

# INVESTIGAÇÕES SOBRE UM SISTEMA DE COLETA DE VAPOR D'ÁGUA DO AR, PARA ANÁLISE DA VARIAÇÃO ISOTÓPICA NATURAL

**LUIZ LONARDONI FOLONI**

ENGENHEIRO-AGRÔNOMO

Auxiliar de Ensino do Departamento de Física  
da Faculdade de Ciências Médicas e Biológicas de Botucatu - S. P.

Orientador : DR. NILSON AUGUSTO VILLA NOVA

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre.

**PIRACICABA**  
Estado de São Paulo - Brasil  
- 1975 -

*DEDICO ã:*

*Memória de meu pai,  
Yole, minha mãe,  
Gisela, minha esposa.*

## AGRADECIMENTOS

- À todos àqueles que de uma forma ou de outra permitiram a execução deste trabalho; e em especial:
- Ao Dr. Nilson Augusto Villa Nova, pela orientação, dedicação e amizade demonstrada na execução deste trabalho.
- Ao Dr. Eneas Salati, pela possibilidade de utilização dos laboratórios de alto vácuo e espectrometria, pelas sugestões, apoio e confiança depositada no decorrer deste trabalho.
- Ao Físico Eichii Matsui, pelas valiosas sugestões no desenvolvimento do equipamento e no manuscrito.
- Ao Dr. Antonio Tubelis, pelas orientações no início da carreira científica e facilidades apresentadas que permitiram à conclusão deste trabalho.
- Aos Drs. Klaus Reichardt e Epaminondas S.B. Ferraz, pelas facilidades, ajuda e amizade no decorrer do curso.
- Ao Prof. Dr. Admar Cervellini, diretor do CENA, pelas facilidades concedidas.
- Aos Drs. Fernando José Lino do Nascimento e Paulo Rodolfo Leopoldo, pelo incentivo e sugestões apresentadas.
- Aos funcionários do Laboratório de Ciências Ambientais do CENA, Antonio José Zambetta, Willians Thadeu Carnevalli, Roberto Braidotti, Eli Mari Coaresma, Elisabete Salmeron, Dinival Martins, Maria Antonia Zambetta, Dirley Ducatti, Solange Amélia Zago, pelo auxílio no preparo e análise das amostras, bem como outros préstimos.
- Aos funcionários do Setor de Imprensa, Antonio Carlos Marconi, Benedito Herculano Davanzo, Cleusval Bissi e Luiz Cezar Zambello, pelos serviços de datilografia e impressão.

- Aos funcionários do Departamento de Física da FCMBB, Joél Campos dos Santos, Antonio Mariano da Silva e Antonio Aparecido Martins, pela colaboração na confecção deste trabalho.
  
- A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e Comissão Nacional de Energia Nuclear, pelas Bolsas concedidas.

Os meus mais sinceros agradecimentos, pois sem os quais jamais poderia ter concluído este trabalho.

## Í N D I C E

	<u>página</u>
1. INTRODUÇÃO . . . . .	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA . . . . .	03
3. TEORIA . . . . .	15
3.1. Conceitos . . . . .	16
3.1.1. Isótopos estáveis do H e O usados como traçadores naturais . . . . .	16
3.1.2. Valor "a" . . . . .	16
3.1.3. Valor R . . . . .	17
3.1.4. Valor $\alpha$ . . . . .	18
3.1.5. Valor $\delta$ . . . . .	18
3.2. Considerações sobre o fator de fracionamento isotópico . . . . .	20
3.3. Considerações sobre o fracionamento isotópico . . . . .	23
3.3.1. Fracionamento da água devido a evaporação isotérmica . . . . .	24
3.3.2. Fracionamento isotérmico em função da massa. . . . .	27
3.3.3. Fracionamento em processos não isotérmicos.. . . .	29
3.3.4. Relações entre os valores de R na fase condensada e na fase vapor de uma amostra . . . . .	30
3.3.5. Algumas propriedades do Tamiz utilizado . . . . .	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS . . . . .	35
4.1. Materiais . . . . .	35
4.1.1. Balão de amostragem de referência do vapor d'água do ar . . . . .	35
4.1.2. Braço de ligação do balão de amostragem . . . . .	36
4.1.3. Sistema coletor de vapor d'água do ar com Tamiz Molecular tipo 4A . . . . .	37
4.1.4. Tamiz Molecular . . . . .	38
4.1.5. Sistema coletor d'água . . . . .	39
4.1.6. Sistema de decomposição da água e análise do hidrogênio . . . . .	39
4.1.7. Sistema de preparo e análise do oxigênio . . . . .	42
4.1.8. Sistema de aquecimento . . . . .	42

4.1.9. Suporte do sistema . . . . .	42
4.1.10. Sistema de vácuo . . . . .	44
4.1.11. Bomba de fluxo . . . . .	44
4.1.12. Psicrômetro . . . . .	44
4.1.13. Sistema para teste de eficiência do Tamiz Molecular . . . . .	45
4.1.14. Diversos . . . . .	47
4.2. Métodos . . . . .	47
4.2.1. Cálculo da umidade absoluta (U.A.) . . . . .	47
4.2.2. De amostragem padrão . . . . .	48
4.2.3. De limpeza do sistema coletor de vapor . . . . .	48
4.2.4. De amostragem com coletor de vapor com Tamiz Molecular . . . . .	48
4.2.5. De obtenção de água do ar do balão . . . . .	49
4.2.6. De obtenção água do ar do sistema coletor de vapor com Tamiz Molecular . . . . .	50
4.2.7. Teste de eficiência do Tamiz Molecular (sistema coletor de vapor água do ar) . . . . .	53
4.2.8. Do preparo da água obtida para a análise da relação D/H . . . . .	54
4.2.9. Preparo da água obtida para a análise da relação $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ . . . . .	54
4.2.10. Análise dos teores de deutério e oxigênio-18 . . . . .	55
5. RESULTADOS OBTIDOS . . . . .	57
5.1. Relativos a amostragem do vapor água do ar . . . . .	57
5.1.1. Características dos períodos de amostragem . . . . .	57
5.1.2. Valores de $\delta_{\text{D}}^{\text{O}}/\text{oo}$ das amostras obtidas . . . . .	63
5.1.3. Valores de $\delta_{\text{D}}^{18\text{O}}/\text{oo}$ nas amostras obtidas . . . . .	63
5.2. Relativos ao padrão água . . . . .	64
5.2.1. Valores de $\delta_{\text{D}}^{\text{O}}/\text{oo}$ obtidos . . . . .	64
5.2.2. Valores de $\delta_{\text{D}}^{18\text{O}}/\text{oo}$ obtidos (Tabela X). . . . .	66
6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS . . . . .	68
6.1. Relativos a amostragem do vapor água do ar . . . . .	68
6.1.1. Quanto a utilização dos métodos de balão e com refrigerante, como referencial . . . . .	68
6.1.2. Quanto aos valores obtidos de $\delta_{\text{D}}^{\text{O}}/\text{oo}$ . . . . .	69
6.1.3. Quanto aos valores obtidos de $\delta_{\text{D}}^{18\text{O}}/\text{oo}$ . . . . .	72

página

6.2. Relativos a um padrão água . . . . .	73
6.2.1. Quanto aos valores obtidos de $\delta_{\text{O}}^{\text{O}}/\text{oo}$ . . . . .	73
6.2.2. Quanto aos valores obtidos de $\delta_{\text{O}}^{18}\text{O}^{\text{O}}/\text{oo}$ . . . . .	73
7. CONCLUSÕES . . . . .	74
8. RESUMO . . . . .	76
9. SAMMARY . . . . .	77
10. BIBLIOGRAFIA . . . . .	78

## Í N D I C E

<u>Tabela</u>		<u>Página</u>
I	Propriedades do Tamiz Molecular 4A (por 100 g de Tamiz Molecular) apresentada por <i>OSTLUND (1967)</i> .	34
II	Condições atmosféricas reinantes, no Posto Agrometeorológico (ESALQ - Piracicaba) para os dias de amostragens de vapor . . . . .	58
III	Valores horários de temperatura do ar, umidade absoluta do ar, tempo de amostragem, fluxo e balação de amostra coletada para os experimentos 1 a 4 . . . . .	59
IV	Valores horários de temperatura do ar, umidade absoluta do ar, tempo de amostragem, fluxo e balação de amostra coletada para os experimentos 7 a 11 . . . . .	60
V	Valores horários de temperatura do ar, umidade absoluta do ar, tempo de amostragem, fluxo e balação de amostra coletada para os experimentos 12 a 15 . . . . .	61
VI	Valores horários de temperatura do ar, umidade absoluta do ar, tempo de amostragem, fluxo e balação de amostra coletada para os experimentos 16 a 19 . . . . .	62
VII	Resultados dos valores $\delta_D^O$ /oo obtidos para os três sistemas utilizados . . . . .	65
VIII	Valores de $\delta^{18}O^O$ /oo obtidos na análise da água coletada através dos sistemas coletor d'água do ar com Tamiz Molecular e com refrigerante . . .	66
IX	Resultados comparativos dos valores $\delta_D^O$ /oo obtidos com o padrão e sistemas com Tamiz Molecular e com refrigerante para uma água padrão . . . .	67
X	Resultados comparativos dos valores de $\delta^{18}O^O$ /oo obtidos com o padrão e sistemas com Tamiz Molecular e com refrigerante para uma água padrão. .	67



## LISTA DE FIGURAS

<u>Figura</u>		<u>página</u>
1	Esquema do aparelho amostrador de vapor de <i>GOLDSMITH e PARHAM (1960)</i> . (a) esquema do sistema e (b) detalhe da válvula giratória . . . . .	07
2	Esquema do sistema utilizado para a coleta do vapor de sondagens ( <i>FERRARA et alii, 1965</i> ) . . . . .	08
3	Sistema de amostragem de água líquida (a) e trap de coleta de vapor d'água com Tamiz Molecular (b) usado em avião ( <i>OSTLUND, 1968</i> ) . . . . .	09
4	Esquema do amostrador automático de vapor d'água desenvolvido por <i>ZIMERMANN (1972)</i> . . . . .	12
5	Sistema de amostragem de vapor d'água utilizando agente refrigerante . . . . .	13
6	Estrutura dos Tamizes Moleculares LINDE. Unidade cubo octaedral e a reunião dos cubos octaedros nos tamizes tipo A e do tipo X ( <i>HELFERICH, 1962</i> ) . . . . .	33
7	Balão de amostragem de referência do vapor d'água do ar . . . . .	36
8	Tubo de ligação utilizado entre o balão de amostra e o sistema de preparo de H . . . . .	37
9	Sistema coletor de vapor d'água com Tamiz Molecular tipo 4 "A" . . . . .	38
10	Sistema coletor d'água acoplado aos sistemas coletor de vapor d'água do ar e de vácuo . . . . .	40
11	Esquema do sistema de decomposição da água pelo método metálico . . . . .	41
12	Esquema dos sistemas de admissão e extração do CO <sub>2</sub> , usados no preparo da amostra de água para análise do conteúdo de oxigênio-18 . . . . .	43
13	Esquema do sistema utilizado para teste de adsorção da água pelo Tamiz Molecular . . . . .	46
14	Esquema do balão de amostragem acoplado ao sistema de decomposição d'água através do tubo de ligação . . . . .	51

Figura

página

15	Histograma dos desvios entre os valores médios de $\delta_{D^0}/\omega$ e $\delta_{1^0}/\omega$ , médios para os sistemas de referência e o sistema coletor com refrigerante em relação ao sistema com Tamiz Molecular . . . . .	70
----	--	----

---

## 1. INTRODUÇÃO

---

A composição isotópica natural da água é passível de alteração todas as vezes que houver mudança de estado físico, em função das próprias características moleculares deste elemento.

