais, ocorrendo assim uma multiplicação (avalanche de elétrons). Obtêm-se fatores de multiplicação mais altos que 10^5 , mas são preferidos fatores da ordem de 10^3 na prática.

Chegando ao fio central, os elétrons produzem um sinal com duração de aproximada 10^{-5} s, que, em condições apropriadas, é proporcional à perda de energia da partícula ionizante.

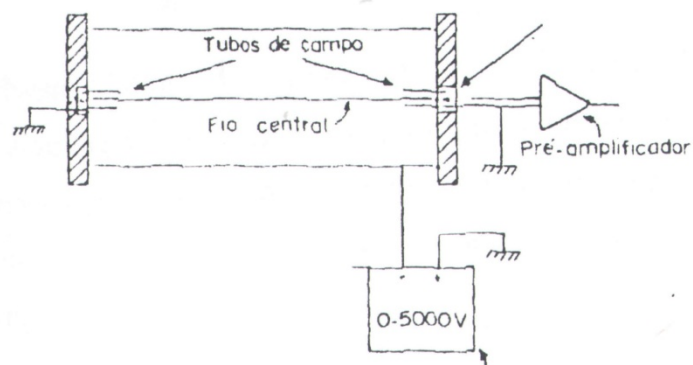
Alguns efeitos merecem atenção e podem ser a causa do mau funcionamento do contador. São eles:

- a) Como os íons positivos que se deslocam têm velocidades muito menores, há grande probabilidade de recombinações, diminuindo o ganho;
- b) A eletronegatividade de alguns gases pode produzir íons negativos, influenciando negativamente o fator de multiplicação e a forma do pulso;
- c) Gases que emitem fótons durante o processo de excitação devem ser desprezados, pois estes fótons podem produzir uma emissão fotoelétrica no cátodo e os fotoelétrons causarão novas avalanches no fio.

Todos esses efeitos são pequenos em contadores com amplificação gasosa baixa e mostram que os gases de contagem (gases de entretenimento) precisam ser escolhidos e limpos cuidadosamente.

Outra dificuldade na construção de um contador proporcional é o efeito de borda. Consiste no aparecimento de uma corrente de fuga para o fio central e uma perturbação na homogeneidade do campo elétrico, sendo necessária a introdução de um tubo de campo (Figura C.1) nas extremidades do fio, sendo aterrado.

Figura C.1 – Detector proporcional a gás



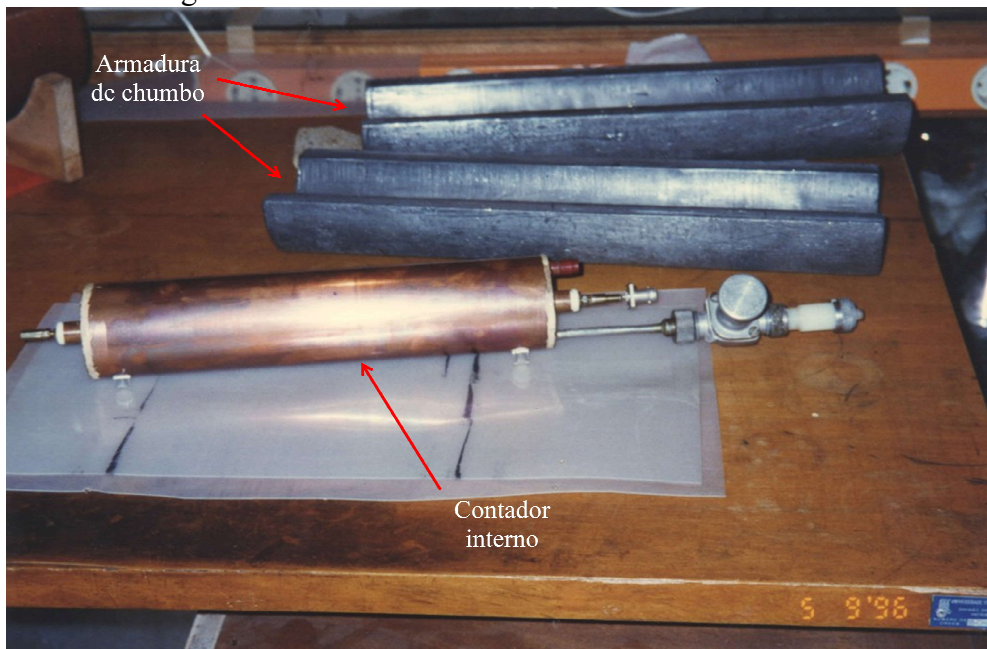
Outro ponto que deve ser lembrado é a homogeneidade do fio central, que pode influenciar fortemente a multiplicação. Mas o fator mais importante na contagem de baixo

