



UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

LUCAS DE NELSON MOREIRA CARLSON

**$\delta D$  E  $\delta^{18}O$  EM ÁGUAS METEÓRICAS: GENERALIDADES E MÉTODO PARA O  
SEU MONITORAMENTO COMO UMA PERSPECTIVA PARA O ESTUDO  
HIDROLÓGICO NO CEARÁ**

FORTALEZA

2022

LUCAS DE NELSON MOREIRA CARLSON

$\delta D$  E  $\delta^{18}O$  EM ÁGUAS METEÓRICAS: GENERALIDADES E MÉTODO PARA O SEU MONITORAMENTO COMO UMA PERSPECTIVA PARA O ESTUDO HIDROLÓGICO NO CEARÁ

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Lenz César.

Coorientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Maria Marlúcia Freitas Santiago.

FORTALEZA  
2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- C281 Carlson, Lucas de Nelson Moreira.  
 $\delta D$  e  $\delta^{18}O$  em águas meteóricas: generalidades e método para o seu monitoramento como uma perspectiva para o estudo hidrológico no Ceará / Lucas de Nelson Moreira Carlson. – 2022.  
94 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2022.  
Orientação: Prof. Dr. Carlos Lenz César.  
Coorientação: Profa. Dra. Maria Marlúcia Freitas Santiago.
1. isótopos. 2. conteúdo isotópico. 3. águas meteóricas. 4. monitoramento. I. Título.

CDD 530

---

LUCAS DE NELSON MOREIRA CARLSON

$\delta D$  E  $\delta^{18}O$  EM ÁGUAS METEÓRICAS: GENERALIDADES E MÉTODO PARA O SEU  
MONITORAMENTO COMO UMA PERSPECTIVA PARA O ESTUDO HIDROLÓGICO  
NO CEARÁ

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 25/08/2022.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Carlos Lenz César (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carla Maria Salgado Vidal Silva  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. João Hermínio da Silva  
Universidade Federal do Cariri (UFCA)

Aos meus pais.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Lenz César, pela grata e inestimável oportunidade de ser seu orientando.

À gentil Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Marlúcia Freitas Santiago, pelo zelo, pelo convívio e por todo o conhecimento a mim transmitido.

Ao saudoso Prof. Dr. Josué Mendes Filho, pela oportunidade e confiança um dia em mim depositada.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carla Maria Salgado Vidal Silva, pela amizade, pelo convívio e pela presteza em se disponibilizar em integrar a banca examinadora.

Ao Prof. Dr. João Hermínio da Silva, pela presteza e solicitude em integrar a banca examinadora.

À Carminha, técnica dos laboratórios, por todo o seu incentivo, a sua amizade e pela sua sempre inestimável ajuda.

À FUNCAP (Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico), pelo apoio financeiro prestado.

Ao Prof. Pablo Negócio, meu estimado amigo de tantos anos, cujas palavras sempre transpareceram a sua confiança em mim.

Ao Mardônio França, meu estimado amigo da física, cujas palavras sempre foram norteadoras e esperançosas.

Aos meus pais, pela fé em mim depositada, pelo apoio incondicional e pela incomensurável paciência.

A Deus, pelo dom da existência.

## RESUMO

Os isótopos naturais  $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$ , fazendo parte da molécula de água, são excelentes traçadores do ciclo hidrológico. Com concentrações naturais da ordem de per mil (‰), as suas medidas são expressas em relação a um padrão que tem a concentração média do oceano, maior reservatório de água do planeta. Processos de mudança de fase, como evaporação e condensação, que ocorrem na formação e precipitação das chuvas, marcam naturalmente as águas. Como eles são fortemente dependentes da temperatura, por seu efeito, as chuvas de regiões de clima árido e de semiárido mostram diferentes concentrações destes isótopos. A evaporação da água muda a concentração destes isótopos; nos reservatórios superficiais como lagoas e açudes, é possível determinar as perdas por evaporação. Craig (1961a) analisou mais de 400 amostras de águas de diferentes origens e identificou uma relação linear entre estes isótopos que é  $\delta^2\text{H} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10\text{‰}$ . Amostras que sofreram processo de evaporação mantêm relação linear com inclinação menor do que 8. Por efeito da temperatura, as chuvas de diferentes locais apresentam dados em diferentes retas. Através da construção de coletores de águas de chuva de baixo custo e fazendo uso da técnica CRDS (*Cavity Ring Down Spectroscopy*), mostra-se uma perspectiva para o monitoramento do conteúdo isotópico das águas meteóricas do Ceará, constituindo em mais uma fonte de informações para o acompanhamento de questões climáticas e hidrológicas do estado.

**Palavras-chave:** isótopos; conteúdo isotópico; águas meteóricas; monitoramento.

## ABSTRACT

The natural isotopes  $^{18}\text{O}$  e  $^2\text{H}$ , being part of the water molecule, are excellent tracers of the hydrologic cycle. With natural concentrations in the order of per thousand (‰), its measurements are expressed in relation to the standard average concentration as the ocean's, the greatest water reservoir in the planet. Processes of phase change, such as evaporation and condensation, which occur in the form of cloud precipitation, naturally characterize water. While they are strongly dependent on temperature, for its effect, the rains of the arid and semiarid climates shows different concentrations of these isotopes. The evaporation of water changes these isotopes; on the superficial reservoirs such as lagoons and dams, it is possible to determine the losses by evaporation. Craig (1961a) analyzed over 400 samples of different waters of different origins and identified a linear relation among these isotopes which is  $\delta^2\text{H} = 8.\delta^{18}\text{O} + 10\text{‰}$ . Samples which have undergone evaporation process maintained a linear relation with inclination below 8. Due to temperature effect, rains from different places presented data in different straight lines. By building a low-cost rainwater collector and making use of CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy) technique, a perspective for monitoring the isotopic content of meteoric waters in Ceará is shown, constituting another source of information for monitoring climatic and hydrological issues in the state.

**Keywords:** isotopes; isotopic content; meteoric waters; monitoring.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição natural de isótopos estáveis em um diagrama de próton-nêutron. . . . .	19
Figura 2 – Empobrecimento isotópico em relação à fração de vapor d'água remanescente. . . . .	29
Figura 3 – Variações de $\delta^2\text{H}$ e $^{18}\text{O}$ em rios, lagos, chuvas e neve, expressas em enriquecimento ( $\delta(\text{‰})$ ) em relação ao padrão SMOW. Os pontos limitados pela linha tracejada são de rios e lagos na África Ocidental. . . . .	30
Figura 4 – Reta meteórica local da Bacia do Rio Pajeú, Pernambuco. . . . .	31
Figura 5 – Variações na reta meteórica local. . . . .	32
Figura 6 – Média de $\delta^{18}\text{O}$ anual nas precipitações em função da temperatura média anual do ar na superfície. Os números entre parênteses indicam a espessura total (em cm) das camadas de neve investigadas. . . . .	35
Figura 7 – Diminuição do conteúdo de D e $^{18}\text{O}$ no avanço da precipitação para o interior. . . . .	36
Figura 8 – Médias de precipitações mensais e anuais a longo prazo vs. $\delta^{18}\text{O}$ para estações tropicais do GNIP. . . . .	37
Figura 9 – Variação de $\delta^{18}\text{O}$ com a altitude de precipitações coletadas em três tempestades consecutivas. H. J. Andrews Experimental Forest, Oregon, USA. . . . .	38
Figura 10 – $\delta^{18}\text{O}$ de precipitações vs latitudes absolutas de diferentes estações. . . . .	39
Figura 11 – Ciclo Hidrológico. . . . .	40
Figura 12 – Modelo simples para balanço hídrico. . . . .	41
Figura 13 – Estado do Ceará e suas microrregiões geográficas. . . . .	42
Figura 14 – Precipitação média anual no Estado do Ceará. . . . .	44
Figura 15 – Evapotranspiração média anual no Estado do Ceará. . . . .	44
Figura 16 – Regiões pluviometricamente homogêneas do Ceará. . . . .	45
Figura 17 – Hidrografia do Ceará. . . . .	47
Figura 18 – Litologia do Ceará. . . . .	49
Figura 19 – Classificação hidrogeológica do Estado do Ceará. . . . .	51
Figura 20 – Coletor Palmex Rain Sampler RS1. . . . .	52
Figura 21 – Balança eletrônica e frasco para medição. . . . .	53
Figura 22 – Coletor. . . . .	54
Figura 23 – Coletores instalados no <i>Isotope Hydrology Laboratory</i> , IAEA. . . . .	54
Figura 24 – Picarro L2130-i . . . . .	55
Figura 25 – Cavidade ótica. . . . .	56
Figura 26 – Tempos de decaimento da luz na cavidade ótica. . . . .	56

Figura 27 – Coletor construído e instalado. . . . .	62
Figura 28 – Reta Meteórica Local - Banabuiú. . . . .	64
Figura 29 – Efeito quantidade para o $^{18}\text{O}$ . . . . .	65
Figura 30 – Reta do $^{18}\text{O}$ e pluviometria (mm). . . . .	66
Figura 31 – Efeito temperatura para o $^{18}\text{O}$ . . . . .	66
Figura 32 – Mapa indicando Banabuiú e as cidades com estações do GNIP. . . . .	68
Figura 33 – Montagem da composição com as peças hidráulicas. . . . .	78
Figura 34 – Fixação da tampa no adaptador com um flange. . . . .	78
Figura 35 – Recipientes de PEAD de 1 litro fixados no equipamento. . . . .	79
Figura 36 – Cano de 200 mm com as chapas para fixação e envolto com a mangueira de 15 m. . . . .	79
Figura 37 – Cano de 200 mm com as chapas visto por cima. . . . .	80
Figura 38 – Coletor já revestido de adesivo de aço escovado e vista do interior do coletor pronto. . . . .	80
Figura 39 – Coletor com o recipiente fixado e o funil fixado. . . . .	81
Figura 40 – Banco de dados no formato .csv. . . . .	82
Figura 41 – Sumário estatístico. . . . .	82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Abundâncias de isótopos do oxigênio e do hidrogênio. . . . .	21
Tabela 2 – Propriedades físicas de isotopólogos da molécula de água. . . . .	22
Tabela 3 – Razões isotópicas dos padrões internacionais. . . . .	23
Tabela 4 – Fatores de fracionamento em relação a temperaturas. . . . .	25
Tabela 5 – Valores de $\delta^{18}\text{O}$ em relação à distância da costa de Fortaleza. . . . .	36
Tabela 6 – Tipos de Clima - Ceará. . . . .	43
Tabela 7 – Normais climatológicas da temperatura máxima ( $T_{\text{máx.}}$ ), mínima ( $T_{\text{mín.}}$ ) e média compensada ( $T_{\text{méd.}}$ ), para o período 1961-1990 (A) e 1994-2015 (B).	45
Tabela 8 – Normal das precipitações na quadra chuvosa por região pluviometricamente homogênea. . . . .	46
Tabela 9 – Sistemas Aquíferos do Ceará. . . . .	50
Tabela 10 – Parâmetros para o município de Banabuiú. . . . .	63
Tabela 11 – Médias de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ para Banabuiú, Fortaleza e Ceará-Mirim . . . . .	67

## LISTA DE SIGLAS

COGERH	Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos
CRDS	<i>Cavity Ring Down Spectroscopy</i>
FUNCAP	Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico
FUNCEME	Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos
GMWL	<i>Global Meteoric Water Line</i>
GISP	<i>Greenland Ice Sheet Precipitation</i>
GNIP	<i>Global Network of Isotopes in Precipitation</i>
GNIR	<i>Global Network of Isotopes in Rivers</i>
IAEA	<i>International Atomic Energy Agency</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IPECE	Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará
IRMS	<i>Isotope Ratio Mass Spectrometry</i>
LMWL	<i>Local Meteoric Water Line</i>
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
SLAP	<i>Standard Light Antarctic Precipitation</i>
SMOW	<i>Standard Mean Ocean Water</i>
SRH	Secretaria dos Recursos Hídricos
V-SMOW	<i>Vienna Standard Mean Ocean Water</i>
WMO	<i>World Meteorological Organization</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$	Fator de fracionamento isotópico.
$\delta$	Desvio isotópico da ordem de per mil em relação a um padrão.
$\varepsilon$	Fator de enriquecimento isotópico.
f	Fração residual em um reservatório.
$^2\text{H}$	Deutério, isótopo estável do Hidrogênio de massa atômica 2.
$^{18}\text{O}$	Isótopo estável do Oxigênio de massa atômica 18.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Objetivos	17
2	HIDROLOGIA ISOTÓPICA: GENERALIDADES	18
2.1	Abundância, razão isotópica e notação $\delta$	21
2.2	Isotopólogos da Água	22
2.3	Padrões	23
2.4	Fracionamento Isotópico	24
2.4.1	<i>Destilação Rayleigh</i>	26
2.4.2	<i>Fracionamento isotópico e precipitação</i>	28
2.5	A Reta Meteórica	30
2.5.1	<i>Excesso de deutério</i>	33
2.5.2	<i>Linha de evaporação</i>	33
2.6	Apontamentos sobre efeitos que variam o conteúdo de $^2\text{H}$ de $^{18}\text{O}$	34
2.6.1	<i>Efeito temperatura</i>	34
2.6.2	<i>Efeito continental</i>	36
2.6.3	<i>Efeito quantidade</i>	37
2.6.4	<i>Efeito altitude</i>	38
2.6.5	<i>Efeito latitude</i>	39
2.7	Águas superficiais, subterrâneas e meteóricas	40
3	ÁREA	42
3.1	Clima	43
3.2	Hidrografia	47
3.3	Hidrogeologia	49
4	MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.1	Procedimentos de coleta e amostragem	52
4.1.1	<i>Coletor</i>	53
4.2	Medições	55
4.3	Tratamento estatístico dos dados	57
4.3.1	<i>Ordinary Least Squares Regression (OLSR)</i>	57
4.3.2	<i>Reduced Major Axis (RMA)</i>	58
4.3.3	<i>Precipitation weighted least squares regression (PWLSR)</i>	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61

5.1	<b>Coletor</b> . . . . .	61
5.2	<b>Dados</b> . . . . .	63
5.2.1	<i>Reta Meteórica Local</i> . . . . .	64
5.2.2	<i>Efeito quantidade</i> . . . . .	65
5.2.3	<i>Efeito temperatura</i> . . . . .	66
5.2.4	<i>Efeito continental</i> . . . . .	67
5.2.5	<i>Outras observações</i> . . . . .	69
6	<b>CONCLUSÃO</b> . . . . .	70
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	71
	<b>APÊNDICE A - CONSTRUÇÃO DO COLETOR</b> . . . . .	77
	<b>APÊNDICE B - TRATAMENTO DOS DADOS EM PYTHON</b> . . . . .	82
	<b>ANEXO A - DADOS DA ESTAÇÃO DO GNIP EM FORTALEZA (1965-1987)</b> . . . . .	87
	<b>ANEXO B - CLIMATOLOGIA DO CEARÁ</b> . . . . .	90
	<b>ANEXO C - DADOS PARA ESTAÇÕES DO GNIP</b> . . . . .	93

## 1 INTRODUÇÃO

De grande importância para a compreensão de fenômenos ambientais, alguns isótopos estáveis se destacam, como o  $^2\text{H}$  (deutério ou D), o  $^3\text{He}$ , o  $^6\text{Li}$ , o  $^{13}\text{C}$ , o  $^{15}\text{N}$ , o  $^{34}\text{S}$ , o  $^{18}\text{O}$ , dentre outros. Especialmente na investigação de águas, os isótopos  $^2\text{H}$  do hidrogênio e o  $^{18}\text{O}$  do oxigênio têm um papel importante; marcando a molécula de água e formando os isotopólogos  $\text{H}^2\text{HO}$  e  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , abrem um leque de informações, que vai desde a investigação de águas meteóricas, processos de recarga, mecanismos de salinização, estudo de aquíferos, até investigações nas áreas de agricultura e de climatologia.

A alteração da razão isotópica ao longo de um processo físico, químico ou biológico constitui o fenômeno do fracionamento isotópico, que basicamente se divide em dois: o de equilíbrio, também chamado de termodinâmico ou de troca, e o cinético. No caso do termodinâmico, a distribuição isotópica se difere entre a dos produtos e dos reagentes, no caso de reações químicas em equilíbrio, ou entre diferentes fases em equilíbrio. O caso cinético se refere a processos irreversíveis, e geralmente é associado a processos de evaporação, de condensação e de difusão. O estudo dos fracionamentos envolvidos nos processos de evaporação e de condensação, por marcarem a formação de chuvas e a precipitação, é de fundamental importância para a compreensão do ciclo hidrológico.

As chuvas são gradualmente empobrecidas de  $\text{H}^2\text{HO}$  e  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  na medida em que se afastam da costa para o interior, constituindo o efeito da continentalidade sobre a assinatura isotópica da chuva. Outro efeito importante é o da quantidade, onde se verifica o empobrecimento do  $^2\text{H}$  e do  $^{18}\text{O}$  no decorrer de uma precipitação, sendo mais pesadas as águas do início da precipitação. Outros importantes efeitos são os da altitude e da temperatura (SANTIAGO ; FRISCHKORN; SILVA, 2008).

Tradicionalmente, as medidas de  $^2\text{H}$  e  $^{18}\text{O}$  eram feitas através da técnica de IRMS (*Isotope Ratio Mass Spectrometry*). A técnica consiste basicamente na ionização de uma amostra, seguida da aceleração dos íons em um campo elétrico, passando posteriormente por um campo magnético, onde há uma separação pela relação carga/massa, sendo possível a análise das espécies de diferentes pesos moleculares envolvidas, cada uma fazendo uma trajetória diferente; chegando a coletores, cada espécie gera um sinal, tornando possível a obtenção da distribuição isotópica de uma amostra. Atualmente, é cada vez mais utilizada a técnica de CRDS (*Cavity Ring Down Spectroscopy*). A técnica se baseia na medição dos tempos de decaimento da luz dentro de uma cavidade ótica vazia, e dentro da cavidade com uma amostra gasosa, através dos quais é possível determinar o coeficiente de absorção; com cada isotopólogo  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^2\text{HO}$  e  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  apresentando um diferente espectro de absorção, é possível a determinação da assinatura isotópica daquela amostra. No Laboratório de Hidroquímica do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, é utilizada a técnica de CRDS, através do equipamento Picarro L2130-i.

Tendo em vista a necessidade de minimizar os efeitos da reevaporação nas amostras de águas de chuva durante a coleta para a análise isotópica, levando-se em conta as temperaturas médias do Ceará, o trabalho propõe a utilização do coletor proposto por Gröning *et al.* (2012), já em uso em algumas estações. Destaca-se o fato de ser um equipamento de baixo custo, fácil disposição de materiais e manutenção.

## **1.1 Objetivos**

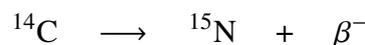
O trabalho objetiva fundamentar questões e fenômenos envolvidos na marcação do conteúdo isotópico das águas meteóricas, cuja dependência das condições climáticas permite um desenho do ciclo hidrológico. Sendo a precipitação a principal responsável pelo processo de recarga, a sua assinatura isotópica vem a funcionar como um traçador hidrogeológico, justificando o seu monitoramento regional como mais uma ferramenta para a questão dos recursos hídricos. Sendo, pois, a segurança hídrica uma questão delicada ao nível regional, o presente trabalho objetiva também apresentar a viabilidade material e metodológica do monitoramento de águas meteóricas no Estado do Ceará.

## 2 HIDROLOGIA ISOTÓPICA: GENERALIDADES

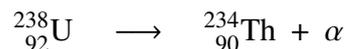
Isótopos são variedades de átomos de um mesmo elemento químico que apresentam diferentes números de massa. A palavra tem origem no grego: *iso* (mesmo) + *topos* (lugar), pois isótopos ocupam o mesmo local na tabela periódica. Sendo a diferença entre si devida ao número de nêutrons do núcleo, isótopos de um elemento apresentam um mesmo número atômico, possuindo, portanto, as mesmas propriedades químicas. A variedade de um isótopo que possui os mesmos números de nêutrons e de prótons é denominada de nuclídeo.

A notação para representação de um isótopo contém o seu número de massa e o seu número atômico. Por exemplo, o isótopo do carbono com o número de massa 14 (6 prótons e 8 nêutrons) é representado por  $^{14}_6\text{C}$ ; diante da presença do símbolo do elemento, acaba sendo redundante o uso do número atômico, sendo suficiente utilizar o  $^{14}\text{C}$ .

De acordo com a estabilidade energética do núcleo atômico, os isótopos podem ser classificados em estáveis e instáveis, também chamados de radioisótopos. Diferentemente de um isótopo estável, um radioisótopo transforma-se em um isótopo de outro elemento químico, através de um processo chamado de decaimento radioativo, pois há emissão de radiação. Como exemplo, veja-se o decaimento do radioisótopo  $^{14}\text{C}$ :



Nesse decaimento, uma radiação  $\beta^-$  é emitida, e o  $^{14}\text{C}$  transforma-se no  $^{15}\text{N}$ , isótopo do nitrogênio. Há outro tipo de decaimento, em que uma radiação  $\alpha$  é emitida, como por exemplo o decaimento do  $^{238}_{92}\text{U}$ :



Onde, o radioisótopo  $^{238}_{92}\text{U}$  do urânio decai para o isótopo  $^{234}_{90}\text{Th}$  do tório, liberando um núcleo  $^4_2\text{He}$  de hélio, também chamada de radiação  $\alpha$  ou partícula  $\alpha$ .

Os decaimentos podem ser de três tipos: do tipo  $\alpha$ , quando há a liberação de um núcleo de hélio, ou partícula  $\alpha$ ; do tipo  $\beta$ , quando há a liberação de um elétron (decaimento  $\beta^-$ ) ou de um pósitron (decaimento  $\beta^+$ ); do tipo  $\gamma$ , quando um núcleo excitado libera um fóton, permanecendo inalterado o tipo de isótopo.

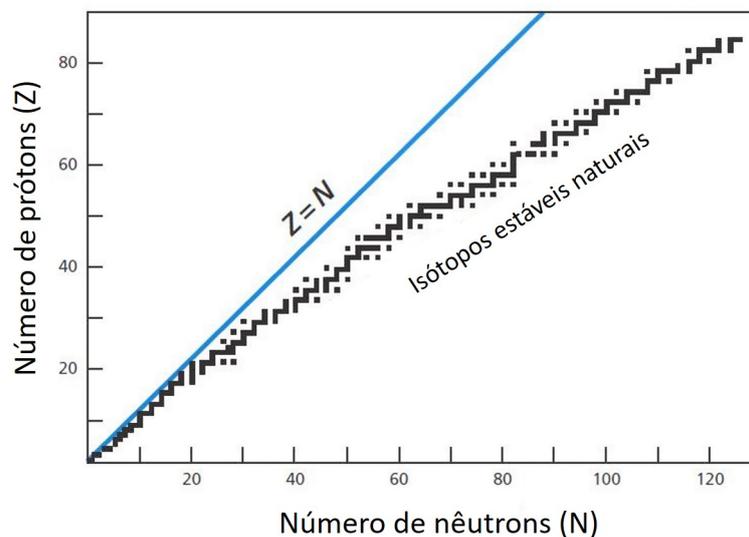
Expressando a quantidade de um radioisótopo por  $n$ , a expressão  $A = -dn/dt$  define a grandeza chamada de atividade isotópica; a lei que governa os decaimentos  $\alpha$  e  $\beta$  é dada da seguinte forma:

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda t} \quad (2.1)$$

Onde  $A_0$  é a atividade inicial,  $A(t)$  é a atividade decorrido um tempo  $t$ , e  $\lambda$  uma constante de tempo característica de cada radioisótopo. Sendo  $T_{1/2}$  a meia-vida do isótopo radioativo (tempo necessário para que a sua quantidade caia pela metade), a constante de tempo é dada por  $\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$ . Ocorrendo sob uma lei dessa forma, o decaimento radioativo possibilitou a utilização de radioisótopos como marcadores de tempo, como no caso do  $^{14}\text{C}$ , que decai com uma meia-vida de cerca de 5730 anos, sendo de utilidade, por exemplo, em investigações arqueológicas e no estudo de paleoóguas.

Nos isótopos estáveis, a integridade do núcleo é preservada. Mudanças numa composição isotópica se dão física ou quimicamente num processo conhecido como fracionamento isotópico, que pode ocorrer, por exemplo, na passagem de um meio para outro ou num processo de evaporação. De interesse no presente trabalho, são estáveis o  $^1\text{H}$  e o  $^2\text{H}$ , isótopos do hidrogênio, e o  $^{16}\text{O}$  e o  $^{18}\text{O}$ , isótopos do oxigênio.

Figura 1 – Distribuição natural de isótopos estáveis em um diagrama de próton-nêutron.



Fonte: adaptado de Allegre (2008).

A dependência entre a relação de número de prótons e de nêutrons e a estabilidade do núcleo atômico pode ser acompanhada acima, na Figura 1, que apresenta a distribuição dos isótopos estáveis de acordo com a relação. Até o número atômico 20, a estabilidade se dá com números de nêutrons e prótons praticamente iguais; a partir de 20, a estabilidade se dá com um excesso do número de nêutrons.

Uma molécula pode apresentar em sua composição diferentes isótopos. Denomina-se isotopólogos as variedades de moléculas que diferem entre si pelas suas composições isotópica (MULLER, 1994). O monóxido de carbono, por exemplo, pode apresentar composições isotópicas  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $^{14}\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $^{14}\text{C}^{18}\text{O}$ , dentre muitas outras combinações entre isótopos do carbono e do oxigênio.

Diferentemente dos radioisótipos, os isótopos estáveis não apresentam atividade radioativa. O parâmetro quantitativo utilizado para um isótopo estável é a razão isotópica, razão entre a quantidade de um isótopo mais pesado e a do mais leve.

## 2.1 Abundância, razão isotópica e notação $\delta$

A abundância ou concentração isotópica é definida como a razão entre a quantidade de um isótopo e a soma da quantidade de todas as espécies de isótopos do mesmo elemento químico presentes. Expressando  $Q_i$  como a quantidade de um isótopo  $i$  em uma amostra, e  $\sum Q_j$  como a soma das quantidades de todos os isótopos presentes, a abundância pode ser expressa por:

$$A_i(\%) = \left( \frac{Q_i}{\sum Q_j} \right) \times 100\% \quad (2.2)$$

São apresentadas na Tabela 1 abaixo as abundâncias naturais de diferentes isótopos presentes nas moléculas da água.

Tabela 1 – Abundâncias de isótopos do oxigênio e do hidrogênio.

Isótopo	Abundância
$^{16}\text{O}$	99,738% - 99,776%
$^{17}\text{O}$	0,0367% - 0,0400%
$^{18}\text{O}$	0,187% - 0,222%
$^1\text{H}$	99,972% - 99,999%
$^2\text{H}$	0,001% - 0,028%

Fonte: adaptado de Holden *et al.* (2018).

Define-se razão isotópica como a razão entre a quantidade de um isótopo mais pesado e a de um mais leve numa amostra. Expressando  $Q_i$  como a quantidade de um isótopo  $i$  mais pesado, e  $Q$  como a do mais abundante, a razão isotópica pode ser expressa por:

$$R_i = \frac{Q_i}{Q} \quad (2.3)$$

Para a água, sendo os valores das abundâncias dos mais leves e abundantes praticamente iguais a 100%, as diferenças numéricas entre abundância e razão isotópica se tornam muito pequenas. Dall'olio (1976) faz um levantamento detalhado sobre os problemas envolvidos na não distinção dos conceitos.