As moléculas da água constituídas por deutério e oxigênio-18, são menos voláteis, com menor tensão de vapor e de maior peso específico em relação às moléculas de água sem isótopo pesado. Desse modo, por ocasião da evaporação da água, as espécies moleculares do tipo  $H_2O$  deixam a superfície líquida com maior facilidade que aquelas do tipo  $HDO$ . Como resultado deste fracionamento, tem-se um enriquecimento em deutério na água residual durante a evaporação. Inversamente, a condensação de vapor de água produz um condensado

enriquecido do elemento mais pesado, e um vapor remanescente mais leve em relação ao vapor inicial.

Assim a proporção de isótopos em um composto natural vai depender dos tipos de processos ocorrentes durante a sua formação. Deste modo, as análises da variação isotópica D/H e  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , são utilizadas como uma nova ferramenta no estudo da transferência da água na natureza, nas várias fases do ciclo hidrológico permitindo respostas e soluções de processos meteorológicos e hidrológicos em níveis regionais que não seriam possíveis através das técnicas clássicas de análise.

Para essas análises, dependendo do estado em que se encontra a água na natureza, existem vários processos de coleta e amostragem.

Este trabalho trata do desenvolvimento de um sistema para coleta de vapor da água do ar com vistas ao estudo da variação isotópica natural. As características do sistema proposto aqui foram as seguintes:

1. estabelecimento de um método de coleta de vapor da água do ar, em quantidade suficiente para análises de D/H e  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,
2. desenvolver o sistema de coleta, de modo a permitir seu fácil transporte, instalação e obtenção da amostra de forma simples e se possível sem utilização de agente refrigerante.
3. desenvolver um sistema coletor para amostragem média do vapor da água do ar.
4. obter informações a respeito da variação de tempo para a amostragem.

---

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

---

Para lutar contra os problemas diários e para satisfazer a sua curiosidade, o homem sempre buscou um conhecimento mais claro do seu ambiente hídrico. Desde que os conceitos científicos do ciclo hidrológico foram primeiramente concebidos por homens como *MARCUS VITRUVIUS*, *LEONARDO DA VINCI* e *BERNARD PALISSY*, cientistas têm tentado incessantemente desvendar o ciclo hidrológico, mas seus progressos têm sido lentos devido a complexidade e profusão dos fenômenos englobados. Agora, com o advento da era atômica e da era espacial, novos conceitos e conhecimentos científicos estão emergindo e novos métodos e ferramentas para a investigação científica tais como computadores eletrônicos e técnicas nucleares, estão se tornando disponíveis (*CHOW, 1967*).

Atualmente inúmeros pesquisadores dedicam-se ao estudo da relação  $D/H$  e  $O^{18}/O^{16}$  em diversas fases do ciclo hidrológico. Pesquisas deste tipo podem ser observadas nos trabalhos de *DANSGAARD, 1953, 1961, 1964; EPSTEIN & MAYEDA, 1953; RANKAMA, 1956; GONFIANTINI & LONGINELLI, 1962; FRIEDMAN et alii, 1962, 1964; IAEA, 1962, 1964, 1968; MIYAKE & MATSUO, 1962; GONFIANTINI et alii, 1963; GONSIOR et alii, 1963; ERIKSSON, 1965, 1967; DINCER, 1968; BEGEMANN & FRIEDMAN, 1968; FONTES et alii, 1970; GAT & CAPMI, 1970; PAYNE, 1972* entre outros.

No Brasil, os estudos em hidrologia isotópica, iniciados no final da década de 1950, conforme os trabalhos de *MATSUI et alii, 1971, 1972; SALATI et alii, 1970, 1971, 1972a, 1972b; SANTIAGO, 1972; LEAL et alii, 1974; LEOPOLDO et alii, 1973, 1974; VIEIRA, 1974*; referem-se especialmente a um levantamento dos conteúdos de  $O^{18}$  e  $D$  em águas pluviais, fluviais e subterrâneas de algumas regiões.

No tocante ao vapor d'água, entre outros, *GRAIG et alii (1963)* afirmam que a composição isotópica da água varia, quando esta sofre evaporação, enriquecendo-se nos isótopos pesados  $H_2^{18}O$  e  $HD^{16}O$ . Acreditam que a razão de troca molecular com o vapor d'água da atmosfera pode ser o mais importante termo no balanço isotópico da água natural e que tais efeitos tem importantes aplicações nos estudos de oceanografia, meteorologia, geoquímica e ciclo hidrológico.

*DANSGAARD (1961)*, apresenta uma relação das principais causas da variação do conteúdo isotópico da água da precipitação figurando entre elas, a história do vapor da água desde sua formação até sua condensação incluindo possíveis misturas com vapor de outras massas de ar com composição isotópica diferente.

*LLOYD (1966)*, estudou a influência do efeito cinético de difusão das moléculas e do conteúdo isotópico do vapor d'água da atmosfera na troca com a superfície d'água observando que, o grau de enri

quecimento no processo de evaporação, depende da umidade relativa média e da diferença entre a composição isotópica da água evaporada e do vapor atmosférico.

*FONTES & GONFIANTINI (1970)*, afirmam que grandes massas de água continental influem localmente no clima, e a análise da composição isotópica do vapor oferece um parâmetro suplementar para o estudo da definição da zona de influência climática de tais massas d'água.

*SANTIAGO (1972)*, estudou o fracionamento isotópico da água durante a evaporação em condições naturais, encontrando dependência do mesmo com a umidade relativa média e o conteúdo isotópico do vapor atmosférico do local da evaporação.

*MATSUI et alii (1972)* determinaram as concentrações de D e  $^{18}\text{O}$  em alguns rios da bacia Amazônica, observaram uma diferença grande de concentração entre as águas provenientes da região norte (rio Negro) e sul (rio Madeira), em consequência das diferentes origens do vapor d'água que dão formação às chuvas nestas regiões, bem como possíveis diferenças entre as temperaturas de condensação. Os autores acreditam que, uma amostragem sistemática de amostras de vários pontos-chaves da bacia Amazônica, permitirá uma estimativa das contribuições dos afluentes originados do norte e do sul.

*ZIMMERMANN (1972)*, afirma que a aplicação de isótopos estáveis D e  $^{18}\text{O}$  no balanço de água de lagos e em problemas referentes à hidrologia requerem um conhecimento preciso da composição média do vapor atmosférico. Considera ainda, pelo fato deste vapor estar em movimento, a necessidade de uma amostragem contínua do vapor d'água.

Com relação às técnicas de amostragem e sistemas de coleta do vapor d'água do ar, observa-se entretanto, serem poucos os trabalhos existentes.

Assim, *COMPSTON & EPSTEIN (1958)*, desenvolveram uma técnica na qual o vapor d'água era introduzido num forno carregado com uma mistura de grafite e ferro em pó. A 500°C o ferro reagia com a água, formando óxido de ferro e gás hidrogênio. Após remover o hidrogênio a temperatura era elevada a 950°C, a qual resultava na produção de CO. O CO era então convertido em CO<sub>2</sub> sobre um catalizador de níquel.

*BEGEMANN & FRIEDMAN (1959)*, estudaram o conteúdo de trítio e deutério do hidrogênio atmosférico. O método adotado para amostragem foi utilizado anteriormente por *HARTECK e SUESS (1949)*. As amostras para estas análises foram obtidas pela passagem da fração He-Ne bruto de uma fábrica de liquefação de ar sobre CuO quente com posterior descongelamento da água.

*DANSGAARD (1961)*, estudou o desvio de <sup>18</sup>O no vapor atmosférico relativo do vapor originário de uma simples evaporação, por medidas no vapor atmosférico coletado através de trap congelado durante o período de 3 a 4 dias.

*BROWN et alii (1961)*, mediram a relação D/H no vapor d'água, trítio e carbono-14 contido na atmosfera utilizando um aparelho amostrador descrito por *GOLDSMITH e PARHAM (1960)*. Este aparelho pode ser visto esquematicamente na Figura 1.

