


DISSERTAÇÃO DE MESTRADO



**CARACTERIZAÇÃO  
ISOTÓPICA E BALANÇO  
HÍDRICO NOS  
RESERVATÓRIOS DE FRANÇA  
E DE SÃO JOSÉ DO JACUIPE**

ADERVAL BARROS DA SILVA

SALVADOR – BAHIA  
FEVEREIRO – 2007





**Caracterização isotópica e balanço hídrico  
nos reservatórios de França e de São José do Jacuípe**

por

ADERVAL BARROS DA SILVA

Licenciatura Plena em Física (Universidade Federal da Bahia – 2000)

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Submetida em satisfação parcial dos requisitos ao grau de

**MESTRE EM CIÊNCIAS**

**EM**

**GEOFÍSICA**



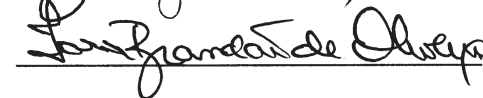
à

Câmara de Ensino de Pós-Graduação e Pesquisa

da

Universidade Federal da Bahia

Comissão Examinadora

Dr. Antonio Expedito Gomes de Azevedo - Orientador

Dra. Iara Brandão de Oliveira

Dra. Maria do Rosário Zucchi

Aprovada em 27 de fevereiro de 2007

A presente pesquisa foi desenvolvida no Centro de Pesquisa em Geofísica e Geologia da UFBA, com recursos próprios, da CAPES, da CNPq, e do convênio UFBA/MME/CPRM/CERB

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Shiguemi Fujimori,  
Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia

S586 Silva, Aderval Barros da,  
Caracterização isotópica e balanço hídrico  
nos reservatórios de França e de São José do Jacuípe / Aderval  
Barros da Silva. — Salvador, 2007.

x, 52 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Expedito Gomes de Azevedo.  
Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação em Geofísica. Insti-  
tutos de Física e Geociências da Universidade Federal da Bahia,  
2007.

1. Geofísica 2. Balanço hídrico – França, Reservatório de  
(BA) 3. Balanço hídrico – São José do Jacuípe, Reservatório de  
(BA) I. Título.

550.3:556.1 (813.8) (043)

À minha esposa Julita G. da Silva,  
aos meus pais Aderval F. da Silva e  
Erenita B. da Silva e aos meus  
irmãos e amigos.

# Resumo

Neste trabalho foram medidas as composições isotópicas de amostras de água dos reservatórios de França e de São José do Jacuípe, localizados na sub-bacia do Rio Jacuípe, amostradas em outubro (2003); junho (2004); setembro (2004) e março (2005) em vários pontos das barragens. Além das razões  $O^{18}/O^{16}$  e D/H, determinadas no Laboratório de Física Nuclear da UFBA, também foram medidos, *in situ*, os parâmetros físico-químicos de condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos, oxigênio dissolvido, temperatura e pH. O comportamento das composições isotópicas nos vários pontos amostrados permitiu selecionar um grupo representativo da composição isotópica das barragens, separados dos que apresentaram indicação de interferência local de outras fontes de água. A partir desses pontos representativos foram construídas as linhas de evaporação nos diagramas  $\delta O^{18}$  X  $\delta D$  características dos reservatórios. A partir da equação de Rayleigh para a evolução isotópica de um corpo de água em evaporação, incluindo além do fracionamento isotópico de equilíbrio líquido/vapor, o fracionamento cinético em função da umidade relativa do ar, foram calculadas as linhas de evaporação para uma faixa de valores em torno das condições médias de temperatura e umidade relativa do ar características da região. A comparação entre a simulação e os valores observados para a composição isotópica da água nas barragens levou a caracterização, para uma temperatura média de 25°C para a região, de uma umidade relativa média de 80% acima da barragem de França e 85% acima da barragem de São José do Jacuípe. Baseado no intervalo entre as amostragens do início de junho e meados de setembro de 2004, período em que a quantidade de precipitação na região foi muito pequena, foi calculado a fração do volume evaporado no reservatório de França, correspondente à variação da composição isotópica nesse período, conduzindo a uma evaporação de 10% do volume acumulado no reservatório de França no início do período considerado. Este resultado foi comparado com os dados hidrológicos disponíveis da ANA e SRH para a região, que apesar da grande incerteza de alguns deles conduzem a um balanço hídrico comparável, mostrando que o acompanhamento isotópico poderá contribuir de uma maneira significativa para a quantificação da evaporação.

Palavras-chave: 1. isótopos estáveis, 2. oxigênio-18, 3. deutério, 4. balanço hídrico, 5. enriquecimento isotópico, 6. evaporação em barragens.



# Abstract

This work presents an isotope based characterization of França and São José do Jacuípe reservoirs localized on the Jacuípe River, tributary of the Paraguaçu River Basin. Thirteen points of the reservoirs were sampled in four occasions, october/2003, june/2004, september/2004 and march 2005. In addition to the measurements of the isotopic ratios  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  and  $^2\text{H}/^1\text{H}$  (D/H), it was also measured the physico-chemical parameters of electrical conductivity, total dissolved salts, dissolved oxygen, temperature and pH. The pattern of the isotopic composition of the several sampled points allowed to separate those representative of the isotopic composition of each reservoir from others with interference of local sources of water. From these points, plotted in a  $^{18}\text{O}$  versus D diagram, was obtained the evaporation line characteristic of each reservoir. Using the Rayleigh equation for the isotopic evolution of an evaporating water body including the kinetic fractionation dependent on the atmospheric humidity, besides the equilibrium isotopic fractionation dependent on the temperature, it was simulated the evaporation line for a set of values of temperature and humidity around the typical ones for the region. The comparison between the simulation and the observed data led to the fit, for a temperature of  $25^{\circ}\text{C}$ , of a humidity of 80% above the França reservoir and 85% above the São José do Jacuípe reservoir. Taking the interval between the second and third sampling, when the amount of precipitation in the region was very small, and based on the variation of isotopic composition of the França reservoir observed in this interval, it was calculated the fraction of the volume evaporated, leading to a evaporation of around 10% of volume in França. This result was compared with data from ANA and SRH agencies for the region that, even though with large uncertainties, lead to a comparable water balance for the period, showing that the isotopic monitoring can contribute to the quantification of the evaporation of reservoirs in our region.

Keywords: 1. stable isotopes, 2. oxygen-18, 3. deuterium, 4. water balance, 5. isotopic enrichment, 6. reservoir evaporation.

# Índice

Resumo . . . . .	iv
Abstract . . . . .	vi
Índice . . . . .	vii
Índice de Tabelas . . . . .	ix
Índice de Figuras . . . . .	xi
Introdução . . . . .	1
<b>1 Características da área de estudo . . . . .</b>	<b>4</b>
1.1 Características gerais da barragem de França . . . . .	4
1.2 Características gerais da barragem de São José do Jacuípe . . . . .	6
1.3 Climatologia da região de estudo . . . . .	6
1.3.1 Temperatura . . . . .	7
1.3.2 Ventos . . . . .	7
1.3.3 Evaporação . . . . .	7
1.3.4 Evapotranspiração potencial . . . . .	8
1.3.5 Umidade do ar . . . . .	8
1.3.6 Pluviometria . . . . .	8
1.3.7 Qualidade da água nos reservatórios de França e de São José do Jacuípe	12
<b>2 Metodologia analítica . . . . .</b>	<b>14</b>
2.1 Isótopos estáveis em hidrologia . . . . .	14
2.1.1 Propriedades isotópicas moleculares . . . . .	18
2.1.2 Fracionamento de equilíbrio . . . . .	18
2.1.3 Fracionamento cinético . . . . .	20
2.1.4 Balanço hidrico de um reservatório . . . . .	21
2.1.5 Equação de Rayleigh . . . . .	22

---

2.2	Metodologia de coleta . . . . .	23
2.3	Caracterização dos pontos amostrados . . . . .	24
2.4	Metodologia de preparação e análise da razão isotópica da água . . . . .	25
2.4.1	Análise de $O^{18}/O^{16}$ . . . . .	25
2.4.1.1	Análise de $D/H^1$ . . . . .	26
2.5	Simulação da destilação de Rayleigh . . . . .	26
2.5.0.2	Princípio da espectrometria de massas . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Resultados e discussão . . . . .</b>	<b>30</b>
3.1	Resultados . . . . .	30
3.2	Resultado para a Destilação de Rayleigh . . . . .	37
3.3	Análise e discussão da simulação da destilação de Rayleigh . . . . .	39
3.3.1	Estudo do comportamento dos reservatórios de França e de São José de Jacuípe entre a segunda e terceira campanha . . . . .	40
3.3.1.1	Precipitação na região no período de amostragem . . . . .	40
3.3.1.2	Análise dos valores simulados e dos valores amostrados . . . . .	40
3.4	Balanco Hídrico nos reservatório abrangendo o período entre a segunda e terceira campanha . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Conclusões . . . . .</b>	<b>44</b>
	<b>Agradecimentos . . . . .</b>	<b>46</b>
	<b>Referências Bibliográficas . . . . .</b>	<b>47</b>
<b>I</b>	<b>Tabelas utilizadas para Simulação de Rayleigh . . . . .</b>	<b>49</b>

# Índice de Tabelas

2.1	Características dos três tipos de moléculas de água: . . . . .	15
2.2	Localização e coordenadas dos pontos amostrados. . . . .	24
2.3	Valores para o enriquecimento de equilíbrio para $\delta O^{18}$ e para $\delta D$ na transformação água-vapor (Majoube, 1971) . . . . .	27
3.1	Valores das análises das águas amostradas na primeira coleta . . . . .	30
3.2	Valores das análises das águas amostradas na segunda coleta . . . . .	32
3.3	Valores das análises das águas amostradas na terceira coleta . . . . .	32
3.4	Valores das análises das águas amostradas na quarta coleta . . . . .	33
3.5	Simulação dos $\delta O^{18}$ e $\delta D$ para 298K para umidade 70% a partir de uma água padrão VSMOW. . . . .	37
3.6	Simulação dos $\delta O^{18}$ e $\delta D$ para 298K para umidade 75% a partir de uma água padrão VSMOW. . . . .	37
3.7	Simulação dos $\delta O^{18}$ e $\delta D$ para 298K para umidade 80% a partir de uma água padrão VSMOW. . . . .	38
3.8	Simulação dos $\delta O^{18}$ e $\delta D$ para 298K para umidade 85% a partir de uma água padrão VSMOW. . . . .	38
3.9	Situação das barragens de França e de São José do Jacuípe nos dias correspondentes a segunda e terceira amostragem. . . . .	42
3.10	Balanço hídrico nos reservatórios do França e São José no período entre a segunda e terceira campanha. . . . .	42
3.11	Fração evaporada pelos dados da ANA/SRH e a simulação da DEstilação de Rayleigh . . . . .	43
I.1	Simulação dos $\delta O^{18}$ e $\delta D$ para 293K para umidade 70% a partir de uma água padrão VSMOW. . . . .	49
I.2	Simulação dos $\delta O^{18}$ e $\delta D$ para 293K para umidade 75% a partir de uma água padrão VSMOW. . . . .	50
I.3	Simulação dos $\delta O^{18}$ e $\delta D$ para 293K para umidade 80% a partir de uma água padrão VSMOW. . . . .	50

---

I.4	Simulação dos $\delta O^{18}$ e $\delta D$ para 293K para umidade 85% a partir de uma água padrão VSMOW. . . . .	50
I.5	Simulação dos $\delta O^{18}$ e $\delta D$ para 303K para umidade 70% a partir de uma água padrão VSMOW. . . . .	51
I.6	Simulação dos $\delta O^{18}$ e $\delta D$ para 303K para umidade 75% a partir de uma água padrão VSMOW. . . . .	51
I.7	Simulação dos $\delta O^{18}$ e $\delta D$ para 303K para umidade 80% a partir de uma água padrão VSMOW. . . . .	51
I.8	Simulação dos $\delta O^{18}$ e $\delta D$ para 303K para umidade 85% a partir de uma água padrão VSMOW. . . . .	52

# Índice de Figuras

1.1	Mapa de Localização dos pontos amostrados na bacia do rio São José do Jacuípe	5
1.2	Dados de precipitação e evapotranspiração em São José do Jacuípe . . . . .	10
1.3	Dados de precipitação e evapotranspiração em Miguel Calmon . . . . .	10
1.4	Dados de precipitação e evapotranspiração em Piritiba . . . . .	11
1.5	Comportamento da barragem de França (SRH, 2002) . . . . .	11
1.6	Comportamento da barragem de São José do Jacuípe ( SRH, 2002 ) . . . . .	11
2.1	Gráfico da linha meteórica global (Fonte: Clark e Fritz 1997, p. 37, reportada por Rozanski et al. 1993) . . . . .	16
2.2	Esquema mostrando como as condições climáticas afetam a composição isotópica	17
2.3	Esquema do princípio de funcionamento do espectrômetro de massa . . . . .	29
2.4	Ilustração do sistema de redução usando cromo a 850°C . . . . .	29
3.1	Distribuição das composições isotópicas $\delta D$ e $\delta O^{18}$ para os pontos amostrados nas quatro campanhas para o reservatório de França e de São José do Jacuípe	31
3.2	Comportamento das composições isotópicas $\delta O^{18}$ e $\delta D$ em função dos pontos amostrados durante as quatro campanhas para o reservatório de França . . .	34
3.3	Comportamento das composições isotópicas $\delta O^{18}$ e $\delta D$ em função dos pontos amostrados, durante as quatro campanhas para o reservatório de São José do Jacuípe . . . . .	35
3.4	Distribuição das composições isotópicas dos pontos selecionados para avaliar o processo de evaporação no reservatório de França . . . . .	36
3.5	Distribuição das composições isotópicas dos pontos selecionados para avaliar o processo de evaporação no reservatório de São José do Jacuípe . . . . .	36
3.6	Simulação da destilação Rayleigh para as temperaturas de 20°C, 25°C e 30°C	41

# Introdução

Em hidrologia utiliza-se os elementos hidrogênio e oxigênio em estudos de transporte de água no meio contínuo atmosfera-vegetação-solo pelo fato destes elementos constituírem a molécula da água. De acordo com a abundância destes elementos na natureza seus isótopos estáveis são denominados de ambientais, e, quando aplicados em hidrogeologia podem ser utilizados como traçadores (de fluxo superficiais ou subterrâneos), em estudos de proveniência, de recarga e de idade de aquíferos, devido às variações encontradas na composição isotópica de muitos elementos em certos materiais.

Quanto ao ciclo hidrológico, em geral, podemos definir a atmosfera terrestre como uma grande máquina térmica, e, sua dinâmica pode ser muito bem representada pelo ciclo hidrológico, o qual pode ser descrito da seguinte maneira:

(1) as águas precipitadas da atmosfera sofrem interceptação pelas plantas possibilitando o seu retorno através da evaporação;

(2) as águas que atingem as superfícies originam o escoamento superficial, alimentando os rios, açudes, reservatórios e lagos;

(3) as águas que sofrem infiltração juntam-se às águas do solo. Tanto águas de escoamento superficial como as águas de infiltração sofrem processos de evaporação, evapotranspiração e absorção pelos seres vivos.

Gonfiantini (1986) analisou o comportamento isotópico da chuva em regiões tropicais e concluiu que as estações meteorológicas interiores são mais empobrecidas em isótopos pesados do que as costeiras, conhecido como efeito continental.

Após analisar vários dados produzidos na Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), Dansgaard (1964) mostrou que a temperatura é o principal parâmetro que determina os valores isotópicos da precipitação. A composição da precipitação depende da temperatura na qual a água oceânica é evaporada e da temperatura de condensação em que as nuvens e a chuva (ou neve) são formadas.

Baseado em cerca de 400 amostras de águas de rios, lagos e precipitações de vários países,

Craig (1957) publicou um diagrama de onde foi obtida uma equação de melhor ajuste, ajuste linear, conhecida como linha meteórica global, válida em todo o mundo com variações locais, que serve como referência para o entendimento da origem e movimento de águas locais.

Em um artigo publicado por Gibson et al. (2002), apresenta-se um trabalho realizado em 1996 e 1997, onde foram coletadas amostras de água em 70 lagos durante o verão, período de maio a outubro, visando-se o controle hidrológico na planície do Boreal e planaltos de Alberta. Os lagos pertencem a três grupos de estudo: Caribou Montanhas Lagos, Lagos de NCE e os lagos TROLS, situados em Alberta do norte e norte-central, Canadá. Neste trabalho observou-se que o fracionamento isotópico da água dos lagos diferiam e que eram necessários modelos diferentes para cada lago, embora houvessem padrões comparáveis para investigações semelhantes (embora não idêntico) para os anos de 1996 e 1997. A linha meteórica local, para ambos os anos, indicou alta correlação entre as composições isotópicas,  $\delta O^{18}$  e  $\delta D$ , sugerindo um regime de evaporação governado por parâmetros de troca robustos e consistentes. Os resultados também mostraram equilíbrio da água nos lagos, onde cada grupo de lago mostrou propriedades semelhantes. Lagos do grupo de NCE apontaram perdas por evaporação em média de 25%. Vários outros trabalhos retratam muito bem a importância do método empregado neste trabalho, de modo a justificá-lo.