Na prática, o que se utiliza é o desvio do valor da razão isotópica de uma amostra em relação ao valor para um padrão de referência. Introduce-se, assim, a notação delta per mil ( $\delta(\text{‰})$ ) para a caracterização de uma assinatura isotópica, o que é expresso por:

$$\delta(\text{‰}) = \left( \frac{R_a - R_p}{R_p} \right) \times 1000 \text{ ‰} \quad (2.4)$$

Onde  $R_a$  é a razão isotópica da amostra e  $R_p$  a de um padrão de referência.

## 2.2 Isotópos da Água

Considerando os isótopos  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$ , os possíveis isotópos da molécula de água são:  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ ,  $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $^3\text{HH}^{16}\text{O}$ ,  $^3\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ ,  $^3\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ ,  $\text{H}^2\text{H}^{17}\text{O}$ ,  $^2\text{H}_2^{17}\text{O}$ ,  $^3\text{HH}^{17}\text{O}$ ,  $^3\text{H}^2\text{H}^{17}\text{O}$ ,  $^3\text{H}_2^{17}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $\text{H}^2\text{H}^{18}\text{O}$ ,  $\text{D}_2^{18}\text{O}$ ,  $^3\text{HH}^{18}\text{O}$ ,  $^3\text{H}^2\text{H}^{18}\text{O}$  e  $^3\text{H}_2^{18}\text{O}$ . Porém, a abundância natural só é relevante para as espécies  $\text{H}_2\text{O}^{16}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ ,  $\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$  e do  $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$ , também conhecida como água pesada.

Embora quimicamente idênticos, são observadas nos isotópos propriedades físicas distintas, como, por exemplo, o ponto de fusão, o de ebulição, o coeficiente de difusão e a viscosidade. São apresentadas na Tabela 2 propriedades físicas de distintos isotópos de interesse no estudo da hidrologia isotópica.

Tabela 2 – Propriedades físicas de isotópos da molécula de água.

	$\text{H}_2\text{O}^{16}$	$^2\text{H}_2\text{O}^{16}$	$\text{H}_2\text{O}^{18}$	$\text{H}_2\text{O}^{17}$	$\text{H}^2\text{HO}^{16}$
Abundância natural	0,99730	$2,419 \cdot 10^{-8}$	$1,999 \cdot 10^{-3}$	$3,788 \cdot 10^{-4}$	$3,106 \cdot 10^{-4}$
Peso molecular (g/mol)	18,011	20,023	20,015	19,015	19,017
Densidade ( $\text{g/cm}^3$ ) 25°C, 1 atm	0,99821	1,10538	1,11064	-	-
Temp. de máxima densidade (°C)	3,98	11,24	4,30	-	-
Ponto triplo (°C)	0,01	3,82	$0,38 \pm 0,05$	$0,21 \pm 0,05$	$2,04 \pm 0,05$
Ponto de ebulição (°C)	99,97	101,4	$100,15 \pm 0,05$	$100,08 \pm 0,05$	$100,74 \pm 0,05$
Viscosidade ( $\times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ ) 20°C	1,0016	1,2467	1,0564	-	1,1248
Coef. de difusão em água comum ( $\times 10^5 \text{cm}^2/\text{s}$ )	2,30	-	2,66	-	2,34

Fonte: Horita e Cole (2004).

### 2.3 Padrões

Tendo em vista a necessidade da adoção de um padrão internacional para as medidas de  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ , Craig (1961b) introduziu o SMOW (*Standard Mean Ocean Water*), em 1961, com base nas amostras de águas oceânicas de Epstein e Mayeda (1953). Não havendo mais amostras físicas, a razão isotópica do SMOW foi definida em relação a outro padrão, o NBS-1, do *National Bureau of Standards*, segundo as seguintes correções:

$$\begin{aligned} \text{D/H (SMOW)} &\equiv 1,050 \times \text{D/H (NBS-1)} \\ {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O (SMOW)} &\equiv 1,008 \times {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O (NBS-1)} \end{aligned}$$

Posteriormente, em 1968, foi distribuído o V-SMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*), um novo padrão, com o valor da razão isotópica  ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$  igual a do SMOW (Tabela 3), e a D/H ligeiramente diferente, 0,2 ‰ menor. Foi também introduzido o SLAP (*Standard Light Antarctic Precipitation*), padrão específico para razões isotópicas muito baixas de  ${}^{18}\text{O}$  e  ${}^2\text{H}$ , obtido a partir de amostra de gelo coletada na Estação Plateau, na Antártica. A partir de 1976, a recomendação da IAEA (*International Atomic Energy Agency*) foi de que os laboratórios passassem adotar o V-SMOW como o zero na escala do  $\delta$  (GONFIANTINI, 1978).

Tabela 3 – Razões isotópicas dos padrões internacionais.

	${}^2\text{H}/\text{H} \quad (\times 10^{-6})$	${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O} \quad (\times 10^{-6})$
NBS-1	148,38 ± 0,05	1989,28 ± 0,5
NBS-1A	127,24 ± 0,05	2000,34 ± 0,5
SMOW	156,07 ± 0,05	2005,28 ± 0,5
V-SMOW	155,76 ± 0,05	2005,20 ± 0,45
SLAP	89,02 ± 0,05	2005,28 ± 0,5

Fonte: Dall'olio (1976).

Há também o padrão GISP (*Greenland Ice Sheet Precipitation*), padrão com valores  $\delta^{18}\text{O} = -24,76 \pm 0,09$  e  $\delta^2\text{H} = -189,5 \pm 1,2$  em relação ao V-SMOW (IAEA, 2007).

Quando é conhecido o valor de  $\delta_{A1}$  de uma amostra em relação a um padrão 1, através do valor  $\delta_{12}$  do padrão 1 em relação a um padrão 2, é possível a determinação do valor do  $\delta_{A2}$  da amostra em relação ao padrão 2 através da seguinte equação:

$$\delta_{A2} = \delta_{A1} + \delta_{12} + \frac{\delta_{A1} \times \delta_{12}}{1000} \quad (2.5)$$

## 2.4 Fracionamento Isotópico

Embora quimicamente idênticos os isotopólogos, a diferença de energia de ligação entre isótopos garante uma mudança nas suas concentrações entre duas fases, acontecendo isso por processos físicos ou químicos, resultando no fenômeno chamado de fracionamento isotópico, que pode ser reversível ou não. O fracionamento é caracterizado por uma diminuição ou aumento da razão isotópica de uma variedade entre duas fases.

O fracionamento isotópico divide-se no de equilíbrio (ou termodinâmico ou de troca) e no cinético, referente à processos irreversíveis, associados geralmente à evaporação e à condensação. Como a formação de nuvens e a precipitação são intimamente ligadas à evaporação e à condensação, o estudo do fracionamento isotópico nesses processos é fundamental para a compreensão da marcação isotópica das precipitações.

Quantitativamente, pode-se definir para uma espécie isotópica o fator  $\alpha_{A-B}$  de fracionamento de uma fase A em relação a uma fase B, o que se apresenta da seguinte forma:

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (2.6)$$

Onde  $R_A$  representa a razão isotópica na fase A, e  $R_B$  na fase B.

Na água, entre as fases sólida, líquida e de vapor, são verificadas diferenças nas concentrações de uma fase em relação a outra. Entre a fase líquida e de vapor, o fator de fracionamento para o  $^{18}\text{O}$  pode ser expresso como:

$$\alpha^{18}\text{O}_{\text{liq.-vap.}} = \frac{(R_{18\text{O}})_{\text{liq.}}}{(R_{18\text{O}})_{\text{vap.}}} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{liq.}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{vap.}}} \quad (2.7)$$

E para o deutério:

$$\alpha^2\text{H}_{\text{liq.-vap.}} = \frac{(R_{2\text{H}})_{\text{liq.}}}{(R_{2\text{H}})_{\text{vap.}}} = \frac{(^2\text{H}/\text{H})_{\text{liq.}}}{(^2\text{H}/\text{H})_{\text{vap.}}} \quad (2.8)$$

Segundo Dansgaard (1964), o processo depende da velocidade da reação e da temperatura. Se a evaporação ocorrer muito lentamente, em condições de equilíbrio, o fator de fracionamento para a evaporação dependerá da razão entre a pressão de vapor da variedade mais leve ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e a da mais pesada (do  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  ou do  $\text{H}^2\text{HO}$ ). Sob essa, para o  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , o fator é o seguinte:

$$\alpha^{18}\text{O}_{\text{liq.-vap.}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2^{18}\text{O}}} \quad (2.9)$$

E para o  $\text{H}_2\text{O}$ , o seguinte:

$$\alpha^2\text{H}_{\text{liq.-vap.}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}^2\text{HO}}} \quad (2.10)$$

Como  $\alpha_{\text{liq.-vapor}} = R_{\text{liq.}}/R_{\text{vap.}}$ , então:

$$R_{^{18}\text{O}_{\text{vap.}}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2^{18}\text{O}}} \cdot R_{^{18}\text{O}_{\text{liq.}}} \quad (2.11)$$

$$R_{^2\text{H}_{\text{vap.}}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}^2\text{HO}}} \cdot R_{^2\text{H}_{\text{liq.}}} \quad (2.12)$$

Sob as condições dadas, para algumas temperaturas de  $-20^\circ\text{C}$  a  $100^\circ\text{C}$ , são indicados na Tabela 4 os fatores de fracionamento para o deutério e o  $^{18}\text{O}$ .

Tabela 4 – Fatores de fracionamento em relação a temperaturas.

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	$\alpha^2\text{H}$	$\alpha^{18}\text{O}$
100	1,029	1,0033
80	1,037	1,0045
60	1,046	1,0058
40	1,060	1,0074
20	1,079	1,0091
0	1,106	1,0111
-10	1,123	1,0123
-20	1,146	1,0135

Fonte: Dansgaard (1964).

Estando as fases líquida e de vapor em equilíbrio termodinâmico, Majoube (1971 *apud* DALL'OLIO, 1976) chegou à seguinte curva para o fator de fracionamento do  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , dependendo do inverso da temperatura:

$$\ln[\alpha^{18}\text{O}_{\text{liq.-vapor}}] = \frac{1,137}{T^2} \times 10^3 - \frac{0,4156}{T} - 2,0667 \times 10^{-3} \quad (2.13)$$

Para temperaturas entre 0 e  $100^\circ\text{C}$ . Para a mesma faixa de temperatura, o mesmo autor obteve a seguinte curva para o  $\text{H}^2\text{HO}$ :

$$\ln[\alpha^2\text{H}_{\text{liq.-vapor}}] = \frac{24,844}{T^2} \times 10^3 - \frac{76,248}{T} + 52,612 \times 10^{-3} \quad (2.14)$$

Segundo Salati *et al.* (1971), os valores  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  em precipitações podem ser explicados pelo processo de destilação Rayleigh, que basicamente consiste em uma condensação lenta do vapor, com imediata remoção do condensado. As primeiras frações do condensado têm uma composição muito próxima da do reservatório de origem. Já as frações posteriormente condensadas devem apresentar  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  menores. Ainda segundo os autores, os principais fatores que marcam isotopicamente uma precipitação são:

- A origem do vapor d'água que forma a precipitação;
- As temperaturas em que ocorreram a evaporação e a condensação (na precipitação);
- Histórico do que ocorreu com o vapor até a precipitação (p. ex.: misturas);
- A dinâmica das massas de ar;
- Evaporações durante a queda da gota de chuva;
- Trocas isotópicas entre a gota de chuva e o vapor d'água do ar durante a queda;
- Efeitos cinéticos durante a evaporação e condensação, alterando o fator de fracionamento.

#### 2.4.1 Destilação Rayleigh

O modelo de destilação Rayleigh explica o empobrecimento isotópico gradual do vapor d'água remanescente em uma nuvem, podendo explicar muitos dos efeitos responsáveis pela mudança no conteúdo isotópico das precipitações, como o efeito quantidade, que será visto na subseção 2.6.3.

Conforme o explicado em Gat (2010), supondo que uma quantidade de um isotópologo seja removido de uma fase sob condições momentâneas de equilíbrio, sendo a sua razão isotópica inicial dada por  $R = Q_i/Q_j$ , a razão isotópica do que deixa o reservatório deve ser dada por  $R_e = dQ_i/dQ_j$ , de forma que o fator de fracionamento é então dado por:

$$\alpha = \frac{R_e}{R} = \frac{dQ_i/dQ_j}{Q_i/Q_j} \quad (2.15)$$

Num caso ideal, para um reservatório onde somente há saída, e onde não há alteração na composição isotópica do que sai ( $R_e$ ), de acordo com a equação anterior, sendo  $R = Q_i/Q_j$ , tem-se que:

$$\frac{dR}{dQ_j} = \frac{d(Q_i/Q_j)}{dQ_j} = \frac{Q_j \cdot (dQ_i/dQ_j) - Q_i}{Q_j^2} = \frac{(dQ_i/dQ_j) - (Q_i/Q_j)}{Q_j} \quad (2.16)$$

Como  $dQ_i/dQ_j = \alpha \cdot (Q_i/Q_j)$ , então:

$$\frac{dR}{dQ_j} = \frac{\alpha \cdot (Q_i/Q_j) - (Q_i/Q_j)}{Q_j} = (\alpha - 1) \cdot \frac{Q_i/Q_j}{Q_j} = (\alpha - 1) \cdot \frac{R}{Q_j} \quad (2.17)$$

$$\frac{dR/R}{dQ_j/Q_j} = \frac{d(\ln R)}{d(\ln Q_j)} = (\alpha - 1)$$

Sendo  $Q_0$  a quantidade inicial do isotopólogo  $j$  no reservatório, e  $Q_f$  a final, chega-se a seguinte integração:

$$\int_{R_0}^R d(\ln R') = (\alpha - 1) \cdot \int_{Q_0}^{Q_f} d(\ln Q_j) \quad (2.18)$$

$$\ln R/R_0 = (\alpha - 1) \cdot \ln Q_f/Q_0$$

A razão  $Q_f/Q_0$  é a fração remanescente do isotopólogo  $j$  no reservatório. Chamando-a de  $f$ , tem-se que:

$$\frac{\ln R/R_0}{\ln f} = (\alpha - 1) \rightarrow R = R_0 \cdot f^{(\alpha-1)} \quad (2.19)$$

Como  $\delta = (R - R_p)/R_p$  e  $\delta_0 = (R_0 - R_p)/R_p$ , chega-se finalmente à equação para a destilação Rayleigh:

$$\frac{\delta + 1}{R_p} = \frac{(\delta_0 + 1)}{R_p} \cdot f^{(\alpha-1)} \quad (2.20)$$

$$\delta = (\delta_0 + 1) \cdot f^{(\alpha-1)} - 1$$

O isotopólogo  $j$  é o mais leve, ou seja, o  $H_2O$ . Assim, a fração  $f$  coincide com a fração volumétrica  $V_f/V_0$  de, por exemplo, um líquido remanescente durante um processo de evaporação. Isso explica o enriquecimento isotópico de gotículas de água no processo de condensação, onde o vapor remanescente fica empobrecido, já que os isotopólogos mais leves, menos voláteis, são condensados mais facilmente. Explica também o enriquecimento isotópico das gotículas em processos de evaporação durante a sua queda. Os sucessivos enriquecimentos provocam vapores cada vez mais empobrecidos, que, por sua vez, fazem com que a chuva fique gradualmente mais empobrecida dos isótopos mais pesados, configurando o efeito quantidade.

Um outro parâmetro avaliado no fracionamento isotópico é o fator de enriquecimento  $\varepsilon$ . Sendo, por exemplo, L a fase líquida, e V a de vapor, o fator de enriquecimento, da ordem de per mil, é definido por:

$$\varepsilon_{L,V} = \left( \frac{R_L}{R_V} - 1 \right) \cdot 1000\text{‰} \quad (2.21)$$

Ou seja,  $\varepsilon_{L,V} = (\alpha_{L,V} - 1) \cdot 1000\text{‰}$ . Como  $\delta = (R - R_p)/R_p$ , então  $R = R_p \cdot (1 + \delta/1000)$ , já que  $\delta$  é da ordem de per mil e  $R_p$  a razão isotópico do padrão. Sendo assim, o enriquecimento pode ser expresso em termos de  $\delta$  por:

$$\varepsilon_{L,V} = \left( \frac{1000 + \delta_L}{1000 + \delta_V} - 1 \right) \cdot 1000\text{‰} \quad (2.22)$$

#### 2.4.2 Fracionamento isotópico e precipitação

A ocorrência da precipitação depende fundamentalmente do processo de resfriamento de vapor d'água, provocando a condensação. Havendo fracionamento isotópico no processo, há uma assinatura isotópica característica tanto do condensado, quanto do vapor d'água remanescente. De acordo com Clark e Fritz (1997), o fenômeno de perda de vapor de uma massa de ar por precipitação, chamado de *rainout*, promove um esgotamento dos isótopos mais pesados  $^2\text{H}$  e  $^{18}\text{O}$  através de destilação Rayleigh; a chuva formada é enriquecida a partir do vapor, que, por sua vez, fica empobrecido de isótopos mais pesados, sendo as subsequentes precipitações mais empobrecidas. O vapor d'água, como reservatório, é então empobrecido segundo a equação de destilação Rayleigh (Equação 2.19), onde, no caso,  $f$  se trata do vapor residual, e  $\alpha$  do fator de fracionamento referente à temperatura dominante na nuvem.

Através da equação de destilação Rayleigh (Equação 2.19), é possível se chegar à uma estimativa para a assinatura isotópica do vapor remanescente. Sendo  $R_V$  a razão isotópica do vapor remanescente, e  $R_{V0}$  a razão no início do *rainout*, tem-se  $R_V = R_p \cdot (1 + \delta_V)$ , e  $R_{V0} = R_p \cdot (1 + \delta_{V0})$ . Através da Equação 2.19, substituindo-se  $\varepsilon_{L,V} = \alpha - 1$ , chega-se ao seguinte:

$$R_p \cdot (1 + \delta_V) = R_p \cdot (1 + \delta_{V0}) \cdot f^{\varepsilon_{L,V}} \quad \rightarrow \quad (1 + \delta_V) = (1 + \delta_{V0}) \cdot f^{\varepsilon_{L,V}} \quad (2.23)$$

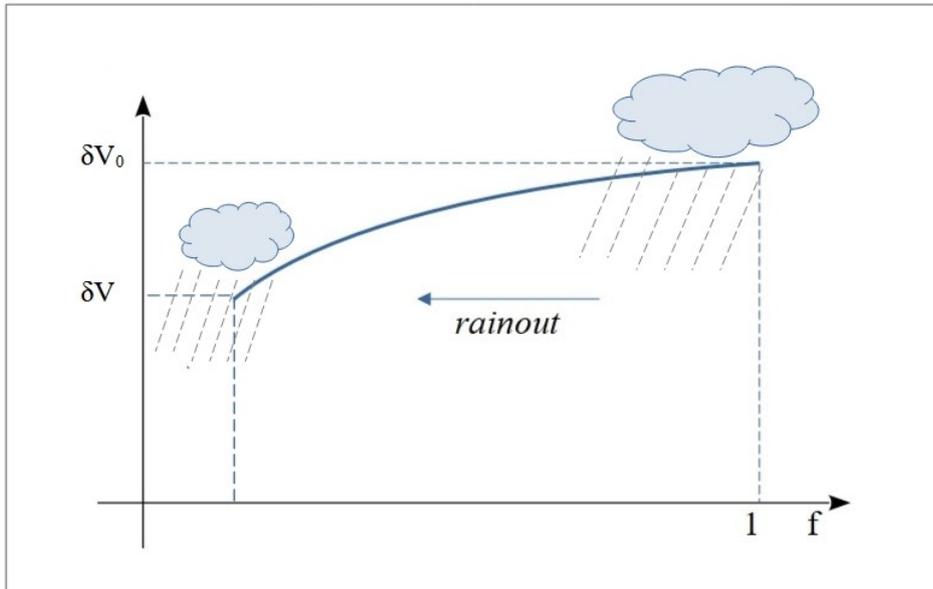
$$\ln(1 + \delta_V) = \ln(1 + \delta_{V0}) + \varepsilon_{L,V} \cdot \ln f$$

Expandindo-se  $\ln(1 + \delta_V)$  em série de Taylor, como  $\delta$  é muito pequeno, chega-se à seguinte aproximação:

$$\delta_V \approx \delta_{V0} + \varepsilon_{L,V} \cdot \ln f \quad (2.24)$$

Isso demonstra que, no decorrer das precipitações, os vapores remanescentes sofrem um empobrecimento dependendo logarithmicamente da fração residual  $f$  do vapor. conforme o que pode ser visto graficamente abaixo, na Figura 2.

Figura 2 – Empobrecimento isotópico em relação à fração de vapor d'água remanescente.



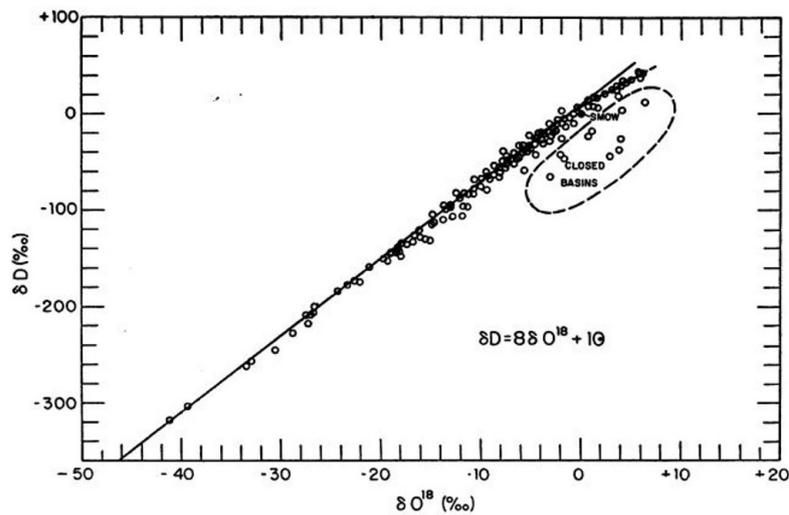
Fonte: autor.

## 2.5 A Reta Meteórica

Através da análise de cerca de 400 amostras de águas de rios, lagos e precipitações, Craig (1961a) conseguiu obter uma relação linear global (Figura 3) entre os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e de  $\delta^2\text{H}$  na escala SMOW. A reta foi chamada de GMWL (*Global Meteoric Water Line*) e é expressa pela seguinte equação linear:

$$\delta^2\text{H} = 8.\delta^{18}\text{O} + 10\text{‰} \quad (2.25)$$

Figura 3 – Variações de  $\delta^2\text{H}$  e  $^{18}\text{O}$  em rios, lagos, chuvas e neve, expressas em enriquecimento ( $\delta(\text{‰})$ ) em relação ao padrão SMOW. Os pontos limitados pela linha tracejada são de rios e lagos na África Ocidental.



Fonte: Craig (1961a).

Rozanski, Araguás-Araguás e Gonfiantini (1993) estabeleceram uma nova reta meteórica global, a GMWL-2, confirmando, com uma boa aproximação, a equação de Craig. A reta encontrada foi:

$$\delta^2\text{H} = (8,17 \pm 0,07).\delta^{18}\text{O} + (11,27 \pm 0,65)\text{‰} \quad (2.26)$$

Posteriormente, Faure e Mensing (2005) estabeleceram mais uma reta, a GMWL-3, expressa da seguinte forma:

$$\delta^2\text{H} = (7,96 \pm 0,02).\delta^{18}\text{O} + (8,86 \pm 0,17)\text{‰} \quad (2.27)$$

Há mundialmente uma rede de monitoramento dos isótopos em precipitações, a GNIP (*Global Network of Isotopes in Precipitation*), gerenciada pela IAEA. Iniciada em 1961, a rede constitui um importante banco de dados para o monitoramento do conteúdo de deutério, trítio ( $^3\text{H}$ ) e  $^{18}\text{O}$  em precipitações de todo o mundo. A rede é composta por cerca de 900 estações, localizadas em mais de 100 países e territórios espalhados pelo globo, sendo oferecido

apoio logístico da IAEA para a manutenção da qualidade e consistência dos dados (IAEA, 2015).

Até o ano de 2018, apenas duas estações do GNIP estavam em atividade no Brasil: uma no CTDN (Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear), Belo Horizonte/MG, e outra na UNESP (Universidade Estadual Paulista), Rio Claro/SP. Em 2018, em parceria com a ANA (Agência Nacional de Águas) e com a CPRM (Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais), foram instaladas 10 estações para monitoramento das precipitações no país (IAEA, 2018).

O monitoramento isotópico para águas meteóricas locais leva a uma reta meteórica característica de uma região, a chamada LMWL (*Local Meteoric Water Line*). A reta meteórica local sofre influência de fatores geográficos e climáticos. Essa marcação fornece informações importantes para o estudo de processos hidrogeológicos locais. Para a cidade de Fortaleza, através dos dados computados no período de 1965 a 1987 (GASTMANS *et al.*, 2017), período em atividade de uma estação local da GNIP, a reta local obtida foi a seguinte:

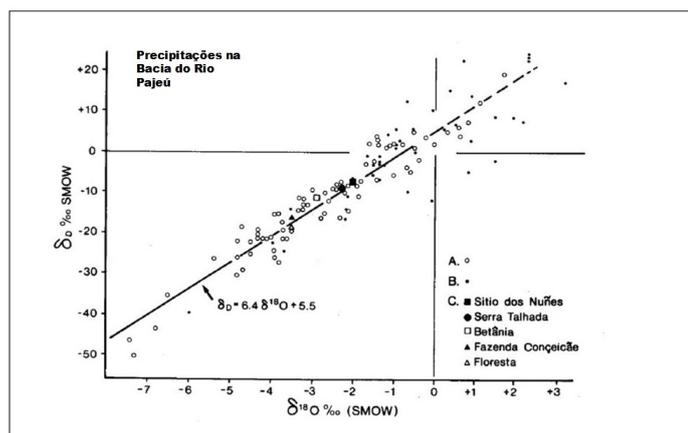
$$\delta^2\text{H} = 7,63.\delta^{18}\text{O} + 9,17\text{‰} \quad (2.28)$$

Seguem no Anexo A os dados computados para  $^2\text{H}$  e  $^{18}\text{O}$  pela estação da GNIP em Fortaleza, ativa entre os anos de 1965 e 1987.

Para o semiárido nordestino, Salati *et al.* (1980) obtiveram uma reta meteórica local da região do Vale do Rio Pajeú, Pernambuco, mostrada abaixo, na Figura 4. Com diferenças sensíveis em relação à GMWL, a reta obtida foi a seguinte:

$$\delta^2\text{H} = 6,4.\delta^{18}\text{O} + 5,5\text{‰} \quad (2.29)$$

Figura 4 – Reta meteórica local da Bacia do Rio Pajeú, Pernambuco.



Fonte: Salati *et al.* (1980).