A amostragem era feita por admissão do ar aspirado através de um tubo coletor de vapor (T) por um exaustor (B). O sistema era aberto e fechado pela rotação de uma placa (C) e por um dispositivo (R). Antes da amostragem, tomada por avião, o condensador era submetido a um sistema de vácuo a uma pressão de 10<sup>-5</sup> mm Hg, enquanto o tubo era colocado num forno especial a uma temperatura aproximada de 400°C. Após este preparo, o sistema era então montado dentro de um vaso de vedação (P). No dia da amostragem o trap era carregado com nitrogênio líquido (E). Cuidados quanto à pressão interna do vaso, eram tomados, tendo-se em vista a variação da pressão, na a-



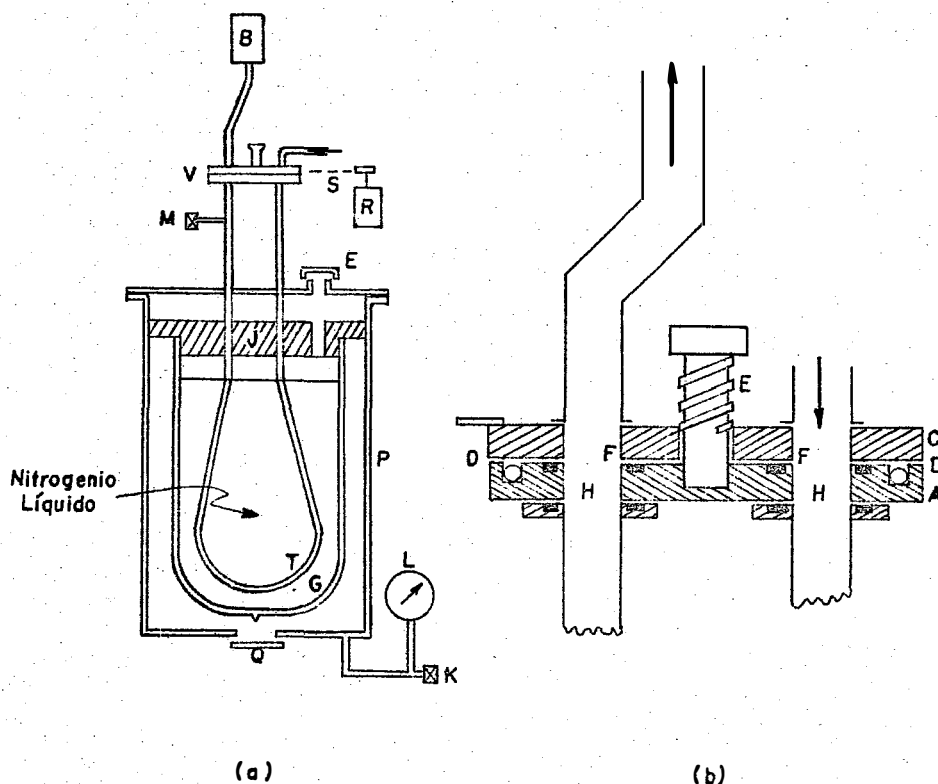


Figura 1 - Esquema do aparelho amostrador de vapor de *GOLDSMITH e PARHAM (1960)*. (a) esquema do sistema; (b) detalhe da válvula giratória.

mostragem com a altitude.

O condensado era evacuado através de uma válvula metálica (M) submetendo-se este aparelho ao sistema de vácuo e ao forno.

*FERRARA et alii (1965)*, empregaram um sistema para recolher vapor quente acompanhado de uma pequena porcentagem de gás. A Figura 2 ilustra o dispositivo empregado para tal escopo.

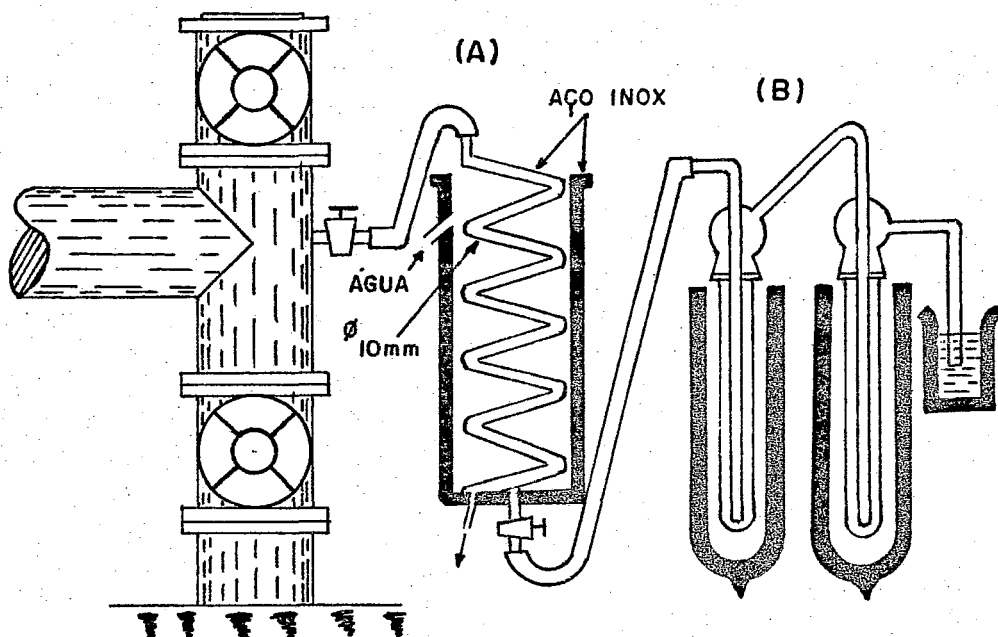


Figura 2 - Esquema do sistema utilizado para a coleta do vapor de sondagens (FERRARA *et alii*, 1965).

O sistema utilizava um condensador (A) refrigerado a água e dois traps colocados em série ao condensador, mantidos à temperatura de gelo seco. O segundo trap tinha apenas a finalidade de controlar se todo o vapor ficaria retido no primeiro. Caso alguma água fosse encontrada no segundo trap, nova amostragem era feita, diminuindo o fluxo ou eventualmente acoplando um terceiro trap.

Esta precaução permitia, caso houvesse água no segundo trap, a mistura das águas deste com o primeiro formando apenas uma amostra.

OSTLUND (1967), utilizou para a coleta do vapor d'água do ar um sistema contendo Tamiz Molecular, instalado convenientemente em avião. As amostras eram tomadas durante os vôos, por bombeamento de grande quantidade de ar através do trap de Tamiz Molecular, em um tempo pequeno, que estava na dependência da umidade absoluta do ar amostrado. O tempo para amostragem variava de 3 a 50 minutos.

No laboratório a água era desorvida por aquecimento gradual do trap de coleta à temperatura de  $550^{\circ}\text{C}$ , bombeado, através do trap refrigerado à  $-70^{\circ}\text{C}$ , até a pressão abaixar a poucos  $\mu\text{b}$ .

O trap frio contendo a amostra de água era então removido e o trap de Tamiz Molecular bombeado por 5 a 10 horas a  $550^{\circ}\text{C}$ , afim de preparar o sistema para novas coletas.

*OSTLUND (1968)*, estudou a distribuição radial e vertical do trítio em água de chuva e vapor d'água em tormentas. O sistema utilizado para a coleta de água líquida e vapor d'água do ar, instalado em avião pode ser visto na Figura 3.

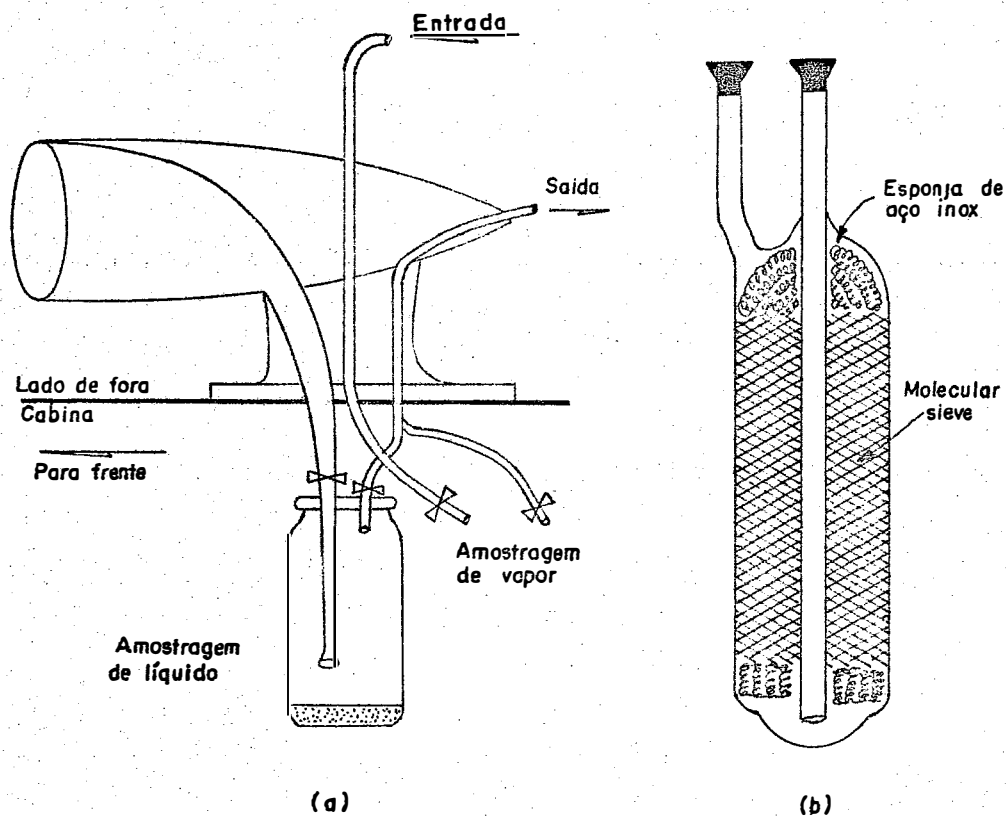


Figura 3 - Sistema de amostragem de água líquida (a) e trap de coleta de vapor d'água com Tamiz Molecular (b), usado em avião (*OSTLUND, 1968*).

O volume amostrado, coletado no trap, variou de 3 a 12 g de vapor d'água por 100 g de Tamiz Molecular. A obtenção da água era feita de acordo com *OSTLUND (1967)*.

A eficiência da coleta dos traps era testada forçando ar úmido a  $150 \text{ l.min}^{-1}$  através de dois traps de Tamiz Molecular de 100g cada, colocados em série. Em vários experimentos acima de 8,5g foram absorvidas no trap de Tamiz Molecular principal e menos de 0,05g absorvidos no segundo trap.

*IAEA (1968)* no seu livro "Guia de Técnicas Nucleares em Hidrologia", estabelece que amostras de 5 ml de água são requeridas geralmente para análises isotópicas de hidrogênio e oxigênio. Estas amostras podem ser coletadas por bombeamento de ar através de um "trap" na temperatura de gelo seco. A saída do "trap" é equipada com um filtro sinterizado para evitar escapes de cristais de gelo do "trap" durante o bombeamento. A razão de bombeamento deve ser baixa, de poucos litros de ar por minuto, de outro modo a condensação do vapor não é completa. O tempo de bombeamento necessário para obter quantidades suficiente de água, geralmente poucas horas, pode ser estimado com base na umidade relativa e temperatura.