O presente trabalho tem como objetivo caracterizar um modelo de balanço hídrico para os reservatórios de França e de São José do Jacuípe, relacionando a composição isotópica das águas com o processo de evaporação, aplicando conhecimentos sobre os isótopos estáveis dos componentes das moléculas da água. Compreendendo, portanto, um dos fatores responsáveis pela salinização, possibilitando melhor entendimento do processo de salinização da água que se verifica no reservatório de São José do Jacuípe. A construção da barragem de França, sob supervisão da SRH, localizada na Bacia do Rio Jacuípe, foi concluída no ano de 1996, sendo que a barragem de São José do Jacuípe, localizada a jusante e no mesmo rio, teve sua implantação concluída em 1985.

Neste estudo apresentamos uma abordagem integrada com a teoria de fracionamento isotópico, com vista ao melhor conhecimento dos fatores que condicionam o comportamento isotópico das águas dos reservatórios de França e de São José do Jacuípe. Finalmente procuramos caracterizar um modelo de balanço hídrico para os reservatórios em períodos onde verificasse menor índice de precipitação, quantificando a recarga dos reservatórios devido a precipitações e estimando o volume de água evaporado dos reservatórios.

Esta dissertação encontra-se organizada em quatro capítulos. No capítulo um apresenta-se uma descrição da área de estudo, climatologia da região e as características gerais das barragens analisadas. O capítulo dois faz-se uma discussão sobre o método utilizado bem



---

como seu embasamento teórico. No capítulo três encontra-se apresentados os trabalhos desenvolvidos, resultados e discussão. Finalmente no capítulo quatro apresentamos a conclusão dos trabalhos desenvolvidos.

# 1

## Características da área de estudo

A região de estudo está situada na Sub-Bacia do Rio Jacuípe, envolvendo as barragens de França e São José do Jacuípe, na zona semi-árida do Estado da Bahia, conforme ilustrado na figura 1.1. Tal sub-bacia está inserida na Bacia do rio Paraguaçu que é, dentre os afluentes da Baía de Todos os Santos, aquele que possui a maior bacia de drenagem (56.300 km<sup>2</sup> ou cerca de 10,14% do Estado da Bahia), sendo assim o maior contribuinte nas descargas de água doce.

A Bacia do Alto Rio Jacuípe está localizada em uma região de clima semi-árido, sujeita à escassez e irregularidade das precipitações pluviométricas. Esta bacia é caracterizada pela insuficiência das suas disponibilidades hídricas para satisfação das demandas humanas e atendimento às atividades econômicas vinculadas à água. O sistema hidrográfico regional é caracterizado pela predominância de cursos d'água intermitentes, com vazões condicionadas à ocorrência de chuvas, sendo que muitos deles apresentam águas salobras, impróprias para consumo humano (Secretaria, 2002).

### 1.1 Características gerais da barragem de França

A barragem de França está localizada no rio Jacuípe, entre os municípios de Miguel Calmon e Piritiba, em terras do município de Piritiba, a cerca de 500 m a montante da localidade de França. O reservatório tem capacidade de  $24,0 \times 10^6 \text{m}^3$  e ocupa uma área de 8,43 km<sup>2</sup>, com um perímetro de 28,8 km, dados estes referidos ao nível normal na cota 512 m, que corresponde à cota da crista do vertedouro da barragem.

No contexto dos estudos das barragens de França e São José do Jacuípe, destaca-se

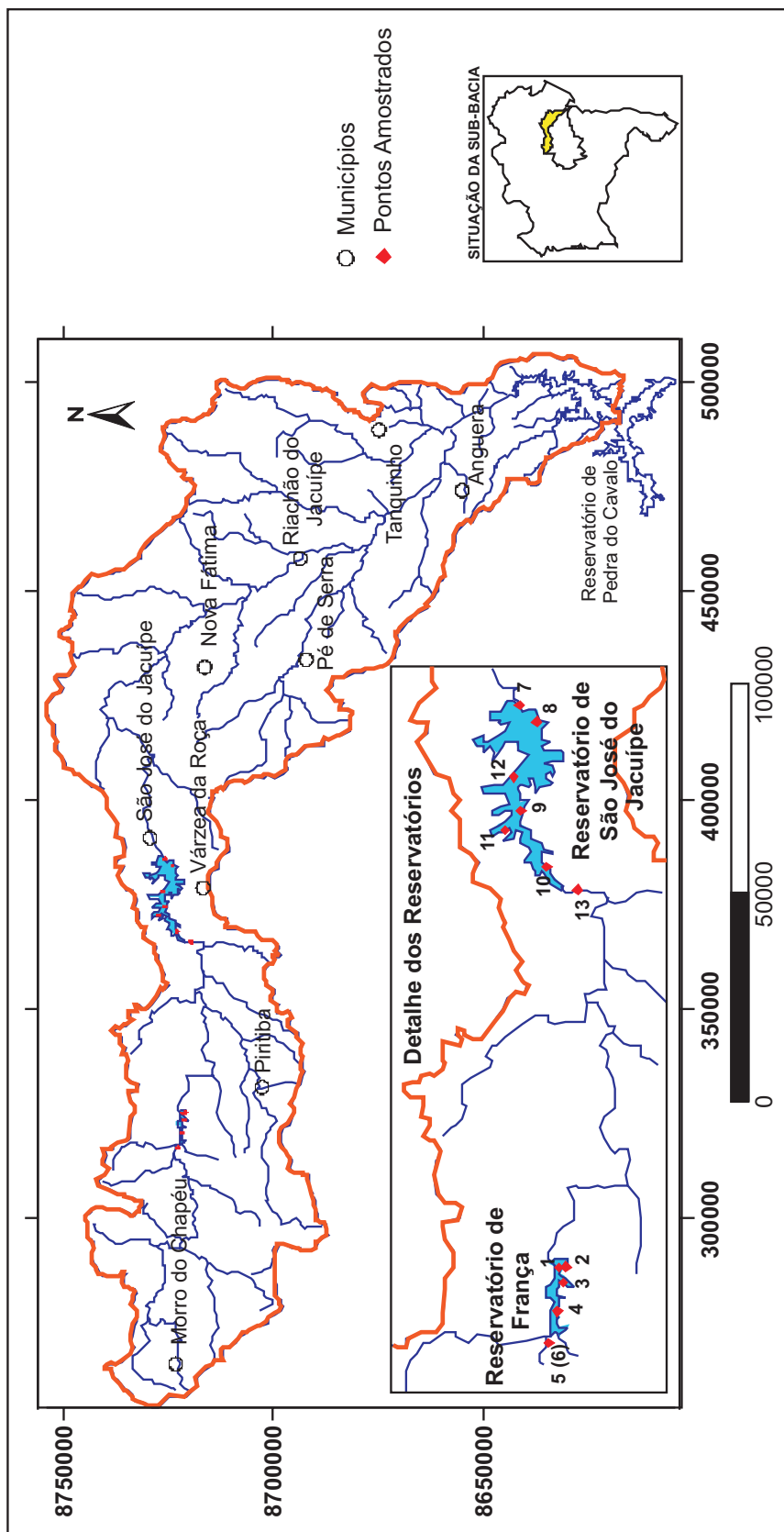


Figura 1.1: Mapa de Localização dos pontos amostrados na bacia do rio São José do Jacuípe

a grande interferência existente entre esses dois barramentos. Antes da implantação da barragem de França, a área total da bacia hidrográfica contribuinte para a Barragem de São José do Jacuípe era da ordem de 4.330 km<sup>2</sup>. Com a implantação da barragem de França, em 1995, cuja área da bacia hidrográfica é de 2.030 km<sup>2</sup>, cerca de 53% da área da bacia hidrográfica contribuinte para a Barragem de São José do Jacuípe passou a ter influência da operação da barragem de França. Por outro lado, as águas da bacia hidrográfica que alimentam o reservatório de França são doces, enquanto as águas que continuaram a alimentar o reservatório de São José do Jacuípe são salinas, necessitando, este açude, de receber grande volume das águas de França para compensar os excessos salinos. No entanto, a barragem de França vem apresentando crescentes demandas de água, comprometendo grande parte da descarga efluente para o rio Jacuípe, o que tende a inviabilizar a reversão do grau de salinidade da água no açude de São José do Jacuípe. Esta constatação justifica todos os esforços para aumentar as disponibilidades das águas - em volume e qualidade - no açude de França (Secretaria, 2002).

## **1.2 Características gerais da barragem de São José do Jacuípe**

A Barragem de São José do Jacuípe está localizada a cerca de 800 m da cidade de São José do Jacuípe, no terço médio superior da bacia do rio Jacuípe foi concluída em 1985 e é uma obra de enrocamento com núcleo argiloso. Depois de Pedra do Cavalo, é a barragem mais importante da bacia. A barragem tem cerca de 1.500 m de comprimento na crista e 41 m de altura; o nível máximo de água atinge a cota de 391 m, quando armazena um volume da ordem de  $3,50 \times 10^8$  m<sup>3</sup>, inundando uma área estimada em 5.000 ha. O volume armazenado possibilita uma vazão regularizada de 2.200 L/s (Secretaria, 2002).

## **1.3 Climatologia da região de estudo**

A caracterização climatológica da área de estudo está aqui apresentada para os parâmetros: temperatura, ventos, evaporação, evapotranspiração potencial, umidade do ar, pluviometria, caracterização climática e riscos de secas.

### 1.3.1 Temperatura

As temperaturas em toda a bacia do rio Jacuípe são sempre altas, exceto nas áreas onde o efeito orográfico atenua um pouco esta tendência, proporcionando o aparecimento de ilhas mesotérmicas em setores da Chapada Diamantina. No trecho alto da bacia, a temperatura média anual registrada na estação de Morro do Chapéu foi de 19,7°C. Os setores mais quentes estão localizados no trecho médio da bacia, onde se localiza o município de São José do Jacuípe, bem como a maior parte da bacia de contribuição da barragem de São José do Jacuípe. A estação climatológica de Serrinha é a que está localizada mais próxima da área de estudo, onde a temperatura média anual registrada foi de 23,6°C. Os meses mais frios são os caracterizados pela estação de inverno, correspondente aos meses de junho a agosto, registrou-se na estação de Serrinha uma temperatura média de 21,3°C. As temperaturas mais elevadas são registradas nos meses de novembro a janeiro com média de 25,2°C. A temperatura mínima registrada foi de 17,8°C nos meses de julho e agosto e a temperatura máxima registrada foi de 31,6°C no mês de janeiro. A amplitude térmica média anual é pequena, com variação de 3,9°C, no entanto, as variações diárias têm grande amplitude, ocorrendo forte calor durante o dia, mas resfriando muito durante a noite, pelo efeito da continentalidade e também da altitude (Secretaria, 2002).

### 1.3.2 Ventos

O regime de ventos constitui um dos fatores condicionantes do comportamento do reservatório, em razão da sua influência no processo de evaporação. De modo geral, os ventos na bacia do rio Jacuípe são fracos a moderados, com média anual de 2,5 m/s e direção predominante SE. No entanto, no trecho superior da bacia, a estação meteorológica de Morro do Chapéu registra uma velocidade anual média de 3,3 m/s, com uma máxima mensal de 3,7 m/s no mês de julho (Secretaria, 2002).

### 1.3.3 Evaporação

A evaporação média anual registrada na estação climatológica de Serrinha foi de 1.317,5 mm, considerada elevada, estando dentro dos padrões de uma área com características semi-áridas. Os meses de verão são os que apresentam maiores médias, que vão diminuindo à medida que começa o outono. O menor valor registrado foi no mês de junho, com média igual a 58,2 mm e o maior em dezembro com média igual a 157,9 mm (Secretaria, 2002).

### 1.3.4 Evapotranspiração potencial

Os valores mais elevados da evapotranspiração potencial estão situados numa estreita faixa no centro da bacia, no sentido norte-sul, onde estão localizados os municípios de São José do Jacuípe e Várzea da Roça, com valores médios entre 1.400 mm e 1.500 mm. Os menores valores localizam-se no alto da bacia, nas regiões influenciadas pelo complexo da Chapada Diamantina, com valores inferiores a 1.000 mm anuais. Coerente com os regimes térmico e pluviométrico, a variação mensal da evapotranspiração na bacia apresenta nos meses de verão valores mais altos, enquanto que, no inverno apresentam valores mais baixos (Secretaria, 2002).

### 1.3.5 Umidade do ar

A umidade média para a bacia foi estimada em 74%, valor que predomina na parte alta da bacia, onde a estação de Morro do Chapéu registra uma média anual de 74,5%, com máxima de 82,0% no mês de maio e mínima de 69,0% em outubro. Na estação meteorológica de Serrinha, que influencia a parte leste da bacia, foi verificada uma média anual de 78,7%, com máxima de 85,5% no mês de junho, e mínima de 73,2% em dezembro (Secretaria, 2002).

### 1.3.6 Pluviometria

A área da bacia do Jacuípe fica localizada numa faixa de transição entre os sistemas de correntes atmosféricas que atuam no Estado da Bahia, particularmente, e no Nordeste em geral. Aliados aos elementos climáticos, os fatores relacionados ao relevo, à vegetação e ao antropismo, criam condições climáticas locais muito complexas. Esta situação é complementada pelo efeito orográfico exercido pelo conjunto da Chapada Diamantina, cuja barreira provoca a formação de chuva no setor oriental (barlavento), como por exemplo, em Mundo Novo e Tapiramutá, no Piemonte da Diamantina. A principal característica dos regimes pluviométricos do Nordeste é o alto grau de variabilidade das chuvas, tanto ao longo do tempo como em distribuição espacial. A bacia do rio Jacuípe apresenta esta característica, principalmente na região do médio curso, onde apresenta um coeficiente de variação superior a 60%. Em função da atuação de diferentes sistemas meteorológicos, a distribuição sazonal dos máximos de precipitação é variável no espaço e no tempo. O trimestre mais chuvoso é variável ao longo da bacia, sendo que na área de estudo, o trimestre mais chuvoso é nov-dez-jan. O trimestre mais seco é menos variável, fixando-se em ago-set-out. A precipitação média na área de estudo varia de 600 mm a 800 mm anuais (Secretaria, 2002).

A classificação climática segundo os estudos do Plano Diretor fornece a composição do cenário climatológico da área de estudo tendo como base a caracterização dos regimes térmicos, hídricos e de circulação atmosférica. Para classificar os climas predominantes foram utilizados os critérios de Köppen, Gaussen e Thornthwaite (Secretaria, 2002). A classificação climática de Köppen é bastante utilizada em estudos regionais, sendo que para a área de interesse foram identificados climas da categoria

A - Tropical chuvoso, ocorrendo em três diferentes variantes, descritas a seguir:

Aw - Clima tropical chuvoso de savana, com estação seca no inverno.

Aw' - Clima tropical chuvoso de savana, com estação seca no outono.

Aw'' - Clima tropical chuvoso de savana, com duas estações secas.

O clima predominante é o tropical chuvoso de savana (Aw'') que compreende cerca de 70% da área de estudo.

Segundo o critério de Gaussen, a área de estudo apresenta três tipos climáticos, a saber:

4dTh - Tropical quente de seca de inverno, pertencente a sub-região termoxeroquimênica, com temperatura do mês mais frio superior a 15°C, com 1 a 2 meses secos durante o ano.

5bTh - Tropical quente de duas estações seca, pertencente a sub-região termobixerica, com temperatura do mês mais frio superior a 15°C, com 5 a 6 meses secos durante o ano.

5cTh - Tropical quente de duas estações seca, pertencente a sub-região termobixerica, com temperatura do mês mais frio superior a 15°C, com 3 a 4 meses secos durante o ano.

Com base neste critério, o clima predominante na área de estudo é o Tropical quente com duas estações secas, (5bTh) que compreende cerca de 50% da área de estudos.

De acordo com a classificação de Thornthwaite, são encontrados na área de estudo os climas:

C1 - Sub-úmido a semi-árido, com índice de umidade entre 0 e -20, com 6 a 8 meses secos durante o ano.

D - Semi-árido, com índice de umidade entre -20 a -40, com 9 a 12 meses secos durante o ano.

Com base neste critério, o clima predominante é o Sub-úmido a semi-árido (C1), que compreende cerca de 80% da área de estudo.