Também importante é a reta estabelecida com os valores de  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  de águas superficiais de uma região. Com o monitoramento destes parâmetros isotópicos, é possível, por exemplo, a realização da estimativa da taxa de evaporação em um açude, informação importante para o balanço hídrico e para a estimativa da taxa de infiltração subterrânea. Santiago, Salati e Matsui (1975) obtiveram a seguinte linha de evaporação para o açude Santo Antônio de Russas, Ceará:

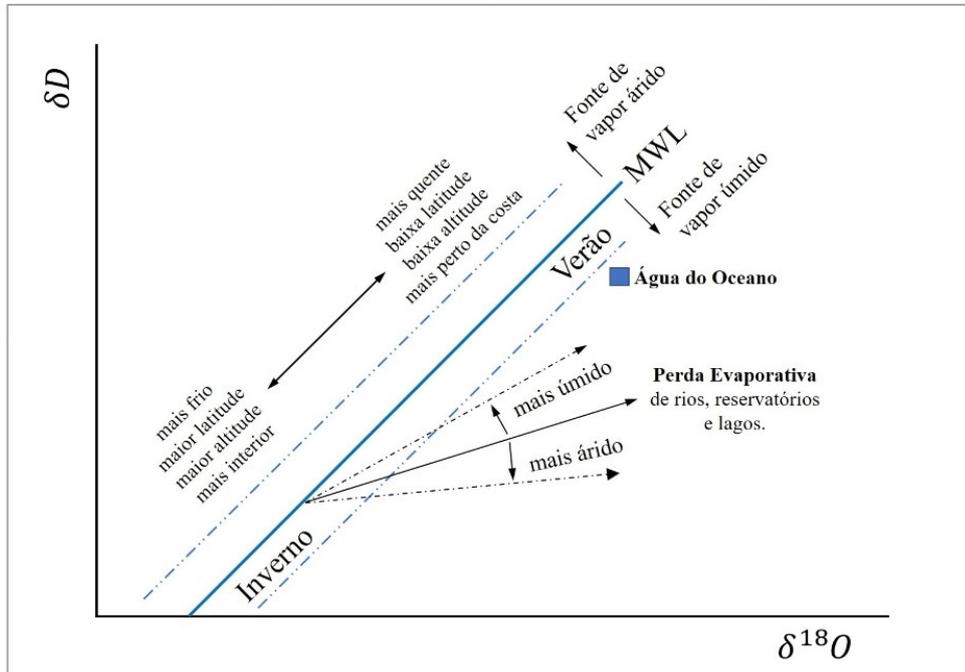
$$\delta^2\text{H} = 5 \cdot \delta^{18}\text{O} + 0,4\text{‰} \quad (2.30)$$

A reta foi obtida para os períodos entre agosto a dezembro de 1971, e entre agosto a dezembro de 1972, ou seja, fora das quadras chuvosas, em período de evaporação.

Assim como o GNIP, há uma rede mundial de monitoramento de águas de rios, o GNIR (*Global Network of Isotopes in Rivers*), iniciada no ano de 2002, e também gerenciada pela IAEA.

Temperatura, altitude, latitude e umidade são fatores fundamentais nas mudanças de uma reta meteórica local em relação à global, como se vê no diagrama abaixo, na Figura 5, que ilustra como fatores ambientais imprimem fortemente a sua marca na assinatura isotópica de uma precipitação. Na seção 2.6, são feitos apontamentos sobre os principais fatores que variam os conteúdos de  $^2\text{H}$  de  $^{18}\text{O}$  nas águas meteóricas.

Figura 5 – Variações na reta meteórica local.



Fonte: modificado de SAHRA (2005).

### 2.5.1 Excesso de deutério

Uma variável importante na compreensão da marcação isotópica de precipitações por processos de evaporação é o excesso de deutério, definido pela seguinte equação:

$$d = \delta^2\text{H} - 8.\delta^{18}\text{O} \quad (2.31)$$

As águas dos oceanos, que são referência, devem marcar  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  iguais a zero. Nas chuvas que se formam a partir dos oceanos, a reta meteórica mundial irá intersectar o eixo do  $\delta^2\text{H}$  em aproximadamente 10‰, o que indica um enriquecimento de deutério nas águas da chuva em relação às dos oceanos, o que se deve aos processos de evaporação envolvidos. Dessa forma, a variável  $\delta^2\text{H} - 8.\delta^{18}\text{O}$ , sendo 8 a inclinação da reta meteórica mundial, funciona como um indicador dos processos de evaporação que marcam as águas de chuva.

Intuitivamente, nota-se que o  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , por ser mais leve que o  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , deva estar mais facilmente sujeito à evaporação, assim, sob uma mais intensa evaporação,  $\delta^2\text{H} - 8.\delta^{18}\text{O}$  deve ser maior, tornando  $d$  uma variável importante para avaliação das condições de formação de chuvas. Uma baixa umidade e um clima mais quente devem favorecer maiores valores para  $d$  nas massas de ar formadas. Sucessivos processos de evaporação até a precipitação devem favorecer uma diminuição gradual do  $d$ , pois favorecem um empobrecimento mais fácil do  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  em relação ao  $^{16}\text{O}$ . Por tudo isso, justifica-se o excesso de deutério como mais uma variável importante na compreensão do ciclo hidrológico.

### 2.5.2 Linha de evaporação

Águas superficiais e subterrâneas, estando sob processos de evaporação, apresentam um empobrecimento maior de  $^2\text{H}$  em relação ao  $^{18}\text{O}$ , fazendo com que a reta formada por suas águas apresente uma inclinação menor que a da reta meteórica local. Essa reta formada chama-se de reta de evaporação, e pode ser vista na Figura 5, indicada por “Perda Evaporativa”.

## 2.6 Apontamentos sobre efeitos que variam o conteúdo de $^2\text{H}$ de $^{18}\text{O}$ .

Durante a evaporação, moléculas mais leves evaporam mais rapidamente, tornando a água remanecente mais concentrada nas variedades mais pesadas. Já durante a condensação, o vapor residual fica mais pobre em isótopos mais pesados em relação ao condensado, dando às chuvas variadas composições isotópicas (SANTIAGO, 1984).

Durante a precipitação, as gotas de água são sujeitas a processos de evaporação e de troca com o vapor do ambiente, sendo importantes para a composição final da chuva que chega ao chão. Sob o ar seco, a evaporação é relativamente alta; já sob o ar úmido, o processo dominante é o de troca com o vapor para a composição final (DANSGAARD, 1964).

Sob alguns efeitos, a chuva varia o seu conteúdo isotópico. São eles: o efeito da temperatura do ar, o efeito da distância à costa, ou efeito continental, o efeito da quantidade, o efeito da altitude e o da latitude, sendo os mais significativos os da temperatura e da quantidade.

### 2.6.1 Efeito temperatura

Na evaporação, uma maior temperatura favorece o enriquecimento isotópico de  $^2\text{H}$  e de  $^{18}\text{O}$ , pois  $\text{H}_2\text{O}$  evapora mais facilmente que os outros isotopólogos, tornando a fase líquida isotopicamente mais enriquecida. Já no processo de condensação, uma menor temperatura favorece o empobrecimento dos isótopos mais pesados na fase de vapor, tornando isotopicamente mais empobrecidas as massas de ar remanescentes. Analisando amostras de águas de chuva de quase quarenta locais, Daansgard (1964) conseguiu verificar uma relação linear entre  $\delta^{18}\text{O}$  e a temperatura, expressa na Figura 6. A relação é matematicamente expressa por:

$$\delta^{18}\text{O} = 0,69.t_a - 13,6\text{‰} \quad (2.32)$$

Onde  $t_a$  é a temperatura média anual do ar na superfície, numericamente em  $^{\circ}\text{C}$ .

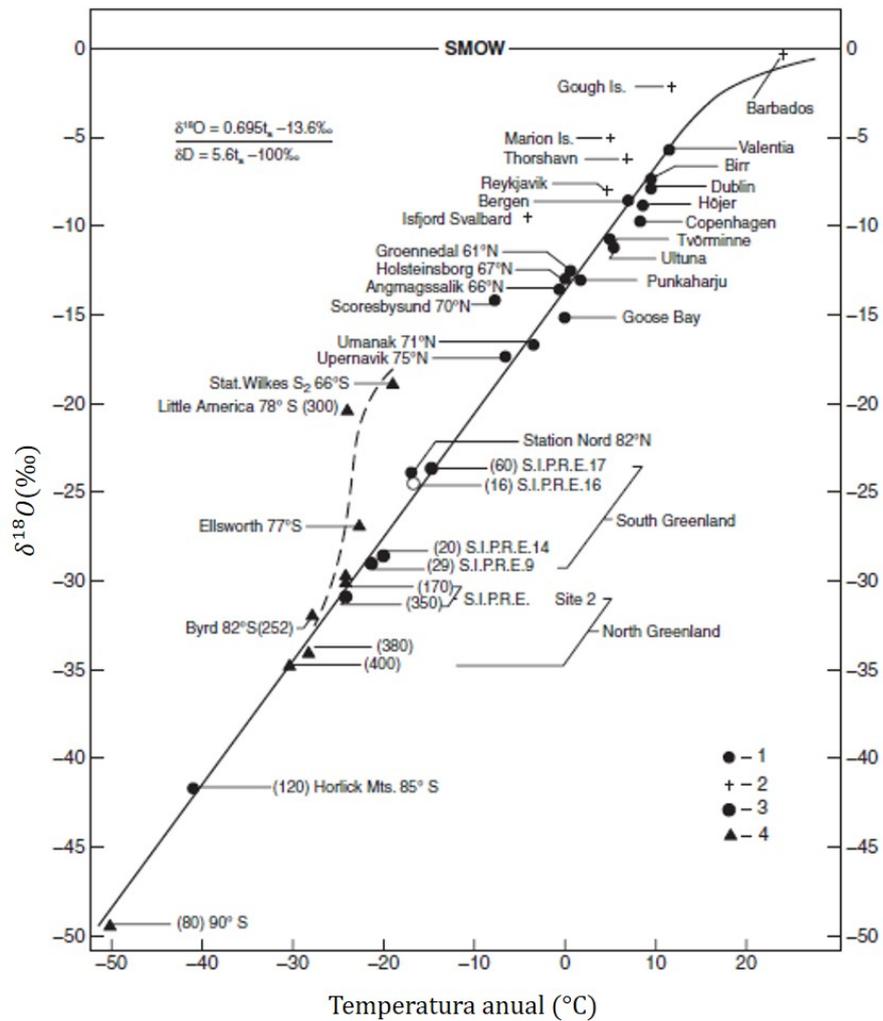
Utilizando a relação entre  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  da reta meteórica, Daansgard (1964) também verificou para o deutério a seguinte relação com a temperatura:

$$\delta^2\text{H} = 5,6.t_a - 100\text{‰} \quad (2.33)$$

Já Yurtsever (1975) verificou a seguinte relação de  $\delta^{18}\text{O}$  com a temperatura:

$$\delta^{18}\text{O} = (0,521 \pm 0,014).t_a - (14,96 \pm 0,21)\text{‰} \quad (2.34)$$

Figura 6 – Média de  $\delta^{18}\text{O}$  anual nas precipitações em função da temperatura média anual do ar na superfície. Os números entre parênteses indicam a espessura total (em cm) das camadas de neve investigadas.

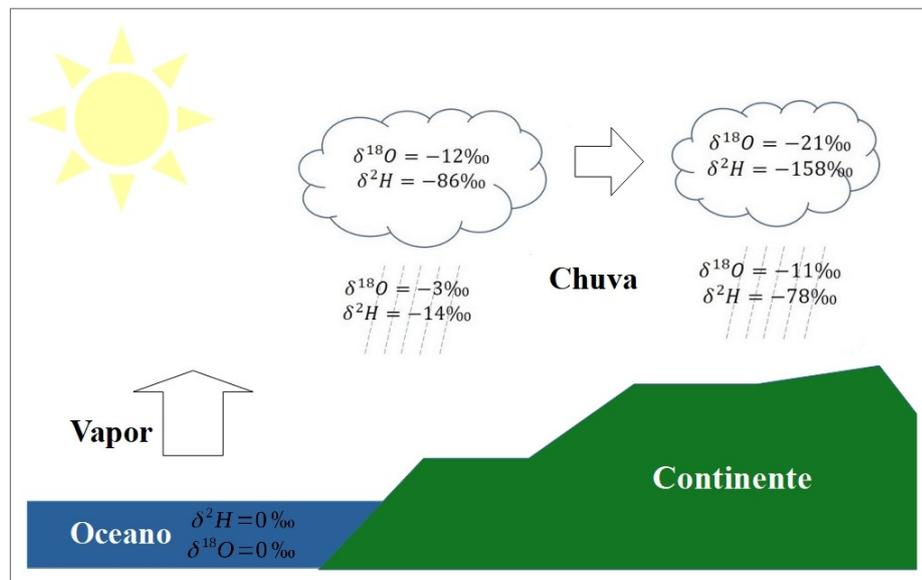


Fonte: Ferronsky (2015).

### 2.6.2 Efeito continental

No decorrer do avanço das massas de ar da região costeira para o interior, as precipitações ficam mais empobrecidas de isótopos mais pesados. O fenômeno é chamado de efeito continental, ilustrado abaixo, na Figura 7.

Figura 7 – Diminuição do conteúdo de D e  $^{18}\text{O}$  no avanço da precipitação para o interior.



Fonte: modificado de Coplen, Herczeg e Barnes (2000).

Através do monitoramento de quatro locais a diferentes distâncias da costa cearense (Fortaleza, Pentecostes, Inhuporanga e Paramoti), Santiago (1984) também verificou o efeito da continentalidade no empobrecimento do conteúdo isotópico. Os resultados são apresentados na Tabela 5, indicando uma taxa de diminuição para  $\delta^{18}\text{O}$  de cerca de  $-0,019\text{‰}$  a cada quilômetro.

Tabela 5 – Valores de  $\delta^{18}\text{O}$  em relação à distância da costa de Fortaleza.

	Fortaleza	Pentecoste	Inhuporanga	Paramoti
$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})_{\text{méd.}}$	-1,7	-2,2	-2,7	-3,0
Distância (km)	10	50	63	75

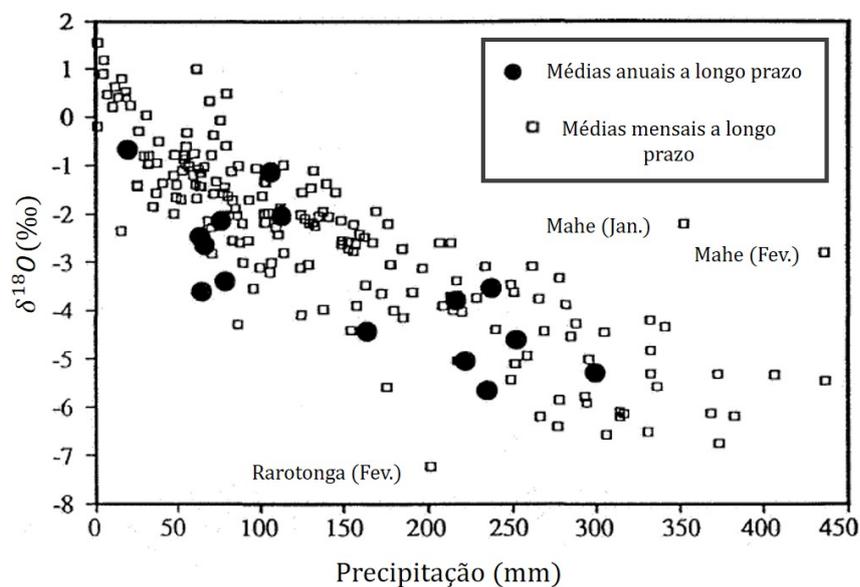
Fonte: Santiago (1984).

### 2.6.3 Efeito quantidade

Quanto maior for o volume da precipitação, continuamente menores são as concentrações dos isótopos mais pesados. Isso constitui o efeito quantidade. Segundo Dansgaard (1964), que identificou o efeito, ele é verificado em regiões tropicais durante todo o ano, e no verão em médias latitudes. Nunca é identificado em regiões polares, onde o efeito temperatura é o dominante. Verifica-se o efeito na Figura 8, com uma relação existente entre médias de precipitações (mm) mensais e anuais a longo prazo com  $\delta^{18}\text{O}$ , para chuvas em estações marinhas localizadas entre as latitudes 20°S e 20°N.

Um dos fatores para o efeito se dá pela interação entre as gotículas de chuva e a umidade da atmosfera durante a chuva. Numa precipitação fraca, a atmosfera está menos úmida, sendo relevantes os efeitos de evaporação e troca isotópica entre as gotículas de água e a umidade atmosférica. À medida que a precipitação se torna mais expressiva, a umidade abaixo da nuvem se torna maior, o que reduz evaporações nas gotículas de chuva, tornando a chuva menos rica de isótopos mais pesados que no início (MCGUIRE; MCDONNELL, 2007).

Figura 8 – Médias de precipitações mensais e anuais a longo prazo vs.  $\delta^{18}\text{O}$  para estações tropicais do GNIP.



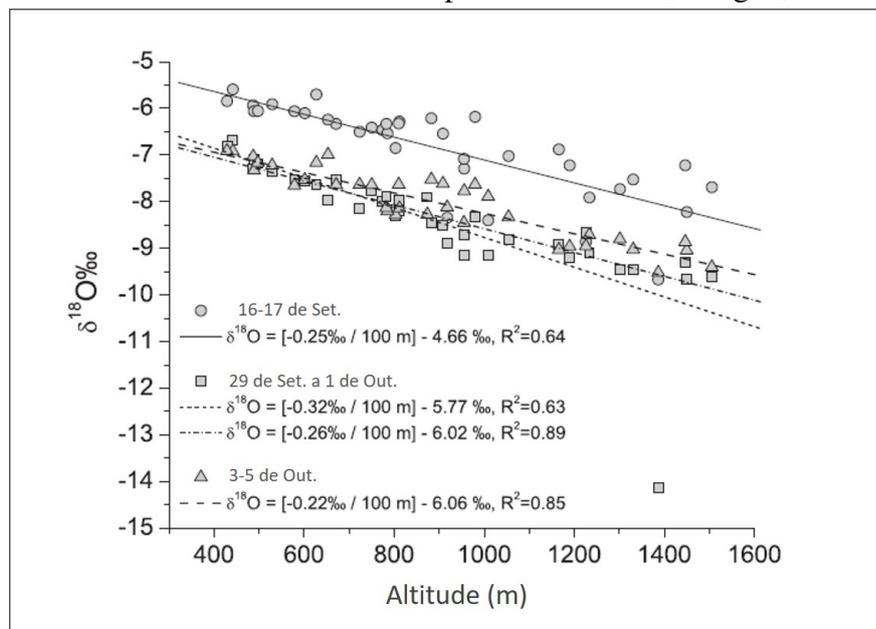
Fonte: Rozanski, Araguás-Araguás e Gonfiantini (1993).

### 2.6.4 Efeito altitude

No lado onde sopra o vento em uma montanha,  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  diminuem com a altitude. Quanto maior a altitude, o efeito da evaporação diminui, pois as gotículas de chuva percorrem menores distâncias na atmosfera, o que diminui o enriquecimento isotópico que haveria durante a queda. O efeito não é observado com frequência em montanhas no interior do continente, em precipitações de neve e nos sotaventos de montanhas (COPLIN; HERCZEG; BARNES, 2000).

Como exemplo, na Figura 9 são apresentados valores de  $\delta^{18}\text{O}$  para chuvas individuais em Western Cascades (Oregon, USA), mostrando uma forte dependência da altitude. Decréscimos de  $-0,22\text{‰}$  a  $-0,32\text{‰}$  a cada elevação de 100 m foram verificados.

Figura 9 – Variação de  $\delta^{18}\text{O}$  com a altitude de precipitações coletadas em três tempestades consecutivas. H. J. Andrews Experimental Forest, Oregon, USA.



Fonte: McGuire; McDonnell (2007)

Clark & Fritz (1997) verificam para cada 100 m de altitude um decréscimo de  $-1\text{‰}$  a  $-4\text{‰}$  para os valores de  $\delta\text{D}$ , e de  $-0,15\text{‰}$  a  $-0,5\text{‰}$  para os valores de  $\delta^{18}\text{O}$ . Frishkorn, Santiago e Brasil (1990) observaram na Chapada do Araripe, região sul do Ceará, um decréscimo de  $-0,2\text{‰}$  a cada 100 m para  $\delta^{18}\text{O}$ .

Com o conhecimento do efeito altitude, é possível estabelecer uma relação entre a assinatura isotópica de uma água subterrânea com a elevação de sua zona de recarga, possibilitando o rastreamento de sua origem.

### 2.6.5 Efeito latitude

O efeito latitude consiste num decréscimo gradual dos valores de  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  com latitudes mais elevadas. Há perdas de água nas massas de ar quando se movimentam de latitudes baixas para os polos, além de uma diminuição da temperatura, o que vem a explicar qualitativamente o empobrecimento de espécies mais pesadas nas precipitações em regiões mais próximas aos polos.

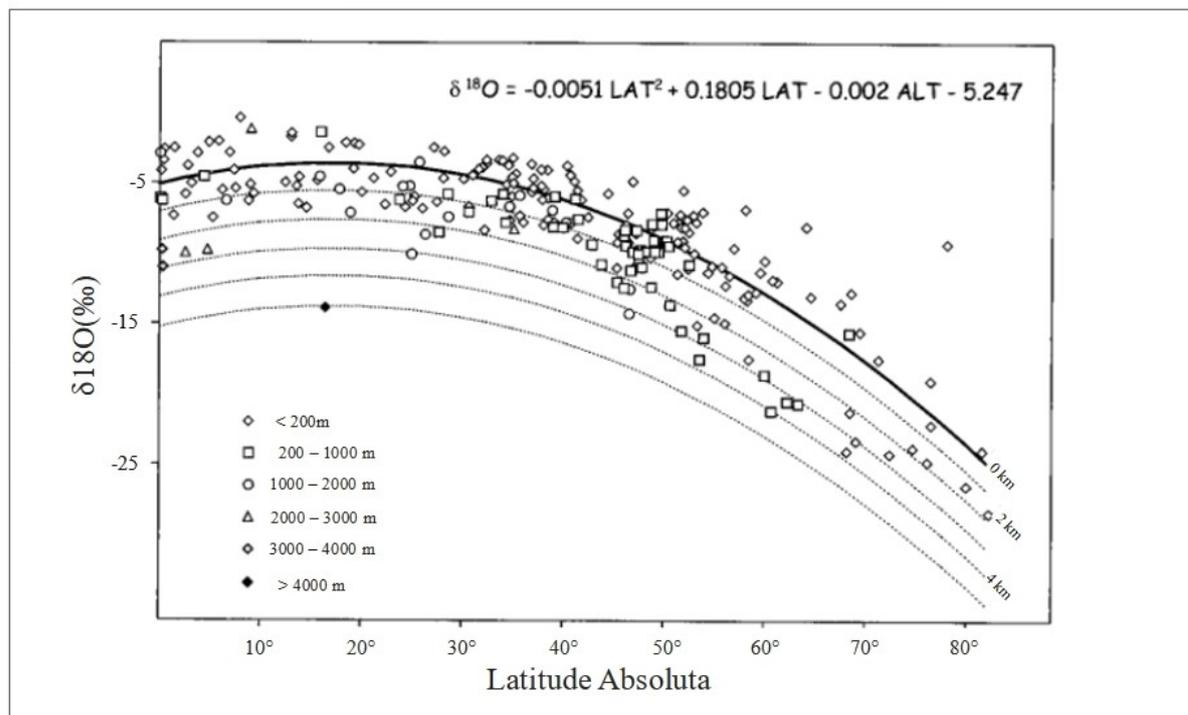
Segundo Gat (2010), o efeito latitude apresenta uma variação de  $\Delta\delta^{18}\text{O} = -0,6\text{‰}$  por grau de latitude para estações continentais na Europa e na América do Norte, e de  $\Delta\delta^{18}\text{O} = -2$  na Antártica.

Bowen e Wilkinson (2002) estabeleceram estatisticamente a seguinte relação de  $\delta^{18}\text{O}$  com a altitude e latitude:

$$\delta^{18}\text{O}(\text{‰}) = -0,0051 \cdot (\text{Lat.})^2 + 0,1805 \cdot |\text{Lat.}| - 0,002 \cdot (\text{Alt.}) - 5,247 \quad (2.35)$$

Com a latitude Lat. expressa em graus ( $^\circ$ ) e a altitude Alt. expressa em metros, através de dados de 232 estações do GNIP espalhadas em diversas latitudes, como mostrado abaixo, na Figura 10.

Figura 10 –  $\delta^{18}\text{O}$  de precipitações vs latitudes absolutas de diferentes estações.

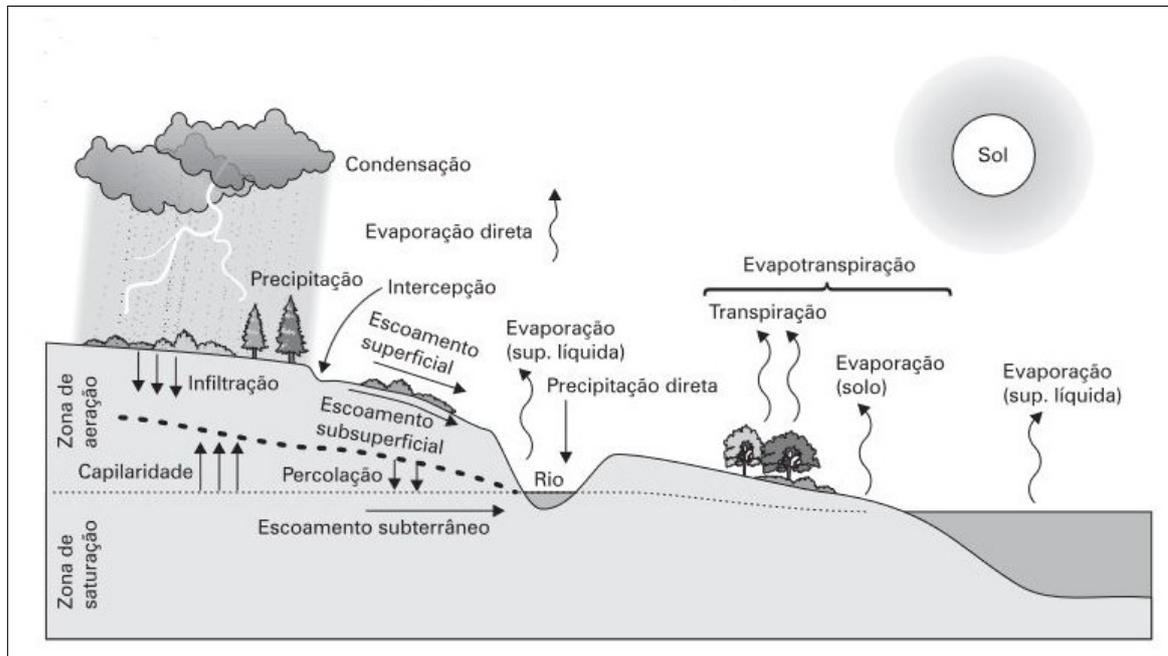


Fonte: Bowen; Wilkinson (2002).

## 2.7 Águas superficiais, subterrâneas e meteóricas

As relações entre águas superficiais, subterrâneas e meteóricas são processos dinâmicos e complexos, sendo fundamental o conhecimento desses para a compreensão do funcionamento do ciclo hidrológico em uma região.

Figura 11 – Ciclo Hidrológico.



Fonte: Braga *et al.* (2005).