nível de radiação beta de baixa energia é a redução da contagem de fundo e a otimização da eficiência.

A contagem de fundo de um detector tem origem em várias fontes. Se a substância radioativa a ser contada for transformada em um gás, diminui-se a probabilidade de processos de interação dos raios cósmicos com a amostra, sendo os pulsos de radiação de fundo reduzidos a um mínimo.

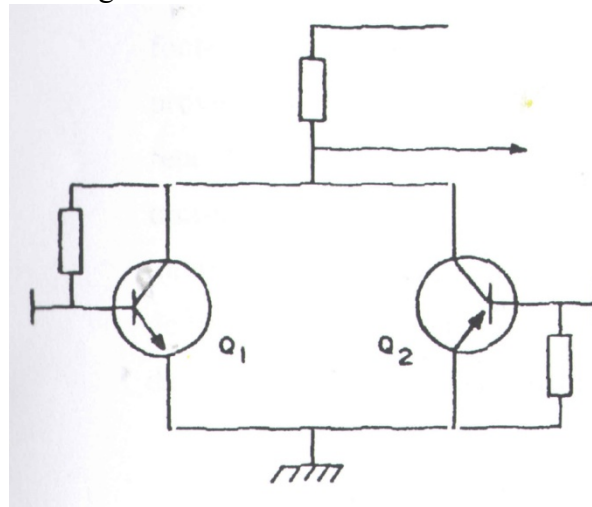
Substâncias radioativas naturais, como as da família do Urânio, do Tório e do ^{40}K , são outras contribuições importantes para a contagem de fundo. Para diminuir a radiação cósmica de baixa penetração, utiliza-se uma blindagem de chumbo (Figura C.2). Uma blindagem adicional de boro ou parafina absorve neutrons que são liberados pelos raios cósmicos em interações com o material e as contagens induzidas por eles.

Figura C.2 – Armadura de chumbo e contador interno



Um método ainda mais efetivo para reduzir a influência da contagem de fundo é através do uso de um segundo contador (Figura B.7) em forma de anel envolvendo o contador central. Os dois contadores são ligados a um circuito de anticoincidência, como mostrado na Figura C.3.

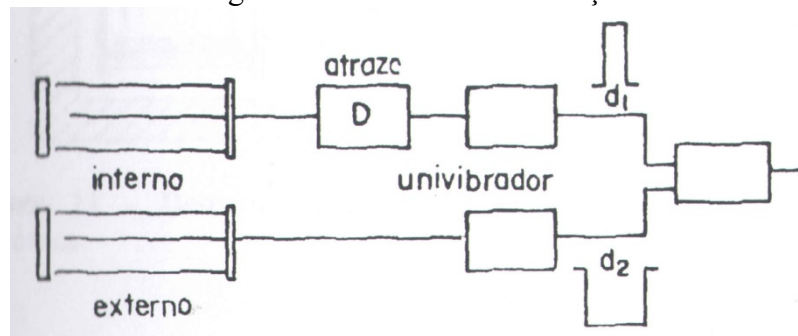
Figura C.3 – Circuito de anticoincidência



O transistor Q_1 tem uma tensão para conduzir e a voltagem de saída do circuito é nula. Quando chega somente um sinal positivo do contador interno, o transistor Q_2 fecha e a voltagem de saída atinge o valor de V_{cc} durante o período em que o pulso é permanente. Quando chega ao mesmo tempo um sinal negativo do contador externo, o transistor Q_2 abre e a voltagem de saída permanece zero, como no início, cancelando assim os pulsos dos raios cósmicos que atingem os dois contadores.