Estão apresentados nas figuras 1.2, 1.3 e 1.4 os dados pluviométricos das cidades de Miguel Calmon, Piritiba e São José do Jacuípe, vizinhas a barragem do França. Nas figuras

1.5 e 1.6 estão amostrados respectivamente o comportamento das barragens de França e de São José do Jacuípe no período de janeiro de 2004 a maio de 2005. [tbh]

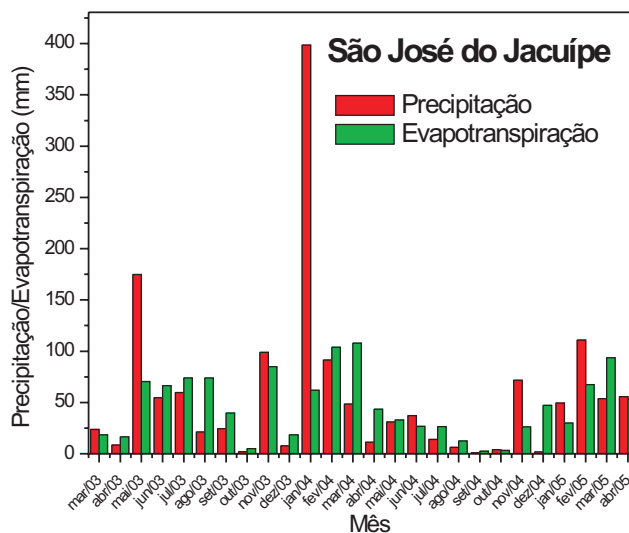


Figura 1.2: Dados de precipitação e evapotranspiração em São José do Jacuípe

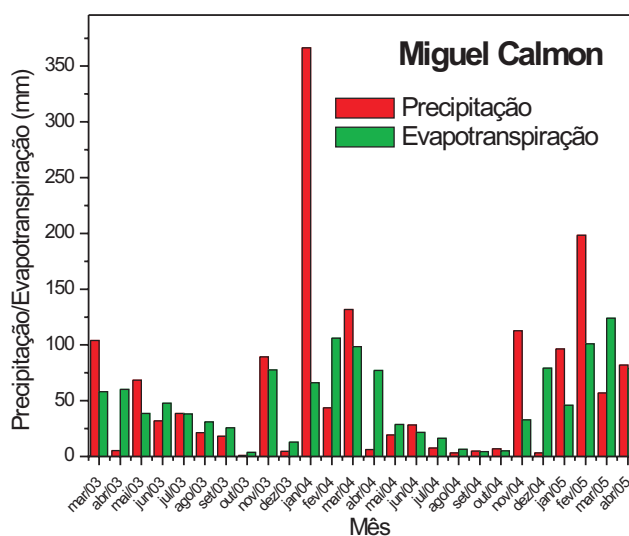


Figura 1.3: Dados de precipitação e evapotranspiração em Miguel Calmon



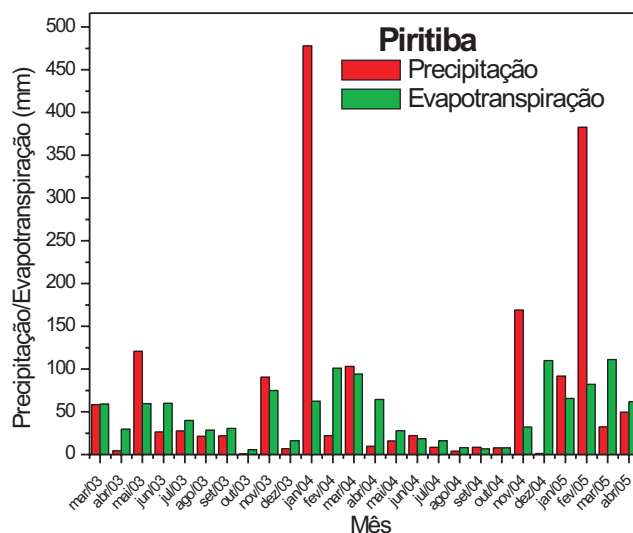


Figura 1.4: Dados de precipitação e evapotranspiração em Piritiba

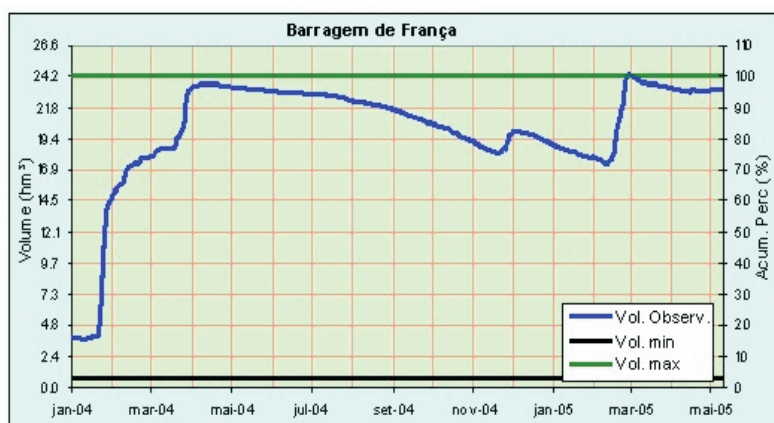


Figura 1.5: Comportamento da barragem de França (SRH, 2002)

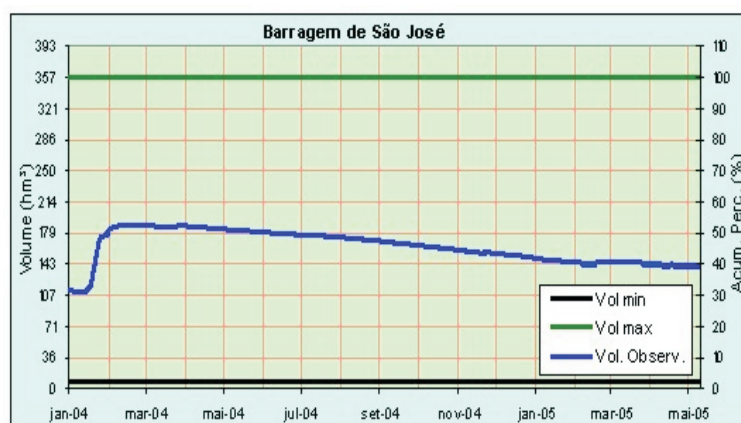


Figura 1.6: Comportamento da barragem de São José do Jacuípe ( SRH, 2002 )

### 1.3.7 Qualidade da água nos reservatórios de França e de São José do Jacuípe

As águas que abastecem o reservatório de França em geral são consideradas doces por apresentar o teor de Cloreto dentro do limite máximo estabelecido pela Portaria 518/94 do ministério da Saúde que é de 250mg/l, sendo de melhor qualidade que as águas que abastecem o reservatório de São José do Jacuípe. No que diz respeito a qualidade da água, além da contaminação por efluentes domésticos poluentes, quanto ao reservatório da Barragem de São José do Jacuípe, a alta salinidade da água, com concentração de cloretos da ordem de 500 mg/l, apresenta-se como a questão mais relevante em relação à sua qualidade, inviabilizando, portanto, o seu uso para o consumo humano uma vez que a Resolução CONAMA 357/04 estabelece o limite de 250 mg/l para o teor de cloretos em águas destinadas a esta finalidade. Devido a essa questão, embora a água do reservatório de São José do Jacuípe seja distribuída à população através do sistema de abastecimento de água operado pela EMBASA, a população não a usa para beber. De acordo com o monitoramento sistemático realizado pela EMBASA, verifica-se que a salinidade da água do reservatório de São José do Jacuípe vem aumentando ao longo do tempo (Secretaria, 2002).

Entre as barragens de São José do Jacuípe (teor de cloreto, 520 mg/l e dureza 459 mg/l) e a de França (teor de cloreto 70 mg/l e dureza 85 mg/l), existem as barragens de Morrinhos (teor de cloreto 428 mg/l e dureza 365 mg/l), Manguinhas (cloreto 467 mg/l e dureza 404 mg/l) e Cigana (cloreto 169 mg/l e dureza 163 mg/l). Nota-se, assim, que somente as águas da barragem de França têm dureza total e cloreto baixos. Nas águas das demais barragens estes teores são altos, conforme indicam os resultados de análises de coletas feitas em março do ano 2000, realizadas pela EMBASA (Secretaria, 2002).

Essas informações mostram que o agravamento do processo de salinização do reservatório de São José de Jacuípe tem início a jusante do reservatório de França, conforme mostram as concentrações nos reservatórios de Cigana, Manguinhas e Morrinhos. Segundo a análise da EMBASA, o processo de salinização tem a sua origem baseada em três importantes aspectos no uso das águas afluentes ao reservatório: a tendência natural dos solos, sistemas e processos de irrigação deficientes e lançamentos de esgotos brutos nos tributários. Além desses, o clima semi-árido com altos índices de evapotranspiração e chuvas escassas também ajudam no incremento do processo de salinização dos reservatórios desta região, pois quando ocorre uma estiagem muito longa aliada a alta evapotranspiração, as águas que estão represadas evaporam, aumentando assim a concentração de sais. A ocorrência do processo de salinização é devida a duas causas principais: a qualidade das águas afluentes, principalmente no trecho entre as barragens de França e São José do Jacuípe, que já apresenta normalmente

teores elevados de cloretos; e o elevado tempo de residência das águas no reservatório, que, associado às altas taxas de evaporação da região, favorecem o aumento da concentração dos sais (Secretaria, 2002).

# 2

## Metodologia analítica

### 2.1 Isótopos estáveis em hidrologia

Em estudos hidrológicos a abundância dos nuclídeos estáveis  $O^{18}$  e D são aplicados para a determinação da composição isotópica, balanço isotópico e modelamento hídrico de reservatórios, visando um estudo detalhado da participação das águas de precipitação, águas de evaporação, águas superficiais e subterrâneas. Nestes estudos busca-se conhecer e estabelecer considerações sobre precipitação na região, o escoamento superficial, o fluxo de água subterrânea e processo de evaporação, quantificando as concentrações e razões isotópicas na água, dos nuclídeos  $O^{18}$  e D.

A atmosfera terrestre funciona como uma grande máquina térmica, a dinâmica do ciclo hidrológico pode ser descrita da seguinte maneira:

(1) águas se precipitam da atmosfera sobre a superfície. Parte dessa precipitação sofre interceptação pelas plantas possibilitando o seu retorno através da evaporação, e parte alcança a superfície do terreno;

(2) as águas que atingem as superfícies se infiltram parcialmente nos solos e originam o escoamento superficial, alimentando os rios, açudes, reservatórios e lagos;

(3) as águas que sofrem infiltração juntam-se às águas do solo e retornam à atmosfera via evaporação ou transpiração, ou recarregam a zona saturada. Tanto águas de escoamento superficial como as águas de infiltração sofrem processos de evaporação, evapotranspiração e absorção pelos seres vivos.

O elemento químico mais abundante na crosta terrestre é o oxigênio, podendo ser encon-

trado nos estados: sólido, líquido e gasoso. Este elemento tem três isótopos estáveis:  $O^{16}$ ;  $O^{17}$  e  $O^{18}$ , tendo, respectivamente, as seguintes abundâncias: 99,763%; 0,0375% e 0,1999%, (Garlick e Wedepohl, 1969).

O oxigênio é um dos formadores da molécula da água, da qual também faz parte o Hidrogênio, o qual tem apenas dois isótopos estáveis, tendo as respectivas abundâncias:  $H^1$ (99,9844%) e  $H^2$ (0,0156%), (Way et al., 1950). Os nuclídeos  $O^{18}$  e  $H^2$ , este ultimo também representado por D, constituem componentes isotópicos pesados na água nas formas moleculares  $HDO^{16}$  e  $H_2O^{18}$ , ocorrendo em águas naturais em proporções aproximadamente constantes, na concentração de 220 ppm e 2000 ppm, respectivamente. Estudos de isótopos estáveis do hidrogênio e do oxigênio usando dados de composição isotópica têm sido desenvolvidos em estudos hidroquímicos e hidrológicos. A tabela 2.1 (fonte: Hoefs 1973, pág. 4) mostra as características dos tres tipos de moléculas de água.

Tabela 2.1: Características dos três tipos de moléculas de água:

	$H_2O^{16}$	$D_2O^{16}$	$H_2O^{18}$
Densidade a 20 °C	0,997	1,1051	1,1106
Ponto de ebulição	100,0	101,42	100,14
Pressão de vapor a 100 °C	760,00	721,60	-

As quantidades de isótopos presente em uma amostra são difíceis de serem determinadas, mas as diferenças relativas entre os isótopos podem ser determinadas através de medição da relação diferencial, com espectrometria de massa. Esta relação diferencial ou concentração isotópica ( $\delta$ ) é expressa como uma proporção (partes por mil: ‰), entre a razão medida na amostra e a razão medida em um padrão de referência internacional, medidos simultaneamente no mesmo aparelho.

$$\delta(\text{‰}) = [(R_A/R_P) - 1].1000 \quad (2.1)$$

De onde podemos obter facilmente:

$$R_A = (1 + \delta/1000).R_P \quad (2.2)$$

Em nosso trabalho utilizamos o VSMOW como padrão. Este padrão refere-se às razões isotópicas para o Oxigênio e o Hidrogênio em água, apresentando as respectivas razões:

$$\begin{aligned} H^2/H^1 \text{ (VSMOW)} &= 1.5575 \times 10^{-4} \\ O^{18}/O^{16} \text{ (VSMOW)} &= 2.0052 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

As medidas da composição isotópica apresentam em geral as precisões de  $\pm 1 \text{ ‰}$  para o  $\delta D$  e  $\pm 0.1 \text{ ‰}$  para o  $\delta O^{18}$ .

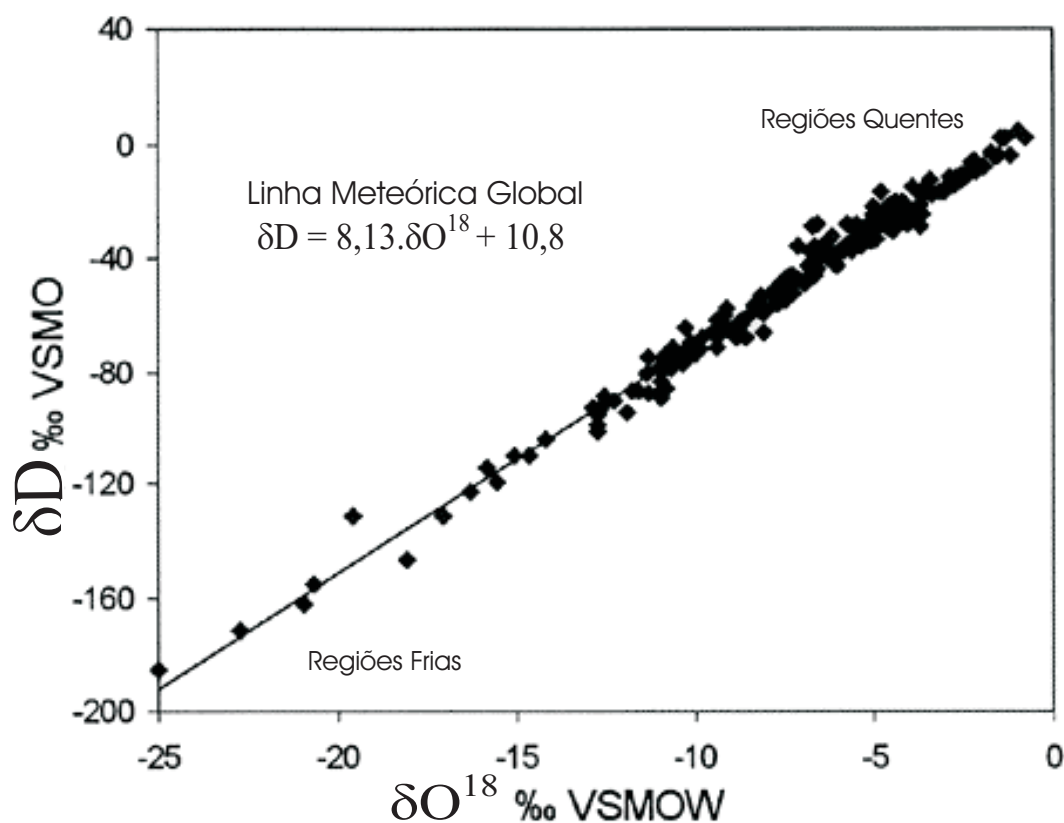


Figura 2.1: Gráfico da linha meteórica global (Fonte: Clark e Fritz 1997, p. 37, reportada por Rozanski et al. 1993)

As composições  $\delta D$  e o  $\delta O^{18}$  para a precipitação em muitos pontos da Terra foram reportados por Craig (1961) se distribuindo ao longo da linha meteórica global (GMWL), que expressa a relação entre  $\delta D$  e o  $\delta O^{18}$  em águas meteóricas, expressas em unidade ‰.

$$\delta = (8.0\delta O^{18} + 10)\text{‰} \quad (2.3)$$

Essa relação foi reportada por Rozanski et al. (1993) para precipitações monitorada por estações da IAEA (International Atomic Energy Agency), figura 2.1.

A umidade relativa afeta a composição isotópica do vapor de água, modificando o valor de  $d$ , excesso de deutério, definido como  $d = \delta D - \delta O^{18}$ . Um diagrama de como as condições climáticas afetam a composição isotópica da água pode ser visto na figura 2.2. A evaporação de rios e reservatórios em regiões áridas origina águas cujas composições isotópicas apresentam desvios da linha meteórica global.