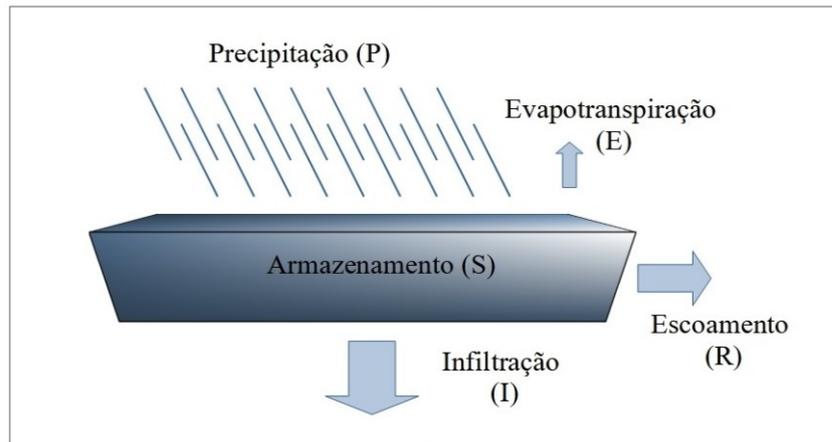
O ciclo hidrológico pode ser dividido pelos processos de retenção (retenção de precipitação), escoamento superficial, infiltração, escoamento subterrâneo, evapotranspiração, evaporação e precipitação. Durante o processo de infiltração, a água pode ainda sofrer evaporação, escoamento no solo, utilização pela vegetação, antes que chegue às águas subterrâneas. O escoamento subterrâneo, mais lento que o superficial, alimenta rios e lagos, sendo o responsável pela sua manutenção em meio à estiagem (BRAGA *et al.*, 2005).

Os parâmetros do ciclo hidrológico analisados para um corpo d'água, uma camada do solo, uma bacia hidrográfica ou superfície podem ser tratados quantitativamente pelo chamado balanço hídrico. O balanço consiste em determinar o volume disponível no tempo através dos fluxos do que entra e do que sai, obedecendo à conservação de massa e à continuidade.

Na equação para o balanço hídrico em uma região, considera-se geralmente a precipitação (P), o escoamento (R), a infiltração (I) e a evapotranspiração real (E) (MANOEL FILHO, 2008), podendo ser expresso da seguinte forma:

$$P - E - R - I = \Delta S \quad (2.36)$$

Figura 12 – Modelo simples para balanço hídrico.



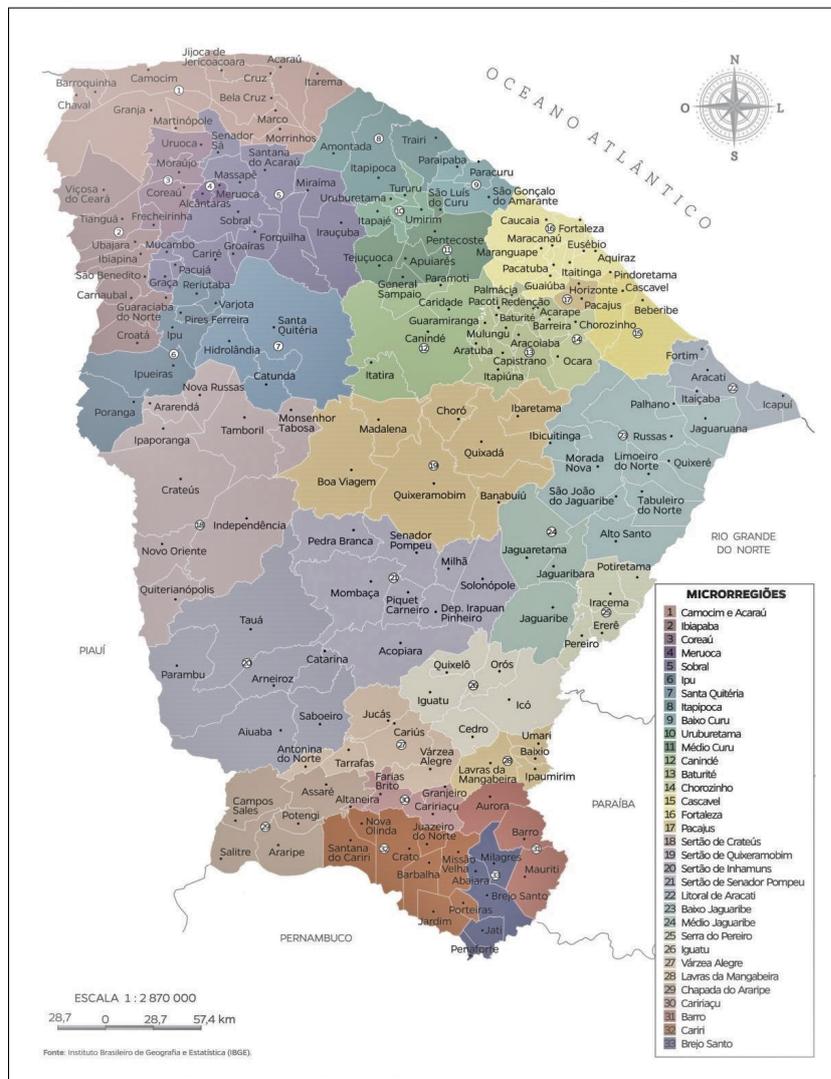
Fonte: autor.

O  $^2\text{H}$  e o  $^{18}\text{O}$ , como marcadores, tornam o estudo da assinatura isotópica das diferentes águas mais uma ferramenta para a compreensão da dinâmica envolvida no ciclo hidrológico. Isso torna possível, por exemplo, o rastreamento de uma zona de recarga, através da comparação entre as assinaturas de águas subterrâneas e meteóricas. Para tanto, é necessário a compreensão dos mecanismos de fracionamento isotópico, responsável pelas diferenças nos conteúdos isotópicos nos diferentes reservatórios e fontes.

### 3 ÁREA

O Estado do Ceará possui uma área territorial de 148.894,442 km<sup>2</sup> e uma população de 9.187.103 de pessoas (IBGE, 2021). Faz divisa com os estados do Piauí, Pernambuco, Paraíba e Rio Grande do Norte. Divide-se politicamente em 184 municípios e em oito Macrorregiões de Planejamento: Baturité, Cariri-Centro Sul, Litoral Leste-Jaguaribe, Litoral Oeste, Região Metropolitana de Fortaleza, Sertão Central, Sertão dos Inhamuns e Sobral-Ibiapaba. Divide-se geograficamente em trinta e três microrregiões (Figura 13), e é limitado entre as Latitudes -2°47'0" e -7°51' 30" e entre as Longitudes -37°15'11" e -41°26'10", sendo banhado pelo Oceano Atlântico num extenso litoral de cerca de 573 km.

Figura 13 – Estado do Ceará e suas microrregiões geográficas.



Fonte: Anuário do Ceará 2020.2021 (2021).

### 3.1 Clima

Os tipos climáticos do território cearense podem se classificar em Tropical Quente Subúmido, Tropical Quente Úmido, Tropical Subquente Úmido, Tropical Quente Semiárido e o Tropical Quente Semiárido Brando, percentualmente conforme o indicado na Tabela 6 e espacialmente distribuídos conforme o mapa na Figura B1 anexada. Predomina o clima Tropical Quente Semiárido em quase 70% do território cearense. Pela proximidade da Linha do Equador, o estado está submetido aos ventos alísios, massas quentes e úmidas no sentido Oeste, grandes responsáveis por chuvas. Dados relevantes sobre velocidades dos ventos, umidades relativas do ar e temperaturas médias são disponibilizadas pelo Instituto Nacional de Meteorologia (INMET)<sup>1</sup>.

Tabela 6 – Tipos de Clima - Ceará.

<b>Tipo de Clima</b>	<b>Área Percentual</b>
Tropical Quente Subúmido	6,44%
Tropical Quente Úmido	2,08%
Tropical Subquente Úmido	0,41%
Tropical Quente Semiárido	67,87%
Tropical Quente Semiárido Brando	23,20%

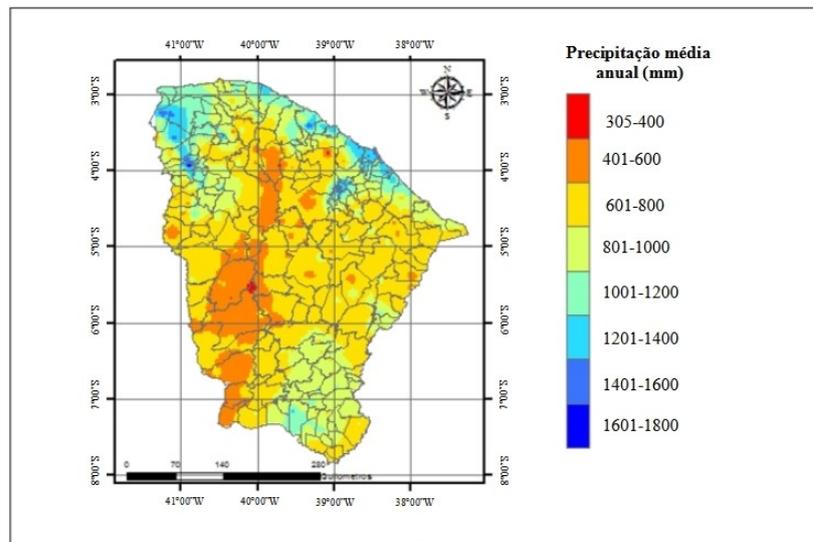
Fonte: adaptado de IPECE (2012).

Já segundo a classificação Köppen, o Ceará apresenta três tipos climáticos: o Aw (tropical de inverno seco), o BSh (seco, semiárido e quente) e o BWh (seco, árido e quente), com predominância do tipo Aw em 63% do território. A depender da região, apresenta precipitação média anual de cerca 300 mm a 1800 mm, e uma taxa de evapotranspiração<sup>2</sup> média anual variando de cerca de 1400 mm a 1900 mm (MUNIZ *et al.*, 2017), como apresentado nas Figura 14 e 15.

<sup>1</sup>Portal Inmet: <https://portal.inmet.gov.br/>.

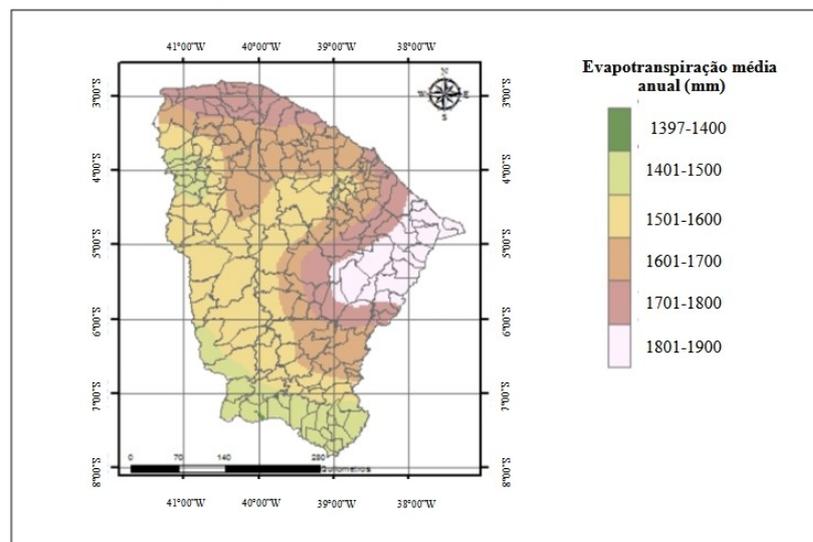
<sup>2</sup>Dados de evapotranspiração média calculados para municípios cearenses podem ser acessados através do portal da Funceme em [http://www.funceme.br/?page\\_id=5826](http://www.funceme.br/?page_id=5826).

Figura 14 – Precipitação média anual no Estado do Ceará.



Fonte: modificado de Muniz *et al.* (2017).

Figura 15 – Evapotranspiração média anual no Estado do Ceará.



Fonte: modificado de Muniz *et al.* (2017).

Através da análise de dados de 1961-1990 e 1994-2015 de estações localizadas em municípios em regiões de cada tipo climático do estado, Barreto Cavalcante *et al.* (2020) apresentam informações sobre temperaturas máximas, mínimas e médias no Ceará, com indicativo de aumento nas temperaturas nas últimas décadas, como mostrado na Tabela 7, tendo sido obtidos os valores de cerca de 32°C para a temperatura máxima média, de cerca de 22°C para a temperatura mínima média e de 26°C para a temperatura média.

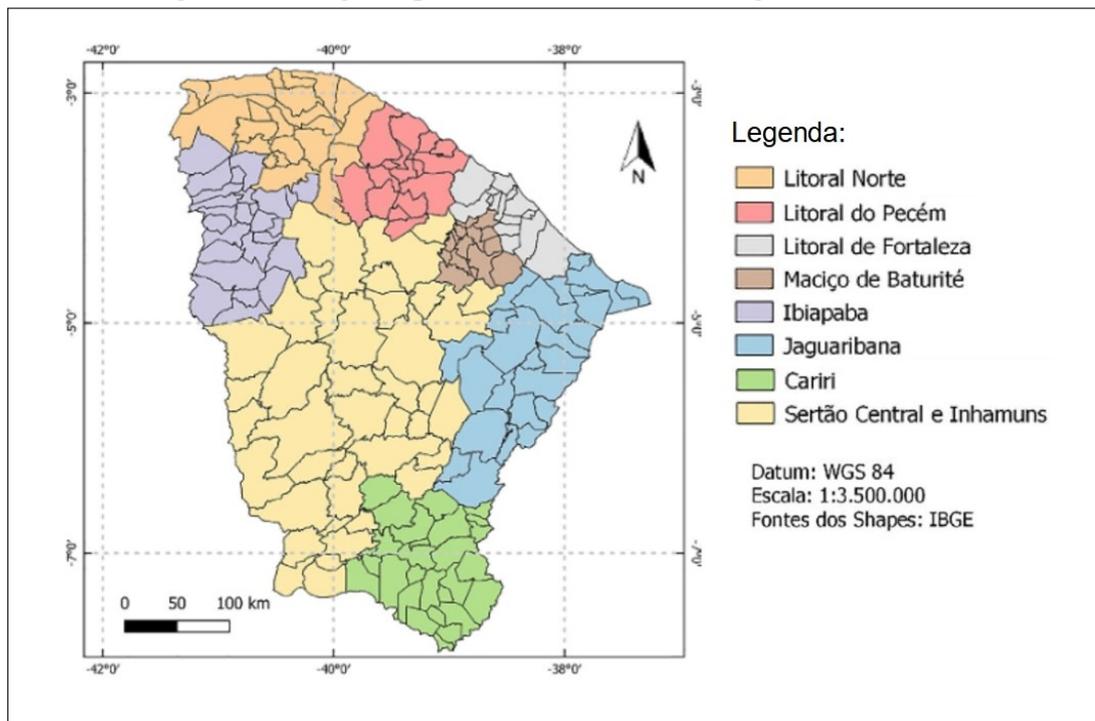
Tabela 7 – Normais climatológicas da temperatura máxima (T<sub>máx.</sub>), mínima (T<sub>mín.</sub>) e média compensada (T<sub>méd.</sub>), para o período 1961-1990 (A) e 1994-2015 (B).

	Fortaleza	Guaramiranga	Iguatu	Quixeramobim	Sobral	Barbalha	Média
T <sub>máx.</sub> (°C) A	30,1	25,2	32,8	32,5	33,5	31,6	31,0
T <sub>máx.</sub> (°C) B	31,0	25,6	33,3	33,4	34,2	32,4	31,7
T <sub>mín.</sub> (°C) A	23,6	17,5	22,2	22,7	22,4	20,5	21,5
T <sub>mín.</sub> (°C) B	23,8	18,5	22,3	23,0	22,2	21,1	21,8
T <sub>méd.</sub> (°C) A	26,6	20,5	26,8	26,5	26,9	24,6	25,4
T <sub>méd.</sub> (°C) B	27,0	20,9	27,3	27,3	27,6	26,0	26,0

Fonte: Barreto Cavalcante *et al.* (2020).

Segundo o proposto por Xavier (2001 *apud* FUNCEME, 2013), a FUNCEME divide o estado do Ceará em oito regiões pluviometricamente homogêneas, que são regiões que apresentam um regime de chuvas com as mesmas características. São as seguintes as regiões: Litoral Norte, Ibiapaba, Litoral do Pecém, Litoral de Fortaleza, Maciço de Baturité, Sertão Central e Inhamuns, Jaguaribana e Cariri, como mostrado no mapa da Figura 16.

Figura 16 – Regiões pluviometricamente homogêneas do Ceará.



Fonte: Rocha *et al.*(2021).

O estado possui uma quadra chuvosa entre os meses de fevereiro e maio, apresentando uma normal de precipitações em cada região segundo a Tabela 8, e, para a série histórica de 1981 a 2010, segundo a Figura B2. Hiera, Lima Júnior e Zanella (2019) trazem um levantamento sobre as tendências de precipitação nas regiões do estado levando em conta dados da série histórica<sup>3</sup> de 1974 a 2016. Lopes (2013) analisou as variações nas séries pluviométricas das oito macrorregiões cearenses, constatando uma tendência de diminuição nas chuvas no Ceará, especialmente no Noroeste e no Centro-Sul do estado. Ferreira e Mello (2005) explicam de forma detalhada os sistemas atmosféricos responsáveis pelos regimes de chuva e clima na região Nordeste do Brasil, destacando-se a Zona de Convergência Intertropical (ZCIT).

Tabela 8 – Normal das precipitações na quadra chuvosa por região pluviometricamente homogênea.

Região	Precipitação (mm)				
	Fev.	Mar.	Abr.	Mai	Fev. - Maio
Litoral Norte	152,4	264,2	240,2	121,5	778,3
Litoral de Pécem	122,9	231,5	210	112	676,3
Litoral de Fortaleza	133,7	250,8	263,3	148,9	796,7
Maciço de Baturité	116,8	209,5	222,5	136,6	685,4
Ibiapaba	136,6	230,5	208	97	672,2
Jaguaribana	105,7	189,5	184,2	100,6	580,2
Cariri	157,7	216,3	178,5	64,1	616,6
Sertão Central e Inhamuns	97,7	171,8	157,7	70	497,1

Fonte: adaptado de FUNCEME (2019).

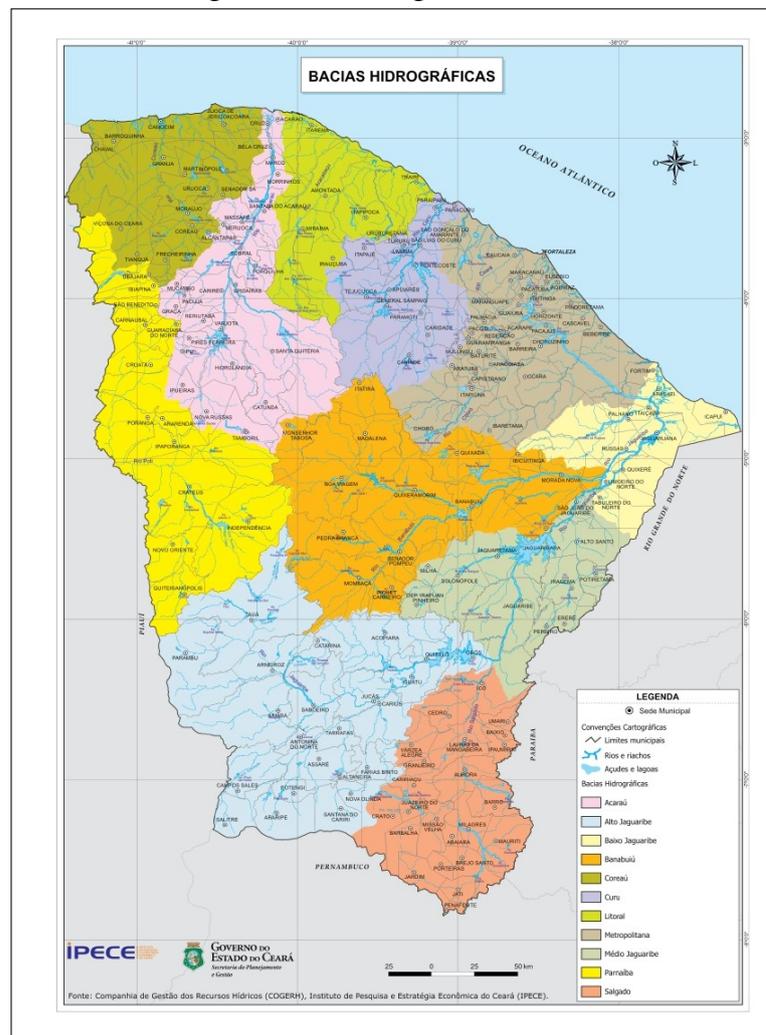
Dadas as particularidades de cada zona pluviometricamente homogênea, a FUNCEME utiliza intervalos de valores específicos para cada uma das regiões para classificar o período como muito seco, seco, normal, chuvoso e muito chuvoso, como pode ser conferido na tabela da Figura B3, Anexo 3.

<sup>3</sup>Os dados das séries históricas dos postos pluviométricos da FUNCEME no Estado do Ceará podem ser acessados em [http://www.funceme.br/produtos/script/chuvas/Download\\_de\\_series\\_historicas/DownloadChuvasPublico.php](http://www.funceme.br/produtos/script/chuvas/Download_de_series_historicas/DownloadChuvasPublico.php).

### 3.2 Hidrografia

Hidrograficamente, conglomerando açudes, rios, riachos, lagos, lagoas, etc., o mapa do Ceará divide-se em onze bacias hidrográficas (Figura 17), sendo elas as bacias do Acaraú, Alto Jaguaribe, Baixo Jaguaribe, Banabuiú, Coreaú, Curu, Litoral, Médio Jaguaribe, Metropolitana, Parnaíba e Salgado, que integram 50 rios e 59 riachos. Segundo levantamento recente (CASTRO *et al.*, 2020), o rio Jaguaribe, provavelmente o maior rio temporário do mundo, tem uma extensão de 680 km, tendo a sua nascente entre os limites dos municípios de Tauá, Pedra Branca e Independência, e a sua foz no município de Fortim.

Figura 17 – Hidrografia do Ceará.



Fonte: IPECE (2011).

O regime dos rios do Ceará tem a característica de intermitência, sendo clara a distinção entre os períodos de estiagem e cheia. As cheias estão diretamente ligadas ao período de precipitação, que, logo que cessam, são seguidas de períodos de baixa, ocorrendo muitas vezes a exposição dos leitos dos rios (BRANDÃO; FREITAS, 2014).

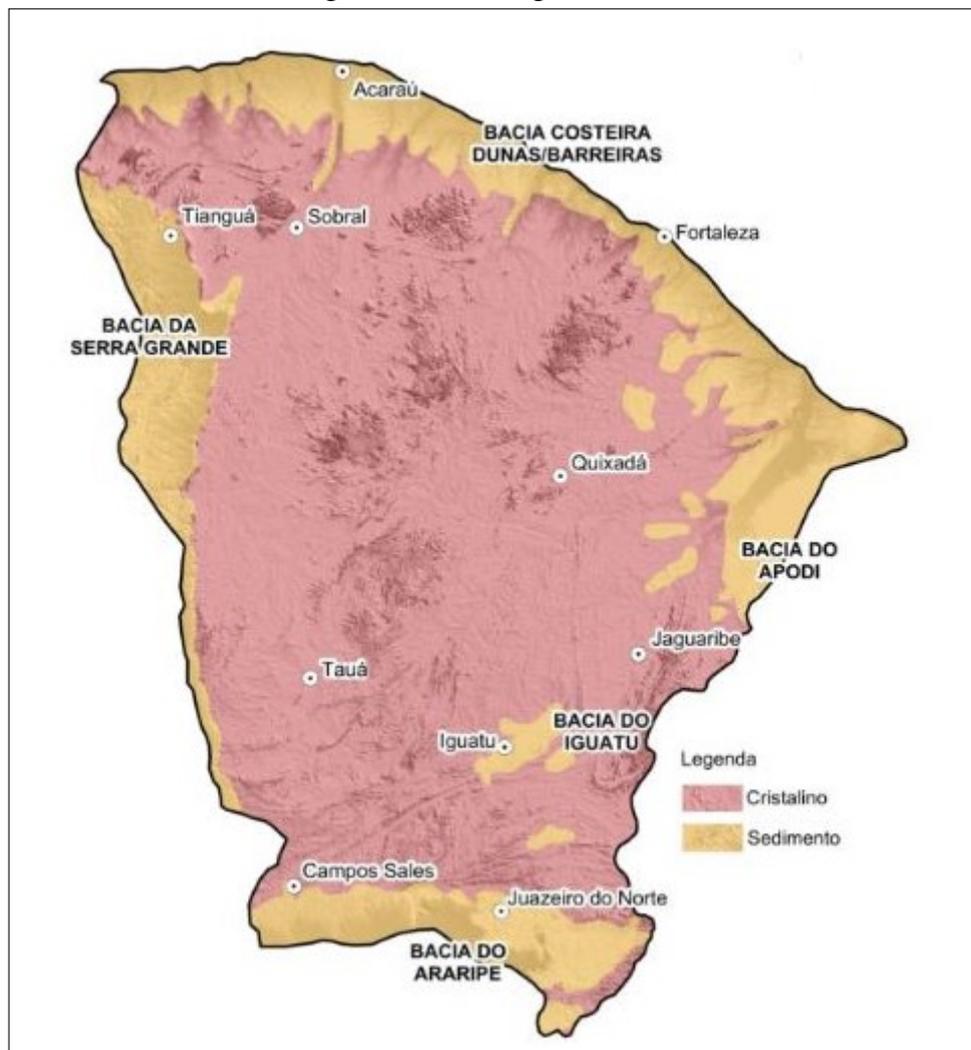
Segundo COGERH (2006 *apud* IPECE, 2006), as onze bacias hidrográficas do Ceará comportam os seus rios e distribuem-se em área da seguinte forma:

- **Alto Jaguaribe:** comporta os rios Jaguaribe, Puiú, Conceição, Quincoê, Rivaldo de Carvalho e Trussu, e ocupa uma área de 25.834,00 km<sup>2</sup>;
- **Salgado:** comporta os rios Caiçara, São João, Rosário, Coras e São Miguel, e ocupa uma área de 12.457,30 km<sup>2</sup>;
- **Banabuiú:** comporta os rios Banabuiú, Sitiá, Quixeramobim, Rio Patu, Pirabibu e Rio Santo Antônio, e ocupa uma área de 19.585,70 km<sup>2</sup>;
- **Médio Jaguaribe:** comporta os rios São Caetano, Foice e Jaguaribe, e ocupa uma área de 10.272,90 km<sup>2</sup>;
- **Baixo Jaguaribe:** comporta o rio Palhano, e ocupa uma área de 6.959,90 km<sup>2</sup>;
- **Acaraú:** comporta os rios Acaraú, Acaraú Mirim, Sabonete, Jaibaras, Ipuzinho, Groáiras e São Vicente, e ocupa uma área de 14.380,40 km<sup>2</sup>;
- **Coreaú:** comporta os rios Timonha, Tucunduba e Várzea de Volta, e ocupa uma área de 10.558,80 km<sup>2</sup>;
- **Curu:** comporta os rios Tejuçuoca, Caxitoré, Curu e rio Canindé, e ocupa uma área de 8.543,40 km<sup>2</sup>;
- **Parnaíba:** comporta os rios Poti, Jaburu e Cupim, e ocupa uma área de 16.747,40 km<sup>2</sup>;
- **Metropolitana:** comporta os rios Pacoti, Pocinhos, Aracoiaba, Choró, Penedo, Cauípe, Cocó, Malcozinhado e São Gonçalo, e ocupa uma área de 14.951,90 km<sup>2</sup>;
- **Litorânea:** comporta os rios Aracatiaçu, Mundaú e Quadú, e ocupa uma área de 8.533,70 km<sup>2</sup>.