Para obter um bom resultado com este circuito, deve-se fazer com que o pulso do contador externo elimine completamente o do contador interno quando produzidos por eventos simultâneos. Devido ao tempo finito de coleta dos elétrons no fio central, o pulso de anticoincidência pode ocorrer posteriormente ao do contador central e, conseqüentemente, não ser cancelado completamente. Para prevenir esse efeito, o pulso do contador interno é primeiramente atrasado de um tempo D maior que o tempo de coleta no contador e produz um sinal retangular e positivo de duração d_1 . O contador de anticoincidência produz de imediato um pulso negativo de duração $d_2 > d_1$. O processo é esquematizado na Figura C.4.

Figura C.4 – Sistema de detecção

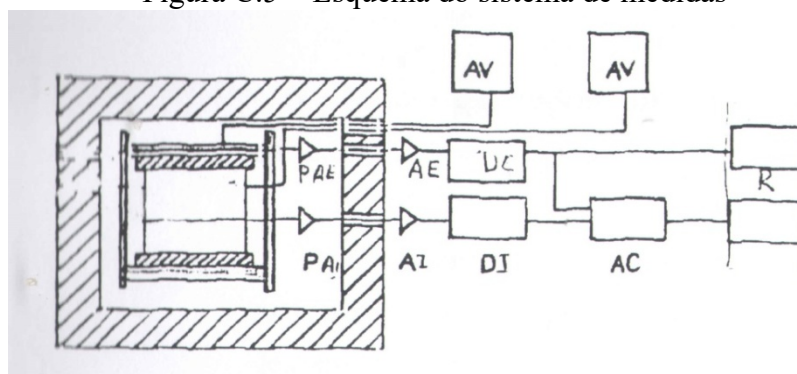


Consegue-se com esse método uma redução muito efetiva da contagem de fundo. Um contador sem blindagem, por exemplo, tem uma taxa de 2000 cpm. Com blindagem de chumbo e de ferro, essa contagem é reduzida até 800 cpm. Utilizando a blindagem e o circuito de anticoincidência, esse número cai para cerca de 2,7 cpm. Essa radiação de fundo remanescente que determina o limite da detecção é causada por:

- Impurezas α e β no material do tubo do contador;
- Fotoelétrons e elétrons Compton liberados através de interação de γ de raios cósmicos com a parede do contador;
- Mésons, que podem atravessar o contador sem afetar o circuito de anticoincidência.

O sistema de medida de ^{14}C da UFC, mostrado esquematicamente na Figura C.5, tenta combinar uma alta eficiência de contagem com baixas contagens de fundo.

Figura C.5 – Esquema do sistema de medidas

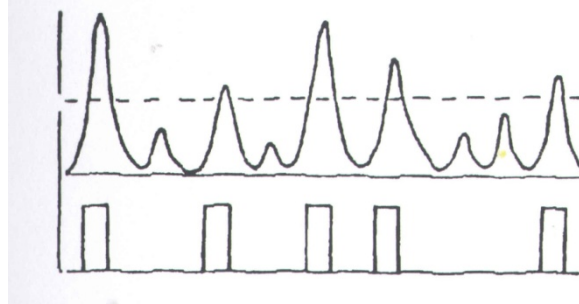


Os detectores estão instalados dentro de um “castelo” de tijolos de chumbo (Figura C.7) com cerca de 10 cm de espessura. O contador principal, que contém ^{14}C na forma de gás acetileno a uma pressão de 760 Torr, é circulado por um contador de

antico incidência em forma de anel, no qual o gás butano é usado como gás de contagem. O espaço entre eles é preenchido com 3 cm de chumbo velho, livre de radioatividade (Figura C.2).

Duas fontes de alta tensão (AV) fornecem voltagens estabilizadas de até 5000 V. Ambos os contadores são empregados na faixa proporcional. Seus sinais entram em dois pré-amplificadores (P), tendo uma amplificação de fator 10. Os amplificadores principais lineares têm um ganho variável de até 100. Os discriminadores D servem para cortar sinais não desejados de baixo nível, que vêm principalmente de ruído eletrônico. Sua ação e a dos formadores são ilustradas no esquema de sinal na Figura C.6.