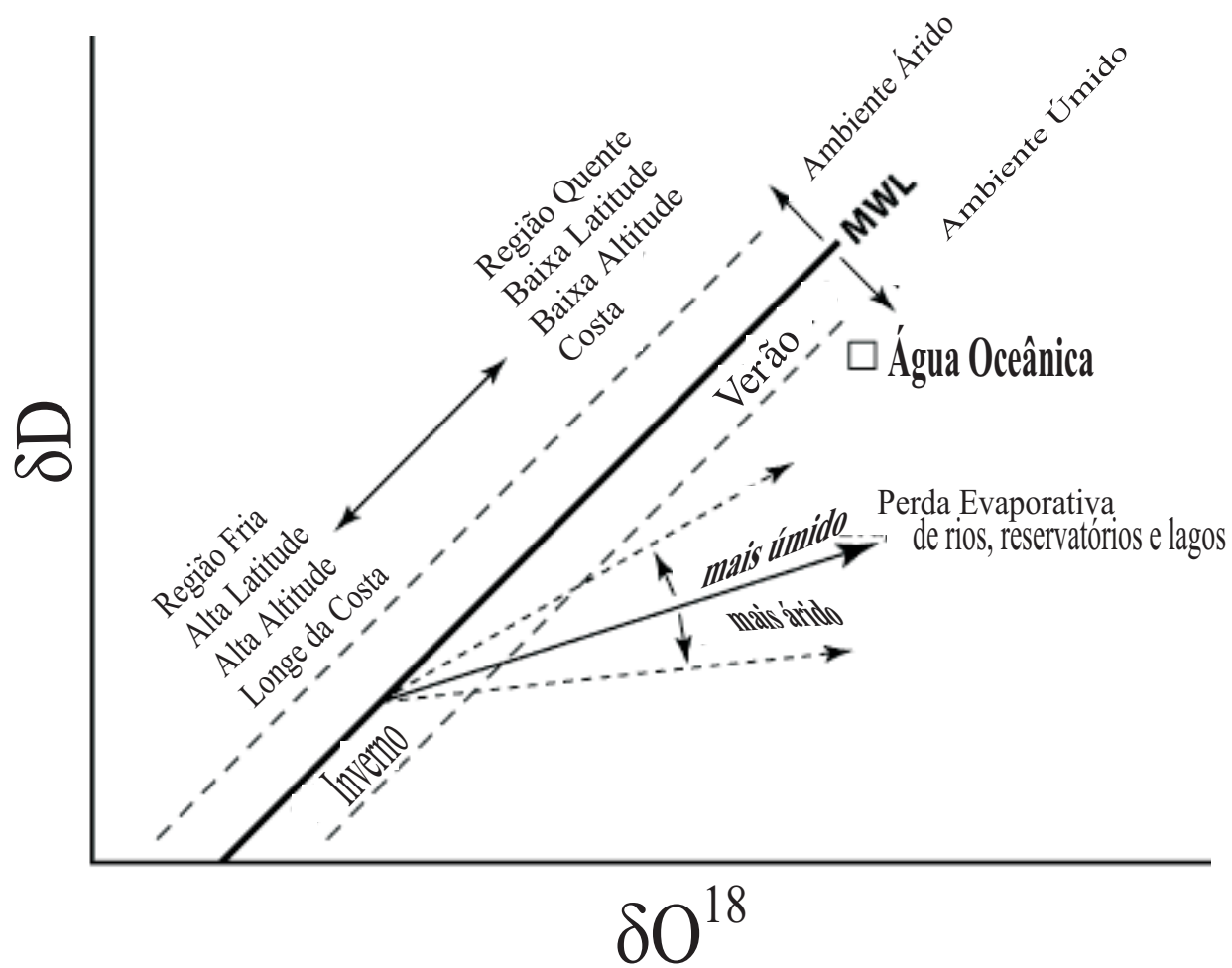


Figura 2.2: Esquema mostrando como as condições climáticas afetam a composição isotópica

### 2.1.1 Propriedades isotópicas moleculares

Os isótopos de um mesmo elemento químico apresentam propriedades químicas e físicas ligeiramente diferente por causa da diferença de massa entre eles. Esta diferença pode se manifestar como um efeito de fracionamento isotópico. Para elementos de baixos números atômicos estas diferenças de massa são bastante representativas em processos físicos, químicos e processos biológicos.

Como resultado do processo de fracionamento isotópico, águas e solutos freqüentemente desenvolvem composições isotópicas distintas, tornando possível identificar suas fontes ou processos que os formaram. Os fenômenos de troca isotópica e processos cinéticos são produtos do fracionamento isotópico. Reações de trocas isotópicas podem ser vistas como um processo cinético onde o reagente e produto permanecem em contato em um sistema fechado e bem misturado, onde o equilíbrio químico pode ser estabelecido. Nestas circunstâncias pode se estabelecer também o equilíbrio isotópico [(O'Neil, 1986),(Gat e Gonfiantini, 1981), (Gat, 1980)].

### 2.1.2 Fracionamento de equilíbrio

Reações de troca isotópica de equilíbrio envolvem a redistribuição de isótopos de um elemento entre várias espécies ou combinações (isto acontece em sistema fechado, bem misturado e em equilíbrio químico). Em situação de equilíbrio isotópico a reação ocorre nos dois sentidos, a taxa de qualquer formação isotópica é idêntica. Isto não significa que as composições isotópicas de duas composições em equilíbrio são idênticas e sim que as relações de isótopos diferente em cada combinação são constantes para uma temperatura específica. Durante reações de equilíbrio o isótopo mais pesado acumula preferencialmente nas espécies ou componente com o estado de oxidação mais alto, a fase mais densa costuma ser enriquecida em isótopo mais pesado. Por exemplo, para as várias fases da água, em equilíbrio,

$$\delta O^{18}(\text{fases solida}) > \delta O^{18}(\text{fase liquida}) > \delta O^{18}(\text{fase gasosa})$$

No vapor de água condensando em nuvens de chuva (este processo é visto tipicamente como processo de equilíbrio) os isótopos mais pesados da água ( $O^{18}$  e D) é enriquecido na fase líquida, enquanto os isótopos mais leves ( $O^{16}$  e H) são mais enriquecido na fase de vapor. Em geral à temperaturas elevadas a diferença nas composições isotópicas de equilíbrio entre as fases líquida e vapor diminui consideravelmente. O fracionamento é associado à reação de troca em situação de equilíbrio entre duas substâncias A e B (i.e., o fracionamento de A



em relação a B) pode ser expresso pelo fator de fracionamento isotópico  $\alpha$ :

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (2.4)$$

onde R representa a razão do isótopo mais pesado para o isótopo mais leve (i.e., D/H,  $O^{18}/O^{16}$  etc.) nos componentes A e B.

O fator  $\alpha$  depende de muitos fatores dentre os quais a temperatura geralmente é o mais importante. Outros fatores incluem composição química, estrutura cristalina, pressão e no caso do processo de evaporação da água em reservatórios a umidade relativa do ar e a pressão de vapor de saturação são também relevantes. O fator fracionamento de equilíbrio ( $\alpha_{l-v}$ ) para a transição da fase da água na passagem de líquido para vapor são 1.0098 e 1.084 para a temperatura de 20°C para o  $O^{18}$  e D respectivamente e a 0°C os respectivos valores são 1.0117 e 1.111 (Majoube, 1971). Em ambos os casos  $\alpha_{l-v} > 1$ , porque a fase da água líquida é mais rica em isótopos pesado que a fase do vapor (por exemplo, para  $\alpha_{l-v} = 1.0098$ , o  $\delta O^{18}$  da água é +9.8‰ mais alto que o  $\delta O^{18}$  avaliado para a fase de vapor em equilíbrio). No caso da transição gelo-água (0°C), os valores do fator  $\alpha_{l-v}$  são 1.0035 e 1.0208, respectivamente (Arnason, 1969). Uma equação útil que relaciona  $\delta$  com fatores de fracionamento apresentada por Clark e Fritz (1997) é dada por:

$$\alpha_{A-B} = (1000 + \delta_A)/(1000 + \delta_B) \quad (2.5)$$

Outras formulações comuns para fatores de fracionamento incluem:

$$\alpha^* = 1/\alpha = \alpha_{B-A} = R_B/R_A \quad (2.6)$$

e

$$\varepsilon_{A-B} = (\alpha_{A-B} - 1) \cdot 1000 \quad (2.7)$$

Para valores pequenos de  $\varepsilon$  (enriquecimento isotópico),

$$\varepsilon_{A-B} \cong \delta_A - \delta_B.$$

Por exemplo, se  $\delta_B = +10\text{‰}$  e se  $\alpha_{B-A} = 1,020$ , então  $\varepsilon = 20 \text{‰}$  e  $\delta_A \cong +30\text{‰}$ .

A diferença na composição isotópica entre duas espécies A e B está definido como:

$$\varepsilon_{A-B} \cong \delta_A - \delta_B \cong 1000 \ln \alpha_{B-A} \quad (2.8)$$

Fatores de fracionamento são expressos geralmente como  $10^3 \ln \alpha$  porque esta expressão é uma aproximação mais exata para o fracionamento expresso em partes por mil, especialmente para os valores para  $\alpha$  próximos da unidade, típico da maioria dos elementos de maior interesse (O'Neil, 1986), e, porque o valor  $10^3 \times \ln \alpha$  é quase proporcional ao inverso de temperatura ( $1/T$ ) a baixas temperaturas. Gráficos de  $\alpha$  em função da temperatura são tipicamente determinado como  $10^3 \times \ln \alpha$  contra  $1/T$  (Friedman e O'Neil, 1977).

### 2.1.3 Fracionamento cinético

Processos físicos, químicos e biológicos, podem ser vistos como reação reversível de equilíbrio ou reação cinética irreversível. Em sistemas onde não se verifica o equilíbrio químico e isotópico, as taxas de reação, em sentidos opostos, não são idênticas e a reação isotópica é unidirecional, se os produtos da reação forem mantidos fisicamente isolados do reagente. Tais taxas de reação são dependentes das relações das massas dos isótopos e suas energias de vibração. Conseqüentemente é chamado fracionamento isotópico cinético.

A magnitude do fracionamento cinético depende do tipo de reação, da taxa de reação e das energias de ligação das moléculas quebradas ou formadas pela reação. O fracionamento cinético, especialmente os que ocorrem em uma única direção, tem fator de fracionamento normalmente maior que o fator de fracionamento no equilíbrio para a mesma reação na maioria dos ambientes de baixa temperatura. Como uma regra, ligações entre os isótopos mais leves são quebradas mais facilmente que ligações equivalentes entre isótopos mais pesados. Conseqüentemente, os isótopos mais leves reagem mais rapidamente ficando concentrado nos produtos, enquanto o reagente residual passa a ser enriquecido em isótopos pesados. Em contraste, reações de equilíbrio reversíveis podem produzir produtos mais pesado ou mais leves que o reagente original.

Embora o processo de troca isotópica entre as fases: água e vapor; possa ser condicionado sob condições de equilíbrio (i.e., a 100% umidade quando o ar ainda é destilado e o sistema quimicamente isolado), normalmente o sistema esta fora de equilíbrio (i.e., umidade menor que 100%) ou os produtos se tornam parcialmente isolado do reagente (por exemplo, o vapor resultante é arrastado pelo vento). Nestas condições as composições isotópicas da água e do vapor são afetadas por um fracionamento isotópico cinético adicional de magnitude variável. Os fatores de fracionamento isotópico podem, como já mencionado, ser definidos:  $\alpha = R_p/R_s$ , onde  $R_p$  e  $R_s$  são as relações do isótopo pesado em relação ao mais leve no produto e reagente, respectivamente. Um fator de enriquecimento isotópico  $\varepsilon$  pode ser definido, como já mencionado:  $\varepsilon_{P-S} = (\alpha - 1) \cdot 10^3$ . Se a concentração de reagente é grande e o fracionamento é pequeno,

$$\varepsilon_{P-S} \cong \Delta_{P-S} = \delta_P - \delta_S$$

onde  $\Delta_{P-S}$  é outro termo para o fator de enriquecimento conhecido como separação isotópica. Nota que estas equações para o fracionamento cinético são iguais para o fracionamento de equilíbrio, com exceção das diferenças nas subscrições.

### 2.1.4 Balanço hídrico de um reservatório

O balanço hídrico de uma barragem pode ser esquematizado considerando o volume armazenado e sua variação, as entradas: precipitação, águas superficiais e subterrâneas, e as saídas: evaporação, águas superficiais e subterrâneas. Os conhecimentos sobre os isótopos estáveis da água,  $O^{18}$  e  $D$ , são aplicados para analisar balanço hídrico, modelamento da dinâmica de um lago e tempo de residência da água, realizando comparações quantitativas das composições isotópicas. O balanço hidrológico é normalmente empregado para avaliações empíricas ou estatísticas do balanço de massa e controle da qualidade da água de um determinado lago ou reservatório. A análise do balanço hídrico busca quantificar estas grandezas, relacionadas ao mecanismo de transporte da água, verificando o grau de influência de cada uma delas, levando principalmente em consideração a precipitação, o escoamento superficial, o fluxo da água subterrânea e a evapotranspiração.

De modo geral o balanço hídrico em um reservatório pode ser escrito como (Gibson, Prepas e McEachern, 2002):

$$dV/dt = I - Q - E \quad (2.9)$$

onde  $dV/dt$  representa a taxa de variação do volume com o tempo;  $I$ , o fluxo de entrada de água superficial e subterrânea;  $Q$ , o fluxo de saída de água superficial e subterrânea e  $E$ , a evaporação.

A maior dificuldade do balanço hídrico está na determinação destas grandezas de forma precisa. Uma das formas de se fazer uma estimativa da água evaporada, é através da utilização dos isótopos estáveis da água.

Se o reservatório é considerado homogêneo, bem misturado, pode-se ainda escrever o balanço isotópico:

$$d(V\delta_R)/dt = I\delta_I - Q\delta_Q - E\delta_E \quad (2.10)$$

onde  $\delta_R$ ,  $\delta_I$ ,  $\delta_Q$  e  $\delta_E$ , são as composições isotópicas do reservatório, do fluxo de entrada, do fluxo de saída e do fluxo de evaporação, respectivamente.

Apenas o fluxo de evaporação não pode ser monitorado, devendo, portanto, ser estimado. O fluxo de evaporação é empobrecido em isótopos pesados em relação à água do reservatório e o grau de empobrecimento depende das condições atmosféricas locais como temperatura, ventos, umidade relativa do ar e composição isotópica do vapor d'água atmosférico. A composição isotópica da evaporação pode ser estimada como sendo (Craig e Gordon, 1965):

$$\delta_E = (\alpha^* \cdot \delta_R - h \cdot \delta_A - \varepsilon) / (1 - h + 10^{-3} \varepsilon_K) \quad (2.11)$$

onde  $\alpha^*$  é o fator de fracionamento do equilíbrio líquido-vapor;  $h$ , a umidade relativa do ar

(expressa como uma fração decimal entre 0 e 1, normalizada para a pressão de vapor de saturação e temperatura da interface ar-água);  $\delta_A$ , a composição isotópica do vapor d'água ambiente;  $\varepsilon = \varepsilon^* + \varepsilon_K$  (sendo  $\varepsilon$  o enriquecimento isotópico total);  $\varepsilon^*$  é o enriquecimento de equilíbrio para uma determinada temperatura;  $\varepsilon_K$ , o enriquecimento cinético .

Segundo Gonfiantini (1986) o fracionamento cinético pode ser aproximado pela expressão  $\varepsilon_K = C_K(1-h)$ . Nesta expressão  $C_K = (\frac{D}{D_i})^n - 1$  e  $D$  é o coeficiente de difusão molecular de  $\text{H}_2\text{O}^{16}$ ,  $D_i$  é o coeficiente de difusão molecular de  $\text{H}_2\text{O}^{18}$  ou  $\text{HDO}^{16}$ ,  $n$  é o parâmetro de turbulência.

A razão desta aproximação é que o grau do enriquecimento isotópico por evaporação natural na água de um lago é um bom indicador dos parâmetros importantes para o balanço de água do lago, especificamente a porção de água perdida por evaporação versus o fluxo de entrada de água no lago (Gibson, Prepas e McEachern, 2002).

### 2.1.5 Equação de Rayleigh

Um grande número de textos apresenta diferentes aproximações para a equação de Rayleigh. Estas equações são assim denominadas porque a equação original foi derivada por Rayleigh para o caso de destilação fracionária de líquidos misturados. É uma relação exponencial que descreve a separação de isótopos entre dois reservatórios com um dos reservatórios diminuindo em tamanho. As equações podem ser usadas para descrever um processo fracionamento isotópico se:

- (1) o material (produto) é continuamente retirado do sistema;
- (2) o fracionamento que acompanha o processo é descrito pelo fator de fracionamento  $\alpha$ ;
- (3)  $\alpha$  não muda durante o processo. Nestas condições a evolução da composição isotópica no resíduo do material remanescente é descrito por:

$$\frac{R}{R_0} = \left(\frac{X_l}{X_{l(0)}}\right)^{\alpha-1} \quad (2.12)$$

onde  $R$  é a relação isotópica ( por exemplo,  $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ ) no reagente;  $R_0$ , relação inicial;  $X_l$ , a concentração ou quantidade do isótopo mais abundante ( por exemplo,  $\text{O}^{16}$ ),  $X_{l(0)}$ = concentração inicial.

Considerando que  $X_l$  é aproximadamente igual à quantidade de material presente no reservatório pode-se escrever que:

$$f = \frac{X_l}{X_{l(0)}} \quad (2.13)$$

é igual a fração de material que permanece, então:

$$R = R_o \cdot f^{\alpha-1} \quad (2.14)$$

Outra forma desta equação, em função de  $\delta$  é:

$$\delta \sim \delta_o \cdot f^{\alpha-1} \quad (2.15)$$

que é aplicada para valores de  $\alpha$  próximos de 1, valores de  $\delta_o$  próximos de 0, e valores de  $f$  próximos e inferiores a 1. Em um sentido restrito, o termo fracionamento de Rayleigh só deveria ser usado para sistemas quimicamente abertos onde as espécies de isótopos são removidas a todo momento, num processo de equilíbrio termodinâmico e isotópico. Além disso uma destilação de Rayleigh ideal ocorre em situações onde o reservatório é finito e bem misturado, e o produto não sofre uma nova reação. Porém, o termo fracionamento de Rayleigh é aplicado comumente a sistemas isolados em equilíbrio e com fracionamento cinético.