*BARRY & MERRIT (1970)*, no estudo da evaporação do Lago Perch, com o propósito de explorar o uso de traçadores radioativos no estudo dos aspectos do ciclo hidrológico, utilizaram na amostragem do vapor d'água do ar o "Tamiz Molecular 4A" para medidas de tritio. Nesse sistema um volume lento de ar era arrastado de uma cada de Tamiz Molecular, tipo 4A, o qual removia o vapor d'água, em um vaso de aço inoxidável contendo 100 g do elemento e que era capaz de reter 10 g de água. Este vaso era equipado com válvulas para vácuo nos tubos de entrada e saída. A relação de ar amostrada era ajustada para que cerca de 5 g de água fosse coletada durante o período de amostragem.

A água amostrada era destilada por 5 horas a  $540^{\circ}\text{C}$  sob alto vácuo dentro de um trap de vidro forte e refrigerado à temperatura do nitrogênio líquido. O trap era então pesado e a quantidade de água coletada obtida por diferença.

*FONTES; GONFIANTINI; ROCHE (1970)*, apresentam um apêndice sobre o vapor atmosférico no trabalho de deutério e oxigênio-18 realizado em águas do Lago Tchad, onde procuravam ter uma idéia da composição isotópica do vapor que é trocado com a superfície deste lago. Dada a dificuldade de se dispor de gelo seco sobre o lugar, as amostras foram tomadas utilizando-se como agente refrigerante uma mistura de 2/3 de gelo e 1/3 de cloreto de sódio (NaCl), que permitia manter uma temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$ . Concluíam, entretanto, que a esta temperatura uma fração não desprezível do vapor atmosférico era perdida, devendo então, aplicar-se a composição isotópica do vapor obtido, uma correção que considerava a fração do vapor perdido.

*BARROS FERRAZ, SALATI e MATSUI (1971)*, mencionam que o método ideal de coleta é aquele que condensa totalmente o vapor d'água contido na amostra de ar recebida. Esse método de coleta total, embora não seja de difícil execução requer equipamentos de precisão e só podem ser executados em laboratório de alto vácuo.

Tal sistema mostra-se ideal, pois toda a água é condensada, para amostras que requerem pouca quantidade de água para análise.

Segundo *MATSUI et alii (1971)*, são requeridas cerca de 7 a 10 mg de água para as análises de deutério e cerca de 5 g para as análises de oxigênio-18. Assim, este sistema, é impraticável para a amostragem de vapor para análises de  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , devido ao tamanho teórico que assumiria para coletar aquela quantidade de água.

Este método, em uso no Centro de Energia Nuclear na Agricultura, foi utilizado e descrito neste trabalho como sistema de referência.

ZIMERMANN (1972) desenvolveu um amostrador automático de vapor de água para investigações sobre isótopos estáveis.

O esquema deste aparelho é mostrado na Figura 4.

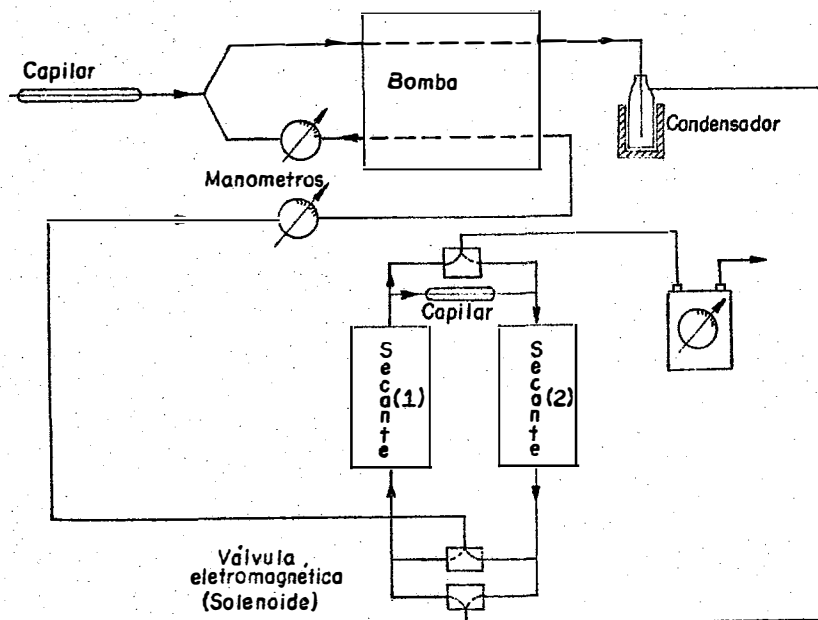


Figura 4 - Esquema do amostrador automático de vapor de água desenvolvido por ZIMERMANN (1972).

Através de uma bomba compressora de membrana, o ar era arrastado de um capilar e empurrado através de um frasco condensador congelado tipo PELTIER, no qual parte do vapor condensava. O ar então passava através de um recipiente com carvão vegetal ativo (secante) onde o restante do vapor era adsorvido. Pelo fato do carvão adsorver uma quantidade limitada de vapor de água, havia necessidade de uma regeneração periódica. Após a umidade do ar ser adsorvi-

da no secante 1, a fração do ar seco era bombeada através do secante 2 adsorvendo a água aí existente, e junto com o ar admitido, alimentava através da bomba, o frasco condensador.

Com este aparelho, uma quantidade de água de cerca de 300 ml podia ser amostrada com uma taxa de 2 l/min.

Nas condições de trabalho a água contida no carvão é cerca de 10 mg de  $H_2O$  por grama de carvão.

*SALATI (1973)\**, relatou a existência de um sistema de coleta de vapor conforme a Figura 5.

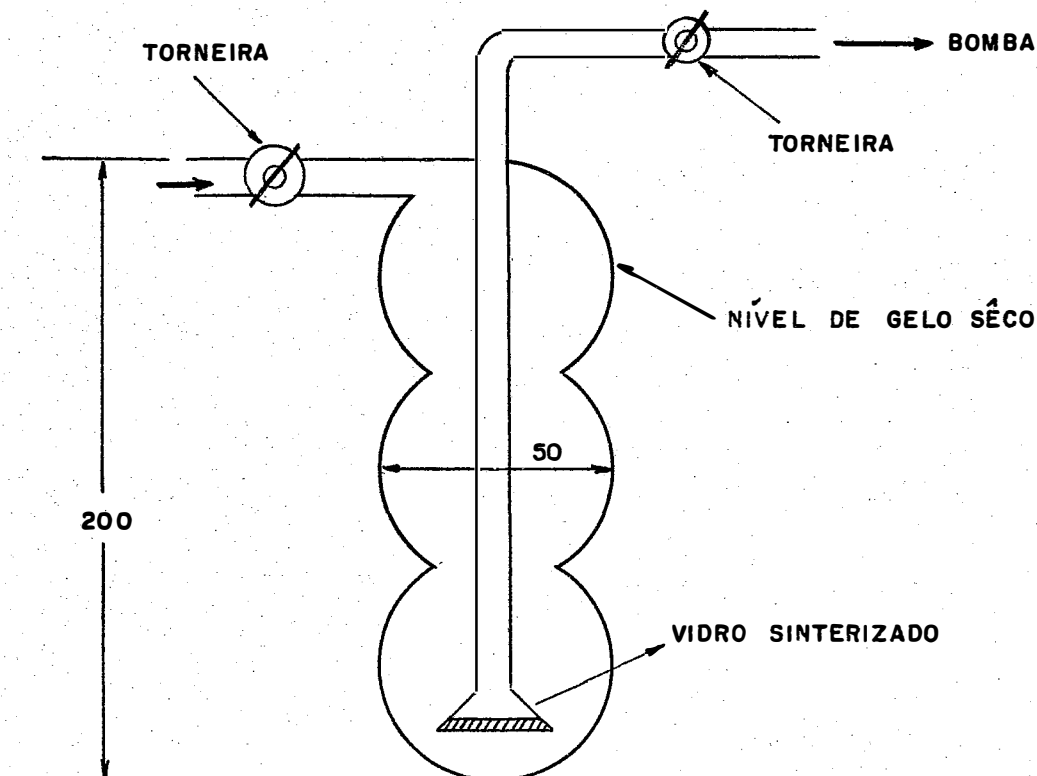


Figura 5 - Sistema de amostragem de vapor d'água utilizando agente refrigerante.

\* - Comunicação Pessoal

O vapor neste sistema é forçado através de uma bomba de vácuo. Durante a coleta, o nível de gelo seco é mantido constante na altura de  $2/3$  do primeiro balão, onde a maior parte do vapor fica condensada. Após a coleta, as torneiras são fechadas. Espera-se pelo derretimento do gelo e obtém-se a água.



---

### 3. TEORIA

---

São apresentados neste capítulo algumas considerações teóricas que julgamos necessárias para melhor compreensão dos fatores envolvidos nos processos de fracionamento isotópico da água. Na coleta de amostras para estudos de variação isotópica, tais fatores devem ser considerados afim de se evitar um provável fracionamento durante a amostragem, fato que comprometeria drasticamente os resultados.

Concomitantemente, são realizadas algumas considerações sobre o comportamento do absorvente utilizado na amostragem.

### 3.1. Conceitos

#### 3.1.1. Isótopos estáveis do H e O usados como traçadores naturais

Na natureza são encontrados os isótopos do hidrogênio  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H(D)}$  e  $^3\text{H(T)}$  e do oxigênio  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  e  $^{18}\text{O}$  cujas proporções em média, segundo *DANSGAARD (1961)*, são as seguintes:

$$^1\text{H} : \text{D} = 999840 : 160 \text{ p.p.m.}$$

$$^{16}\text{O} : ^{17}\text{O} : ^{18}\text{O} = 997600 : 400 : 2000 \text{ p.p.m.}$$

#### 3.1.2. Valor "a"

Define-se como valor "a" de uma amostra a relação entre as concentrações do isótopo pesado e isótopos totais de um determinado elemento. Assim sendo, o valor "a" para o deutério em uma amostra líquida ( $a_{\text{DL}}$ ) expresso em ppm será representado por:

$$a_{\text{DL}} = \frac{[\text{D}]_{\text{L}}}{[\text{H}]_{\text{L}} + [\text{D}]_{\text{L}} + [\text{T}]_{\text{L}}} \times 10^6 \text{ ppm} \quad (1)$$

onde  $[\text{H}]_{\text{L}}$ ,  $[\text{D}]_{\text{L}}$  e  $[\text{T}]_{\text{L}}$  são respectivamente as concentrações de hidrogênio, deutério e trítio na amostra líquida. Similarmente,

$$a_{\text{DV}} = \frac{[\text{D}]_{\text{V}}}{[\text{H}]_{\text{V}} + [\text{D}]_{\text{V}} + [\text{T}]_{\text{V}}} \times 10^6 \text{ ppm} \quad (2)$$

$$a_{\text{OL}} = \frac{[^{18}\text{O}]_{\text{L}}}{[^{16}\text{O}]_{\text{L}} + [^{17}\text{O}]_{\text{L}} + [^{18}\text{O}]_{\text{L}}} \times 10^6 \text{ ppm} \quad (3)$$

$$a_{OV} = \frac{[^{18}\text{O}]_V}{[^{16}\text{O}]_V + [^{17}\text{O}]_V + [^{18}\text{O}]_V} \times 10^6 \text{ ppm} \quad (4)$$

que são respectivamente o valor "a", do D no vapor, do  $^{18}\text{O}$  no líquido e do  $^{18}\text{O}$  no vapor, expressos em p.p.m.