Figura C.6 – Pulsos do amplificador e pulsos depois do discriminador e do univibrador



Somente sinais ajustáveis acima da janela (usualmente na ordem de mV) entram num formador de pulsos e provocam a saída de sinais retangulares padronizados, os quais são contados diretamente ou entram no circuito lógico. Os sinais coincidentes são rejeitados e o registrador somente registra os pulsos da própria amostra ou de uma radiação que pode ser causada por contaminações presentes no contador interno.

Atualmente, utilizando-se o acetileno sob pressão de 760 Torr, o sistema tem contagem de fundo de 6,2 cpm, enquanto que o carbono recente tem uma taxa de contagem de 22,3 com nas mesmas condições.

Figura C.7 – Castelo de chumbo



ANEXO D – O CÁLCULO DA IDADE

Nota: texto baseado no Manual de Preparação e Análise de Amostras, do Laboratório de Carbono-14 do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. 3ª edição. Fortaleza, Maio de 2000.

A cada 50 minutos é registrado o número m de contagens dos últimos 50 minutos, sendo catalogados os números registrados para um tempo total T . Seguem abaixo as instruções de depuração dos dados e do tratamento estatístico para a determinação da idade de uma amostra.

D.1 Determinação da contagem média

Seleciona-se o menor valor m entre os registrados, definindo-se um valor m_0 , de forma que $m_0 = m + 3\sqrt{m}$

Passas-se então, para efeito de cálculo, a considerar apenas os valores registrados dentro do intervalo de $(m_0 - 3\sqrt{m_0})$ a $(m_0 + 3\sqrt{m_0})$.

Cada uma das n contagens é feita de t em t minutos, de forma que o valor médio por minuto das contagens pode ser dado por:

$$N_{\text{méd}} = \frac{\sum m_i}{\sum t} = \frac{\sum m_i}{T} \quad (\text{D.1})$$

Onde T é o tempo total de contagem somente das amostras consideradas.

O desvio padrão, importante para a análise da distribuição dos dados, pode ser dado por:

$$SN = \sqrt{\frac{N_m}{T}} = \frac{\sqrt{\sum m_i}}{T} \quad (\text{D.2})$$

A distribuição dos valores das contagens m_i pode ser verificada se é estatisticamente boa através da medida do desvio padrão de seus valores, que é dado por $\sigma = \sqrt{\bar{M}}$, onde $\bar{M} = \sum m_i/n$.

O σ é utilizado para estabelecer intervalos de valores através dos quais é verificado se a distribuição segue aproximadamente o comportamento de uma distribuição normal, onde se espera que cerca de 68% das contagens estejam entre $\bar{M} - \sigma$ e $\bar{M} + \sigma$, cerca de 95% entre $\bar{M} - 2\sigma$ e $\bar{M} + 2\sigma$ e cerca de 99% entre $\bar{M} - 3\sigma$ e $\bar{M} + 3\sigma$. Para essa verificação, fixam-se os valores N_1, N_2, N_3, N_4, N_5 e N_6 , onde:

Tabela D.1 – Pontos fixados na distribuição vs. distância até a média					
N_1	N_2	N_3	N_4	N_5	N_6
$\bar{M} - \sigma$	$\bar{M} + \sigma$	$\bar{M} - 2\sigma$	$\bar{M} + 2\sigma$	$\bar{M} - 3\sigma$	$\bar{M} + 3\sigma$

Verifica-se posteriormente se os valores das contagens entre os seus intervalos seguem o que se esperaria de uma distribuição normal, o que se refletiria graficamente em uma gaussiana num histograma.

D.2 Contagem para o gás de fundo

O valor $NO_{\text{méd}}$ da contagem do gás de fundo usado nos cálculos para a idade é a média dos valores das contagens dos últimos meses, sendo calculado pela expressão seguinte:

$$NO_{\text{méd}} = \frac{\sum \left(\frac{760}{P} \right) \left(\frac{NO}{SNO^2} \right)}{\sum \left(\frac{1}{SNO^2} \right)} \quad (\text{D.3})$$