A equação de Rayleigh também pode ser aplicada em processos de fracionamento de não equilíbrio, obtendo o fator de fracionamento  $\alpha$ , levando em consideração as contribuições do enriquecimento cinético. Onde o enriquecimento total será determinado em função do fracionamento de equilíbrio e do fracionamento cinético, de acordo com a expressão:

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_K \quad (2.16)$$

## 2.2 Metodologia de coleta

Os pontos amostrados estão indicados na tabela 2.2 com suas localizações e respectivas coordenadas. As análises do  $\delta O^{18}$  e  $\delta D$  das amostras coletadas bem como os parâmetros medidos *in situ* durante as coletas encontram-se listados nas Tabela 3.2, 3.3, 3.4 e 3.5.

Foram utilizadas para a coleta e estocagem das amostras metodologias concordantes com as instruções da IAEA. Procuramos evitar problemas, tais como fracionamento através de evaporação ou difusão de vapor de água e troca isotópica com o ambiente ao redor, assim como com o frasco de armazenamento. As amostras foram coletadas e armazenadas em frascos âmbar com batoques e tampas, os frascos tinham volume igual a 50 mL e, em sua maioria, foram coletados em duplicatas, preenchidos completamente para evitar o fracionamento causado pela evaporação. Cada frasco foi identificado com etiquetas padrão onde se verificava o número da amostra, sendo as etiquetas posteriormente recobertas por filme plástico transparente auto-adesivo. As informações obtidas foram registradas em um formulário de

Tabela 2.2: Localização e coordenadas dos pontos amostrados.

Ponto	Reservatórios	Localização	Coordenadas UTM
1	França	Eixo da barragem - ombreira esquerda	0325213 - 8721512
2	França	Margem direita	0325362 - 8720772
3	França	Margem direita	0323601 - 8721022
4	França	Ponte do Massambão	0317066 - 8722586
5	França	Temilson - margem esquerda	0320499 - 8721676
6	França	Régua do Massambão	0317066 - 8722586
7	São José	Eixo da barragem	0386009 - 8725746
8	São José	Lagoa das Pedras	0384242 - 8723922
9	São José	Queimada Danta	0374606 - 8725622
10	São José	Umbuzeiro - final do reservatório	0368503 - 8722824
11	São José	Alto do Capim	0372502 - 8727322
12	São José	Balneário Encantos de Iemanjá - margem esquerda	0378228 - 8726352
13	São José	Morrinhos	0366072 - 8719548
Poço	São José	Poço do Faisca	323142 - 8726772

registro de coleta de amostras. As determinações geográficas das coordenadas foram realizadas utilizando-se GPS. Informações físico-químicas das águas tais como: temperatura, pH, condutividade, sais totais e oxigênio dissolvido foram obtidas *in situ*. As medidas de temperatura foram realizadas através de termômetros, sensores no condutivímetro e no oxímetro, em água corrente ou em baldes preenchidos com a água de amostragem. As medidas de pH, de condutividade e sais totais dissolvido foram realizadas através de eletrodo de ponte eletrolítica agitado em água corrente ou em baldes preenchidos com a água de amostragem. O oxigênio dissolvido foi medido preferencialmente em água corrente. As amostras foram armazenadas em geladeira no Laboratório de Física Nuclear da UFBA.

As amostragens de água nos reservatórios foram realizadas nos períodos de outubro (2003); junho (2004); setembro (2004) e março (2005) em vários pontos das barragens. A primeira campanha ocorreu logo depois de um período longo de estiagem, enquanto a segunda campanha ocorreu cinco meses após uma grande precipitação em janeiro de 2004.

## 2.3 Caracterização dos pontos amostrados

Foram estabelecidas características dos pontos amostrados conforme indicação abaixo:

- a) Caracterização dos pontos amostrados na barragem de França.

O ponto 1 encontra-se localizado no eixo da barragem do França, ombreira esquerda. Não sendo verificado macrófitas flutuantes. Os pontos 2 e 3 encontram-se localizados na margem direita da barragem. Segundo informações técnicas da SRH o local em geral apresenta fundo lodoso. Esta margem apresenta macrófitas fixas (vitorinha) e observa-se em geral fezes de bovinos. Os pontos 4 e o 6 encontram-se localizados em Ponte do Massambão e Régua

do Massambão respectivamente, são pontos de localização muito próximas, não apresentam grandes profundidades, sendo pontos considerados rasos. Esta região apresentava macrófitas fixas em boa extensão do espelho d'água. O ponto 5 localiza-se na fazenda de Temilson Sampaio Assis - povoado de lagoa Grande. Este faz parte da margem esquerda. Também apresentando áreas totalmente coberta com macrófitas flutuantes (salvíneas) e outras fixas. No local existe um ponto de captação a 30 m.

b) Caracterização dos pontos amostrados na barragem de São José do Jacuípe.

O ponto 7 encontra-se localizado no eixo da barragem. Em geral apresentava-se sem macrófitas. Os pontos 8 e 9 estão localizados na margem direita - Lagoa das Pedras e Queimadas Dantas, respectivamente, as margens geralmente apresentam grande quantidade de macrófitas flutuantes e fixas. O Ponto 9 também apresentava troncos acima da linha d'água e água transparente. O ponto 10 esta situado no vértice do reservatório, final do reservatório, local denominado Umbuzeiros. Leito do rio, em geral apresenta muitas macrófitas nas margens e no espelho d'água, apresenta água turbida. O ponto 11 encontra-se localizado na margem esquerda, localidade denominada Alto do Capim. Foi possível verificar a presença de eichornias e macrófitas submersas.

Não foram feitas observações específicas para os pontos 12, 13 e 14. O ponto 12 localiza-se no Balneário Encantos de Iemanjá, margem esquerda, o ponto 13 em Morrinhos e o poço, ponto 14, fica localizado no Poço do Faísca.

## 2.4 Metodologia de preparação e análise da razão isotópica da água

### 2.4.1 Análise de $O^{18}/O^{16}$

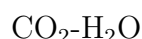
Para a análise do  $\delta O^{18}$  na água utilizamos o método que consiste no equilíbrio do gás  $CO_2$  de referência com a água amostrada.

Utilizamos uma linha de alto vácuo, com armadilha de nitrogênio líquido para a purificação do  $CO_2$  de referência e posterior preenchimento das seringas com uma gota de ácido sulfúrico concentrado, 3 mL de água e 5 mL de  $CO_2$ , com pressão acima de 1 atm, em uma seringa de vidro. O equilíbrio é descrito pela equação química abaixo:



As seringas foram acondicionadas em um banho ultratermostático a  $(25,0 \pm 0,2)^\circ C$

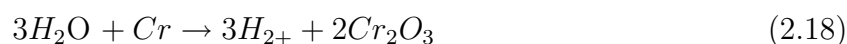
por aproximadamente 20 h para que ocorresse o equilíbrio isotópico do O<sub>2</sub> da água com o do gás de referência, sendo o ácido o catalisador da reação.



Em seguida, retornando à linha de vácuo o CO<sub>2</sub> em equilíbrio isotópico com a água, foi transferido para o porta amostra, com o auxílio de armadilhas de nitrogênio líquido e mistura fria (aproximadamente a -70 °C). O CO<sub>2</sub> resultante do equilíbrio entre o O<sup>18</sup> da amostra de água e do gás de referência foi então transferido para o espectrômetro de massa para a medida da razão O<sup>18</sup>/O<sup>16</sup>. A amostra e padrão foram tratados igualmente.

#### 2.4.1.1 Análise de D/H<sup>1</sup>

Para a determinação da razão D/H<sup>1</sup> da água, foi necessário transformar o hidrogênio presente nas suas moléculas em gás hidrogênio. A redução da água foi provocada em um reator contendo cromo metálico, a 850 °C, com conseqüente liberação do H<sub>2</sub>:



Alíquotas de 2 μL de cada amostra de água foram injetadas no reator (H-Device), onde ocorre a reação de oxidação do cromo. O H<sub>2</sub> liberado entra no espectrômetro de massas, onde sua razão D/H<sup>1</sup> é calculada em relação a um gás referência de H<sub>2</sub>. Para o controle da qualidade das medidas foram injetados padrões de água em cada lote de amostra.

## 2.5 Simulação da destilação de Rayleigh

Para analisar o enriquecimento isotópico decorrente da evaporação, simulamos a evolução isotópica de um corpo de água com composição isotópica inicial igual ao SMOW, evaporando-se a temperaturas de 293K, 298K e 303K, e umidades relativas de 70%, 75%, 80% e 85%, para apreciação do processo de evaporação das águas de um reservatório. Para esta simulação consideramos que a composição isotópica do corpo de água evolui segundo a equação 2.14, com o fator de fracionamento  $\alpha_{v-l}$ , incorporando o fracionamento cinético dependente da umidade atmosférica, além do fracionamento dependente da temperatura, satisfazendo a equação 2.16, conforme discutido no capítulo 2. A obtenção de curvas características em situações distintas, de temperatura e umidade permite identificar como estes fatores influenciam o coeficiente angular da reta de evaporação.

Foram construídas no Excel planilhas onde as composições isotópicas para cada situação de temperatura, umidade e fração residual, foram calculadas. Eram fornecidos como dado



de entrada os valores,  $1000 \times \ln\alpha$ , para o enriquecimento de equilíbrio, nas situações de temperatura e umidade consideradas, conforme as tabelas 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9.

Tabela 2.3: Valores para o enriquecimento de equilíbrio para  $\delta O^{18}$  e para  $\delta D$  na transformação água-vapor (Majoube, 1971)

T °C	$10^3 \ln \alpha_{O^{18}_{l-v}}$	$10^3 \ln \alpha_{D_{l-v}}$
-10	12,8	122
0	11,6	106
5	11,1	100
10	10,6	93
15	10,2	87
20	9,7	82
25	9,3	76
30	8,9	71
40	8,2	62
50	7,5	55
75	6,1	39
100	5,0	27

Os valores das grandezas  $\alpha_{l-v}$  e  $\alpha_{v-l}$ , estão relacionados conforme a expressão 2.19:

$$\alpha_{v-l} = \frac{1}{\alpha_{l-v}}, \quad (2.19)$$

### 2.5.0.2 Princípio da espectrometria de massas

Para a realização das medidas isotópicas do D/H<sup>1</sup>, alíquotas de 2  $\mu$ L de cada amostra de água são injetadas no H-Device; onde ocorre a reação de oxidação do cromo a 850°C e a conseqüente liberação do H<sub>2</sub>. Para realizar as medidas do  $\delta O^{18}$  foi utilizado o CO<sub>2</sub> em equilíbrio, introduzido diretamente no espectrômetro de massa em equilíbrio com a água amostrada como descrito anteriormente. Tanto o CO<sub>2</sub> quanto o H<sub>2</sub> são ionizados da mesma forma que o gás de referência, por bombardeamento de eletrons. Os íons positivos são então acelerados pela alta voltagem e subseqüentemente entram em um campo magnético perpendicular ao campo elétrico, descrevendo uma trajetória circular devido a atuação da força de Lorentz. Uma vez que o raio da trajetória depende da massa do íon, os íons mais pesados seguem a trajetória circular maior; dessa forma, os íons de diferentes massas isotópicas são portanto separados e coletados. Nos coletores (massa 2 e 3, para o H<sub>2</sub> e massa 44, 45 e 46 para o CO<sub>2</sub>) os íons causam pequenas correntes elétricas as quais são detectadas em forma de pulsos elétricos. Uma vez que as duas massas moleculares (2 e 3 para o H<sub>2</sub>) e as três massas (44, 45 e 46 para o CO<sub>2</sub>) possuem diferentes abundâncias, seus sinais são então

amplificados. Tais informações são tratadas em programas específicos que fornecem as razões isotópicas  $D/H^1$  e  $O^{18}/O^{16}$ , e os deltas, das frações da amostra de água. O  $H_2$  e o  $CO_2$  das amostras foram comparados com um gás padrão de referência ( $H_2$  e  $CO_2$  respectivamente), ele próprio certificado em relação ao V-SMOW. Um diagrama esquemático do sistema de espectrometria de massa está ilustrado na figura 2.3. O sistema de redução usando cromo à temperatura de  $850^\circ C$  encontra-se ilustrado na figura 2.4

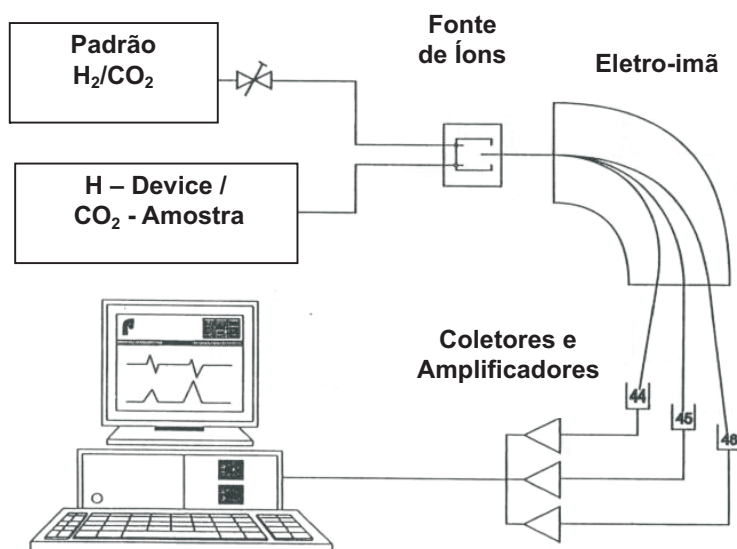


Figura 2.3: Esquema do princípio de funcionamento do espectrômetro de massa

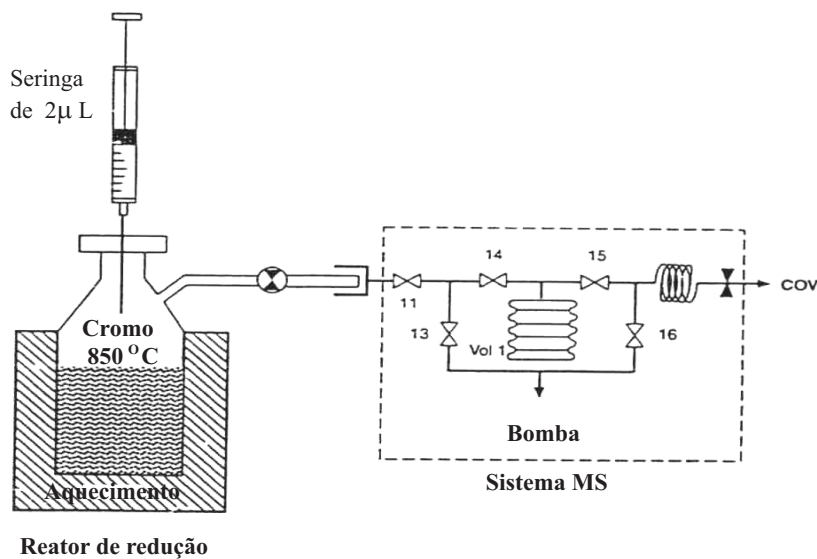


Figura 2.4: Ilustração do sistema de redução usando cromo a 850°C

# 3

## Resultados e discussão

### 3.1 Resultados

As análises do  $\delta O^{18}$  e do  $\delta D$  das amostras coletadas, bem como os parâmetros medidos *in situ* durante as coletas, encontram-se listados nas tabelas 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4.

Observando as tabelas verificamos que os valores de sólidos totais dissolvidos e de condutividade apresentaram maiores valores para períodos onde as barragens apresentaram menores volumes acumulados, acompanhando de certa forma a tendência de enriquecimento isotópico nos reservatórios. A concentração de sais totais dissolvidos e a condutividade são também afetados pelo processo de evaporação.

Tabela 3.1: Valores das análises das águas amostradas na primeira coleta

Ponto	Temp.OD	Temp.°C	pH	condut. $\mu S/cm$	STD (ppm)	OD (mg/L)	Barragem	$\delta D\text{‰}$	$\delta O^{18}\text{‰}$	$d\text{‰}$
1	28,5	28,2	7,54	560	857	7,4	França	16	4,0	-16
2	26,2	26,1	7,39	561	860	7,2	França	16	4,0	-16
3	26,8	26,3	7,25	570	866	7,2	França	17	4,3	-17
4	26,6	26,4	7,54	401	613	6,0	França	5	1,3	-5
5	26,7	26,5	7,31	472	718	6,3	França	9	2,1	-8
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	25,7	25,5	8,36	2020	3077	8,3	São José	17	3,8	-13
8	25,8	-	8,36	2120	3243	6,6	São José	17	3,7	-13
9	29,4	-	8,75	2160	3314	11,0	São José	19	4,0	-13
10	25,4	26,4	6,55	1670	2546	4,4	São José	18	3,5	-10
11	29,1	29,5	8,69	2200	3376	11,4	São José	20	4,3	-14

Os resultados das análises isotópicas das águas amostradas estão apresentados em dois diagramas,  $\delta D$  x  $\delta O^{18}$ , para as barragens do França e de São José do Jacuípe, na figura 3.1.