### 3.3 Hidrogeologia

A litologia dominante no Estado do Ceará é do tipo cristalina (Figura 18), dominando mais de 70% do território. Por conta da resistência à infiltração, o seu armazenamento de água é limitado, ocorrendo principalmente em fraturas e preenchimentos de regiões abertas. Os recursos para armazenamento só são consideráveis nos domínios sedimentares, por conta da porosidade e da permeabilidade das rochas (DA SILVA; ARAÚJO; SOUZA, 2007). Pela questão regional da estiagem, as águas subterrâneas desempenham um papel fundamental para o abastecimento de água no estado.

Figura 18 – Litologia do Ceará.



Fonte: SRH (2018a).

Os sistemas aquíferos cearenses são estes: Cristalino, Dunas-Barreira, Aluviões, Bacia Sedimentar Serra Grande, Bacia Sedimentar do Iguatu, Bacia Sedimentar do Araripe e Bacia Sedimentar Potiguar, distribuídos espacialmente nas bacias hidrográficas segundo o indicado na Tabela 9. Já a classificação dos tipos de aquíferos do Ceará pode dividir-se em intersticiais, cárstico-fissurais e fissurais.

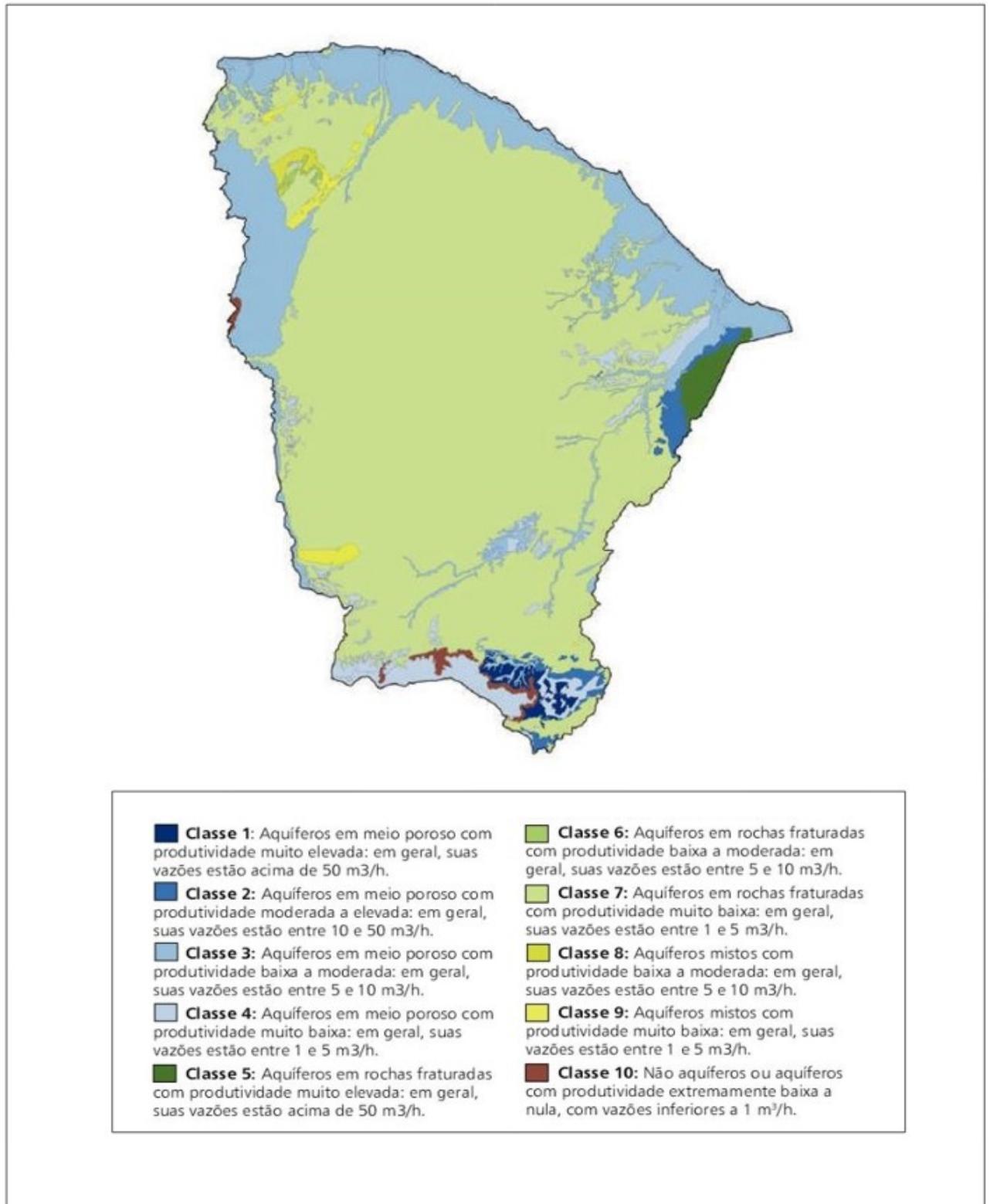
Tabela 9 – Sistemas Aquíferos do Ceará.

<b>Bacia Hidrográfica</b>	<b>Sistemas Aquíferos</b>
Acaraú	Cristalino, Bacia Sedimentar Serra Grande, Aluviões e Dunas-Barreiras
Alto Jaguaribe	Cristalino, Aluviões, Bacia Sedimentar do Iguatu e Bacia Sedimentar do Araripe
Baixo Jaguaribe	Bacia Sedimentar Potiguar, Aluviões, Cristalino e Dunas-Barreiras
Banabuiú	Cristalino e Aluviões
Coreaú	Cristalino, Dunas-Barreiras, Bacia Sedimentar Serra Grande e Aluviões
Curu	Cristalino, Aluviões e Dunas-Barreiras
Litoral	Dunas-Barreiras, Cristalino e Aluviões
Médio Jaguaribe	Aluviões, Bacia Sedimentar Potiguar e Dunas-Barreiras
Metropolitana	Dunas-Barreiras, Cristalino e Aluviões
Parnaíba	Bacia Sedimentar Serra Grande, Cristalino e Aluviões
Salgado	Bacia Sedimentar do Araripe, Aluviões e Cristalino

Fonte: SRH (2018b).

Levando-se em conta a porosidade das unidade litológicas e o potencial das águas subterrâneas, os aquíferos do Ceará podem ser agrupados em dez classes (Figura 19). Em termos de vazão, pode-se destacar a unidade aquífera de Missão Velha, o principal aquífero da bacia sedimentar do Araripe, Sul do Ceará, com vazões acima de 50 m<sup>3</sup>/h, sendo classificado como um aquífero em meio poroso com produtividade muito elevada (BRANDÃO; FREITAS, 2014).

Figura 19 – Classificação hidrogeológica do Estado do Ceará.



Fonte: Brandão e Freitas (2014).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Procedimentos de coleta e amostragem

As coletas de águas de chuva devem ser realizadas sob as especificações do Guia para Amostragem de Precipitação da IAEA/GNIP (IAEA, 2014). Pela questão da facilidade operacional, redução dos efeitos de evaporação, baixo custo de fabricação e manutenção, a melhor viabilidade para as coletas se dá através do coletor pluvial proposto por Gröning *et al.* (2012). Seguem nos resultados e no Apêndice A detalhes sobre a confecção artesanal de um coletor do tipo proposto. Comercialmente, a empresa croata Palmex produz o coletor modelo Palmex Rain Sampler RS1, mostrado abaixo, na Figura 20, comercializado por pouco mais de € 300,00. <sup>1</sup>

Figura 20 – Coletor Palmex Rain Sampler RS1.



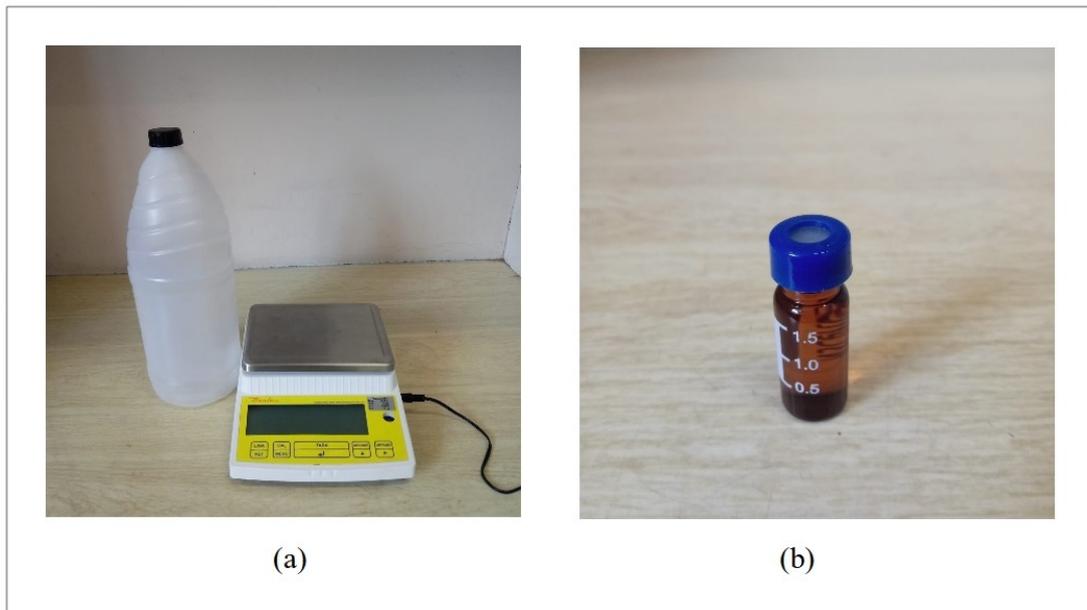
Fonte: Palmex (2019).

Para a verificação da reta meteórica local, as amostragens devem ser feitas mensalmente. Pela questão do alto volume de chuvas da quadra chuvosa, há a possibilidade de transbordamento do recipiente acumulador de água no coletor, dependendo de sua capacidade. Para mitigar esse possível problema, propõe-se que a água do coletor seja retirada semanalmente ou tão logo se verifique um evento de maior pluviosidade, e armazenada num vasilhame maior com as águas do período mensal, etiquetado com o mês de amostragem. Tanto o acumulador do coletor, quanto o vasilhame de amostragem mensal, devem ser de polietileno de alta densidade (PEAD), e o vasilhame deve ser hermeticamente fechado, o que pode ser feito através de uma tampa com batoque ou vedante. A quantidade mínima para análise de  $\delta D$  e de  $\delta^{18}O$  é de 20 ml. Os vasilhames devem ser guardados em local fresco e escuro, ou refrigerado.

<sup>1</sup><https://www.meteorologyshop.eu/messgeraete/niederschlagmessung/625/palmex-regen-sammler-rs1>

Para que se saiba a quantidade de chuvas referente a cada amostragem, o vasilhame do mês é pesado em uma balança eletrônica (Figura 21 (a)), tomando-se nota de cada quantidade. Através da área do funil, é possível determinar a pluviometria do período de amostragem no local. Posteriormente, as amostras devem ser acondicionadas em frascos de vidro de 1,5 ml (Figura 21 (b)), próprias para serem submetidas às medições, identificadas e então refrigeradas.

Figura 21 – Balança eletrônica e frasco para medição.



Fonte: autor.

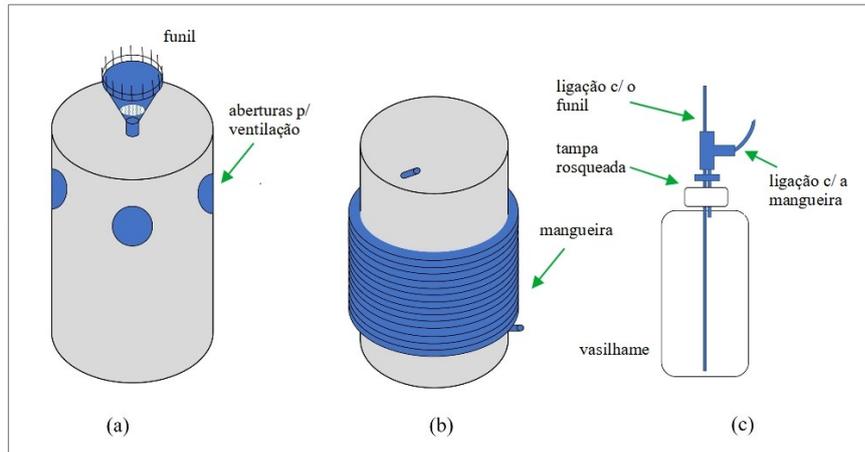
#### 4.1.1 Coletor

A arquitetura do coletor está intimamente relacionada à integridade das amostras, sendo a sua eficiência ligada à minimização da reevaporação da água coletada, e, conseqüentemente, de processos de fracionamento que venham a alterar a sua assinatura isotópica original.

Diferentemente de outros coletores, que muitas vezes requerem coletas diárias e onde a amostra fica praticamente exposta à atmosfera, sendo a evaporação evitada através de uma camada óleo de parafina, requerendo filtragem, o coletor proposto permite amostragens até mesmo mensais. Suas partes são indicadas na Figura 22, a seguir, e o seu funcionamento se dá da seguinte forma: a água entra no sistema pelo funil (Figura 22 (a)), envolto de pontas de aço, que evitam o pouso de pássaros e a contaminação por seus dejetos, e também dotado de uma tela em seu interior para evitar a contaminação por partículas; uma fina mangueira comunica o funil ao fundo do vasilhame de coleta (Figura 22 (c)), levando a água da chuva; a tampa do vasilhame se comunica com a atmosfera através de uma fina mangueira (Figura 22 (b)) de 15m de comprimento, o que garante que, caso haja uma queda de pressão atmosférica, a água já coletada não volte ao funil, e também garante, por seu comprimento, que sejam insignificantes as trocas de vapor com a atmosfera; a superfície exterior é envolvida por um adesivo refletor de

aço escovado em PVC, que junto às aberturas de ventilação, reduz o aquecimento do sistema e, conseqüentemente, a evaporação da amostra. Uma explanação e comparação detalhada dos equipamentos existentes de coletas de águas de chuva é feito por IAEA (2014).

Figura 22 – Coletor.



Fonte: autor.

Sobre o local de instalação, é preferível que seja instalado o coletor em um local aberto, com vegetação natural não excedendo 0,5 m, e sem uma mudança muito grande de inclinação num raio de 30 m. Caso instalado num local em meio à edificações, deve o coletor ser distanciado de forma que sejam minimizadas as interferências dessas. O coletor deve estar sempre bem nivelado, o que pode ser feito através do uso de um medidor de nível sobre o funil no momento da instalação. Segue abaixo imagem de um coletor artesanal instalado no *Isotope Hydrology Laboratory*, IAEA.

Figura 23 – Coletores instalados no *Isotope Hydrology Laboratory*, IAEA.

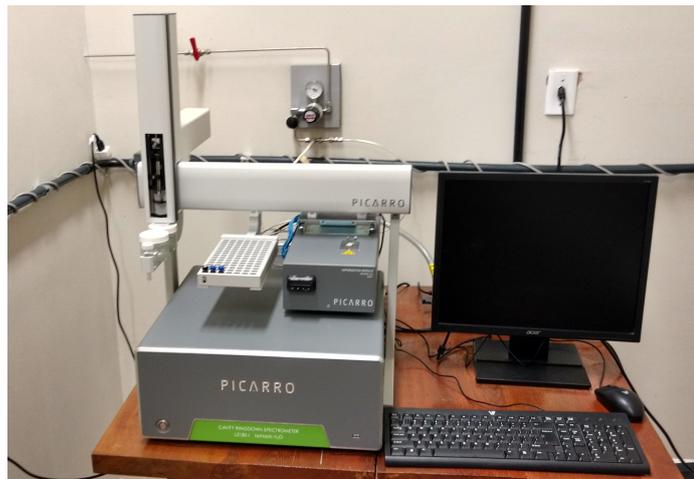


Fonte: Gröning *et al.* (2012).

## 4.2 Medições

Para as medidas de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  em amostras de água, utiliza-se a técnica CRDS (*Cavity Ring Down Spectroscopy*), através do equipamento Picarro L2130-i (Figura 24), do Laboratório de Hidroquímica, do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. Funcionando no modo padrão, o equipamento é capaz de analisar cerca de 27 amostras por dia, levando cerca de 54 minutos para cada análise, apresentando precisões de 0,01‰ para o  $\delta^{18}\text{O}$ , e de 0,05‰ para o  $\delta^2\text{H}$ .

Figura 24 – Picarro L2130-i



Fonte: autor.

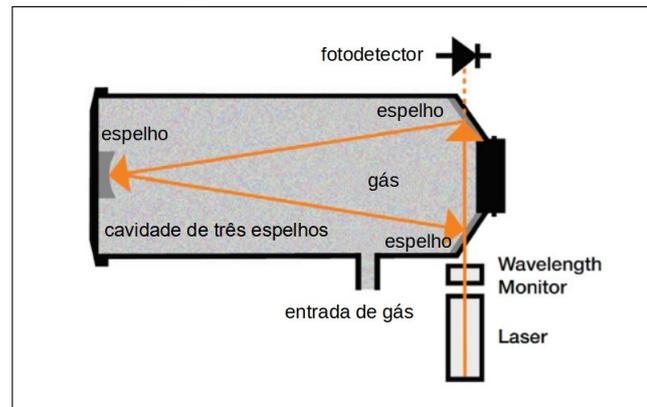
A técnica CRDS baseia-se na medição do decaimento da luz emitida por um laser ao percorrer uma cavidade ótica ressonante (Figura 25), dotada de espelhos de alta refletividade, no caso da cavidade do Picarro, três. O funcionamento se dá através da emissão de um pulso de laser e seu confinamento dentro da cavidade ótica; durante o decaimento, uma parcela da luz atravessa um dos espelhos e chega a um fotodetector, onde é registrado um sinal.

Há um sinal para quando a cavidade encontra-se vazia, e outro sinal para quando nela está presente uma amostra gasosa, cujo tempo de decaimento é chamado de tempo *ring-down*, conforme indicado na Figura 26. O sinal  $I$  no fotodetector é em função do tempo de decaimento e do comprimento de onda, e é dado abaixo, pela Equação 4.1.

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau(\lambda)}\right) \quad (4.1)$$

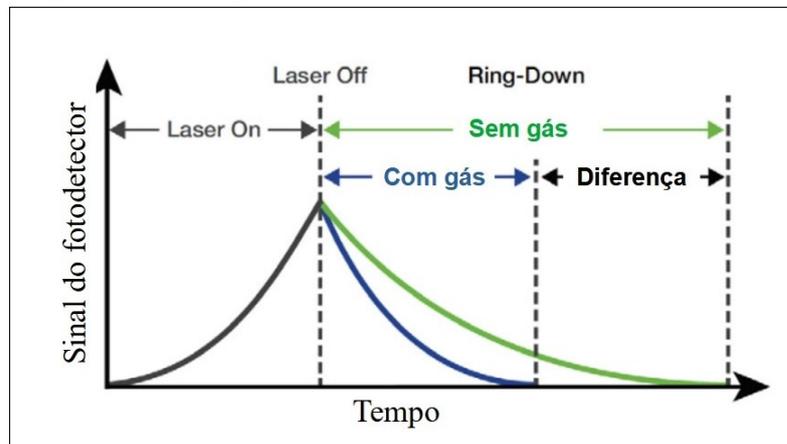
Onde  $I_0$  é a intensidade no momento do desligamento do laser, e  $\tau(\lambda)$  uma constante de tempo.

Figura 25 – Cavityde ótica.



Fonte: adaptado de Picarro (2022).

Figura 26 – Tempos de decaimento da luz na cavidade ótica.



Fonte: adaptado de Picarro (2022).

Através dos sinais, podem ser obtidas as constantes de tempo. Sendo  $\tau$  a constante de tempo *ring-down*, para a cavidade preenchida pelo gás da amostra, e  $\tau_0$  a constante para a cavidade vazia, o coeficiente de absorção é então dado:

$$\alpha = \frac{1}{c} \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (4.2)$$

Sendo o coeficiente de absorção característico de cada variedade isotópica, é possível assim determinar a assinatura isotópica de uma amostra.

### 4.3 Tratamento estatístico dos dados

Para a obtenção da reta meteórica, dois métodos são propostos pela IAEA (1992) para correlacionar os dados do deutério e do  $^{18}\text{O}$ : o do ajuste dos mínimos quadrados, o LSF (*Least Squares Fit*), ou OLSR (*Ordinary Least Squares Regression*), e o da regressão ortogonal, ou RMA (*Reduced Major Axis*). Os métodos são usados para o melhor ajuste da reta  $y = a \cdot x + b$ , onde  $y = \delta\text{D}$  e  $x = \delta^{18}\text{O}$ . Todos os valores para amostras de uma estação que estão fora do intervalo de três desvios padrão devem ser considerados muito discrepantes e então retirados do banco de dados.

#### 4.3.1 Ordinary Least Squares Regression (OLSR)

No método do ajuste dos mínimos quadrados, a inclinação “a” e o seu desvio padrão são respectivamente dados por:

$$a = \frac{\sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n}}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}} \quad (4.3)$$

$$\sigma_a = \frac{S_{y,x}}{\sqrt{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}} \quad (4.4)$$

Onde o  $S_{y,x}$  é o erro padrão da estimativa (SEE - *Standard Error of the Estimate*), expresso por:

$$S_{y,x} = \sqrt{\frac{\sum y^2 - b \sum y - a \sum xy}{n - 2}} \quad (4.5)$$

A reta e o desvio padrão são então expressos por:

$$\sum (y/n) = a \sum (x/n) + b \quad \rightarrow \quad \bar{y} = a\bar{x} + b \quad (4.6)$$

$$\sigma_b = S_{x,y} \sqrt{\frac{\sum x^2}{n[\sum x^2 - (\sum x)^2/n]}} \quad (4.7)$$

E a correlação  $r^2$  é definido por:

$$r^2 = \frac{(\sum xy - \sum x \sum y/n)^2}{[\sum x^2 - (\sum x)^2/n][\sum y^2 - (\sum y)^2/n]} \quad (4.8)$$

### 4.3.2 Reduced Major Axis (RMA)

No método da regressão ortogonal, a inclinação e o seu desvio padrão são dados respectivamente por:

$$a = \frac{S_y}{S_x} = \sqrt{\frac{\sum y^2 - (\sum y)^2/n}{\sum x^2 - (\sum x)^2/n}} \quad (4.9)$$

$$\sigma_a = a \sqrt{\frac{1 - r^2}{n}} \quad (4.10)$$

Onde  $S_x$  e  $S_y$  são os desvios padrão de  $y$  e  $x$ . O desvio padrão de  $b$  é dado por:

$$\sigma_b = S_y \sqrt{\frac{1 - r}{n} \left( 2 + \bar{x}^2 \frac{1 + r}{S_x^2} \right)} \quad (4.11)$$

### 4.3.3 Precipitation weighted least squares regression (PWLSR)

Para Hughes e Crawford (2012), os métodos anteriores dão um peso igual aos dados, independentemente da quantidade da precipitação referente. Para quantidades pequenas de precipitação, as amostras são mais suscetíveis a apresentar um menor excesso de deutério ( $d = \delta^2\text{H} - 8\delta^{18}\text{O}$ ), isso por conta do fenômeno de reevaporação de gotas de chuva logo abaixo da nuvem. Por essa questão, Hughes e Crawford (2012) propõem um método que pondera a pluviometria na estatística, corrigindo os vieses para a aplicação no estudo de águas subterrâneas e superficiais. Trata-se do método da regressão dos mínimos quadrados ponderados, ou PWLSR (*Precipitation Weighted Least Squares Regression*), apresentado a seguir.

O método consiste em minimizar a equação dos mínimos quadrados (LS), apresentada abaixo, para obter os parâmetros "a" e "b" que melhor ajustem à reta  $y_i = ax_i + b$ , levando em conta os pesos  $p_i$  (as quantidades de precipitação).

$$LS = \frac{\sum_{i=1}^n p_i (y_i - ax_i - b)^2}{\sum_{i=1}^n p_i} \quad (4.12)$$

A partir disso, chega-se às seguintes equações para os parâmetros "a" e "b":

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n p_i x_i y_i - \frac{\sum_{i=1}^n p_i x_i \sum_{i=1}^n p_i y_i}{\sum_{i=1}^n p_i}}{\sum_{i=1}^n p_i x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^n p_i x_i)^2}{\sum_{i=1}^n p_i}} \quad (4.13)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n p_i y_i - a \sum_{i=1}^n p_i x_i}{\sum_{i=1}^n p_i} \quad (4.14)$$

O desvio padrão de cada parâmetro é então dado pelas seguintes expressões:

$$\sigma_{aw} = \frac{S_{y,x(w)}}{\sqrt{\frac{n}{\sum p_i} \left( \sum p_i x_i^2 - \frac{(\sum p_i x_i)^2}{\sum p_i} \right)}} \quad (4.15)$$

$$\sigma_{bw} = S_{y,x(w)} \sqrt{\frac{\sum p_i x_i^2}{n \left( \sum p_i x_i^2 - \frac{(\sum p_i x_i)^2}{\sum p_i} \right)}} \quad (4.16)$$

Onde o erro padrão  $S_{y,x(w)}$  é dado por:

$$S_{y,x(w)} = \sqrt{\frac{n}{n-2} \frac{(\sum p_i y_i^2 - b \sum p_i y_i - a \sum p_i y_i x_i)}{\sum p_i}} \quad (4.17)$$

E a correlação  $r_w^2$  é dada por:

$$r_w^2 = \frac{\left( \sum p_i y_i x_i - \frac{\sum p_i x_i \sum p_i y_i}{\sum p_i} \right)^2}{\left( \sum p_i x_i^2 - \frac{(\sum p_i x_i)^2}{\sum p_i} \right) \left( \sum p_i y_i^2 - \frac{(\sum p_i y_i)^2}{\sum p_i} \right)} \quad (4.18)$$

No Apêndice B, é apresentado um código em linguagem Python desenvolvido pelo autor para a determinação da reta meteórica local através do método PWLSR. Para que se chegue à reta pelo método OLSR, basta que seja atribuído um peso unitário a cada precipitação. O programa entrega os coeficiente da reta meteórica local, os desvios padrão de cada coeficiente e o coeficiente de correlação, assim como um sumário estatístico. Também faz a plotagem do gráfico da reta meteórica local, juntamente com a reta mundial.

Para a limpeza dos *outliers*, os dados discrepantes, o autor propõe uma técnica de “envelopamento” dos pontos, através do desvio padrão do coeficiente  $b$ . A técnica trata-se de limitar uma zona através de duas linhas paralelas à reta meteórica local calculada, cujos coeficientes lineares são  $b \pm 3 \cdot \sigma_b$ . Propõe-se o descarte dos pontos que estejam abaixo ou acima das retas. A escolha da faixa de  $\pm 3 \cdot \sigma$  segue a sugestão do manual de tratamento estatístico de IAEA (1992). A partir do descarte dos *outliers*, a base de dados deverá ser depurada e novamente rodada no programa.