### 3.1.3. Valor R

Denomina-se de valor R (relação isotópica) o quociente da concentração do isótopo mais pesado sobre o mais abundante em uma determinada amostra, ou seja, a relação isotópica de D em uma amostra líquida será expressa por:

$$R_{DL} = \frac{[D]_L}{[^1H]_L} \times 10^6 \text{ ppm} \quad (5)$$

Da mesma forma teremos,

$$R_{DV} = \frac{[D]_V}{[H]_V} \times 10^6 \text{ ppm} \quad (6)$$

$$R_{OL} = \frac{[^{18}\text{O}]_L}{[^{16}\text{O}]_L} \times 10^6 \text{ ppm} \quad (7)$$

$$R_{OV} = \frac{[^{18}\text{O}]_V}{[^{16}\text{O}]_V} \times 10^6 \text{ ppm} \quad (8)$$

valores de R para o D no vapor,  $^{18}\text{O}$  no líquido e  $^{18}\text{O}$  no vapor respectivamente.

#### 3.1.4. Valor $\alpha$

Em um sistema composto de fase líquida destilando em equilíbrio, com constante remoção de vapor, denomina-se de valor  $\alpha$ , ou fator de fracionamento a relação entre o valor R do líquido remanescente ( $R_L$ ) e o valor R da fração infinitesimal evaporada ( $V_V$ ) em determinado instante, ou seja:

$$\alpha_D = \frac{R_{DL}}{R_{DV}} \quad (9)$$

$$\alpha_O = \frac{R_{OL}}{R_{OV}} \quad (10)$$

De acordo com (5) e (6)  $\alpha$  poderá ainda ser expresso por:

$$\alpha_D = \frac{\frac{[D]_L}{[H]_L}}{\frac{[D]_V}{[H]_V}} \quad (11)$$

#### 3.1.5. Valor $\delta$

O padrão natural para estudos das variações de relação isotópica de D e  $^{18}\text{O}$  é aquele que se constitui da relação isotópica média das águas dos oceanos Atlântico, Pacífico e Índico, denominado

de SMOW (*STANDARD MEAN OCEAN WATER*). O SMOW, se relaciona com o padrão do National Bureau of Standards, referência isotópica número um, pelas seguintes expressões:

$$\frac{[D]}{[H]}_{\text{SMOW}} = 1,050 \frac{[D]}{[H]}_{\text{NBS}} - 1 \quad (12)$$

$$\frac{[^{18}\text{O}]}{[^{16}\text{O}]}_{\text{SMOW}} = 1,008 \frac{[^{18}\text{O}]}{[^{16}\text{O}]}_{\text{NBS}} - 1 \quad (13)$$

Define-se como  $\delta$  o desvio do valor R da amostra em relação ao R SMOW, expresso em termos do R SMOW, em partes por mil, ou seja:

$$\delta_{\text{D}}^{\text{‰}} = \frac{R_{\text{OL}} - R_{\text{SMOW}}}{R_{\text{SMOW}}} \times 10^3 = \frac{\frac{[D]_{\text{L}}}{[H]_{\text{L}}} - \frac{[D]_{\text{S}}}{[H]_{\text{S}}}}{\frac{[D]_{\text{S}}}{[H]_{\text{S}}}} \times 10^3 \quad (14)$$

e também,

$$\delta_{^{18}\text{O}}^{\text{‰}} = \frac{R_{\text{OL}} - R_{\text{SMOW}}}{R_{\text{SMOW}}} \times 10^3 = \frac{\frac{[^{18}\text{O}]_{\text{L}}}{[^{16}\text{O}]_{\text{L}}} - \frac{[^{18}\text{O}]_{\text{S}}}{[^{16}\text{O}]_{\text{S}}}}{\frac{[^{18}\text{O}]_{\text{S}}}{[^{16}\text{O}]_{\text{S}}}} \times 10^3 \quad (15)$$

### 3.2. Consideração sobre o fator de fracionamento isotópico

Em todo o processo de condensação ou evaporação natural, ocorre o fracionamento isotópico devido a dois fatores principais:

a) Diferenças de pressão de vapor saturante (P) existentes sobre água e gelo constituídos de elementos "leves" e "pesados".

b) Efeitos cinéticos diferenciais.

Com relação a D e  $^{18}\text{O}$  sabe-se que a pressão de vapor saturante sobre água e gelo constituída de elementos leves, é maior que aquela exercida por água constituída de elementos pesados, ou seja:

$$P_{\text{água pesada}} > P_{\text{água leve}}$$

Como a cada molécula de água está associada a um elemento leve ou pesado a notação mais usual é a seguinte:

$$P_{\text{H}} > P_{\text{D}} \quad (16)$$

e também,

$$P_{\text{O}^{16}} > P_{\text{O}^{18}} \quad (17)$$

Demonstra-se que o fator de fracionamento isotópico devido as diferenças de pressão de vapor saturante é exatamente igual ao quociente destas grandezas da seguinte maneira:

Considere-se u'a mistura de  $\text{HD}^{16}\text{O}$  e  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  (desprezando-se os outros isótopos menos abundantes) na fase líquida em equilíbrio

com seu vapor saturante. As frações molares de D ( $X_{DL}$ ) e H ( $X_{HL}$ ) no líquido serão respectivamente:

$$X_{DL} = \frac{[D]_L}{[D]_L + [H]_L} \quad (18)$$

$$X_{HL} = \frac{[H]_L}{[D]_L + [H]_L} \quad (19)$$

sendo também,

$$X_{HL} = 1 - X_{DL} \quad (20)$$

Segundo a lei Raoult, em uma solução em equilíbrio as pressões parciais de  ${}^1\text{H}_2{}^{16}\text{O}(P_H)$  e de  $\text{HD}^{16}\text{O}(P_D)$ , serão iguais ao produto das respectivas frações molares, multiplicadas pelo valor das pressões saturantes ( $P^0$ ) sobre o líquido puro a mesma temperatura ou seja:

$$P_D = X_{DL} P_D^0 \quad (21)$$

$$P_H = (1 - X_{DL}) P_H^0 \quad (22)$$

ou ainda,

$$\frac{X_{DL}}{1 - X_{DL}} = \frac{\frac{P_D}{P_D^0}}{\frac{P_H}{P_H^0}} = \frac{P_D P_H^0}{P_H P_D^0} \quad (23)$$

Tendo-se em conta também de acordo com (18) e (19) que

$$\frac{x_{DL}}{1 - x_{DL}} = \frac{\frac{[D]_L}{[D]_L + [^1H]_L}}{1 - \frac{[D]_L}{[D]_L + [H]_L}} = \frac{[D]_L}{[^1H]_L} \quad (24)$$

teremos substituindo (24) em (23):

$$\frac{[D]_L}{[^1H]_L} = \frac{P_D P^0_H}{P_H P^0_D} \quad (25)$$

Por outro lado, considerando-se apenas a fase vapor em equilíbrio, podemos escrever:

$$\frac{[D]_V}{[H]_V} = \frac{P_D \frac{V}{RT}}{P_H \frac{V}{RT}} = \frac{P_D}{P_H} \quad (26)$$

sendo V e T o volume e temperatura da fase gasosa considerada.

Substituindo-se (26) e (25) no conceito de  $\alpha$  da equação (11) teremos:

$$\frac{\frac{[D]_L}{[^1H]_L}}{\frac{[D]_V}{[^1H]_V}} = \frac{\frac{P_D P^0_H}{P_H P^0_D}}{\frac{P_D}{P_H}} \quad (27)$$



ou ainda:

$$\alpha_D = \frac{P^0_H}{P^0_O} \quad (28)$$

e analogamente para o  $^{18}O$ ,

$$\alpha_{^{18}O} = \frac{P^0_{^{16}O}}{P^0_{^{18}O}} \quad (29)$$

Desde que a  $P^0$  do elemento "leve" é sempre maior que a  $P^0$  do elemento pesado, vemos que  $\alpha$  será sempre maior que a unidade.

### 3.3. Considerações sobre o fracionamento isotópico

Na utilização dos isótopos naturais como traçadores, e mesmo para possibilitar a tomada correta da amostra, é importante conhecer-se de que modo, nos processos de evaporação e condensação natural se relacionam os seguintes parâmetros:

$R^0_L$  e  $R^0_V$  = relação isotópica inicial do líquido e do vapor.

$R_L$  e  $R_V$  = relação isotópica da fração do líquido condensada ou evaporada em estágio arbitrário do processo.

$q^0_L$  e  $q_L$  = respectivamente massa inicial e massa num estágio qualquer do líquido evaporante.

$\alpha$  = fator de fracionamento num estágio qualquer de evaporação ou condensação.

É óbvio que na natureza poucas são as situações nas quais os processos de fracionamento ocorrem quase estaticamente, completamente isotérmicos ou adiabáticos, mas para derivação dos modelos de fracionamento temos que assumir tais aproximações.