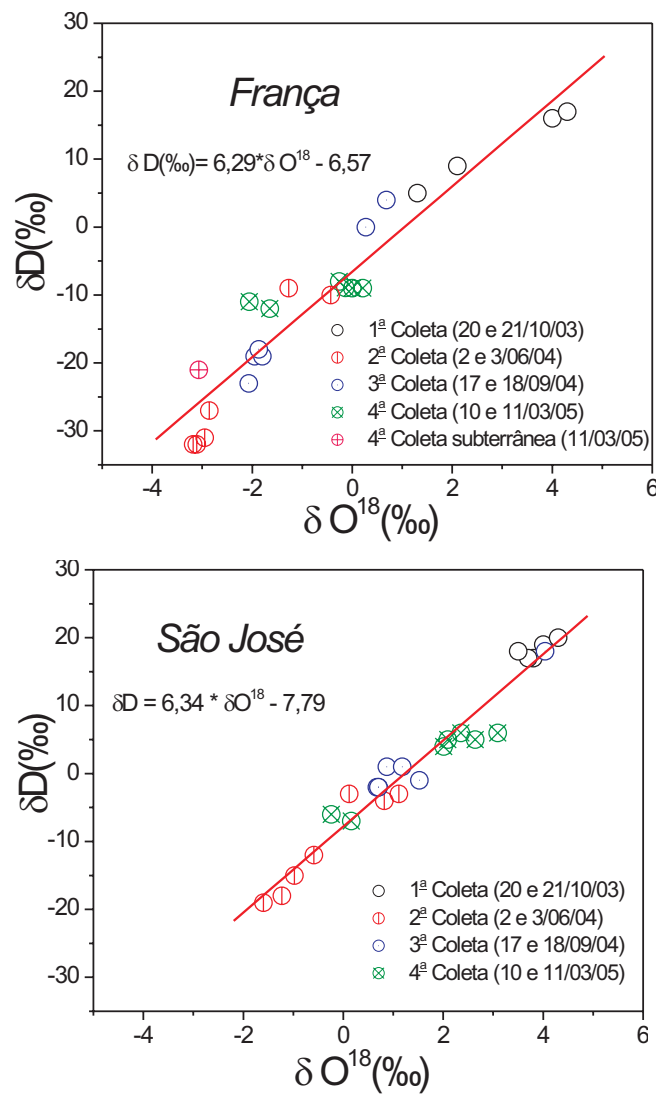


Figura 3.1: Distribuição das composições isotópicas  $\delta D$  e  $\delta O^{18}$  para os pontos amostrados nas quatro campanhas para o reservatório de França e de São José do Jacuípe

Tabela 3.2: Valores das análises das águas amostradas na segunda coleta

Ponto	Temp.OD	Temp. <sup>o</sup> C	pH	condut. $\mu$ S/cm	STD (ppm)	OD (mg/L)	Barragem	$\delta$ D‰	$\delta$ O <sup>18</sup> ‰	d‰
1	26,2	26,4	5,83	312	468	6,8	França	-32	-3,2	-6,4
2	25,6	25,4	5,83	315	469	4,1	França	-32	-3,1	-7,2
3	27,4	26,7	5,86	312	463	4,1	França	-31	-3,0	-7
4	25,1	25,0	6,04	304	459	4	França	-10	-0,4	-6,8
5	25,5	25,8	6	307	455	6,6	França	-27	-2,9	-3,8
6	23,5	23,5	6,18	346	516	4,9	França	-9	-1,3	1,4
7	24,9	25,4	6,77	1861	2771	5,5	São José	-3	1,1	-11,8
8	24,9	25,3	7,03	1851	2759	5,7	São José	-4	0,8	-10,4
9	26,4	26,6	7,3	1721	2570	3,3	São José	-18	-1,2	-8,4
10	27,1	26,6	6,81	2109	3275	2,6	São José	-15	-1,0	-7
11	26,4	26,5	7,49	1727	2574	2,6	São José	-19	-1,6	-6,2
12	25,8	25,9	7	1771	2645	4,4	São José	-12	-0,6	-7,2
13	27	27,0	7,06	1927	2873	2,1	São José	-3	0,1	-3,8

Tabela 3.3: Valores das análises das águas amostradas na terceira coleta

Ponto	Temp.OD	Temp. <sup>o</sup> C	pH	condut. $\mu$ S/cm	STD (ppm)	OD (mg/L)	Barragem	$\delta$ D‰	$\delta$ O <sup>18</sup> ‰	d‰
1	26,1	26,8	6,72	314	504	7,9	França	-23	-2,1	-6,2
2	26	25,9	6,77	317	506	8,1	França	-19	-2,0	-3
3	24,7	24,6	6,84	319	508	8	França	-19	-1,8	-4,6
4	27,3	26,9	6,76	384	614	5,3	França	4	0,7	-1,6
5	26,2	26,1	6,67	324	516	8,2	França	-18	-1,9	-2,8
6	24	23	6,67	364	583	3,7	França	0	0,3	-2,4
7	23,4	23,5	8,14	1671	2649	8,6	São José	1	0,9	-6,2
8	23,5	23,9	7,94	1670	2661	8,4	São José	-1	1,5	-13
9	24,9	25,1	7,35	1687	2688	8,6	São José	-2	0,7	-7,6
10	26,3	25,9	6,91	1766	2807	6,8	São José	1	1,2	-8,6
11	26	26,2	7,81	1693	2691	8,1	São José	-2	0,7	-7,6
12	24,6	24,8	8,03	1679	2663	8,3	São José	-2	0,7	-7,6
13	28,8	28,1	7,32	2120	3411	8,1	São José	18	4,0	-14

Nota-se que em ambos os diagramas os pontos não estão situados exatamente sobre uma reta, mas apresentam uma tendência de alinhamento. O ajuste de melhor reta conduz a uma inclinação de 6,3 para estes dois reservatórios, o que indica um forte efeito evaporativo. No que diz respeito ao excesso de deutério observa-se os valores de  $d = -6,6$  para o França e  $d = -7,8$  para o São José. De acordo com o fato de que o excesso de deutério está estritamente relacionado com a umidade local, ou seja, quanto maior a umidade relativa do ar mais negativo o excesso de deutério. Isto sugere que logo acima do reservatório do São José a umidade é superior à umidade do ar logo acima do reservatório do França. Fato que deve estar associado a área inundada pela barragem de São José que corresponde a 50 Km<sup>2</sup> ao atingir uma cota de 391 m, enquanto a área inundada pela barragem do do França corresponde á 8,43 Km<sup>2</sup> ao nível normal da cota de 512 m. Conseqüentemente a barragem

Tabela 3.4: Valores das análises das águas amostradas na quarta coleta

Ponto	Temp.OD	Temp. <sup>o</sup> C	pH	condut. μS/cm	STD (ppm)	OD (mg/L)	Barragem	δD‰	δO <sup>18</sup> ‰	d‰
1	10,6	30,3	6,77	318,0	334	5,8	França	-9	-0,1	-8,2
2	12,3	29,2	6,57	318,0	330	6,2	França	-9	0,2	-10,6
3	14,9	29,4	6,56	307,0	320	5,2	França	-9	0,0	-9
4	17,4	30,1	6,40	297,0	309	5,5	França	-8	-0,3	-5,6
5	24,4	29,6	5,73	187,0	199	5,3	França	-12	-1,7	1,6
6	-	29,7	6,65	1022,0	1067	-	França	-11	2,1	-27,8
7	23,2	26,6	5,67	170,9	177	2,5	São José	5	2,1	-11,8
8	-	28,7	7,88	1950,0	2030	9,5	São José	4	2,1	-12,8
9	-	28,6	7,81	1966,0	2040	-	São José	6	2,4	-13,2
10	-	29,6	7,71	1997,0	2092	-	São José	5	2,6	-15,8
11	-	29,7	7,35	2050,0	2131	-	São José	6	3,1	-18,8
12	-	29,9	7,82	2040,0	2126	-	São José	-6	-0,2	-4,4
13	-	30,4	6,38	1070,0	1106	-	São José	-7	0,2	-8,6
Poço	21,9	26,4	6,77	1523,0	1592	0,3	P. do Faísca	-21	-3,1	3,8

do São José apresenta um espelho d'água relevantemente superior ao do França.

Estão indicados nas figuras 3.2 e 3.3 os valores isotópicos dos  $\delta O^{18}$  e  $\delta D$  obtidos das amostras para seus respectivos pontos amostrados. Observa-se que no reservatório do França o ponto 4 apresenta uma tendência a preservar o seu valor isotópico, tendo como possível causa alimentação neste ponto por surgência de águas subterrâneas. Enquanto os outros pontos obedecem a um comportamento isotópico concordantes com os períodos amostrados.

Dentre os pontos amostrados selecionamos, para analisar o processo de evaporação nas barragens, pontos que apresentaram comportamento isotópicos regulares e que corresponderam a regiões onde as barragens apresentavam maior profundidade, dentre estes pontos os escolhidos para a determinação de uma possível composição isotópica inicial para a simulação da destilação de Rayleigh foram os pontos 1, 2 e 3 para a barragem do França e 7, 8, 9, 10 e 11 para a barragem do São José. Os diagramas  $\delta D \times \delta O^{18}$  correspondentes aos valores obtidos para os pontos selecionados estão indicados nas figuras 3.4 e 3.5.

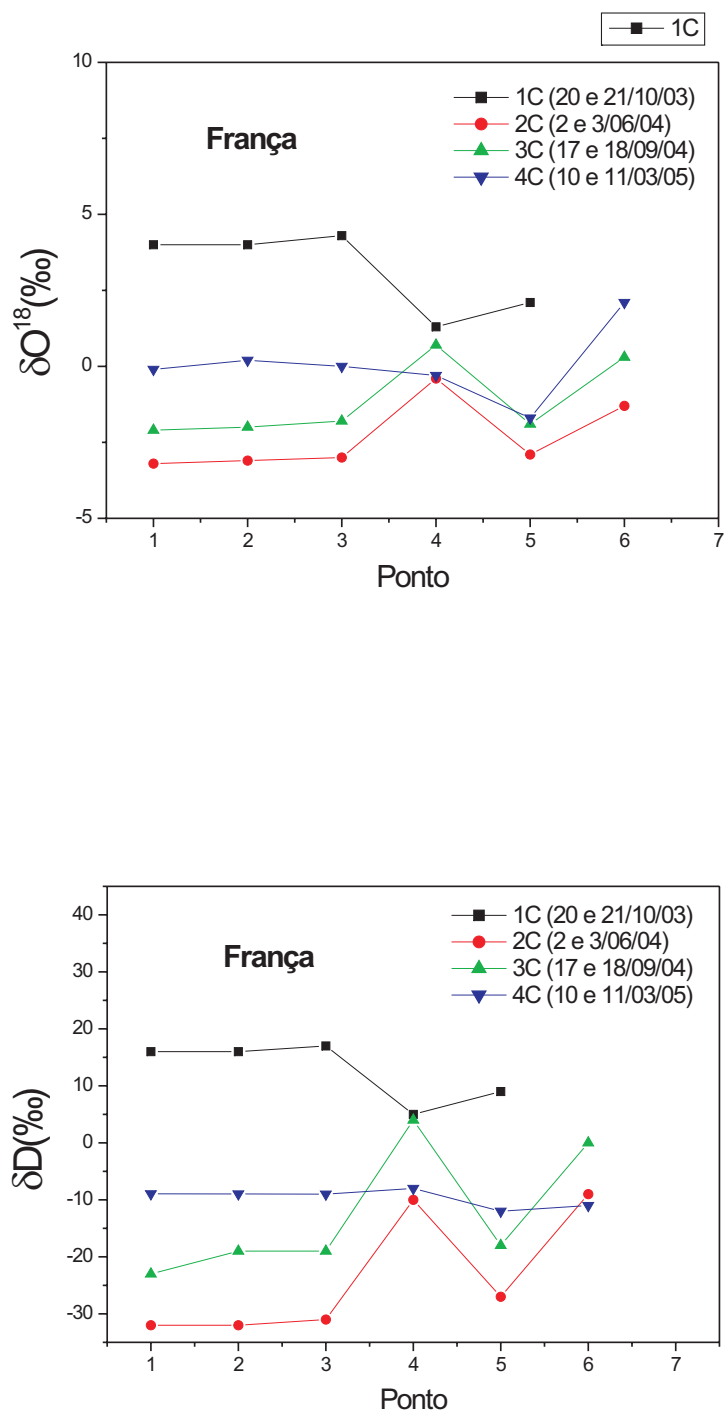


Figura 3.2: Comportamento das composições isotópicas  $\delta O^{18}$  e  $\delta D$  em função dos pontos amostrados durante as quatro campanhas para o reservatório de França



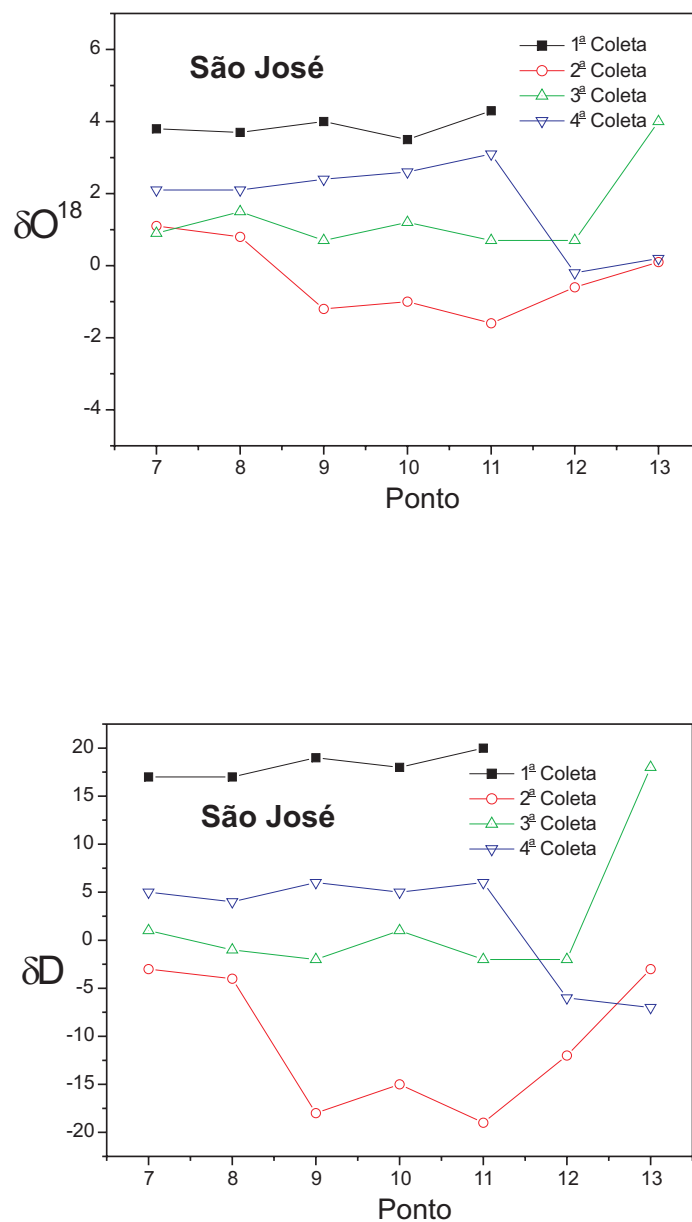


Figura 3.3: Comportamento das composições isotópicas  $\delta O^{18}$  e  $\delta D$  em função dos pontos amostrados, durante as quatro campanhas para o reservatório de São José do Jacuípe

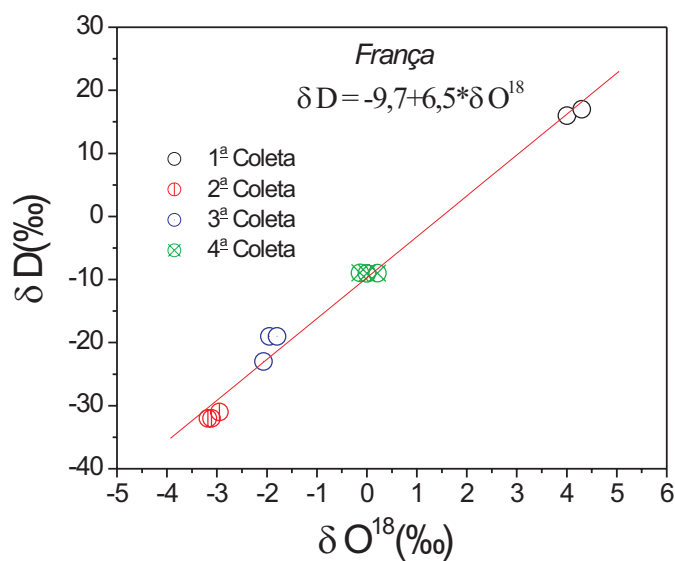


Figura 3.4: Distribuição das composições isotópicas dos pontos selecionados para avaliar o processo de evaporação no reservatório de França

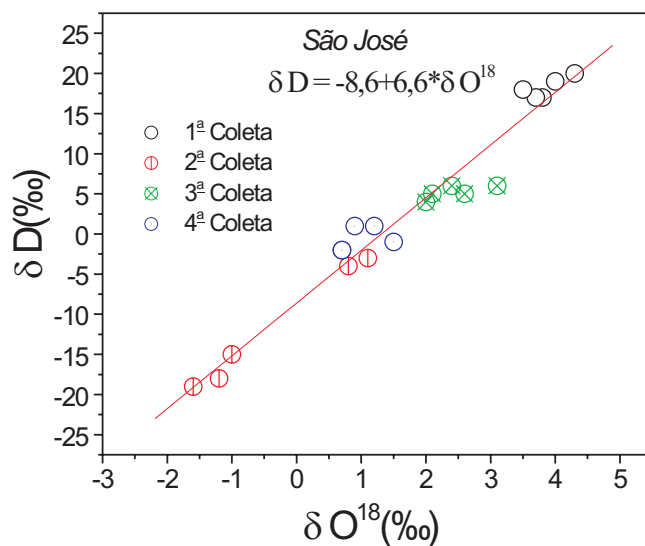


Figura 3.5: Distribuição das composições isotópicas dos pontos selecionados para avaliar o processo de evaporação no reservatório de São José do Jacuípe

## 3.2 Resultado para a Destilação de Rayleigh

Usando o esquema descrito no ítem 2.5 calculamos a evolução isotópica de um corpo de água e de posse dos resultados simulados, graficamos os resultados obtidos para os valores de  $\delta O^{18}$  e  $\delta D$ , traçamos a melhor reta para cada um deles, no origin. Os valores isotópicos simulados estão amostrados nas tabelas 3.7, 3.8, 3.9 e 3.10 ( outras tabelas correspondentes as temperaturas de 20°C e 30°C podem ser vistas no Anexo 1 ). Sendo  $\alpha_{v-l}$  o fator de fracionamento vapor-líquido e  $f$ . *resid.* representando a fração residual no reservatório, ou seja o que sobrou de água no reservatório em relação ao volume inicial, depois de uma determinada porção evaporada.