Onde cada NO é a média para cada uma das contagens realizadas, P a pressão do gás no detetor e SNO os seus respectivos desvios padrões. O inverso do quadrado dos desvios serve como um peso na média, enquanto o a razão com a pressão serve como um fator de correção. Já o desvio padrão do valor médio pode ser dado por:

$$SNO_{\text{méd}} = \frac{1}{n} \sqrt{\sum SNO^2} \quad (\text{D.4})$$

D.3 Contagem líquida média do padrão

A contagem líquida NPL do padrão pode ser dado pela expressão:

$$NPL = F_2 \frac{760}{P} (NP_{\text{méd}} - NO_{\text{méd}}) \quad (\text{D.5})$$

Onde F_2 é um fator de correção que depende do padrão usado no laboratório (no caso, $F_2 = 0,95$) e $NP_{\text{méd}}$ o valor médio para cada contagem para o padrão. Já o desvio padrão da contagem líquida pode ser dado por:

$$SNPL = F_2 \left(\frac{760}{P} \right) \sqrt{SNP^2 + SNO^2} \quad (\text{D.6})$$

O valor usado no cálculo da idade é o valor médio do NPL, que pode ser dado pela seguinte média ponderada:

$$NPL_{\text{méd}} = \frac{\sum \left(\frac{760}{P} \right) \left(\frac{NPL}{SNLP^2} \right)}{\sum \left(\frac{1}{SNLP^2} \right)} \quad (\text{D.7})$$

E o desvio padrão médio é dado por:

$$SNLP_{\text{méd}} = \frac{1}{n} \sqrt{\sum SNLP^2} \quad (\text{D.8})$$

D.4 Contagem líquida média da amostra

O valor da contagem líquida para a amostra é dado pela expressão:

$$NL = F_1 \frac{760}{P} (N_{\text{méd}} - NO_{\text{méd}}) \quad (\text{D.9})$$

Onde P é a pressão em Torr no detector e F_1 é um fator de correção relativo à mistura da amostra com o gás de fundo, quando a pressão da amostra é insuficiente. Sendo a e

b as pressões da amostra e do gás de fundo respectivamente, o fator é dado por $F_1 = (a + b)/a$. Já o desvio padrão é dado por:

$$SNL = \frac{760}{2P} F_1 \sqrt{SN^2 + SNO^2} \quad (D.10)$$

Cada amostra é medida não somente uma vez. Os valores de NL e SNL para cada medição são utilizados para calcular $NL_{méd}$ e $SNL_{méd}$, valores médios que são utilizados para nos cálculos finais. As expressões para esses valores são dadas por:

$$NL_{méd} = \frac{\sum \left(\frac{760}{P} \right) \left(\frac{NL}{SNL^2} \right)}{\sum \left(\frac{1}{SNL^2} \right)} \quad (D.11)$$

$$SNL_{méd} = \frac{1}{n} \sqrt{\sum SN^2} \quad (D.12)$$

Finalmente, o percentual de carbono moderno (pmC) de uma amostra, valor que é utilizado para o cálculo da idade, é dado através da razão entre o valor médio $NL_{méd}$ da contagem líquida de uma amostra e a contagem líquida $NPL_{méd}$ do padrão, de forma que:

$$pmC = \left(\frac{NL_{méd}}{NPL_{méd}} \right) \cdot 100 \quad (D.13)$$

D.5 Cálculo do erro do pmC

Considerando o desvio padrão SN da amostra, o desvio padrão SNP do padrão e o ruído de fundo SNO , o erro do percentual de carbono moderno pode ser expresso por:

$$S_{pmC}^2 = \left(\frac{\delta pmC}{\delta NP} \right)^2 SNP^2 + \left(\frac{\delta pmC}{\delta N} \right)^2 SN^2 + \left(\frac{\delta pmC}{\delta NO} \right)^2 SNO^2 \quad (D.14)$$

Onde $\delta pmC/\delta N = 1/(NP - NO)$, $\delta pmC/\delta NO = (NP - N)/(NP - NO)^2$ e $\delta pmC/\delta NP = -(N - NO)/(NP - NO)^2$.