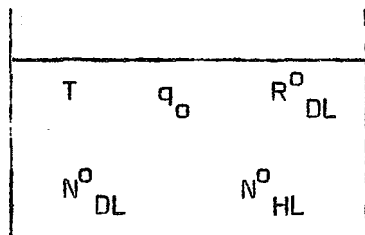
### 3.3.1. Fracionamento da água devido a evaporação isotérmica

Suponhamos uma massa inicial de água ( $q_0$ ) evaporando em equilíbrio isotérmico. Num estágio qualquer do processo a massa se reduzirá a  $q < q_0$ , sendo neste instante, de acordo com o conceito(5):

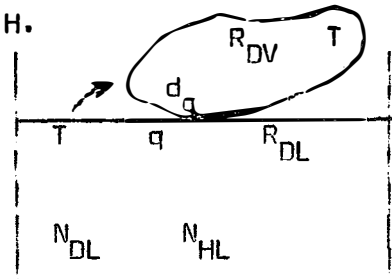
$$R_{DL} = \frac{[D]_L}{[H]_L} = \frac{[N_D]_L}{[N_H]_L} \cdot \frac{m_{DL}}{m_{HL}} = \frac{[N_D]_L}{[N_H]_L} \mu \quad (30)$$

$$R_{DV} = \frac{[dD]_V}{[dH]_V} = \frac{[dN_D]_V}{[dN_H]_V} \cdot \frac{m_{DL}}{m_{HL}} = \frac{[dN_D]_V}{[dN_H]_V} \mu \quad (31)$$

sendo  $[N_D]_L$  e  $[N_H]_L$  os números de moles de D e H no líquido, e  $[dN_D]_V$  e  $[dN_H]_V$ , as frações de D e H contidas numa parcela infinitesimal de vapor ( $dq$ ) emitida pelas  $q$  gramas de líquido, no estágio inicial(A) e no estágio arbitrário (B), que se evapora à temperatura  $T$ , e  $\mu$  a relação entre as massas moleculares do D e H.



A - Estágio Inicial



B - Estágio Arbitrário

Neste estágio arbitrário a variação da relação isotópica do líquido devida a evaporação infinitesimal dq será de acordo com (30).

$$dR_{DL} = \mu d \frac{[N_D]_L}{[N_H]_L} = \mu \frac{[dN_D]_L}{[N_H]_L} - \mu \frac{[N_D]_L}{[N_H]_L^2} \cdot [dN_H]_D \quad (32)$$

Substituindo (30) em (32) teremos:

$$dR_{DL} = \frac{[dN_D]_L}{[N_D]_L} \cdot R_{DL} - R_{DL} \frac{[dN_H]_L}{[N_H]_L} \quad (33)$$

ou ainda rearranjando,

$$\frac{dR_{DL}}{R_{DL}} = \frac{[dN_D]_L}{[N_D]_L} - \frac{[dN_H]_L}{[N_H]_L} \quad (34)$$

Mas de acordo com (9) e (31) o valor  $\alpha_D$  será neste instante:

$$\alpha_D = \frac{R_{DL}}{R_{DV}} = \frac{R_{DL}}{\frac{[dN_D]_V}{[dN_H]_V} \cdot \mu} \quad (35)$$

e sendo,

$$\frac{[dN_D]_V}{[dN_H]_V} = \frac{[dN_D]_L}{[dN_H]_L} \quad (36)$$

$$\text{visto que } [dN_D]_V = [dN_D]_L \quad (37)$$

e também,

$$[dN_H]_V = - [dN_H]_L \quad (38)$$

substituindo (36) em (35) teremos:

$$\alpha_D = \frac{R_{DL}}{\frac{[dN_D]_L}{[dN_H]_L} \cdot \mu} \quad (39)$$

ou ainda,

$$[dN_D]_L = \frac{R_{DL} [dN_H]_L}{\alpha_D \cdot \mu} \quad (40)$$

A expressão (40) substituída em (34) nos dará:

$$\frac{dR_{DL}}{R_{DL}} = \frac{R_{DL}}{\alpha_D [N_D]_L \cdot \mu} \cdot [dN_H]_L - \frac{[dN_H]_L}{[N_H]_L} \quad (41)$$

Lembrando que de acordo com (30),

$$\frac{R_{DL}}{[N_D]_L} = \frac{\mu}{[N_H]_L} \quad (42)$$

e substituindo (42) em (41) teremos:

$$\frac{dR_{DL}}{R_{DL}} = \frac{1}{\alpha_D} \frac{[dN_H]_L}{[N_H]_L} - \frac{[dN_H]_L}{[N_H]_L}, \text{ ou ainda,}$$

$$\frac{dR_{DL}}{R_{DL}} = \frac{[dN_H]_L}{[N_H]_L} \cdot \left( \frac{1}{\alpha_D} - 1 \right) \quad (43)$$

que integrada nos dará:

$$\frac{R_{DL}}{R_{DL}^0} = \left( \frac{[N_H]_L}{[N_H^0]_L} \right)^{\left( \frac{1}{\alpha_D} - 1 \right)} \quad (44)$$

### 3.3.2. Fracionamento isotérmico em função da massa

Pode-se expressar o fracionamento isotérmico em um determinado estágio da evaporação isotérmica em função das massas inicial ( $q_L^0$ ) e do estágio arbitrário ( $q_L$ ) como se segue sendo:

$$q_L = M_H N_{HL} + M_D N_{DL} \quad (45)$$

e também, de acordo com (30) sendo:

$$\mu = \frac{M_D}{M_H} \quad (46)$$

onde  $M_H$  e  $M_D$  são as massas moleculares e  $N_{DL}$  e  $N_{HL}$  os números de moles do D e H no líquido. Substituindo (46) em (45) teremos:

$$q_L = M_H N_{HL} + \mu M_H N_{DL} \quad (47)$$

e de acordo com (5), e (46) sendo,

$$R_{DL} = \frac{[D]_L}{[H]_L} = \frac{[M_D N_{DL}]}{[M_H N_{HL}]} = \mu \frac{[N_{DL}]}{[N_{HL}]} \quad (48)$$

inserindo (48) em (47),

$$q_L = M_H N_{HL} + M_H R_{DL} N_{HL} \quad (49)$$

ou ainda,

$$q_L = M_H N_{HL} (1 + R_{DL}) \quad (50)$$

e analogamente,

$$q_L^0 = M_H N_{HL}^0 (1 + R_{DL}^0) \quad (51)$$

Desta maneira, dividindo (51) e (50), teremos:

$$\frac{N_{HL}}{N_{HL}^0} = \frac{\frac{q_L}{M_H (1 + R_{DL})}}{\frac{q_L^0}{M_H (1 + R_{DL}^0)}} = \frac{q_L}{q_L^0} \frac{(1 + R_{DL}^0)}{(1 + R_{DL})} \quad (52)$$

Inserindo agora (52) na expressão (44) obteremos finalmente:

$$\frac{R_{DL}}{R_{DL}^0} = \left[ \frac{q_L \cdot (1 + R_{DL}^0)}{q_L^0 \cdot (1 + R_{DL})} \right]^{\left( \frac{1}{\alpha_D} - 1 \right)} \quad (53)$$

Analogamente para um processo de condensação teríamos:

$$\frac{R_{DV}}{R_{DV}^0} = \left[ \frac{q_V \cdot (1 + R_{DV}^0)}{q_V^0 \cdot (1 + R_{DV})} \right]^{\left( \frac{1}{\alpha_V} - 1 \right)} \quad (54),$$

onde  $q_V^0$  e  $q_V$  são respectivamente as massas inicial e fração condensada do vapor.

### 3.3.3. Fracionamento em processos não isotérmicos

Sendo o valor  $\alpha$  dependente da temperatura na forma das equações citadas por MAJOUBE (1971),

$$L_n(\alpha_D) = \frac{24,844}{T^3} \cdot 10^3 - \frac{76,248}{T} + 52,612 \cdot 10^{-3} \quad (55)$$

$$L_n(\alpha_{18,0}) = \frac{1,137}{T^3} \cdot 10^3 - \frac{0,4156}{T} - 2,0667 \cdot 10^{-3} \quad (56)$$

é óbvio que além de depender das quantidades de massa evaporada ou condensada o valor de  $R$  no líquido residual é dependente da temperatura na qual se dá a condensação ou evaporação. Sendo praticamente impossível equacionar o fracionamento em condições de temperatura variável, tem se utilizado, dentro de certos limites, com razoável aproximação, as mesmas equações de processos isotérmicos, assumindo-se para  $\alpha$  um valor médio entre temperatura inicial e final do processo de condensação ou evaporação.

### 3.3.4. Relações entre os valores de R na fase condensada e na fase vapor de uma amostra

Considerando-se uma amostra constituída de ar seco mais vapor d'água que passa por um sistema de captura do vapor, onde se distingue uma fase condensada e uma fase a condensar, a dependência entre a relação isotópicas do vapor ( $R_{DV}$ ) e do líquido condensado ( $R_{DL}$ ), poderá ser derivada da seguinte maneira:

sendo,

$Q_{DV}$  = quantidade total de deutério na fase vapor,

$Q_{DL}$  = quantidade total de deutério na fase líquida,

$q_{HV}^0$  = quantidade total de hidrogênio na fase vapor,

$R_{DV}^0$  = relação isotópica inicial do deutério no vapor,

podemos escrever, pelo balanço de massa

$$Q_{DV} + Q_{DL} = q_{HV}^0 R_{DV}^0 \cdot 10^6 \quad (57),$$

e também,

$$Q_{DV} = R_{DV} (q_{HV}^0 - q_{HL}) \quad (58)$$

$$Q_{DL} = R_{DL} q_{HL} \quad (59)$$

onde,

$q_{HL}$  = quantidade total de hidrogênio no líquido condensado.

$R_{DV}$  = relação isotópica do deutério no vapor remanescente.

$R_{DL}$  = relação isotópica do líquido condensado.



Substituindo (58) e (59) em (57) teremos:

$$R_{DV} \cdot (q_{HV}^0 - q_{HL}) + R_{DL} \cdot q_{HL} = q_{HV}^0 \cdot R_{DV}^0 \quad (60)$$

Sendo o conceito de  $\alpha$  de acordo com (9)

$$\alpha = \frac{R_{DL}}{R_{DV}} \quad (9)$$

Substituindo (9) em (60), obteremos:

$$\frac{R_{DL}}{\alpha} \cdot (q_{HV}^0 - q_{HL}) + R_{DL} \cdot q_{HL} = q_{HV}^0 \cdot R_{DV}^0 \quad (61),$$

ou ainda,

$$R_{DL} = \frac{\alpha q_{HV}^0 \cdot R_{DV}^0}{(q_{HV}^0 - q_{HL}) + \alpha q_{HL}} \quad (62)$$

A equação (62) nos mostra que a todo instante o valor  $R_{DL}$  depende para uma mesma amostra da temperatura de condensação e da quantidade do líquido condensado.