Tabela 3.5: Simulação dos  $\delta O^{18}$  e  $\delta D$  para 298K para umidade 70% a partir de uma água padrão VSMOW.

$R(O^{18} / O^{16}) \times 10^6$	$\delta O^{18}$	f.resid.	$\alpha_{v-l}-1$	$f^{\alpha-1}$
2005,2	0	1	-0,0134	1
2008,037446	1,41504	0,9	-0,0134	1,00142
2011,214193	2,9993	0,8	-0,0134	1,003
2014,821772	4,79841	0,7	-0,0134	1,0048
2018,994463	6,87935	0,6	-0,0134	1,00688
2023,940866	9,34613	0,5	-0,0134	1,00935
$R(D / H) \times 10^6$	$\delta D$	f.resid.	$\alpha_{v-l}-1$	$f^{\alpha-1}$
155,76	0	1	-0,07683	1
157,0259	8,12756	0,9	-0,07683	1,00813
158,4533	17,2916	0,8	-0,07683	1,01729
160,0873	27,7818	0,7	-0,07683	1,02778
161,9945	40,0264	0,6	-0,07683	1,04003
164,2796	54,6971	0,5	-0,07683	1,0547

Tabela 3.6: Simulação dos  $\delta O^{18}$  e  $\delta D$  para 298K para umidade 75% a partir de uma água padrão VSMOW.

$R(O^{18} / O^{16}) \times 10^6$	$\delta O^{18}$	f.resid.	$\alpha_{v-l}-1$	$f^{\alpha-1}$
2005,2	0	1	-0,0127	1
2007,891046	1,34203	0,9	-0,0127	1,00134
2010,903655	2,84443	0,8	-0,0127	1,00284
2014,324537	4,55044	0,7	-0,0127	1,00455
2018,280893	6,52349	0,6	-0,0127	1,00652
2022,9703	8,86211	0,5	-0,0127	1,00886
$R(D / H) \times 10^6$	$\delta D$	f.resid.	$\alpha_{v-l}-1$	$f^{\alpha-1}$
155,76	0	1	-0,07622	1
157,0159	8,06325	0,9	-0,07622	1,00806
158,4319	17,1542	0,8	-0,07622	1,01715
160,0527	27,5598	0,7	-0,07622	1,02756
161,9444	39,7047	0,6	-0,07622	1,0397
164,2107	54,2545	0,5	-0,07622	1,05425

Tabela 3.7: Simulação dos  $\delta O^{18}$  e  $\delta D$  para 298K para umidade 80% a partir de uma água padrão VSMOW.

$R(O^{18} / O^{16}) \times 10^6$	$\delta O^{18}$	f.resid.	$\alpha_{v-l}-1$	$f^{\alpha-1}$
2005,2	0	1	-0,012	1
2007,744657	1,26903	0,9	-0,012	1,00127
2010,593165	2,68959	0,8	-0,012	1,00269
2013,827425	4,30253	0,7	-0,012	1,0043
2017,567574	6,16775	0,6	-0,012	1,00617
2022,000199	8,37832	0,5	-0,012	1,00838
$R(D / H) \times 10^6$	$\delta D$	f.resid.	$\alpha_{v-l}-1$	$f^{\alpha-1}$
155,76	0	1	-0,07562	1
157,0059	7,99886	0,9	-0,07562	1,008
158,4105	17,0166	0,8	-0,07562	1,01702
160,0181	27,3377	0,7	-0,07562	1,02734
161,8943	39,3828	0,6	-0,07562	1,03938
164,1417	53,8116	0,5	-0,07562	1,05381

Tabela 3.8: Simulação dos  $\delta O^{18}$  e  $\delta D$  para 298K para umidade 85% a partir de uma água padrão VSMOW.

$R(O^{18} / O^{16}) \times 10^6$	$\delta O^{18}$	f.resid.	$\alpha_{v-l}-1$	$f^{\alpha-1}$
2005,2	0	1	-0,0113	1
2007,597856	1,19582	0,9	-0,0113	1,0012
2010,281825	2,53432	0,8	-0,0113	1,00253
2013,328999	4,05396	0,7	-0,0113	1,00405
2016,852447	5,81111	0,6	-0,0113	1,00581
2021,027762	7,89336	0,5	-0,0113	1,00789
$R(D / H) \times 10^6$	$\delta D$	f.resid.	$\alpha_{v-l}-1$	$f^{\alpha-1}$
155,76	0	1	-0,07501	1
156,9959	7,93438	0,9	-0,07501	1,00793
158,389	16,8788	0,8	-0,07501	1,01688
159,9835	27,1152	0,7	-0,07501	1,02712
161,8441	39,0605	0,6	-0,07501	1,03906
164,0726	53,3682	0,5	-0,07501	1,05337

### 3.3 Análise e discussão da simulação da destilação de Rayleigh

Os resultados obtidos na simulação da destilação de Rayleigh, para a evolução da composição isotópica estão indicados na figura 3.6, para a evaporação de 10%, 20%, 30%, 40% e 50% de água de um reservatório. Nas figuras 3.4 e 3.5 nota-se que as inclinações das retas de melhor ajuste (coeficiente angular) correspondentes aos reservatórios de França e São José do Jacuípe assumem valores de 6,5 e 6,6, sugerindo que na simulação devemos procurar as condições que levam a inclinação neste intervalo.

A temperatura média anual para a região de estudo é de 25<sup>o</sup>C. A umidade relativa do ar média na região é de cerca de 70%. Entretanto logo acima dos reservatórios a umidade relativa do ar deve atingir valores mais elevados devido à disponibilidade de água das barragens e por serem os ventos na região em geral fracos, com velocidade média de 2,5 m/s, não sendo capaz de remover rapidamente o vapor do líquido evaporado.

Analisando os resultados da simulação verificamos que para reproduzir as inclinações das retas de evaporação obtidas para as barragens, na temperatura média de 25<sup>o</sup>C, as umidades relativas logo acima dos reservatórios devem estar na faixa de 80 a 85%.

### 3.3.1 Estudo do comportamento dos reservatórios de França e de São José de Jacuípe entre a segunda e terceira campanha

#### 3.3.1.1 Precipitação na região no período de amostragem

Com o objetivo de caracterizar o comportamento pluviométrico na região onde estão localizadas as barragens de França e São José do Jacuípe, consideramos os dados pluviométricos da cidade de São José do Jacuípe onde está localizado o reservatório de São José, e dados pluviométricos das cidades de Miguel Calmon e Piritiba, vizinhas a barragem do França indicados nas figuras 1.1, 1.2 e 1.3, obtidos junto a ANA. Observa-se nos gráficos que no período entre a segunda e terceira coleta, realizadas em 2 e 3/06/2004 e 17 e 18/09/2004, as precipitação são irrelevantes e podemos utilizar este intervalo para estimar a porção de água evaporada neste período. Vamos utilizar esse período para comparar o enriquecimento isotópico da água das barragens, com o calculado no ítem anterior e deduzir a fração do volume evaporado correspondente a essa variação isotópica nos reservatórios.

#### 3.3.1.2 Análise dos valores simulados e dos valores amostrados

Baseado na figura 3.4 para a barragem de França observamos que o enriquecimento isotópico entre a segunda e terceira amostragem está bem caracterizado e corresponde a  $\Delta\delta O^{18} \approx 1,12$  e  $\Delta\delta D \approx 7,31$ . Segundo a simulação do processo de Rayleigh para a temperatura média de  $25^{\circ}C$ , o coeficiente angular de  $7,31/1,12 \approx 6,5$  para a linha de evaporação corresponde a uma umidade média de 80%. Nestas condições a fração evaporada correspondente a este enriquecimento isotópico corresponde a 10% do volume deste reservatório no intervalo entre as amostragens.

Não foi possível uma análise do mesmo tipo para a barragem de São José do Jacuípe devido não haver uma boa homogeneização das água deste reservatório. Observa-se na figura 3.3 que os pontos 7 e 8 dessa barragem apresentam uma pequena variação isotópica no intervalo entre a segunda e terceira amostragem, enquanto para os pontos 9, 10 e 11 essa variação é muito maior, ver figura 3.3. Isto ocorre porque o efeito do aporte da grande precipitação ocorrida no início de 2004 trazendo provavelmente águas com composição isotópica mais negativas, já está representado nos pontos 9, 10 e 11 nas entradas da barragem, mas ainda não ter alcançado o corpo total do reservatório. De qualquer forma, a composição isotópica dessa barragem na data da segunda amostragem será um valor intermediário entre aqueles pontos, e o enriquecimento isotópico entre a segunda e terceira amostragem será menor que o ocorrido na barragem de França.

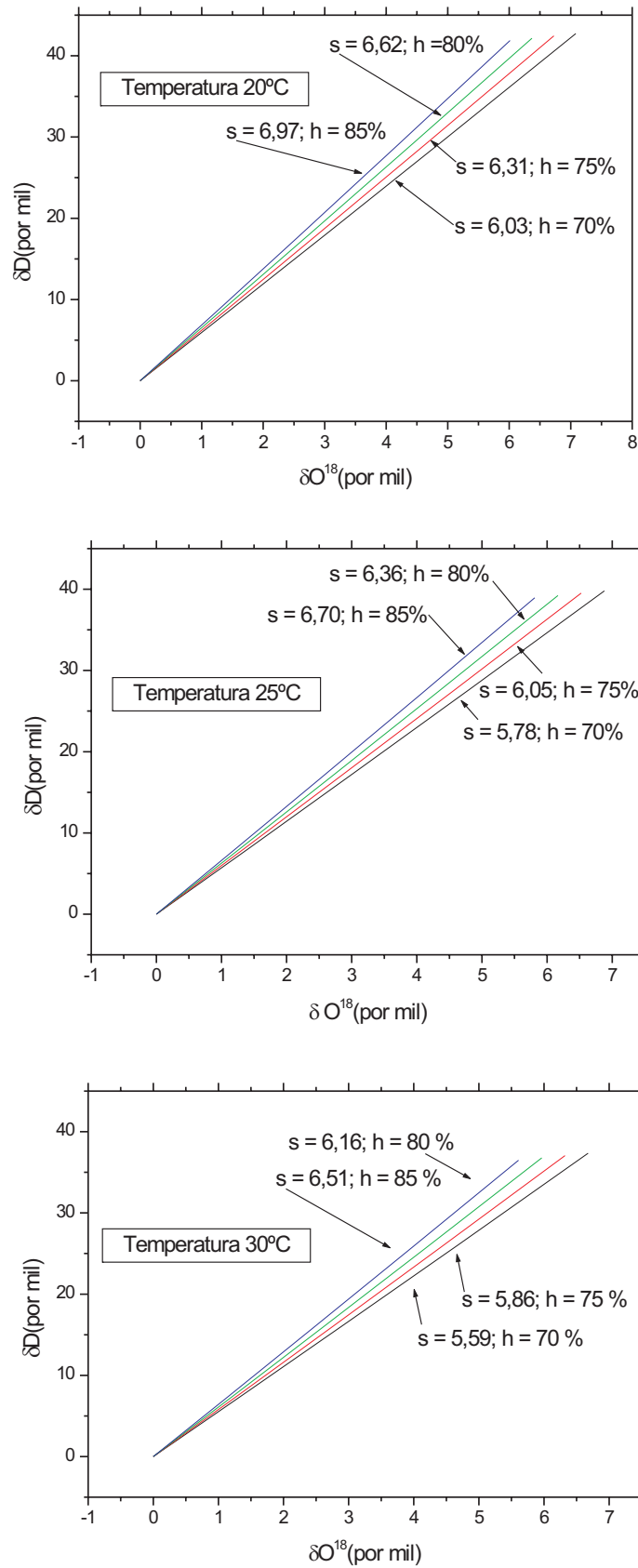


Figura 3.6: Simulação da destilação Rayleigh para as temperaturas de 20°C, 25°C e 30°C

### 3.4 Balanço Hídrico nos reservatório abrangendo o período entre a segunda e terceira campanha

Para uma melhor avaliação das barragens nos dias em que foram realizadas as amostragens apresentamos na tabela 3.11 as situações de cota, área do espelho de água e volume dos reservatórios nos dias da segunda e terceira coletas para cada um dos reservatórios. Com base nestes dados verifica-se que a fração evaporada em São José deve ser necessariamente menor que a fração evaporada em França pois a razão ( área superficial )/volume é quase o dobro para a barragem de França. A evaporação de 10% do volume da barragem de França corresponde a  $2,3 \times 10^6 \text{ m}^3$  de água, o que causaria um abaixamento de 480 mm no intervalo de 107 dias, ou seja, cerca de 4,5 mm/dia. Estes resultados são similares aos encontrados para a barragem de Sobradinho Pereira (2004) indicando uma evaporação de cerca de 5 mm/dia.

Tabela 3.9: Situação das barragens de França e de São José do Jacuípe nos dias correspondentes a segunda e terceira amostragem.

Reservatório	Cotas(m)	Área (km <sup>2</sup> )	Volume (10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> )	Volume / Área (m)
França 2 <sup>a</sup> coleta	511,745	4,81	23,08	4,80
França 3 <sup>a</sup> coleta	511,260	4,50	20,98	4,66
São José do Jacuípe 2 <sup>a</sup> coleta	380,260	22,69	179,78	7,92
São José do Jacuípe 3 <sup>a</sup> coleta	379,725	21,71	166,64	7,68

Baseado nos dados hidrológicos conseguidos junto a ANA e SRH, obtivemos informações correspondentes às entradas e saídas de água dos reservatórios no período entre a segunda e terceira campanha, conforme indicado na Tab. 3.12

O comportamento das barragens em um período de janeiro de 2004 a maio de 2005, pode ser observado nas figuras 1.5 e 1.6.

Tabela 3.10: Balanço hídrico nos reservatórios do França e São José no período entre a segunda e terceira campanha.

Reservatório	Chuva (10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> )	Vazão afluente (10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> )	Varição do volume (10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> )	Descarga de fundo (10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> )	Demanda autorgada (10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> )	Evaporação (10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> )
França	0,43	0,51	2,12	0,23	1,88	0,96
S. José	0,97	0,92	13,26	0,56	8,26	6,32

Os dados obtidos junto a ANA e a SRH não nos fornecem boa precisão no que se refere às vazões de entradas e saída nos reservatórios. Junto a ANA obtivemos as precipitações diárias em milímetro de altura líquida, tais valores multiplicados pela área do espelho destes reservatórios em seus respectivos dias, nos dão o montante precipitado diretamente nos reservatórios (a soma destes montantes no período analisado nos dá a entrada em tal período).



Não foi possível quantificar o escoamento difuso no entorno provenientes dessas chuvas no período analisado (para tanto é necessário conhecimento do solo, sua capacidade de infiltração para estimar esse valor). A vazão afluente refere-se ao que escoar diretamente da calha do rio para os reservatórios, esta apresenta uma grande fonte de erro pelo fato de ser um dado obtido pela leitura diária do nível de água na seção de medição e convertida para vazão por meio de curva ajustada dos dados de nível e vazão. Esses dados são referentes a períodos de medição de velocidade do curso d'água e nível para cálculo da vazão. Esses períodos de medição ainda não foram suficientes para fornecer uma calibração satisfatória da seção de medição. A descarga de fundo é a vazão mantida para manter o fluxo do rio necessária a preservação do ecossistema (vazão ecológica), estabelecer a renovação da água para garantir a qualidade da água armazenada, minimizar o assoreamento e situações de vertimento nas barragens. A demanda pontual refere-se à vazão outorgada por órgãos governamentais competentes, o que não significa que esta demanda tenha sido retirada integralmente durante o período analisado. A evaporação residual determinada com base nestes dados traz em si um somatório de imprecisões, acarretando um erro relevante na quantificação do fluxo evaporado em um determinado período, comprometendo a precisão do balanço hídrico. Deste fato decorre a importância da análise do fluxo evaporado fundamentada nos isótopos estáveis da água para as barragens de França e de São José do Jacuípe. Destes dados chegamos aos valores de uma fração evaporada para o França de 4,2% e para o São José uma fração de 3,6%. Enquanto em relação à simulação da destilação de Rayleigh obtivemos para o reservatório de França uma fração evaporada igual a 10% do volume acumulado na segunda campanha. Segundo o cálculo isotópico tivemos indicações de que a fração evaporada em França é muito maior que o estimado pelos dados da SRH. Podemos indicar como razões possíveis desta discrepância uma vazão afluente mal determinada, um menor uso da vazão outorgada e um menor volume precipitado sobre as barragens.