Fazendo das substituições, segue que:

$$\begin{aligned} \text{SpmC}^2 &= \left(\frac{-(N - NO)}{(NP - NO)^2} \right)^2 \text{SNP}^2 + \left(\frac{1}{(NP - NO)} \right)^2 \text{SN}^2 + \left(\frac{NP - N}{(NP - NO)^2} \right)^2 \text{SNO}^2 \\ \text{SpmC}^2 &= \frac{(N - NO)^2}{(NP - NO)^4} \text{SNP}^2 + \frac{\text{SN}^2}{(NP - NO)^2} + \frac{(NP - N)^2}{(NP - NO)^4} \text{SNO}^2 \end{aligned} \quad (\text{D.15})$$

Sendo $NL = N - NO$ e $NPL = NP - NO$, então:

$$\begin{aligned} \text{SpmC}^2 &= \frac{NL^2}{NPL^4} \text{SNP}^2 + \frac{\text{SN}^2}{NPL^2} + \frac{(NPL - NL)^2}{NPL^4} \text{SNO}^2 \\ \text{SpmC}^2 &= \frac{NL^2}{NPL^4} \text{SNP}^2 + \frac{\text{SN}^2}{NPL^2} + \frac{(NPL^2 - 2NL \cdot NPL + NL^2)}{NPL^4} \text{SNO}^2 \\ \text{SpmC}^2 &= \frac{NL^2}{NPL^2} \left[\frac{\text{SNP}^2}{NPL^2} + \frac{\text{SN}^2}{NL^2} + \frac{NPL^2 - 2NL \cdot NPL + NL^2}{NPL^2 \cdot NL^2} \text{SNO}^2 \right] \\ \text{SpmC}^2 &= \frac{\text{pmC}^2}{100^2} \left[\frac{\text{SNP}^2}{NPL^2} + \frac{\text{SN}^2}{NL^2} + \frac{\text{SNO}^2}{NL^2} - \frac{2\text{SNO}^2}{NPL \cdot NL} + \frac{\text{SNO}^2}{NPL^2} \right] \\ \text{SpmC} &= \frac{\text{pmC}}{100} \cdot R \end{aligned} \quad (\text{D.16})$$

Onde $R = \sqrt{\frac{\text{SNP}^2}{NPL^2} + \frac{\text{SN}^2}{NL^2} + \frac{\text{SNO}^2}{NL^2} - \frac{2\text{SNO}^2}{NPL \cdot NL} + \frac{\text{SNO}^2}{NPL^2}}$ é o erro do cálculo do percentual de carbono moderno.

D.6 Cálculo do erro da idade

A idade é dada através de $T = 8035 \cdot \ln(100/\text{pmC})$. Definindo $q = 100/\text{pmC}$, sendo $\text{SpmC} = \frac{\text{pmC}}{100} R$, segue que $Sq/q = R$.

O valor médio da idade pode, em função de q , ser dado por:

$$T_{\text{méd}} = 8035 \cdot \ln(100/\text{pmC}) \rightarrow T_{\text{méd}} = 8035 \cdot \ln(q) \quad (\text{D.17})$$

De acordo com o intervalo de erro da variável q , o valor máximo $T_{\text{máx}}$ e o mínimo $T_{\text{mín}}$ da idade podem ser dados por:

$$T_{\text{máx}} = 8035 \cdot \ln(q + Sq) \quad (\text{D.18})$$

$$T_{\text{mín}} = 8035 \cdot \ln(q - Sq) \quad (\text{D.19})$$

Estando a idade dentro do intervalo $[T_{\text{méd}} - \Delta T_1, T_{\text{méd}} + \Delta T_2]$, os valores de ΔT_1 e de ΔT_2 são calculados através das seguintes equações:

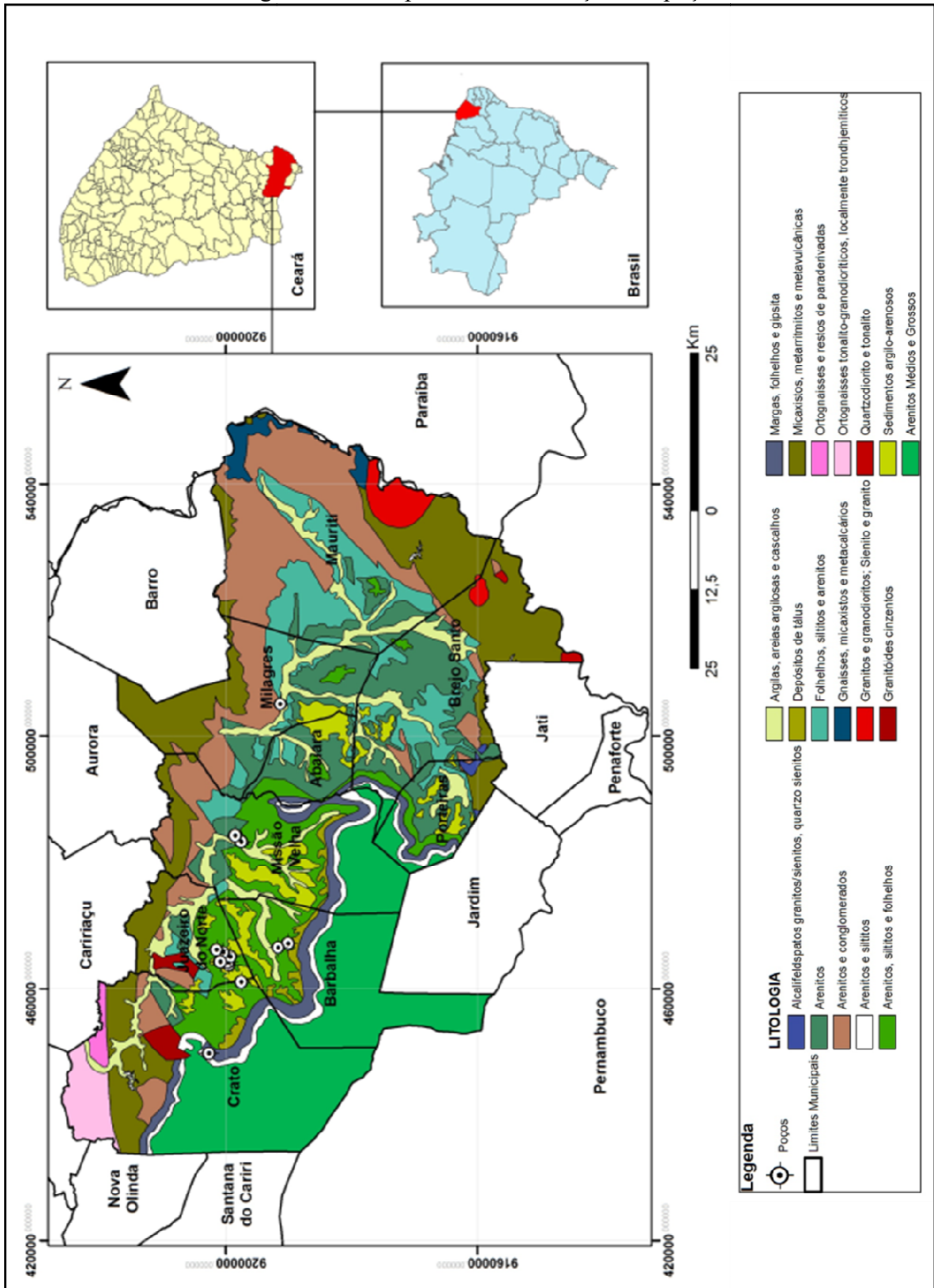
$$\begin{aligned} \Delta T_1 &= T_{\text{máx}} - T_{\text{méd}} = 8035 [\ln(q + Sq) - \ln(q)] \\ \Delta T_1 &= 8035 \cdot \ln(1 + R) \end{aligned} \quad (\text{D.20})$$

$$\begin{aligned} \Delta T_2 &= T_{\text{méd}} - T_{\text{mín}} = -8035 [\ln(q - Sq) - \ln(q)] \\ \Delta T_2 &= -8035 \cdot \ln(1 - R) \end{aligned} \quad (\text{D.21})$$

Assim, diz-se que a idade calculada é de $T_{\text{méd}}$ anos, com ΔT_1 para mais e ΔT_2 para menos.

ANEXO E – ÁREA

Figura E.1 – Mapa com a localização dos poços



Fonte: Atlas Digital de Geologia e Recursos Minerais do Ceará CPRM (2003) em Bruno (2013).