### 3.3.5. Algumas propriedades do Tamiz utilizado

O Tamiz Molecular ou molecular sieve é um trocador inorgânico de íons semelhante aos zeólitos naturais.

Segundo *HELFERICH (1962)*, nos anos recentes, vários zeólitos tem sido sintetizados com estrutura cristalina completamente regulares, sendo a maior parte deles por um método que envolve cristalização e elevação de temperatura para soluções contendo sílica, alumina e alkali. Estes produtos, são cópias dos materiais naturais.

Estes tamizes, como trocadores de íons, são de pequena importância prática, contudo eles são muito usados como absorventes altamente específicos, por causa de seus poros rigorosamente uniformes, eles atuam como uma "peneira molecular".

*BDH (1969)*, explica que as cavidades vazias possuem uma forte tendência para recapturar moléculas d'água, eliminadas na fabricação, e quando esta não estiver presente receberá qualquer molécula suficientemente pequena para passar dentro dela. Esta capacidade de absorver, permite aos tamizes separar moléculas menores que os tamanhos dos poros dos quais eles são maiores.

Ainda segundo *HELPERICH (1962)*, vários tipos de "Molecular Sieve", são úteis comercialmente: os sieves tipo X (fanjasitas sintética) e tipo A (cópia não exata do natural) tem diâmetros de poros de aproximadamente 10 a 13 e 3 a 5 Å, respectivamente.

Os sieves são disponíveis como pós micro-cristalinos, pérolas ou "pellets" que se constituem de microcristais em uma blindagem porosa de argila.

Os produtos são extremamente insolúveis. Sua composição química não é estequiométrica e depende das condições sob as quais eles são precipitados. A determinação da estrutura ainda não está bem conhecida e uma configuração semelhante é mostrada na Figura 6.

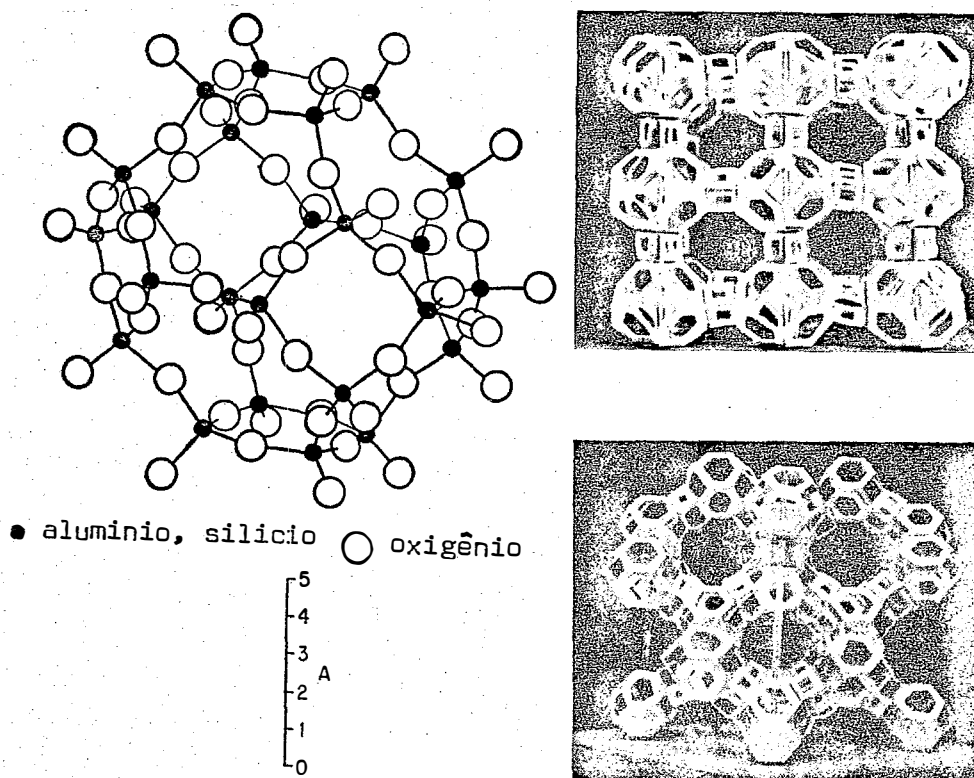


Figura 6 - Estrutura dos tamizes moleculares LINDE. Estruturas da unidade cubo octaedral (a esquerda) e a reunião dos cubos octaedros nos tamizes tipo A (a direita superior) e do tipo X (a direita inferior) - HELFERICH (1962).

*GRYAZNOVA et alii* (1963) comentam que atualmente há comparativamente poucos trabalhos em separação de isótopos de Hidrogênio em Molecular Sieve. Citam que investigadores japoneses usando cromatografia gasosa detectaram uma boa separação no tipo 5 A, na temperatura de N líquido e pressão de 330 mm Hg. Citam também que foram efetuadas separação no tipo 13 X.

No efeito da separação comparativa de vários absorventes do

tipo Molecular Sieve: 3A, 4A, 5A e 13X, os autores obtiveram um fator de separação relativamente alto ( $\alpha = D_2/H_2 > 2$ ), mas concluem que esta separação dos isótopos de hidrogênio não estão ligados ao efeito peneira.

Os autores notaram que a composição química do adsorvente modifica apreciavelmente o fator de separação.

*OSTLUND (1967)*, procurando um sistema de amostragem para coleta de trítio na água do ar, investigou as propriedades de vários adsorventes, tendo a escolha recaído sobre o "TAMIS MOLECULAR 4A". As propriedades de adsorção para este material foi estudada, sendo apresentada na Tabela I o resumo destas propriedades.

Tabela I - Propriedades do Tamiz Molecular 4A (por 100 g de Tamiz Molecular) apresentada por *OSTLUND (1967)*.

---

Memória após bombeamento à 325°C por 2 horas, pressão final 1 $\mu$ . . . . .	0,50 g H <sub>2</sub> O
Memória após bombeamento à 550°C por 5 horas, pressão final 2 $\mu$ . . . . .	0,10 g H <sub>2</sub> O
Memória de segunda ordem à 550°C . . . . .	indetectável
Quantidade de água perdida da amostra quando 15 g de água é absorvida de ar de umidade relativa com 59% a uma velocidade espacial de 12 seg <sup>-1</sup> . . . . .	0,05 g H <sub>2</sub> O
Temperatura na qual o Tamiz Molecular começa a se decompor . . . . .	600°C
Conteúdo de água do material na Fábrica . . . . .	2 g, 800 T.U.

---

---

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

---

---

### 4.1. Materiais

#### 4.1.1. Balão de amostragem de referência do vapor d'água do ar

Para a amostragem do vapor d'água do ar para referência foi utilizado um balão de pyrex, com capacidade de 500 ml, dotado de torneira de 6 mm para alto vácuo e junta tipo fêmea nº 14/35. O esquema do balão pode ser visto na Figura 7.

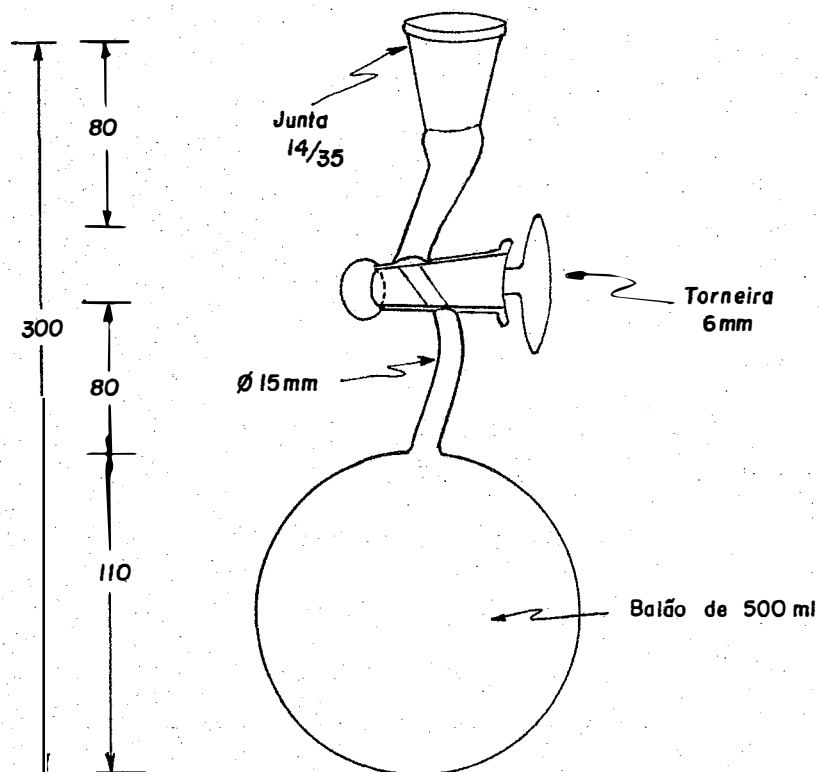


Figura 7 - Balão de amostragem de referência do vapor d'água do ar. (Medidas em milímetros).

#### 4.1.2. Braço de ligação do balão de amostragem

O braço utilizado para a ligação entre o balão e o sistema de preparo de amostra H, foi construído de tubo de vidro de pyrex de Ø 12 mm com uma constrição no seu maior comprimento, com a finalidade de dar um fluxo lento ao gás do balão evitando um possível fracionamento, e tendo uma curvatura em forma de "U" em uma das extremidades. As extremidades eram dotadas de juntas do tipo macho

nº 14/35, e tinham direção opostas.

O esquema deste tubo pode ser visto na Figura 8.