Tabela 3.11: Fração evaporada pelos dados da ANA/SRH e a simulação da DEs-tilação de Rayleigh

-	-	Fração evaporada (%)
ANA/SRH	França	4,2
ANA/SRH	São José	3,6
Simulação	França	10
Simulação	São José	-

# 4

## Conclusões

Para a caracterização isotópica das águas das barragens de França e de São José foram realizadas quatro amostragens ao longo de um período de outubro de 2003 a março de 2005. A análise dos resultados permitiu selecionar os pontos para o reservatório de França em que as interferências locais não foram relevantes e agrupar os que permitiram estimar um valor médio para a barragem nas datas das amostragens. Uma avaliação do mesmo porte não foi possível para a barragem de São José do Jacuípe devido a falta de homogeneização ao longo de toda a barragem. Com os dados dos pontos selecionados foram construídos os diagramas  $\delta O^{18} X \delta D$  característicos para cada uma das barragens, no período amostrado. A distribuição de tais pontos nos diagramas, deixa evidente que houve um enriquecimento em isótopos mais pesados nas águas dos reservatórios, para época de amostragem posterior a um período de estiagem, enquanto ocorreu empobrecimento em isótopos pesados para períodos posteriores a épocas em que os reservatórios passaram por recarga devido a precipitação na região. Os valores isotópicos plotados e a inclinação da reta nos dão informação sobre o enriquecimento isotópico devido ao processo de evaporação, para cada reservatório. As retas obtidas destes diagramas possuem inclinações de 6,5 para o reservatório de França e de 6,6 para o reservatório de São José, o que retrata o forte efeito da evaporação na região, com um impacto mais importante de aumento da umidade relativa do ar sobre a barragem de São José devido ao seu maior porte. Buscamos situações de temperatura e umidade para realizar a simulação de Rayleigh onde fossem obtidas inclinações de retas compreendidas neste intervalo.

Foram simuladas as linhas de evaporação de um corpo de água, a partir do modelo de destilação de Rayleigh que considera além do fracionamento de equilíbrio líquido-vapor o fator de fracionamento cinético para um conjunto de valores de temperatura média anual

e as condições de umidade que englobam os valores desses parâmetros na região. O ajuste de parâmetros para reproduzir as curvas dos reservatórios foram umidade em torno de 80% e 85%, para os reservatórios de França e São José respectivamente, sendo a temperatura média igual a 25 °C.

Utilizamos os dados hidrológicos obtidos junto a ANA e SRH, com informações sobre às entradas e saídas de água dos reservatórios entre a segunda e terceira campanha, para calcular a evaporação dos reservatórios nesse período. O valor calculado para a evaporação no reservatório de França baseado na variação isotópica ocorrida naquele período difere por um fator aproximado de dois. Este resultado de uma evaporação de cerca de 4,5 mm por dia no período seco de junho a setembro de 2004 se aproxima bem de valores encontrados por outros autores para situações semelhantes, o que valida a utilização do acompanhamento isotópico como uma ferramenta complementar e importante para se acompanhar o processo de evaporação em um reservatório (Pereira, 2004). O desenvolvimento de métodos confiáveis para estimar a porção de água evaporada em lagos e reservatórios faz-se necessário, por conta da escassez de dados climatológicos sobre a superfície do lago ou reservatório.

# Agradecimentos

À minha mãe Erenita Barros da Silva e meu pai Aderval Ferreira da Silva, pessoas muito importantes nos caminhos que segui, nas escolhas que fiz.

À minha esposa Julita Gomes da Silva, pela compreensão nas minhas ausências nos finais de semana e feriados e pelo apoio nos momentos difíceis.

Ao professor Antônio Expedito G. de Azevedo e a Professora Maria R. Zucchi, que proporcionaram orientações claras e objetivas, que foram fundamentais para conclusão deste trabalho e a SRH.

Aos meus irmãos e amigos: Sérgio Barros, Cláudia Barros, Luciano Barros, Christian Lopes, Alexandre Barreto, Egnaldo Castelão, Andréia Fontes, Danilo Barreto e todos os outros que direta ou indiretamente colaboraram com este trabalho.

# Referências Bibliográficas

- Arnason, B. (1969) Equilibrium constant for the fractionation of deuterium between ice and water., *J. Phys. Chem.*, **12**:73: 3491–4.
- Clark, I. D. e Fritz, P. (1997) *Environmental isotopes in hydrogeology*, Lewis Publishers, **328p**.
- Craig, H. (1957) Isotopic standard for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analysis for carbon dioxide. *Geochim e Cosmochi, Acta*, **12**:133–149.
- Craig, H. (1961) Isotope variations in meteoric waters, *Science*, **133**:1702–1703.
- Craig, H. e Gordon, L. I. (1965) Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere., *Oceanographic Studies and Paleotemperatures*, pp. 26–27.
- Dansgaard, W. (1964) Stable isotopes in precipitation, *Tellus*, **16**:436–468.
- Friedman, I. e O'Neil, J. R. (1977) Compilation of stable fractionation factors of geochemical, In: *Data of Geochemistry*, vol. 6th, U.S.A, U.S. Geological Survey Professional Paper.
- Garlick, G. D. e Wedepohl, K. H. (1969) *Handbook of Geochemistry*, vol. 8B, Berlin-Heidelberg.
- Gat, J. R. (1980) The isotopes of hydrogen and oxygen in precipitation, In: *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*.
- Gat, J. R. e Gonfiantini, R. (1981) Stable isotope hydrology, deuterium and oxygen-18 in water cycle, International Atomic Energy Agency, (Technical Reports series N<sup>o</sup>210):337p.
- Gibson, J. J.; Prepas, E. E. e McEachern, P. (2002) Quantitative comparison of lake throughflow, residency, and catchment runoff using stable isotopes: modelling and results from a regional survey of boreal lakes., *Journal of Hydrology*, **262**:128–144.
- Gonfiantini, R. (1986) Environmental isotopes in lake studies, in *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Elsevier, **2**:113–168.
- Majoube, M. (1971) Fractionnement en oxygène-18 et en deutérium entre l'eau et sa vapeur, *Chemical Physical Journal*, **197**:1423–1436.

- O'Neil, J. R. (1986) Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation, *Reviews in Mineralogy*, **16**:1–40.
- Pereira, S. P. (2004) Evaporação no lago de Sobradinho e disponibilidade hídrica no Rio São Francisco, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa.
- Rozanski, K. L.; Sklash, M. G. e Farvolden, R. N. (1993) The role of groundwater in storm runoff, *J. of Hydrol*, **43**:45–65.
- Secretaria, S. R. H. (2002) Relatório interno.
- Way, K.; Fano, L.; Sott, M. R. e Thew, K. (1950) Nuclear data, In: *A collection of experimental values of hal flites, radiation energies, relative isotopic abundances, nuclear moments and cross-sections*, Natl. Bur Standards V. S., circ. 499.

# Tabelas utilizadas para Simulação de Rayleigh

Tabela I.1: Simulação dos  $\delta O^{18}$  e  $\delta D$  para 293K para umidade 70% a partir de uma água padrão VSMOW.

$R(O^{18} / O^{16}) \times 10^6$	$\delta O^{18}$	f.resid.	$\alpha_{v-l}-1$	$f^{\alpha-1}$
2005,2	0	1	-0,0138	1
2008,120594	1,45651	0,9	-0,0138	1,00146
2011,390575	3,08726	0,8	-0,0138	1,00309
2015,104216	4,93927	0,7	-0,0138	1,00494
2019,399826	7,0815	0,6	-0,0138	1,00708
2024,492277	9,62112	0,5	-0,0138	1,00962
$R(D / H) \times 10^6$	$\delta D$	f.resid.	$\alpha_{v-l}-1$	$f^{\alpha-1}$
155,76	0	1	-0,0818999	1
157,1099	8,66635	0,9	-0,0818999	1,00867
158,6328	18,4434	0,8	-0,0818999	1,01844
160,3771	29,6425	0,7	-0,0818999	1,02964
162,4147	42,724	0,6	-0,0818999	1,04272
164,8581	58,4109	0,5	-0,0818999	1,05841

Tabela I.2: Simulação dos  $\delta\text{O}^{18}$  e  $\delta\text{D}$  para 293K para umidade 75% a partir de uma água padrão VSMOW.

$\text{R}(\text{O}^{18} / \text{O}^{16}) \times 10^6$	$\delta\text{O}^{18}$	f.resid.	$\alpha_{v-l}-1$	$f^{\alpha-1}$
2005,2	0	1	-0,0131	1
2007,974399	1,3836	0,9	-0,0131	1,00138
2011,080459	2,9326	0,8	-0,0131	1,00293
2014,60763	4,69162	0,7	-0,0131	1,00469
2018,687143	6,72608	0,6	-0,0131	1,00673
2023,522849	9,13767	0,5	-0,0131	1,00914
$\text{R}(\text{D} / \text{H}) \times 10^6$	$\delta\text{D}$	f.resid.	$\alpha_{v-l}-1$	$f^{\alpha-1}$
155,76	0	1	-0,08173	1
157,1071	8,64844	0,9	-0,08173	1,00865
158,6268	18,4051	0,8	-0,08173	1,01841
160,3675	29,5806	0,7	-0,08173	1,02958
162,4007	42,6342	0,6	-0,08173	1,04263
164,8388	58,2873	0,5	-0,08173	1,05829

Tabela I.3: Simulação dos  $\delta\text{O}^{18}$  e  $\delta\text{D}$  para 293K para umidade 80% a partir de uma água padrão VSMOW.

$\text{R}(\text{O}^{18} / \text{O}^{16}) \times 10^6$	$\delta\text{O}^{18}$	f.resid.	$\alpha_{v-l}-1$	$f^{\alpha-1}$
2005,2	0	1	-0,0124	1
2007,828004	1,31059	0,9	-0,0124	1,00131
2010,769941	2,77775	0,8	-0,0124	1,00278
2014,110447	4,44367	0,7	-0,0124	1,00444
2017,973681	6,37028	0,6	-0,0124	1,00637
2022,552483	8,65374	0,5	-0,0124	1,00865
$\text{R}(\text{D} / \text{H}) \times 10^6$	$\delta\text{D}$	f.resid.	$\alpha_{v-l}-1$	$f^{\alpha-1}$
155,76	0	1	-0,08113	1
157,0972	8,58477	0,9	-0,08113	1,00858
158,6056	18,269	0,8	-0,08113	1,01827
160,3332	29,3606	0,7	-0,08113	1,02936
162,351	42,3152	0,6	-0,08113	1,04232
164,7704	57,8479	0,5	-0,08113	1,05785

Tabela I.4: Simulação dos  $\delta\text{O}^{18}$  e  $\delta\text{D}$  para 293K para umidade 85% a partir de uma água padrão VSMOW.

$\text{R}(\text{O}^{18} / \text{O}^{16}) \times 10^6$	$\delta\text{O}^{18}$	f.resid.	$\alpha_{v-l}-1$	$f^{\alpha-1}$
2005,2	0	1	-0,0117	1
2007,681409	1,23749	0,9	-0,0117	1,00124
2010,459023	2,62269	0,8	-0,0117	1,00262
2013,61267	4,19543	0,7	-0,0117	1,0042
2017,25944	6,01408	0,6	-0,0117	1,00601
2021,581181	8,16935	0,5	-0,0117	1,00817
$\text{R}(\text{D} / \text{H}) \times 10^6$	$\delta\text{D}$	f.resid.	$\alpha_{v-l}-1$	$f^{\alpha-1}$
155,76	0	1	-0,08053	1
157,0872	8,52102	0,9	-0,08053	1,00852
158,5843	18,1327	0,8	-0,08053	1,01813
160,2989	29,1404	0,7	-0,08053	1,02914
162,3013	41,9959	0,6	-0,08053	1,042
164,7019	57,4081	0,5	-0,08053	1,05741



Tabela I.5: Simulação dos  $\delta O^{18}$  e  $\delta D$  para 303K para umidade 70% a partir de uma água padrão VSMOW.

$R(O^{18} / O^{16}) \times 10^6$	$\delta O^{18}$	f.resid.	$\alpha_{v-l}-1$	$f^{\alpha-1}$
2005,2	0	1	-0,013	1
2007,954301	1,37358	0,9	-0,013	1,00137
2011,037827	2,91134	0,8	-0,013	1,00291
2014,539368	4,65757	0,7	-0,013	1,00466
2018,589182	6,67723	0,6	-0,013	1,00668
2023,389606	9,07122	0,5	-0,013	1,00907
$R(D / H) \times 10^6$	$\delta D$	f.resid.	$\alpha_{v-l}-1$	$f^{\alpha-1}$
155,76	0	1	-0,07222	1
156,9497	7,63812	0,9	-0,07222	1,00764
158,2905	16,2459	0,8	-0,07222	1,01625
159,8243	26,0935	0,7	-0,07222	1,02609
161,6135	37,5806	0,6	-0,07222	1,03758
163,7556	51,3329	0,5	-0,07222	1,05133

Tabela I.6: Simulação dos  $\delta O^{18}$  e  $\delta D$  para 303K para umidade 75% a partir de uma água padrão VSMOW.

$R(O^{18} / O^{16}) \times 10^6$	$\delta O^{18}$	f.resid.	$\alpha_{v-l}-1$	$f^{\alpha-1}$
2005,2	0	1	-0,0123	1
2007,807908	1,30057	0,9	-0,0123	1,0013
2010,727316	2,75649	0,8	-0,0123	1,00276
2014,042202	4,40964	0,7	-0,0123	1,00441
2017,875754	6,32144	0,6	-0,0123	1,00632
2022,419304	8,58732	0,5	-0,0123	1,00859
$R(D / H) \times 10^6$	$\delta D$	f.resid.	$\alpha_{v-l}-1$	$f^{\alpha-1}$
155,76	0	1	-0,07161	1
156,9396	7,57319	0,9	-0,07161	1,00757
158,2689	16,1072	0,8	-0,07161	1,01611
159,7895	25,8697	0,7	-0,07161	1,02587
161,5631	37,2565	0,6	-0,07161	1,03726
163,6862	50,8873	0,5	-0,07161	1,05089

Tabela I.7: Simulação dos  $\delta O^{18}$  e  $\delta D$  para 303K para umidade 80% a partir de uma água padrão VSMOW.

$R(O^{18} / O^{16}) \times 10^6$	$\delta O^{18}$	f.resid.	$\alpha_{v-l}-1$	$f^{\alpha-1}$
2005,2	0	1	-0,0116	1
2007,661313	1,22747	0,9	-0,0116	1,00123
2010,416404	2,60144	0,8	-0,0116	1,0026
2013,544441	4,1614	0,7	-0,0116	1,00416
2017,161548	5,96526	0,6	-0,0116	1,00597
2021,448066	8,10297	0,5	-0,0116	1,0081
$R(D / H) \times 10^6$	$\delta D$	f.resid.	$\alpha_{v-l}-1$	$f^{\alpha-1}$
155,76	0	1	-0,071	1
156,9295	7,50819	0,9	-0,071	1,00751
158,2472	15,9684	0,8	-0,071	1,01597
159,7546	25,6457	0,7	-0,071	1,02565
161,5125	36,9321	0,6	-0,071	1,03693
163,6168	50,4414	0,5	-0,071	1,05044

Tabela I.8: Simulação dos  $\delta O^{18}$  e  $\delta D$  para 303K para umidade 85% a partir de uma água padrão VSMOW.

$R(O^{18} / O^{16}) \times 10^6$	$\delta O^{18}$	f.resid.	$\alpha_{v-l}-1$	$f^{\alpha-1}$
2005,2	0	1	-0,0109	1
2007,514518	1,15426	0,9	-0,0109	1,00115
2010,105092	2,44619	0,8	-0,0109	1,00245
2013,046086	3,91287	0,7	-0,0109	1,00391
2016,446565	5,6087	0,6	-0,0109	1,00561
2020,475894	7,61814	0,5	-0,0109	1,00762
$R(D / H) \times 10^6$	$\delta D$	f.resid.	$\alpha_{v-l}-1$	$f^{\alpha-1}$
155,76	0	1	-0,07038	1
156,9193	7,4431	0,9	-0,07038	1,00744
158,2256	15,8294	0,8	-0,07038	1,01583
159,7196	25,4214	0,7	-0,07038	1,02542
161,462	36,6073	0,6	-0,07038	1,03661
163,5472	49,995	0,5	-0,07038	1,05