A respeito do efeito quantidade, quanto maior a pluviometria, menores são o  $\delta^{18}\text{O}$  e o  $\delta^2\text{H}$ , sendo possível estabelecer uma correlação dos deltas com a pluviometria. Isso torna possível, em tese, se chegar a um valor aproximado do  $\delta^{18}\text{O}$  ou do  $\delta^2\text{H}$  a partir da quantidade de chuvas para uma região num mês. Para isso, foi implementado um código em Python, que segue também no Apêndice B, que retorna um gráfico, uma reta e o coeficiente de correlação a partir de uma base de dados de  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$  e pluviometria, além de um sumário estatístico. O programa também faz a plotagem dos gráficos do  $\delta^{18}\text{O}$  e do  $\delta^2\text{H}$  em relação à pluviometria, podendo demonstrar o efeito quantidade, ou seja, o empobrecimento isotópico em meses mais chuvosos. Nesse código, é utilizado o método OLSR para a regressão.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por motivo da situação da pandemia da Covid-19 vivida desde o início do ano de 2020, com sua forte onda no ano de 2021, não foi possível que fossem realizadas amostragens com total rigor, pois, devido ao fechamento total do comércio, houve indisponibilidade de materiais específicos de manutenção, como garrafas de PEAD novas e com vedante. Também não foi possível a realização de amostragens por dois meses durante a quadra chuvosa de 2021, por conta do autor ter contraído a Covid-19 e ter se encontrado impossibilitado de suas atividades. Por conta disso, o resultado e discussão do presente trabalho serão feitos em cima do resultado da montagem do equipamento coletor proposto, e de uma análise de dados obtidos para precipitações da cidade de Banabuiú, Sertão Central do Ceará, a partir do trabalho de Moura (2013).

### 5.1 Coletor

Construiu-se um coletor de baixo custo conforme o proposto por Gröning *et al.* (2012), mas com algumas poucas alterações na ordem de suas dimensões, isso por conta da disposição dos materiais no mercado para sua fabricação. Uma das alterações em relação ao coletor originalmente proposto se deu em suas dimensões externas, tendo sido usado não um cano de PVC de 200 mm, mas um recipiente cilíndrico também de PVC, com de cerca de 400 mm de diâmetro, o que pôde se constituir em uma vantagem, por conta do melhor arrefecimento do sistema. Uma outra alteração se deu em relação ao volume do vasilhame de coleta rosqueado ao coletor, tendo sido escolhido um recipiente de PEAD de 1 litro, e não um de 3 litros; isso se deu tanto pela indisponibilidade no mercado de recipientes maiores com tampas resistentes (o recipiente fica suspenso por uma tampa articulada ao sistema), quanto pela falta de espaço para acomodar um recipiente maior dentro do cilindro interno do equipamento. Uma outra alteração foi referente à comunicação do funil com fundo do recipiente, tendo sido utilizada uma fina mangueira pneumática de poliuretano de 4 mm no lugar do tubo proposto.

A grande vantagem do coletor proposto é evitar processos de reevaporação, mitigando possíveis, por assim dizer, ruídos nas amostragens. Para se avaliar esse possível efeito, pode-se propor a realização de amostragens diárias e comparar os resultados obtidos com o de uma amostragem mensal. Caso a amostragem mensal apresente um significativo excesso de deutério, seria um indicativo de processos de evaporação durante o mês na amostra, demonstrando a necessidade de uma avaliação, manutenção ou alteração do equipamento.

A construção do protótipo mostrado abaixo, na Figura 27, demandou um custo de aproximadamente R\$ 350,00, ficando bem abaixo do valor de cerca de € 300,00 (~R\$ 1500,00) do vendido comercialmente. Detalhes da construção do equipamento e dos materiais utilizados seguem no Apêndice A.

Figura 27 – Coletor construído e instalado.



Fonte: autor.

## 5.2 Dados

Será realizada a seguir uma análise a respeito dos fenômenos no conteúdo isotópico de precipitações através dos dados do trabalho de Moura (2013), para o município de Banabuiú, para precipitações amostradas entre dezembro de 2010 e julho de 2012. Os parâmetros utilizados para a análise serão o  $\delta^{18}\text{O}$ , o  $\delta^2\text{H}$ , o excesso de deutério, a pluviometria mensal e a temperatura média de cada mês, conforme a Tabela 10.

Banabuiú fica localizado no Sertão Central do Ceará, distando 180 km da capital, Fortaleza. Localiza-se nas coordenadas  $5^{\circ}18'50''$ (-5,314) Sul,  $38^{\circ}55'24''$ (-38,983) Oeste, e possui uma elevação de aproximadamente 170 m. Seu clima é do tipo Tropical Quente Semiárido (ver mapa da Figura B.1), tipo climático que domina a maior parte do território cearense. Sua normal climatológica para o período 1981-2010 (ver Figura B.2) indica uma pluviometria anual média entre 700 e 800 mm. Litologicamente, localiza-se sobre o embasamento cristalino. Seu bioma predominante é o da caatinga.

Tabela 10 – Parâmetros para o município de Banabuiú.

amostra	mês	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)	d-excesso(‰)	pluv. (mm)	T (°C)	UR (%)
<b>m.01</b>	dez/10	-3,58	-18,41	10,23	45,8	26,8	64,4
<b>m.02</b>	jan/11	-3,49	-17,58	10,34	103,1	25,5	71,7
<b>m.03</b>	fev/11	-2,01	-5,98	10,1	108,8	25,4	74,5
<b>m.04</b>	mar/11	-1,98	-6,35	9,49	54,4	25,1	76,9
<b>m.05</b>	abr/11	-4,20	-26,91	6,69	200,4	25,0	78,5
<b>m.06</b>	mai/11	-3,62	-19,99	8,97	74,4	25,2	77,4
<b>m.07</b>	jun/11	-0,97	-0,06	7,7	37,2	26,2	68,4
<b>m.08</b>	jul/11	-1,94	-4,92	10,6	74,4	25,8	65,9
<b>m.09</b>	ago/11	0,39	11,28	8,16	11,5	26,8	59,5
<b>m.10</b>	out/11	-1,86	-5,56	9,32	20,0	27,9	57,3
<b>m.11</b>	jan/12	-1,19	2,53	12,05	80,2	27,9	59,3
<b>m.12</b>	fev/12	-1,09	-0,66	8,06	11,9	27,0	64,5
<b>m.13</b>	mar/12	-1,81	-4,32	10,16	54,4	27,4	64,0
<b>m.14</b>	abr/12	-0,92	2,19	9,55	14,3	28,3	60,3
<b>m.15</b>	mai/12	-1,62	0,52	13,48	19,9	28,3	57,1
<b>m.16</b>	jun/12	-1,27	0,82	10,98	20,3	27,7	58,2

Fonte: Moura (2013).

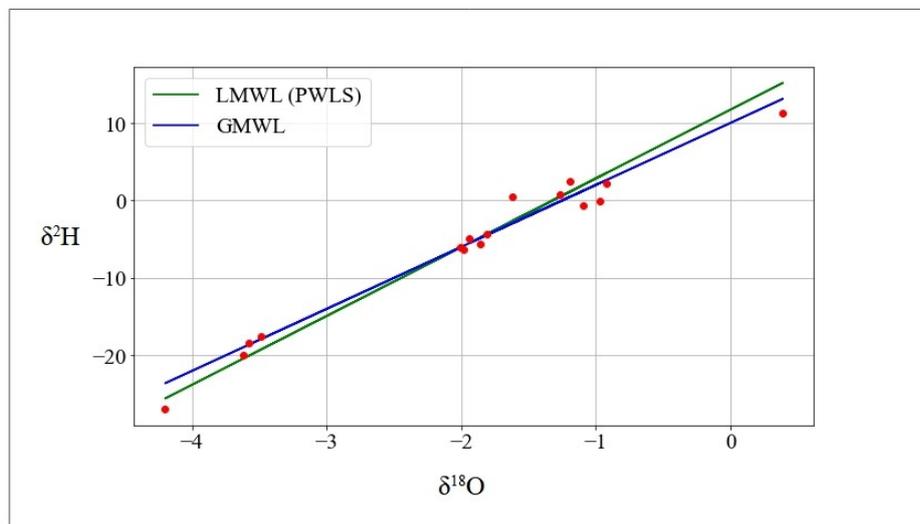
### 5.2.1 Reta Meteórica Local

Utilizando-se o método estatístico PWLSR (HUGHES; CRAWFORD, 2012) para regressão linear, onde são admitidos os "pesos" das precipitações mensais, chegou-se à seguinte reta meteórica local, com uma correlação  $r^2 = 0,983$ :

$$\delta^2\text{H} = 8,878.\delta^{18}\text{O} + 11,718\text{‰} \quad (5.1)$$

O que se aproxima da Reta Meteórica Mundial ( $\delta^2\text{H} = 8.\delta^{18}\text{O} + 10$ ), como é visto graficamente abaixo, na Figura 28.

Figura 28 – Reta Meteórica Local - Banabuiú.



Fonte: plotado pelo autor.

Onde LMWL é a Reta Meteórica Local, e GMWL a Reta Meteórica Mundial. Não levando-se em conta os "pesos" das precipitações, através da regressão pelos mínimos quadrados, chegou-se à seguinte reta local, com uma correlação  $r^2 = 0,972$ :

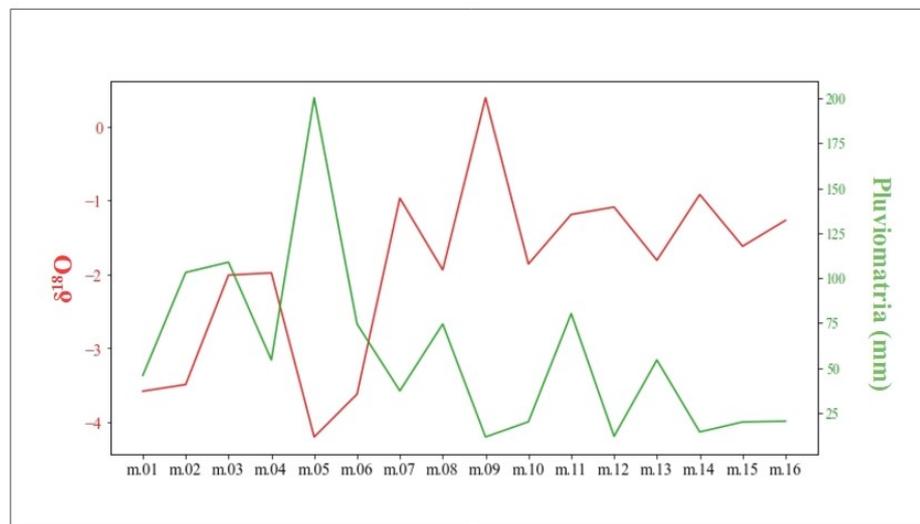
$$\delta^2\text{H} = 8,132.\delta^{18}\text{O} + 9,999\text{‰} \quad (5.2)$$

As retas calculadas por ambos os métodos praticamente coincidem com a Reta Meteórica Mundial. Uma hipótese para isso é a de que as precipitações não devem ter sofrido significativamente processos de evaporação. Caso os processos de evaporação até as precipitações fossem significativos, o excesso de deutério teria um valor bem inferior a 10 ‰, o que não se revela no caso, pois o excesso de deutério apresentou uma média aritmética de 9,74 ‰, e uma média ponderada através da pluviometrias de 9,40 ‰.

### 5.2.2 Efeito quantidade

Para as precipitações, foi possível identificar o efeito quantidade, tratado na seção 2.6.3. Verifica-se graficamente abaixo, na Figura 29, uma tendência de queda no  $\delta^{18}\text{O}$  quando há um aumento na pluviometria, e de aumento no  $\delta^{18}\text{O}$  com a queda da pluviometria. O valor mais baixo de  $\delta^{18}\text{O}$  (-4,20 ‰) se deu no pico da pluviometria (200 mm), em abril de 2011, e o valor mais alto de  $\delta^{18}\text{O}$  (0,39 ‰) se deu no mês em que a pluviometria foi mais baixa (11,5 mm), em agosto de 2011.

Figura 29 – Efeito quantidade para o  $^{18}\text{O}$ .



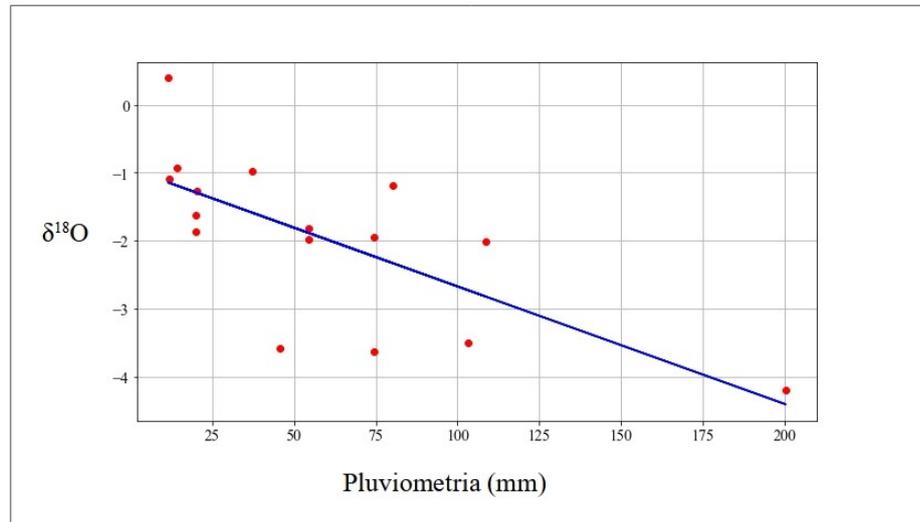
Fonte: plotado pelo autor.

Com a hipótese de que os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e dos índices pluviométricos pudessem manter uma relação linear, utilizou-se uma regressão pelos mínimos quadrados, chegando-se à seguinte reta, com uma correlação negativa  $r = -0,703$ :

$$\delta^{18}\text{O}(\text{‰}) = -0,017.p - 0,943 \quad (5.3)$$

Onde  $p$  é o índice pluviométrico. Isso pode tornar possível, em tese, a estimativa de um valor para  $\delta^{18}\text{O}$  através do índice pluviométrico em um mês. A reta também expressa quantitativamente o efeito da quantidade de precipitação sobre o conteúdo isotópico. A reta encontrada é expressa graficamente na Figura 30. Verificou-se também o efeito quantidade para o deutério;  $\delta^2\text{H}$  em função da precipitação, e obteve-se a seguinte reta, com uma correlação  $r = -0,724$ :

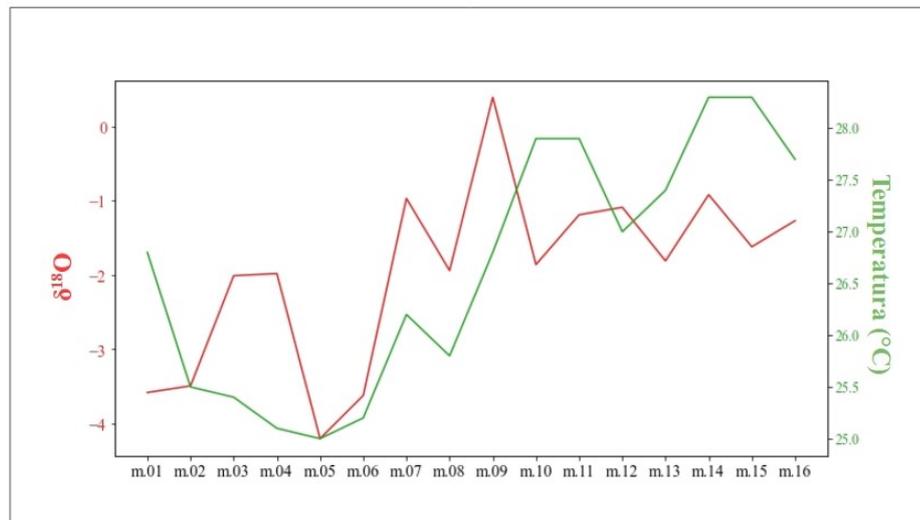
$$\delta^2\text{H}(\text{‰}) = -0,147.p + 2,689 \quad (5.4)$$

Figura 30 – Reta do  $^{18}\text{O}$  e pluviometria (mm).

Fonte: plotado pelo autor.

### 5.2.3 Efeito temperatura

Identificou-se o efeito temperatura tanto para o  $\delta^{18}\text{O}$ , como para o  $\delta^2\text{H}$ . Verifica-se graficamente abaixo, na Figura 31, a tendência do  $\delta^{18}\text{O}$  de acompanhar o aumento ou a diminuição da temperatura média, mais fortemente entre os meses de abril (m.04) e agosto (m.09) de 2011.

Figura 31 – Efeito temperatura para o  $^{18}\text{O}$ .

Fonte: plotado pelo autor.

Através da regressão linear dos mínimos quadrados, obteve-se a seguinte reta do  $\delta^{18}\text{O}$  em função da temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), com uma correlação moderada ( $r = -0,554$ ):

$$\delta^{18}\text{O}(\text{‰}) = 0,565.t - 16,997 \quad (5.5)$$

O que segue próximo ao que foi estimada por Yurtsever (1975):

$$\delta^{18}\text{O}(\text{‰}) = (0,521 \pm 0,014).t - (14,96 \pm 0,21) \quad (5.6)$$

Já para o  $\delta^2\text{H}$ , através da regressão, pôde-se estabelecer a seguinte reta, com uma correlação  $r = -0,619$ :

$$\delta^2\text{H}(\text{‰}) = 5,203.t - 144,468 \quad (5.7)$$

O que se aproxima do estimado por Daansgard (1964) (Equação 2.33).

#### 5.2.4 Efeito continental

Para que se pudesse verificar o efeito continental, comparou-se as médias aritméticas e ponderadas de  $\delta^{18}\text{O}$  e de  $\delta^2\text{H}$  de Banabuiú, calculadas para o período das amostragens, com as registradas para as estações mais próximas do GNIP, ambas praticamente no litoral, no período de 1965 a 1987 em Fortaleza, e no período de 1961 a 1983 em Ceará-Mirim, Rio Grande do Norte. Seguem os valores na Tabela 11.

Tabela 11 – Médias de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  para Banabuiú, Fortaleza e Ceará-Mirim

	Banabuiú (CE)	Fortaleza (CE)	Ceará-Mirim (RN)
$\delta^{18}\text{O}_P(\text{‰})$	-2,63	-2,53	-2,30
$\delta^{18}\text{O}_A(\text{‰})$	-1,95	-1,78	-1,58
$\delta^2\text{H}_P(\text{‰})$	-11,7	-10,2	-9,1
$\delta^2\text{H}_A(\text{‰})$	-5,8	-3,4	-3,1

Fontes: Moura (2013), IAEA (1992).

Verifica-se um empobrecimento de ambos os isótopos em relação ao que foi registrado para as estações em Fortaleza e em Ceará-Mirim. Em relação à estação de Ceará-Mirim, que localiza-se aproximadamente na mesma latitude de Banabuiú, conforme o que pode ser visto na Figura 32, e dista 390 km, pôde-se estimar um empobrecimento do  $\delta^{18}\text{O}$  de  $-8,46.10^{-4}\text{‰/km}$ , considerando as médias ponderadas, e de  $-9,49.10^{-4}\text{‰/km}$ , considerando as médias aritméticas. Para o  $\delta^2\text{H}$ , pôde-se estimar um empobrecimento de  $-6,67.10^{-3}\text{‰/km}$ , considerando as médias ponderadas, e de  $-6,92.10^{-3}\text{‰/km}$ , considerando as médias aritméticas.

Em relação à estação de Fortaleza, que dista aproximadamente 180 km de Banabuiú, pôde-se estimar um empobrecimento do  $\delta^{18}\text{O}$  de  $-5,56 \cdot 10^{-4}\text{‰/km}$ , considerando as médias ponderadas, e de  $-9,44 \cdot 10^{-4}\text{‰/km}$ , considerando as médias aritméticas. Para o  $\delta^2\text{H}$ , pôde-se estimar um empobrecimento de  $-8,33 \cdot 10^{-3}\text{‰/km}$ , considerando as médias ponderadas, e de  $-13,3 \cdot 10^{-3}\text{‰/km}$ , considerando as médias aritméticas.

Figura 32 – Mapa indicando Banabuiú e as cidades com estações do GNIP.



Fonte: Google Earth (2022).

Para a quadra chuvosa (fevereiro a maio) de 2011, as precipitações de Banabuiú apresentaram para  $\delta^{18}\text{O}$  uma média aritmética de  $-2,95\text{‰}$ , e uma ponderada de  $-3,28\text{‰}$ ; para o  $\delta^2\text{H}$ , apresentaram uma média aritmética de  $-14,81\text{‰}$ , e uma ponderada de  $-17,98\text{‰}$ . Já para a quadra chuvosa do ano seguinte, apresentaram para  $\delta^{18}\text{O}$  uma média aritmética de  $-1,36\text{‰}$ , e uma ponderada de  $-1,56\text{‰}$ ; para o  $\delta^2\text{H}$ , apresentaram uma média aritmética de  $-0,57\text{‰}$ , e uma ponderada de  $-2,00\text{‰}$ . Isso demonstra a possibilidade de variações significativas no conteúdo isotópico de precipitações em anos diferentes. Uma hipótese é a de que isso explique o fato de que efeito continental tenha sido identificado de forma bem menos evidente do que foi identificado por Santiago (1984), que calculou para o  $\delta^{18}\text{O}$  um empobrecimento de  $-0,019\text{‰/km}$  no Ceará. A explicação seria a de que a comparação se deu para períodos completamente diferentes, sendo uma para a série histórica de 1965 a 1987 de Fortaleza, e outra para a série de 1961 a 1983 de Ceará-Mirim. Nas próprias séries históricas de Fortaleza e Ceará-Mirim (Anexo C), é possível identificar flutuações significativas  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^2\text{H}$  de um ano para outro.

### 5.2.5 Outras observações

Por conta da indisponibilidade de mais informações, como amostragens para regiões em diferentes elevações, não foi possível avaliar o efeito da altitude sobre o conteúdo isotópico. Também não foi possível avaliar a questão do efeito da latitude, porém, pôde-se avaliar que a relação proposta por Bowen e Wilkinson (2002) (Equação 2.35), que estima  $\delta^{18}\text{O}$  através da latitude e altitude, não conseguiu retornar um valor aproximado; estando Banabuiú aproximadamente na latitude  $5,3^\circ$  Sul, e numa altitude de aproximadamente 170 m, a equação proposta estimou um valor de  $\delta^{18}\text{O} = -4,77\text{‰}$ , bem diferente dos valores para as amostragens, com exceção da de abril de 2011, quando registrou-se  $\delta^{18}\text{O} = -4,20\text{‰}$ , porém, em 5.1.2 já foi avaliado esse baixo valor como devido ao efeito quantidade.

## 6 CONCLUSÃO

Conseguiu-se no presente trabalho fazer uma explanação sobre generalidades da hidrologia isotópica concernentes aos estudos de águas meteóricas, tanto trazendo conceitos e definições, como desenvolvendo o raciocínio científico sobre os fatores que marcam isotopicamente as chuvas. Também foram trazidas informações importantes e proposições para os processos de coleta e amostragem. Na intenção de trazer uma mínima contribuição para trabalhos futuros, o presente trabalho conseguiu expor as etapas do monitoramento do conteúdo isotópico das precipitações, bem como parte do processo de interpretação dos dados.

Muito embora o processo experimental a priori pretendido tenha sido impossibilitado, conforme o discutido, e sendo poucas na literatura as fontes de dados detalhados para o conteúdo isotópico de águas meteóricas no Ceará, pôde-se, através dos dados encontrados no trabalho de Moura (2013), verificar para a área de amostragem alguns dos efeitos marcadores das precipitações, como os efeitos quantidade e temperatura, assim como estabelecer modelos para estimativa da assinatura isotópica através das pluviometrias ou das temperaturas médias mensais.

O baixo custo, fácil operacionalidade e eficiência do equipamento de coleta construído, somados, trazem uma boa perspectiva para pesquisas e trabalhos utilizando o monitoramento das águas meteóricas no Ceará, encontrando uma demanda em campos como a climatologia, a hidrogeologia, as ciências agrárias, a gestão de recursos hídricos, dentre outros.

Particularmente para o caso da hidrogeologia, sendo as águas subterrâneas marcadas isotopicamente pelas precipitações de forma significativa, todo o enriquecimento de informações que digam respeito ao conteúdo isotópico das águas meteóricas torna-se relevante, principalmente para o caso do Ceará, que enfrenta um problema crônico de escassez hídrica, necessitando dispor de toda possível ferramenta para informações. Na contramão disso, no decurso do trabalho, encontrou-se pouco material na literatura relacionado a isótopos nas águas meteóricas do estado, o que justifica a importância de trazer alguma perspectiva para o seu monitoramento.

## REFERÊNCIAS

ALLEGRE; Claude J. **Isotope Geology**. New York: Cambridge University Press, 2008.

Anuário do Ceará 2020.2021. **Anuário do Ceará 2020.2021: Microrregiões Geográficas**. 2021. Disponível em: [https://www.anuariodoceara.com.br/microrregioes-geograficas/ok\\_cap1\\_microrregioes-geograficas-01/](https://www.anuariodoceara.com.br/microrregioes-geograficas/ok_cap1_microrregioes-geograficas-01/). Acesso em: 3 jun. 2021.

BARRETO CAVALCANTE, A. M.; SANTOS, E. B.; SILVA FILHO, V. P.; DANTAS, V. A.; VIEIRA, L. C. S.; GANDU, A. W. Análise Espaço-Temporal das Temperaturas no Ceará no Contexto das Mudanças Climáticas. **Revista Brasileira de Geografia Física**, [S. l.], v. 13, n. 2, p. 743-752, abr. 2020. Disponível em: <https://periodicos.ufpe.br/revistas/rbgfe/article/view/241146>. Acesso em: 16 set. 2021.

BOWEN, Gabriel J.; WILKINSON, Bruce. Spatial distribution of  $\delta^{18}O$  in meteoric precipitation. **Geology**, McLean - VA, v. 30, n. 4, p. 315-318, 2002.

BRAGA, Benedito; HESPANHOL, Ivanildo; CONEJO, J. G. L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T. L. de; SPENCER, Milton; PORTO, Monica; NUCCI, Nelson; JULIANO, Neusa; EIGER, Sérgio. **Introdução à engenharia ambiental**. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BRANDÃO, Ricardo de Lima; FREITAS, Luis Carlos Bastos. **Geodiversidade do estado do Ceará**. Fortaleza: CPRM, 2014.

CASTRO, Alexandre; COSTA, Anatarino Torres da; CARNEIRO NETO, José Alves; MORAIS, João Silvio Dantas de; CLAUDINO-SALES, Vanda de. Expedição científica ao alto curso do Rio Jaguaribe (Ceará): identificação da nascente do possível maior rio temporário do mundo. **Caderno de Geografia**, v.30, n.63, 2020.

CLARK, Ian. D.; FRITZ, Peter. **Environmental Isotopes in Hydrogeology**. Boca Raton, FL: CRC Press, 1997.

COPLEN, T. B.; HERCZEG, A. L.; BARNES, C. Isotope Engineering — Using Stable Isotopes of the Water Molecule to Solve Practical Problems. In: COOK P.G., HERCZEG A.L. (ed.). **Environmental Tracers in Subsurface Hydrology**. Boston, MA: Springer, 2000.

CRAIG, Harmon. Isotopic Variations in Meteoric Waters. **Science**, [S. l.], v. 133, n. 3465, p. 1702-1703, 26 May 1961.

CRAIG, Harmon. Standard for Reporting Concentrations of Deuterium and Oxygen-18 in Natural Waters. **Science**, [S. l.], v. 133, n. 3467, p. 1833-1834, 9 June 1961.

DALL'OLIO, Attilio. **A composição isotópica das precipitações do Brasil: Modelos isotérmicos e a influência da evapotranspiração na bacia Amazônica**. 1976. Dissertação

(Mestrado em Energia Nuclear na Agricultura) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1976.

DA SILVA, F. J. A.; ARAÚJO, A. L.; SOUZA, R. O. Águas subterrâneas no Ceará – poços instalados e salinidade. **Rev. Tecnol. Fortaleza**, Fortaleza, v. 28, n. 2 dez. 2007.

DANSGAARD, W. Stable isotopes in precipitation. **Tellus**, [S. l.], v. 16, n. 4, p. 436-468, Nov. 1964.

EPSTEIN, S.; MAYEDA, T. Variation of O<sup>18</sup> content of waters from natural sources. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 4, n. 5, Nov. 1953.

FAURE, G.; MENSING, T.M. **Isotopes: principles and applications**. Hoboken, NJ: Wiley, 2005.

FERREIRA, A. G. F.; MELLO, N. G. da S. Principais sistemas atmosféricos atuantes sobre a Região Nordeste do Brasil e a influência dos oceanos pacífico e Atlântico no clima da região. **Revista Brasileira de Climatologia**, Curitiba, v. 1, n. 1, 2005.

FERRONSKY, V. I. **Nuclear Geophysics: Applications in Hydrology, Hydrogeology, Engineering Geology, Agriculture and Environmental Science**. Switzerland: Springer International Publishing, 2015.

FRISCHKORN, H.; SANTIAGO, M. M. F.; BRASIL, R. W. **Aspectos Hídricos do Cariri**. In: I Simpósio sobre a bacia do Araripe e bacias interiores do nordeste. Crato: DNPM, 1990.

Perguntas mais Frequentes. **FUNCEME**, 22 ago. 2013. Disponível em: <http://www.funceme.br/?p=843>. Acesso em: 3 maio 2021.

Estado do Ceará - Normal Climatológica (1981-2010). **FUNCEME**, Fortaleza, 2018. Disponível em: [http://www.funceme.br/wp-content/uploads/2019/02/14-Mapa\\_CE\\_Climatologia\\_A2.pdf](http://www.funceme.br/wp-content/uploads/2019/02/14-Mapa_CE_Climatologia_A2.pdf). Acesso em: 5 mar. 2020.

Quadra chuvosa do Ceará em 2019 fica em torno da média. **FUNCEME**, Fortaleza, 5 jun. 2019. Disponível em: <http://www.funceme.br/?p=5023>. Acesso em: 2 mar. 2021.

FUNCEME. **Tipos de Climas (Ceará)**. Fortaleza, 2020. Disponível em: <http://funceme.br/app-pcd-inmet/graficos/572>. Acesso em: 10 mar. 2021.

GASTMANS, Didier; SANTOS, Vinicius; GALHARDI, Juliana Aparecida; GROMBONI, João Felipe; BATISTA, Ludmila Vianna; MIOTLINSKI, Konrad; CHANG, Hung Kiang; GOVONE, José Silvio. Controls over spatial and seasonal variations on isotopic composition of the precipitation along the central and eastern portion of Brazil. **Isotopes in Environmental and Health Studies**, [S. l.], v. 53, n. 5, p. 518-538, 2017.

GAT, Joel R. Oxygen and Hydrogen Isotopes in the Hydrologic Cycle. **Annual Review Of Earth And Planetary Sciences**, [S. l.], v. 24, n. 1, p. 225-262, May 1996.

GAT, Joel R. **ISOTOPE HIDROLOGY: A Study of the Water Cycle**. London: Imperial College Press, 2010.

GONFIANTINI, R. Standards for stable isotope measurements in natural compounds. **Nature**, [S. l.], v. 271, p. 534–536, 1978.

**GOOGLE EARTH**, 2022. Disponível em: <https://earth.google.com/web/>. Acesso em: 30 jul. 2022.

GRÖNING, M.; LUTZ, H. O.; ROLLER-LUTZ, Z.; KRALIK, M.; GOURCY, L.; PÖLTENSTEIN, L. A simple rain collector preventing water re-evaporation dedicated for  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  analysis of cumulative precipitation samples. **Journal Of Hydrology**, [S. l.], v. 448-449, p. 195-200, July 2012.

HORITA, Juske; COLE, David R. Stable isotope partitioning in aqueous and hydrothermal systems to elevated temperatures. In: PALMER, D. A.; FERNÁNDEZ-PRINI, R.; HARVEY, A. H. (ed.). **Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures: Physical Chemistry in Water, Steam and Hydrothermal Solutions**. [S. l.]: Elsevier, 2004.

HOLDEN, Norman E.; COPLEN, Tyler B.; BÖHLKE, John K.; TARBOX, Lauren V.; BENEFIELD, Jacqueline; LAETER, John R. de; MAHAFFY, Peter G.; O'CONNOR, Glenda; ROTH, Etienne; TEPPER, Dorothy H. IUPAC Periodic Table of the Elements and Isotopes (IPTEI) for the Education Community (IUPAC Technical Report). **Pure And Applied Chemistry**, Berlin, v. 90, n. 12, p. 1833-2092, Dec. 2018.

HIERA, Mitchel Druz; LIMA JÚNIOR, Antonio Ferreira; ZANELLA, Maria Elisa. TENDÊNCIA DA PRECIPITAÇÃO NO ESTADO DO CEARÁ. **Revista Brasileira de Climatologia**, [S. l.], v. 24, 2019.

HUGHES, Catherine E.; CRAWFORD, Jagoda. A new precipitation weighted method for determining the meteoric water line for hydrological applications demonstrated using Australian and global GNIP data. **Journal of Hydrology**, [S. l.], v. 464-465, p. 344-351, 2012.

Statistical Treatment of Data on Environmental Isotopes in Precipitation. **IAEA**, 1992.

Reference Sheet for Reference Material (in cooperation with the US National Institute for Standards and Technology (NIST)). **IAEA**, 3 Aug. 2007. Disponível em: [https://nucleus.iaea.org/sites/ReferenceMaterials/Shared%20Documents/ReferenceMaterials/StableIsotopes/GISP/rs\\_GISP.pdf](https://nucleus.iaea.org/sites/ReferenceMaterials/Shared%20Documents/ReferenceMaterials/StableIsotopes/GISP/rs_GISP.pdf). Acesso em: 19 set. 2020.

IAEA/GNIP precipitation sampling guide. **IAEA**, Sep. 2014. Disponível em: [http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/other/gnip\\_manual\\_v2.02\\_en\\_hq.pdf](http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/other/gnip_manual_v2.02_en_hq.pdf). Acesso em: 1 set. 2020.

GNIP Brochure. **IAEA**, 2015. Disponível em: [http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS\\_resources\\_gnip.html](http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_gnip.html). Acesso em: 21 set. 2020.

IAEA Helps Brazil Strengthen Isotope Monitoring of Precipitation. **IAEA**, 2018. Disponível em: <https://www.iaea.org/newscenter/news/iaea-helps-brazil-strengthen-isotope-monitoring-of-precipitation>. Acesso em: 21 set. 2020.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - Cidades e Estados. **IBGE**, 2021. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/ce.html>. Acesso em: 17 mai. 2021.

TEXTO PARA DISCUSSÃO nº 22 - OS RECURSOS HÍDRICOS DO CEARÁ: INTEGRAÇÃO, GESTÃO E POTENCIALIDADES. **IPECE**, 2006. Disponível em: [https://www.ipece.ce.gov.br/wp-content/uploads/sites/45/2014/02/TD\\_22.pdf](https://www.ipece.ce.gov.br/wp-content/uploads/sites/45/2014/02/TD_22.pdf). Acesso em: 10 jun. 2022.

Ceará em Números 2011 - Recursos Hídricos. **IPECE**, 2011. Disponível em: [http://www2.ipece.ce.gov.br/publicacoes/ceara\\_em\\_numeros/2011/infra/03\\_01\\_recursos\\_hidricos.pdf](http://www2.ipece.ce.gov.br/publicacoes/ceara_em_numeros/2011/infra/03_01_recursos_hidricos.pdf). Acesso em: 21 jun. 2021.

Caracterização Territorial. Características Geográficas, Recursos Naturais e Meio Ambiente. **IPECE**, 2012. Disponível em: [http://www2.ipece.ce.gov.br/publicacoes/ceara\\_em\\_numeros/2013/territorial/01\\_001\\_caracteristicas\\_geograficas.pdf](http://www2.ipece.ce.gov.br/publicacoes/ceara_em_numeros/2013/territorial/01_001_caracteristicas_geograficas.pdf). Acesso em: 20 jun. 2021.

Tipos Climáticos. **IPECE**, 2020. Disponível em: [http://www2.ipece.ce.gov.br/atlas/capitulo1/12/images2x/Tipos\\_Climaticos\\_2020.jpg](http://www2.ipece.ce.gov.br/atlas/capitulo1/12/images2x/Tipos_Climaticos_2020.jpg). Acesso em: 20 jun. 2021.

LOPES, José Ricardo. **Análise de tendências em variáveis meteorológicas no estado do Ceará**. 2013. 84 p. Monografia (Graduação em Agronomia) - Curso de Agronomia, Universidade Federal do Cariri, Crato, 2013.

MANOEL FILHO, João. Ocorrência das Águas Subterrâneas. *In*: FEITOSA, F. A. C. *et al.* (org.). **Hidrogeologia - Conceitos e Aplicações**. 3. ed. Rio de Janeiro: CPRM, 2008.

MCGUIRE, Kevin; MCDONNELL, Jeff. Stable isotopes tracers in watershed hydrology. *In*: MICHENER, Robert; LAJTHA, Kate *et al.* (ed.). **Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science**. [S. l.]: Blackwell Publishing, 2007.

MOURA, I. B. M. **Estudos das águas da bacia hidrográfica do rio Banabuiú no trecho entre Quixeramobim e Banabuiú - Ceará, Brasil**. Tese (Doutorado em Geologia) - Departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

MULLER, P. Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994). **Pure And Applied Chemistry**, Great Britain, v. 66, n. 5, p. 1077-1184, 1 Jan. 1994.

MUNIZ, Lucas Falcão; PEREIRA, José Marcelo Rodrigues; XIMENES JÚNIOR, Celso Lira; STUDART, Ticiania Marinho de Carvalho. Classificação climática para o Estado do Ceará utilizando distintos sistemas de caracterização. *In*: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS - SBRH, XXII., 26 nov. a 01 dez. 2017, Florianópolis, Santa Catarina Brasil. **Anais [..]** Florianópolis, Santa Catarina, 2017. Disponível em:

[http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/54608/1/2017\\_eve\\_lfmuniz.pdf](http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/54608/1/2017_eve_lfmuniz.pdf). Acesso em: 7 mar. 2021.

Palmex. **Palmex Rain Sampler RS1**. Zagreb, 2019. Disponível em: <http://www.rainsampler.com/portfolio-page/rain-sampler-rs1/>. Acesso em: 2 out. 2020.

Isotopic Water Analysis Systems Brochure. **Picarro**, 2022. Disponível em: [https://www.picarro.com/support/library/documents/isotopic\\_water\\_analysis\\_systems\\_brochure](https://www.picarro.com/support/library/documents/isotopic_water_analysis_systems_brochure). Acesso em: 5 jul. 2022.

ROZANSKI, Kazimierz; ARAGUÁS-ARAGUÁS, Luis; GONFIANTINI, Roberto. **Isotopic Patterns in Modern Global Precipitation. Climate Change In Continental Isotopic Records**. USA: American Geophysical Union, 1993.

SANTIAGO, M. M. F.; SALATI, Eneas; MATSUI, Eiichi. Enriquecimento isotópico durante evaporação da água em condições naturais em tanques classe A. **CENA Boletim Científico**, Piracicaba, v. 11, 17 ago. 1973.

SANTIAGO, M. M. F. **Mecanismos de salinização em regiões semi-áridas: estudo dos açudes Pereira de Miranda e Caxitore no Ceará. 1984**. Tese (Doutorado em Geologia Geral e de Aplicação) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1984.

SANTIAGO, M. M. F. ; FRISCHKORN, Horst ; SILVA, Carla Maria Salgado Vidal. Métodos isotópicos. *In*: FEITOSA, F. A. C. *et al.* (org.). **Hidrogeologia - Conceitos e Aplicações**. 3. ed. Rio de Janeiro: CPRM, 2008.

ROCHA, Thaís Braga Carneiro *et al.* Indicadores de Veranicos e de Distribuição de Chuva no Ceará e os Impactos na Agricultura de Sequeiro. **Revista Brasileira de Meteorologia**, São Paulo, v. 36, n. 3, supl. p. 579-589, set. 2021.

SALATI, Eneas.; GUSMÃO, G. A.; MATSUI, Eiichi; CERVellini Admar. Estudo preliminar das Concentrações de  $^{18}\text{O}$  e D em Águas do Nordeste Brasileiro. **CENA Boletim Científico**, Piracicaba, v. 2, 1971.

SALATI, Eneas; MATSUI, Eiichi; LEAL, J. M.; FRITZ, Peter. Utilization of natural isotopes in the study of salination of the waters in the Pajeu River Valley, northeast Brazil. **Arid-zone Hydrology: Investigations with Isotope Techniques: proceedings of an Advisory Group Meeting on Application of Isotope Techniques in Arid Zones Hydrology**. Vienna: IAEA, p. 133-151, 1980.

SOUZA FILHO, F. de A. **CEARÁ 2050: Estudo Setorial Especial Recursos Hídricos**, 2018. Disponível em: <http://www.ceara2050.ce.gov.br/api/wp-content/uploads/2018/10/ceara-2050-estudo-setorial-especial-recursos-hidricos.pdf>. Acesso: 5 maio 2021.

Água Subterrânea e Convivência com o Semiárido. **SRH**, 2018. Disponível em: [https://www.abas.org/xxcabas/apresentacoes/t2\\_16-30\\_francisco-teixeira.pdf](https://www.abas.org/xxcabas/apresentacoes/t2_16-30_francisco-teixeira.pdf). Acesso em: 2 ago. 2021.

Bacia Hidrográfica do Litoral - Características Gerais. **SRH**, 2018. Disponível em: <https://www.srh.ce.gov.br/wp-content/uploads/sites/90/2018/07/Caracteriza%C3%A7%C3%A3o-da-Bacia-Hidrogr%C3%A1fica-Litoral.pdf>. Acesso em: 3 ago. 2021.

SULZMAN, E. W.. Stable Isotope Chemistry and Measurement. In: LAJTHA, Kate; MICHENER, Robert (ed.). **Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science**. 2. ed. Malden - MA: Blackwell Publishing, 2007.

University of Arizona. **SAHRA - Sustainability of semi-Arid Hydrology and Riparian Areas**. Arizona, 2005. Disponível em: <http://web.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/images/diagram7.gif>. Acesso em: 20 set. 2020.

YURTSEVER, Y. Worldwide Survey of Stable Isotopes in Precipitation. **Interpretation of Environmental Isotope and Hydrochemical Data in Groundwater Hydrology**. Vienna: IAEA, 1975.

## APÊNDICE A - CONSTRUÇÃO DO COLETOR

Segue abaixo uma relação com os materiais utilizados para a construção do coletor, podendo ser feitas pequenas mudanças, desde que não interfiram na funcionalidade e robustez da estrutura do equipamento. Logo após, seguem imagens autoexplicativas da construção.

- Vasilha cilíndrica de PVC, de 400 mm de diâmetro por aproximadamente 1 m de altura;
- Adesivo de PVC de aço escovado (1 rolo);
- Cano de PVC de 200 mm de diâmetro (aproximadamente 80 cm);
- Mangueira de 5 mm de PVC (16 m);
- Mangueira pneumática de poliuretano de 4 mm (1 m);
- Recipiente de PEAD de 1 litro (1 unidade);
- Adaptadores de PVC roscáveis de 3/4 tipo flange fixa (2 unidades);
- Niple sextavado de PVC de 3/4 (2 unidades);
- Tê de PVC roscável de 3/4 (1 unidade);
- Flange sextavado de PVC de 3/4 (1 unidade);
- Tubo grande de silicone de vedação transparente p/ o preenchimento dos canos (1 unidade);
- Braçadeira de Nylon de 800 mm (6 unidades);
- Funil (1 unidade);
- Peçaço pequeno de tela fina de plástico para o interior do funil;
- Tela de aço com pontas para colocar em volta do funil (20cm x 30cm);
- Parafuso sextavado, porcas e arruelas de inox p/ fixação do cano de PVC (12 unidades);
- Pequena chapa de alumínio dobrada e perfurada p/ fixação do cano de PVC (4 unidades);
- Parafuso, porca borboleta e arruela de inox p/ a fixação do equipamento (2 unidades);

Figura 33 – Montagem da composição com as peças hidráulicas.



Fonte: autor.

Figura 34 – Fixação da tampa no adaptador com um flange.



Fonte: autor.

Figura 35 – Recipientes de PEAD de 1 litro fixados no equipamento.



Fonte: autor.

Figura 36 – Cano de 200 mm com as chapas para fixação e envolto com a mangueira de 15 m.



Fonte: autor.

Figura 37 – Cano de 200 mm com as chapas visto por cima.



Fonte: autor.

Figura 38 – Coletor já revestido de adesivo de aço escovado e vista do interior do coletor pronto.



Fonte: autor.

Figura 39 – Coletor com o recipiente fixado e o funil fixado.



Fonte: autor.

## APÊNDICE B - TRATAMENTO DOS DADOS EM PYTHON

As medidas de  $\delta^2\text{H}$ , de  $\delta^{18}\text{O}$  e da precipitação, que indica o peso usado no método, devem vir em um arquivo no formato .csv, como na planilha da figura abaixo, para a importação do banco de dados no código implementado em Python.

Figura 40 – Banco de dados no formato .csv.

amostra	d18O	d2H	prec	temp
a_1	x_1	y_1	p_1	t_1
a_2	x_2	y_2	p_2	t_2
a_3	x_3	y_3	p_3	t_3
...	...	...	...	...
a_n	x_n	y_n	p_n	t_n

Fonte: autor.

Utilizou-se a biblioteca estatística *statsmodels*, que dispõe de um sumário estatístico, conforme mostrado na figura abaixo.

Figura 41 – Sumário estatístico.

Regression Results					
Dep. Variable:	y		R-squared:		
Model:			Adj. R-squared:		
Method:	Least Squares		F-statistic:		
Date:			Prob (F-statistic):		
Time:			Log-Likelihood:		
No. Observations:			AIC:		
Df Residuals:			BIC:		
Df Model:					
Covariance Type:	nonrobust				
	coef	std err	t	P> t	[0.025 0.975]
-----	-----				
const					
x1					
-----	-----				
Omnibus:			Durbin-Watson:		
Prob(Omnibus):			Jarque-Bera (JB):		
Skew:			Prob(JB):		
Kurtosis:			Cond. No.		
-----	-----				

Fonte: autor.

A seguir, é apresentado o código em Python para a determinação da reta meteórica local através do método PWSLR, e, em seguida, o para a verificação do efeito quantidade para o  $^{18}\text{O}$  através do método OLSR.

```

# Código para a determinação da reta meteórica local

import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
import statsmodels.api as sm

# função linear para retas:

def reta(x,c_1,c_2):
    y = c_1*x + c_2
    return y

# importação do base de dados com as medidas:

data = pd.read_csv('arquivo.csv')
X = data['d180'].values
A = data['amostra'].values
N = len(A)
x = data['d180'].values
y = data['d2H'].values
p = data['prec'].values

x = sm.add_constant(x)

# modelo PLS através de y, x e os pesos p:

ppls = sm.WLS(y, x, p)
modelo = ppls.fit()
print(modelo.summary())

# na reta d2H = a.d180 + b
# coeficientes, seus respectivos desvios padrão e coef. de correlação:

a = modelo.params[1]
b = modelo.params[0]

se_a = modelo.bse[1]
se_b = modelo.bse[0]

r2 = modelo.rsquared

```

```

# plotagem da reta meteórica:

print("r^2 = ", "%.3f"%r2)
print("d2H = ", "%.3f"%a, ".d180 + ", "%.3f"%b)

# Plotagem da reta meteórica local e mundial:
plt.plot(X, y, 'go')
plt.plot(X, reta(X,a,b), color = 'k', label = r'reta local')
plt.plot(X, reta(X,8,10), color = 'b', label = r'reta mundial')
plt.xlabel("d180")
plt.ylabel("d2H")
plt.title("Reta Meteórica Local")
plt.legend()
plt.show()

# plotagem do envelopamento:

plt.plot(X, y, 'go')
plt.plot(X, reta(X,a,b), color = 'k', label = r'reta local')
plt.plot(X, reta(X,a,b+3*se_b), color = 'r', label = r'envelope')
plt.plot(X, reta(X,a,b-3*se_b), color = 'r')
plt.xlabel("d180")
plt.ylabel("d2H")
plt.title("Reta Meteórica Local")
plt.legend()
plt.show()

# análise dos pontos fora do envelope:

cond_1 = cond_2 = 0
for i in range (N):
    cond_1 = reta(X[i],a,b+3*se_b)<y[i] # acima do envelope
    cond_2 = reta(X[i],a,b-3*se_b)>y[i] # abaixo do envelope
    if (cond_1 or cond_2):
        print("Descartar a amostra:", A[i])

```

```
# Código para a análise de d180 vs. pluviometria e efeito quantidade

import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt
import statsmodels.api as sm

# função linear para retas:

def reta(x,c_1,c_2):
    y = c_1*x + c_2
    return y

# importação do base de dados com as medidas:

data = pd.read_csv('arquivo.csv')
x = data['d180'].values
A = data['amostra'].values
p = data['prec'].values
P = data['prec'].values

p = sm.add_constant(p)

# modelo OLSR através de x e p:

modelo = sm.OLS(x, p).fit()

# retorna o sumário estatístico:

print(modelo.summary())

# na reta d180 = a.p + b
# coeficientes, seus respectivos desvios padrão e coef. de correlação:

a = modelo.params[1]
b = modelo.params[0]

se_a = modelo.bse[1]
se_b = modelo.bse[0]

r2 = modelo.rsquared
```

```

# plotagem do gráfico de d180 vs. pluviometria:

print("r^2 = ", "%.3f"%r2)
print("d180 = ", "%.3f"%a, ".prec + ", "%.3f"%b)

plt.plot(P, x, 'go')
plt.plot(P, reta(P,a,b), color = 'k', label = r'reta local')
plt.xlabel("pluviometria (mm)")
plt.ylabel("d180")
plt.title("Efeito quantidade - d180")
plt.legend()
plt.show()

# gráfico para o efeito quantidade:

fig, ax1 = plt.subplots()

color = 'tab:red'
ax1.set_xlabel('mê')
ax1.set_ylabel('d180', color = color)
ax1.plot(A, x, color = color)
ax1.tick_params(axis = 'y', labelcolor = color)
ax2 = ax1.twinx()

color = 'tab:green'
ax2.set_ylabel('Pluviometria (mm)', color = color)
ax2.plot(A, P, color = color)
ax2.tick_params(axis = 'y', labelcolor = color)
plt.title('Efeito Quantidade - d180 vs. Pluviometria (mm) ', fontweight = "bold")

plt.show()

```

## ANEXO A - DADOS DA ESTAÇÃO DO GNIP EM FORTALEZA (1965-1987)

Figura A1 - Médias Anuais.

Year	Prec.Total	<sup>3</sup> H[TU] W.Mean	<sup>3</sup> H[TU] Avg	$\delta^{18}\text{O}$ [‰] W.Mean	$\delta^{18}\text{O}$ [‰] Avg	$\delta^2\text{H}$ [‰] W.Mean	$\delta^2\text{H}$ [‰] Avg	d-excess[‰] W.Mean	d-excess[‰] Avg	AirTemp. [°C] Avg	VP[hPa] Avg
1965	1,615.0	28,48	29,3	-7,09	-7,07	-44,3	-44,1	12,5	12,4	26,5	26,5
	(12)	(71.3%)	/ 3)	(71.3%)	/ 3)	(71.3%)	/ 3)	(71.3%)	/ 3)	(12)	(12)
1966	1,290.0	19,36	18,8	-	-	-	-	-	-	26,7	28
	(12)	(87.1%)	/ 5)							(12)	(12)
1967	1,939.0	14,81	14,78	-	-	-	-	-	-	26	26,4
	(12)	(90.0%)	/ 5)							(12)	(12)
1968	1,384.0	7,97	8,23	-3,67	-2,58	-17,6	-8,2	11,8	12,5	26,3	26,7
	(12)	(58.0%)	/ 8)	(57.7%)	/ 8)	(57.7%)	/ 8)	(57.7%)	/ 8)	(12)	(12)
1969	1,805.0	7,71	8,13	-1,79	-1,42	-5,4	-2,9	8,9	8,4	26,8	27,9
	(12)	(99.9%)	/ 11)	(100.0%)	/ 12)	(100.0%)	/ 12)	(100.0%)	/ 12)	(12)	(12)
1970	1,193.0	9,11	8,75	-1,38	-1,28	-9,3	-7,1	1,8	3,2	26,9	27,5
	(12)	(99.7%)	/ 11)	(96.1%)	/ 10)	(96.1%)	/ 10)	(96.1%)	/ 10)	(12)	(12)
1971	2,103.0	7,14	7,25	-3,06	-2,22	-	-	-	-	26,1	27,3
	(12)	(99.6%)	/ 11)	(99.5%)	/ 11)					(12)	(12)
1972	1,311.0	6,37	7,04	-2,47	-1,31	0,2	0,2	1,7	1,7	26,6	27,3
	(12)	(79.3%)	/ 9)	(64.5%)	/ 8)	(3.2%)	/ 1)	(3.2%)	/ 1)	(12)	(12)
1973	2,334.0	5,15	4,9	-1,91	-1,41	-6	-1,6	9,3	9,7	26,7	28,4
	(12)	(99.4%)	/ 11)	(100.0%)	/ 12)	(100.0%)	/ 12)	(100.0%)	/ 12)	(12)	(12)
1974	2,512.0	4,81	5,38	-3,62	-2,5	-22,4	-11,1	6,5	8	25,5	26,3
	(12)	(100.0%)	/ 12)	(100.0%)	/ 12)	(91.6%)	/ 11)	(91.6%)	/ 11)	(12)	(12)
1975	1,782.0	6,05	5,03	-2,66	-1,42	-10,8	-1,9	10,6	10,4	26,2	27,8
	(12)	(100.0%)	/ 12)	(85.8%)	/ 11)	(84.8%)	/ 10)	(84.8%)	/ 10)	(12)	(12)
1976	1,415.0	3,21	3,28	-1,53	-1,38	-1,5	0,3	10,8	11,4	26,1	26,3
	(12)	(99.6%)	/ 11)	(89.5%)	/ 9)	(89.5%)	/ 9)	(89.5%)	/ 9)	(12)	(12)
1977	1,941.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(12)										
1978	1,785.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(12)										
1979	985	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(12)										
1980	1,095.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(12)										
1981	1,903.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(12)										
1982	999	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(12)										
1983	918	-	-	-1,91	-1,4	-1,2	3,2	14,1	14,4	-	-
	(12)			(100.0%)	/ 11)	(100.0%)	/ 11)	(100.0%)	/ 11)		
1984	2,031.0	-	-	-2,99	-2,18	-14,3	-5,9	9,6	11,5	26,5	27,4
	(12)			(98.8%)	/ 10)	(98.8%)	/ 10)	(98.8%)	/ 10)	(12)	(12)
1985	2,402.0	-	-	-2,98	-2,6	-	-	-	-	26,1	27,4
	(12)			(85.4%)	/ 9)					(11)	(11)
1986	2,139.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(12)										
1987	1,149.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(12)										

Fonte: IAEA/WMO (2020). Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database.  
 Accessible at: <<https://nucleus.iaea.org/wiser>>.

Figura A2 - Médias Mensais.

Monthly Means												
Month	Precip. [mm] Avg	Precip. [mm] n	$\delta^{18}\text{O}$ [‰] Avg	$\delta^{18}\text{O}$ [‰] n	$\delta^2\text{H}$ [‰] Avg	$\delta^2\text{H}$ [‰] n	d-excess [‰] Avg	d-excess [‰] n	AirTemp. [°C] Avg	AirTemp. [°C] n	VP [hPa] Avg	VP [hPa] n
Jan.	117,7	23	-1.35 ± 1.10	11	-2.5 ± 5.9	8	8.5 ± 4.2	8	27,1	14	27,8	14
Feb.	205,3	23	-2.22 ± 1.40	11	-7.9 ± 11.2	8	8.7 ± 5.4	8	26,8	14	28,6	14
Mar.	322,2	23	-2.77 ± 1.58	11	-14.0 ± 15.4	8	7.9 ± 2.5	8	26,4	14	29,1	14
Apr.	308,6	23	-3.29 ± 2.20	12	-19.7 ± 18.8	9	9.9 ± 6.3	9	26,1	14	29,3	14
May	269,4	23	-3.24 ± 1.20	11	-16.2 ± 10.9	9	8.7 ± 4.3	9	25,9	14	28,5	14
June	172,2	23	-2.49 ± 2.27	12	-5.7 ± 18.9	9	11.4 ± 3.9	9	25,6	13	27,2	13
July	103,5	23	-1.93 ± 1.69	10	0.9 ± 8.7	7	12.3 ± 5.2	7	25,3	14	25,7	14
Aug.	31,5	23	-0.99 ± 0.51	11	3.2 ± 4.3	9	11.2 ± 4.6	9	25,9	14	25,2	14
Sep.	23	23	-0.42 ± 0.56	7	5.7 ± 2.6	6	8.3 ± 3.6	6	26,4	14	25,6	14
Oct.	16,9	23	-1.09 ± 0.99	10	1.3 ± 8.1	9	10.6 ± 2.6	9	26,9	14	26,1	14
Nov.	18,6	23	-1.18 ± 1.08	9	-3.0 ± 7.2	6	9.2 ± 2.6	6	27,1	14	26,4	14
Dec.	64,5	23	-1.15 ± 0.66	11	2.3 ± 4.5	9	10.8 ± 4.6	9	27,1	14	27,1	14

## Long Term Means

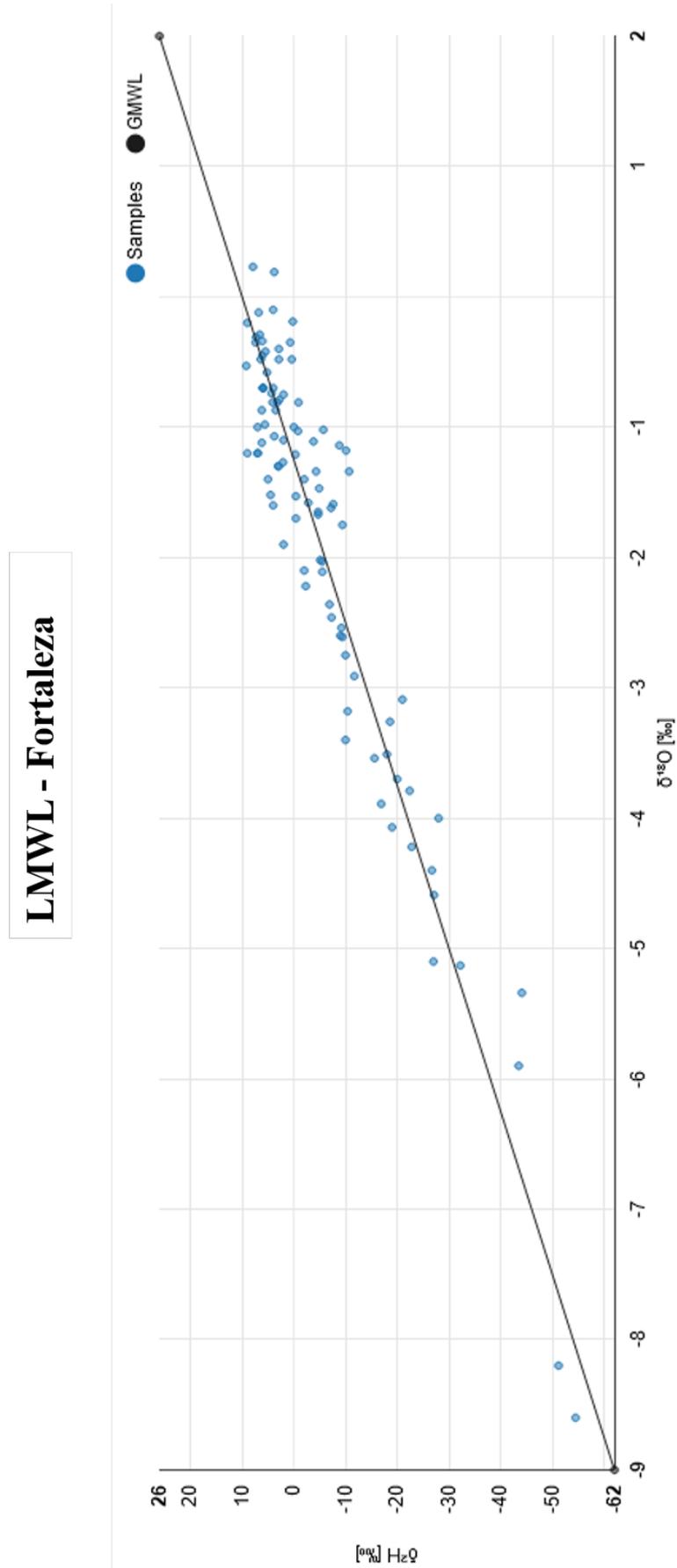
Prec. Total	$\delta^{18}\text{O}$ [‰] W. Mean	$\delta^{18}\text{O}$ [‰] Avg	$\delta^2\text{H}$ [‰] W. Mean	$\delta^2\text{H}$ [‰] Avg	d-excess [‰] W. Mean	d-excess [‰] Avg	AirTemp. [°C] Avg	VP [hPa] Avg
1,653.5 ± 486.1 (23)	-2.53 ± 0.77 (10)	-1.78 ± 0.53 (10)	-10.2 ± 7.1 (8)	-3.4 ± 4.5 (8)	8.8 ± 3.6 (8)	9.6 ± 3.3 (8)	26.4 ± 0.4 (13)	27.2 ± 0.7 (13)

## LMWL

RegressionType	a	b	Standard Error	R <sup>2</sup>	N
LSR	7.63 ± 0.26	9.17 ± 0.66	4,3	0,9	97
RMA	8.05 ± 0.26	9.95 ± 0.65	4,3	0,9	97
PWLSR	7.73 ± 0.23	8.45 ± 0.77	4,49	0,92	97

Fonte: IAEA/WMO (2020). Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database. Accessible at: <<https://nucleus.iaea.org/wiser>>.

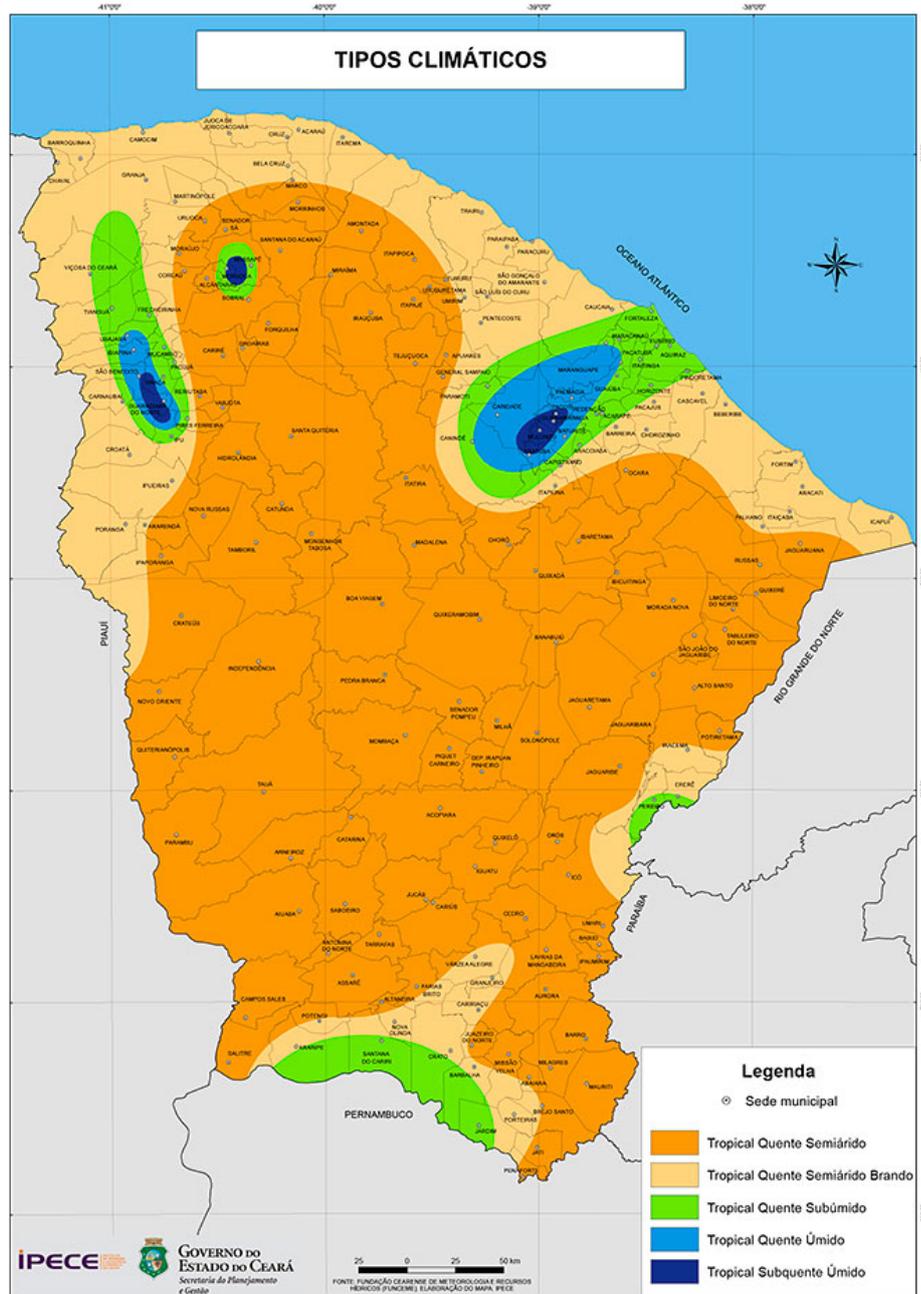
Figura A3 - Reta Local de Fortaleza.



Fonte: IAEA/WMO (2020). Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database. Accessible at: <<https://nucleus.iaea.org/wiser>>.

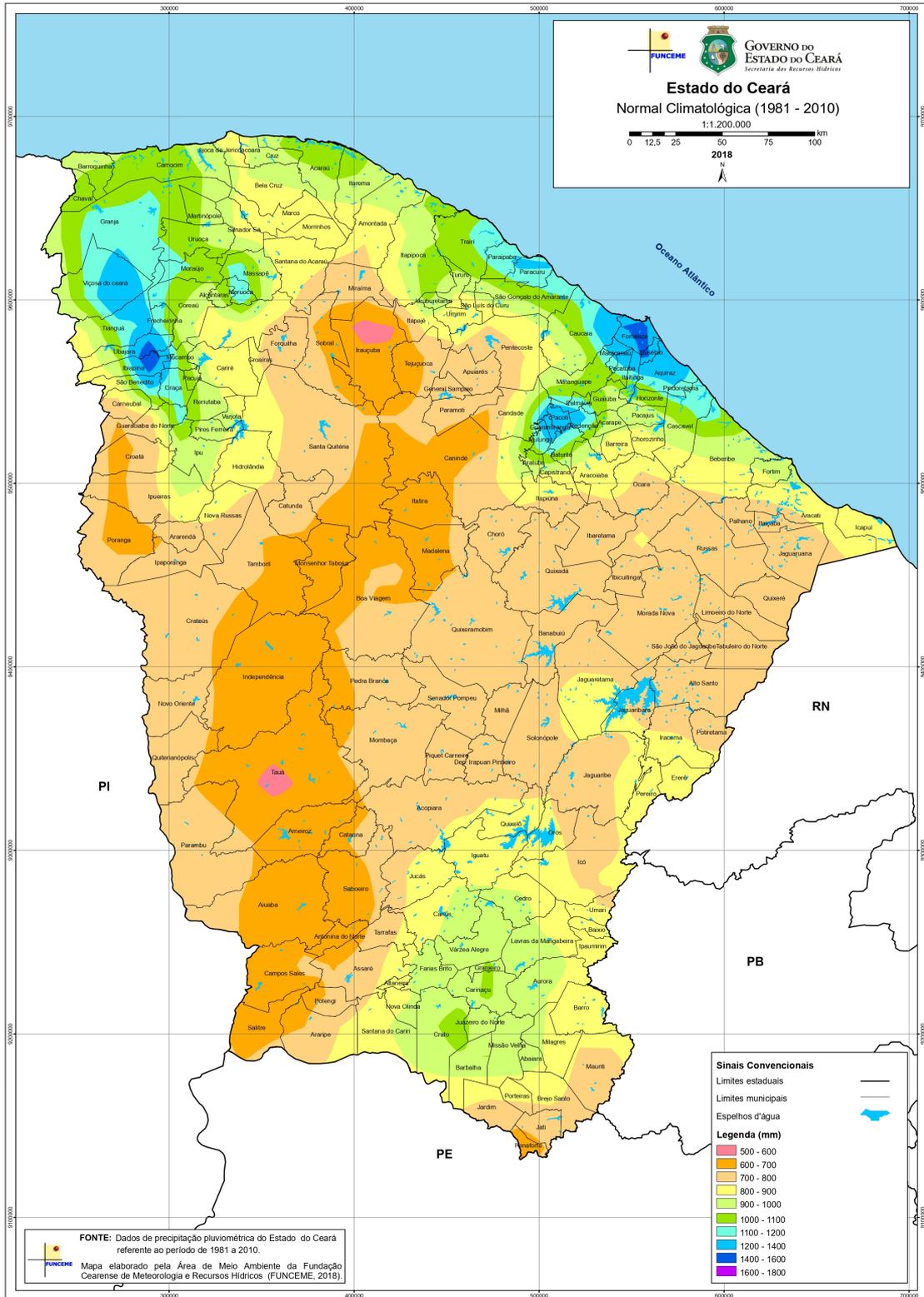
## ANEXO B - CLIMATOLOGIA DO CEARÁ

Figura B1 - Mapa dos Tipos Climáticos do Ceará.



Fonte: IPECE (2020).

Figura B2 - Precipitação no Ceará segundo a série histórica 1981-2010.



Fonte: FUNCEME (2018).

Figura B3 - Classificação da Quadra Chuvosa por Regiões Pluviométricas Homogêneas.

REGIÃO	PLUVIOMETRIA (mm)				
	MUITO SECO (MS)	SECO (S)	NORMAL (N)	CHUVOSO (a)	MUITO CHUVOSO (MC)
LITORAL NORTE	0 a 500,6	500,7 a 729,3	729,4 a 1.073,5	1.073,6 a 1.222,5	> 1.222,6
LITORAL TRAIRI-PECEM	0 a 520,4	520,5 a 641,5	641,6 a 861,5	861,6 a 1.157,6	> 1.157,7
LITORAL DE FORTALEZA	0 a 625,3	625,4 a 798,2	798,3 a 1.121,5	1.121,6 a 1.355,5	> 1.355,6
MACIÇO DE BATURITÉ	0 a 588,4	588,5 a 690,0	690,1 a 911,7	911,8 a 1.241,9	> 1.242,0
REGIÃO DA IBIAPABA	0 a 543,0	543,1 a 729,4	729,5 a 1.044,1	1.044,2 a 1.310,0	> 1.310,1
REGIÃO JAGUARIBANA	0, a 400,1	400,2 a 555,4	555,5 a 692,3	692,4 a 952,1	> 952,2
CARIRI	9 a 439,5	439,6 a 567,7	567,8 a 729,1	729,2 a 862,5	> 862,6
SERTÃO CENTRAL E INHAMUNS	0 a 361,9	362,0 a 448,7	449,8 a 605,8	605,9 a 763,2	> 763,3

Fonte: IPECE (2006).

## ANEXO C - DADOS PARA ESTAÇÕES DO GNIP

Figura B1 - Dados para a estação do GNIP em Ceará-Mirim, RN.

### 8259800 CEARA MIRIM, BRAZIL

Lat. 5.80S Long. 35.20W Alt. 8 m a.s.l.

#### YEARLY MEANS

Year	Total Prec.	Tritium		Oxygen-18		Deuterium		Deuterium Excess		Temp. Aver.	Vap. Pr. Aver.
		W. Mean	Aver.	W. Mean	Aver.	W. Mean	Aver.	W. Mean	Aver.		
1961	1540 (12)	84.0 (0.6/1)	84.0 (0.6/1)	0.20 (0.6/1)	0.20 (0.6/1)	11.2 (0.6/1)	11.2 (0.6/1)	9.6 (0.6/1)	9.6 (0.6/1)	26.0 (12)	25.4 (12)
1962	1157 (12)	47.1 (86.4/7)	51.0 (86.4/7)	-1.10 (63.0/7)	-0.69 (63.0/7)	-3.1 (65.6/7)	-1.4 (65.6/7)	5.9 (48.4/6)	3.9 (48.4/6)	26.3 (12)	25.3 (12)
1963	1193 (12)									26.2 (12)	24.9 (12)
1964	2116 (12)									26.2 (12)	25.3 (12)
1965	1656 (12)	14.9 (95.7/11)	28.6 (95.7/11)	-2.02 (93.2/10)	-1.62 (93.2/10)	-4.7 (93.2/10)	-2.7 (93.2/10)	11.5 (93.2/10)	10.4 (93.2/10)	26.4 (12)	25.7 (12)
1966	1374 (12)	9.7 (75.1/8)	18.8 (75.1/8)	-1.65 (60.6/8)	-1.74 (60.6/8)	-3.1 (60.6/8)	-6.7 (60.6/8)	10.2 (60.6/8)	7.3 (60.6/8)	26.6 (12)	26.2 (12)
1967	1765 (12)	7.5 (28.0/3)	7.4 (28.0/3)	-0.57 (28.0/3)	-0.30 (28.0/3)	-4.5 (28.0/3)	-3.7 (28.0/3)	0.1 (28.0/3)	-1.4 (28.0/3)	25.4 (12)	26.2 (12)
1968	1013 (12)	8.4 (63.2/5)	8.1 (63.2/5)	-1.81 (63.2/5)	-1.51 (63.2/5)	1.5 (63.2/5)	2.7 (63.2/5)	15.9 (63.2/5)	14.8 (63.2/5)	25.2 (12)	25.7 (12)
1969	1385 (12)	7.8 (100.0/12)	8.0 (100.0/12)	-2.32 (76.1/10)	-1.58 (76.1/10)	-6.3 (76.1/10)	-1.7 (76.1/10)	12.3 (76.1/10)	10.9 (76.1/10)	25.5 (12)	26.3 (12)
1970	1130 (12)	8.0 (99.8/11)	8.0 (99.8/11)	-1.36 (99.8/11)	-1.18 (99.8/11)					25.3 (12)	24.8 (12)
1971	1542 (12)	7.0 (100.0/12)	7.4 (100.0/12)	-1.55 (100.0/12)	-1.38 (100.0/12)					25.1 (12)	25.0 (12)
1972	1035 (12)	6.1 (100.0/12)	5.7 (100.0/12)	-2.29 (79.6/9)	-1.48 (79.6/9)	8.6 (1.8/2)	7.3 (1.8/2)	8.4 (1.8/2)	7.8 (1.8/2)	25.5 (12)	25.6 (12)
1973	1635 (12)	5.7 (100.0/12)	5.4 (100.0/12)	-2.91 (99.1/11)	-2.00 (99.1/11)	-13.3 (99.1/11)	-5.9 (99.1/11)	10.1 (99.1/11)	10.2 (99.1/11)	25.7 (12)	26.3 (12)
1974	2098 (12)	5.0 (100.0/12)	5.2 (100.0/12)	-3.64 (100.0/12)	-2.24 (100.0/12)	-18.3 (100.0/12)	-8.3 (100.0/12)	10.9 (100.0/12)	9.7 (100.0/12)	24.9 (12)	25.0 (12)
1975	1033 (12)	4.7 (100.0/12)	4.7 (100.0/12)	-1.91 (100.0/12)	-1.35 (100.0/12)	-4.5 (100.0/12)	-1.2 (100.0/12)	10.9 (100.0/12)	9.7 (100.0/12)	25.4 (12)	24.6 (12)
1976	1003 (12)	3.7 (94.4/11)	3.4 (94.4/11)	-1.96 (75.4/10)	-1.30 (75.4/10)	-2.6 (75.4/10)	2.8 (75.4/10)	13.1 (75.4/10)	13.1 (75.4/10)	24.9 (12)	24.8 (12)
1977	1341 (12)	3.0 (9.8/3)	3.0 (9.8/3)	-1.10 (9.8/3)	-1.05 (9.8/3)					25.4 (12)	25.6 (12)
1978	1163 (12)	2.7 (85.4/7)	2.8 (85.4/7)	-1.57 (85.4/7)	-1.45 (85.4/7)	-6.7 (85.4/7)	-5.3 (85.4/7)	6.0 (85.4/7)	6.4 (85.4/7)	25.3 (12)	26.5 (12)
1979	817 (12)	3.0 (23.7/4)	2.5 (23.7/4)	-2.56 (23.7/4)	-2.01 (23.7/4)	-8.6 (29.4/4)	-6.0 (29.4/4)	9.4 (15.6/3)	9.0 (15.6/3)	25.8 (12)	26.0 (12)
1980	1097 (10)	4.5 (35.7/3)	5.8 (35.7/3)	-0.96 (35.7/3)	-1.12 (35.7/3)	3.8 (35.7/3)	2.3 (35.7/3)	11.4 (35.7/3)	11.3 (35.7/3)		
1981	875 (9)	3.2 (25.0/3)	3.2 (25.0/3)								26.0 (12)
1982	2367 (10)	2.2 (100.0/8)	2.0 (100.0/8)	-2.42 (100.0/10)	-1.85 (100.0/10)	-6.8 (100.0/10)	-2.6 (100.0/10)	12.7 (100.0/10)	12.2 (100.0/10)		
1983	742 (12)									26.8 (12)	26.0 (12)
Long Term Means	1324			-2.30	-1.58	-9.1	-3.1	11.0	10.3	25.7	25.6
$\sigma$				0.67	0.32	5.4	3.3	2.3	2.0	0.5	0.5

Fonte: IAEA (1992).

Figura B2 - Dados para a estação do GNIP em Fortaleza, CE.

**8239700 FORTALEZA, BRAZIL**

Lat. 3.72S Long. 38.55W Alt. 27 m a.s.l.

**YEARLY MEANS**

Year	Total Prec.	Tritium		Oxygen-18		Deuterium		Deuterium Excess		Temp. Aver.	Vap. Pr. Aver.
		W. Mean	Aver.	W. Mean	Aver.	W. Mean	Aver.	W. Mean	Aver.		
1965	1615 (12)	28.5 (71.3/3)	29.3 (71.3/3)	-7.10 (71.3/3)	-7.07 (71.3/3)	-44.3 (71.3/3)	-44.2 (71.3/3)	12.5 (71.3/3)	12.4 (71.3/3)	26.5 (12)	26.5 (12)
1966	1275 (12)	19.5 (89.6/5)	18.8 (89.6/5)							26.7 (12)	28.0 (12)
1967	1839 (12)	14.9 (89.4/5)	14.8 (89.4/5)							26.0 (12)	26.5 (12)
1968	1392 (12)	8.0 (57.9/9)	7.4 (57.9/9)	-3.68 (57.3/8)	-2.59 (57.3/8)	-17.7 (57.3/8)	-8.2 (57.3/8)	11.8 (57.3/8)	12.6 (57.3/8)	26.3 (12)	26.7 (12)
1969	1787 (12)	7.7 (100.0/12)	7.5 (100.0/12)	-1.81 (100.0/12)	-1.42 (100.0/12)	-5.5 (100.0/12)	-3.0 (100.0/12)	9.0 (100.0/12)	8.5 (100.0/12)	26.8 (12)	27.9 (12)
1970	1193 (12)	9.2 (99.6/11)	8.8 (99.6/11)	-1.39 (96.1/10)	-1.28 (96.1/10)	-9.3 (96.1/10)	-7.1 (96.1/10)	1.9 (96.1/10)	3.2 (96.1/10)	27.0 (12)	27.5 (12)
1971	2093 (12)	7.2 (100.0/12)	6.7 (100.0/12)	-3.07 (99.4/11)	-2.22 (99.4/11)					26.2 (12)	27.4 (12)
1972	1423 (12)	6.4 (82.4/11)	5.8 (82.4/11)	-2.33 (67.3/8)	-1.31 (67.3/8)	0.2 (2.9/1)	0.2 (2.9/1)	1.8 (2.9/1)	1.8 (2.9/1)	26.6 (12)	27.4 (12)
1973	2272 (12)	5.2 (99.4/11)	4.9 (99.4/11)	-1.91 (100.0/12)	-1.41 (100.0/12)	-6.0 (100.0/12)	-1.7 (100.0/12)	9.3 (100.0/12)	9.7 (100.0/12)	26.8 (12)	28.4 (12)
1974	2558 (12)	5.0 (100.0/12)	5.4 (100.0/12)	-4.07 (100.0/12)	-2.50 (100.0/12)	-27.0 (93.0/11)	-11.2 (93.0/11)	5.8 (93.0/11)	8.0 (93.0/11)	25.6 (12)	26.4 (12)
1975	1854 (12)	6.1 (100.0/12)	5.1 (100.0/12)	-2.70 (86.3/11)	-1.42 (86.3/11)	-11.2 (85.4/10)	-1.9 (85.4/10)	10.7 (85.4/10)	10.5 (85.4/10)	26.3 (12)	27.9 (12)
1976	1365 (12)	3.2 (99.4/11)	3.3 (99.4/11)	-1.54 (92.3/9)	-1.39 (92.3/9)	-1.7 (92.3/9)	0.4 (92.3/9)	10.7 (92.3/9)	11.4 (92.3/9)	26.2 (12)	26.3 (12)
1983	947 (10)			-1.87 (55.5/11)	-1.40 (55.5/11)	-0.7 (55.5/11)	3.2 (55.5/11)	14.4 (55.5/11)	14.4 (55.5/11)		
1984	2031 (12)			-2.99 (98.8/10)	-2.18 (98.8/10)	-14.4 (98.8/10)	-5.9 (98.8/10)	9.6 (98.8/10)	11.6 (98.8/10)	26.6 (12)	27.4 (12)
1985	2302 (12)			-2.99 (89.0/9)	-2.60 (89.0/9)						
1986	2139 (12)										
1987	1012 (12)										
Long Term Means 1705				-2.65	-1.83	-11.8	-4.4	8.3	9.0	26.4	27.3
$\sigma$				0.90	0.54	8.4	3.9	3.2	2.8	0.3	0.7

Fonte: IAEA (1992).