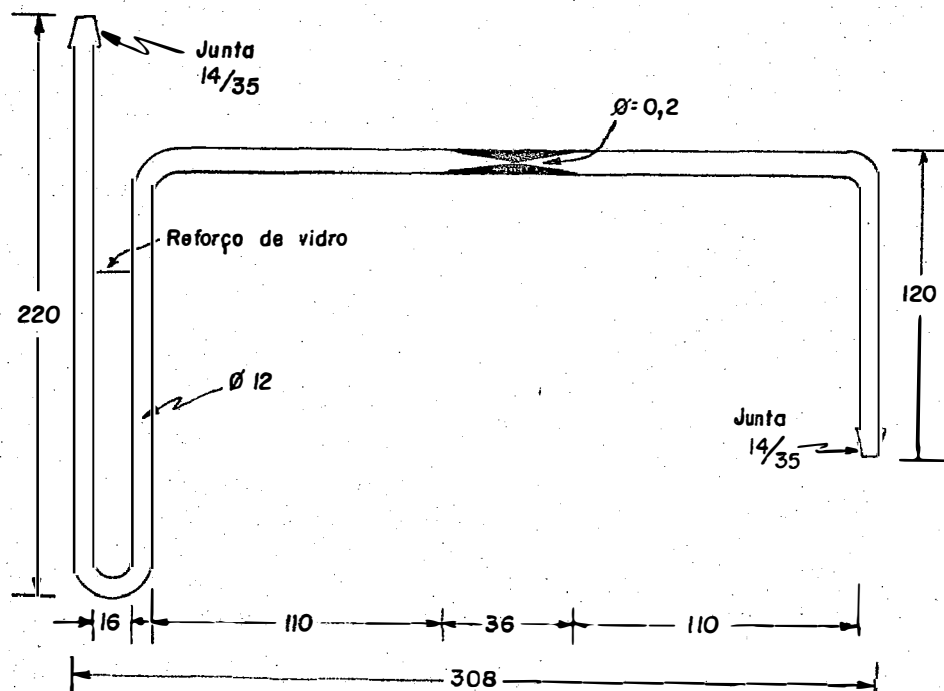


Figura 8 - Tubo de ligação utilizado entre o balão de amostra e o sistema de preparo de H. (Medidas em milímetros).

#### 4.1.3. Sistema coletor de vapor d'água do ar com Tamiz Molecular tipo 4A

O sistema se consistiu de um tubo de pyrex de diâmetro de 25 mm com um tubo interno também em pyrex com  $\varnothing$  10 mm, provido na sua extremidade inferior de uma placa de vidro sinterizado. As duas

extremidades eram dotadas de torneiras de 6 mm para alto vácuo com juntas do tipo macho nº 14/35. Seu interior era preenchido com aproximadamente 50 g de Tamiz Molecular tipo 4A.

O esquema deste sistema pode ser visto na Figura 9.

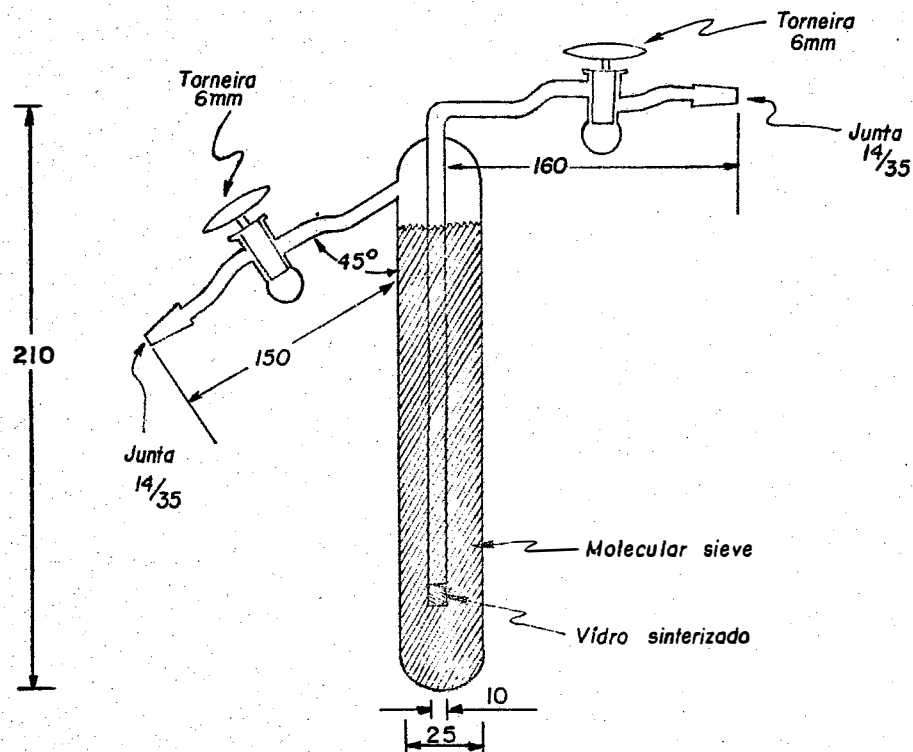


Figura 9 - Sistema coletor de vapor d'água com Tamiz Molecular tipo 4A. (Medidas em milímetros).

#### 4.1.4. Tamiz Molecular

Foi utilizado como absorvente, partindo dos dados preliminares obtidos por *OSTLUND (1967)* o Tamiz Molecular tipo 4A, na forma de pérolas fabricado pela E. MERCK. DARMSTANT (Art. 5708).



#### 4.1.5. Sistema coletor d'água

Foi desenvolvido um sistema coletor para obtenção da água amostrada pelo sistema coletor de vapor. O esquema deste sistema pode ser visto na Figura 10. Este sistema foi construído basicamente de tubos de pyrex de 1 cm de diâmetro. Em cada uma das extremidades existe um tubo destacável com junção tipo macho e fêmea que receberam os nomes de balão coletor d'água do sistema e balão coletor d'água extraída, respectivamente, o do lado do sistema de vácuo e o do lado do sistema coletor de vapor. Entre eles foi instalado uma torneira tripla ( $T_3$ ) sendo a parte inferior ligada a um balão de expansão através de junção macho e fêmea 14/35 cuja saída inferior foi conectada a um tubo de vidro mergulhado em um reservatório de mercúrio. Entre os dois lados desta torneira foi feita uma derivação com uma constricção e uma torneira de 6 mm ( $T_4$ ). A continuação do tubo interno do balão coletor d'água extraída estava dotado de uma inclinação de  $45^\circ$  e na sua extremidade existia uma junção do tipo fêmea nº 14/35 para adaptação do sistema coletor de vapor.

#### 4.1.6. Sistema de decomposição da água e análise do hidrogênio

A decomposição da água obtida e sua conversão em hidrogênio foi feita no sistema empregado por *MATSUI et alii (1971)*. O sistema de decomposição da água utilizado, está esquematicamente representado na Figura 11.

Na análise da variação natural de deutério existente na amostra de hidrogênio, empregou-se o espectrômetro de massa VARIAN-MAT, modelo GD-150, do Laboratório de Espectrometria de Massa do Centro de Energia Nuclear na Agricultura.

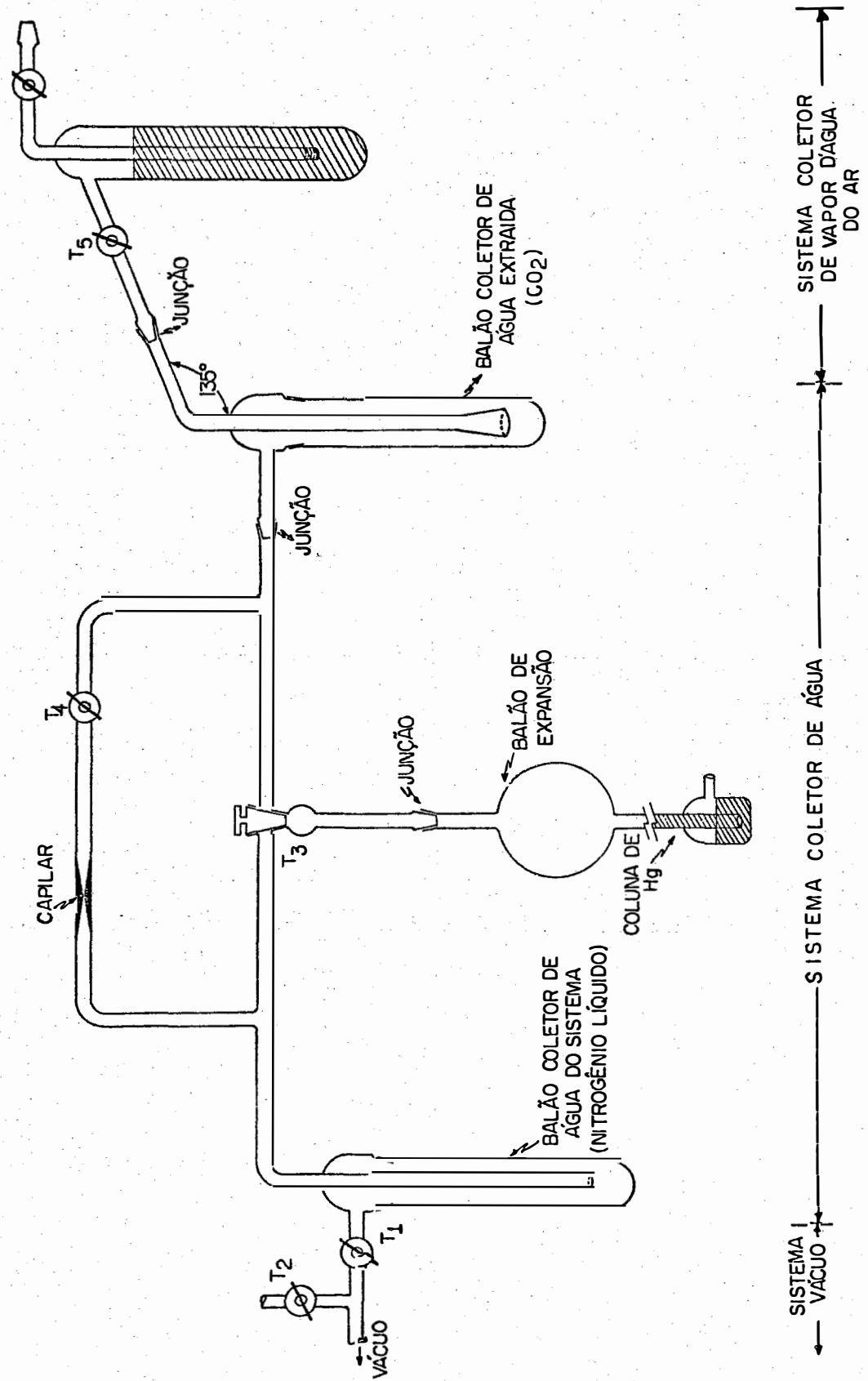


Figura 10: Sistema coletor d'água acoplado aos sistemas coletor de vapor d'água do ar e de vacuo.

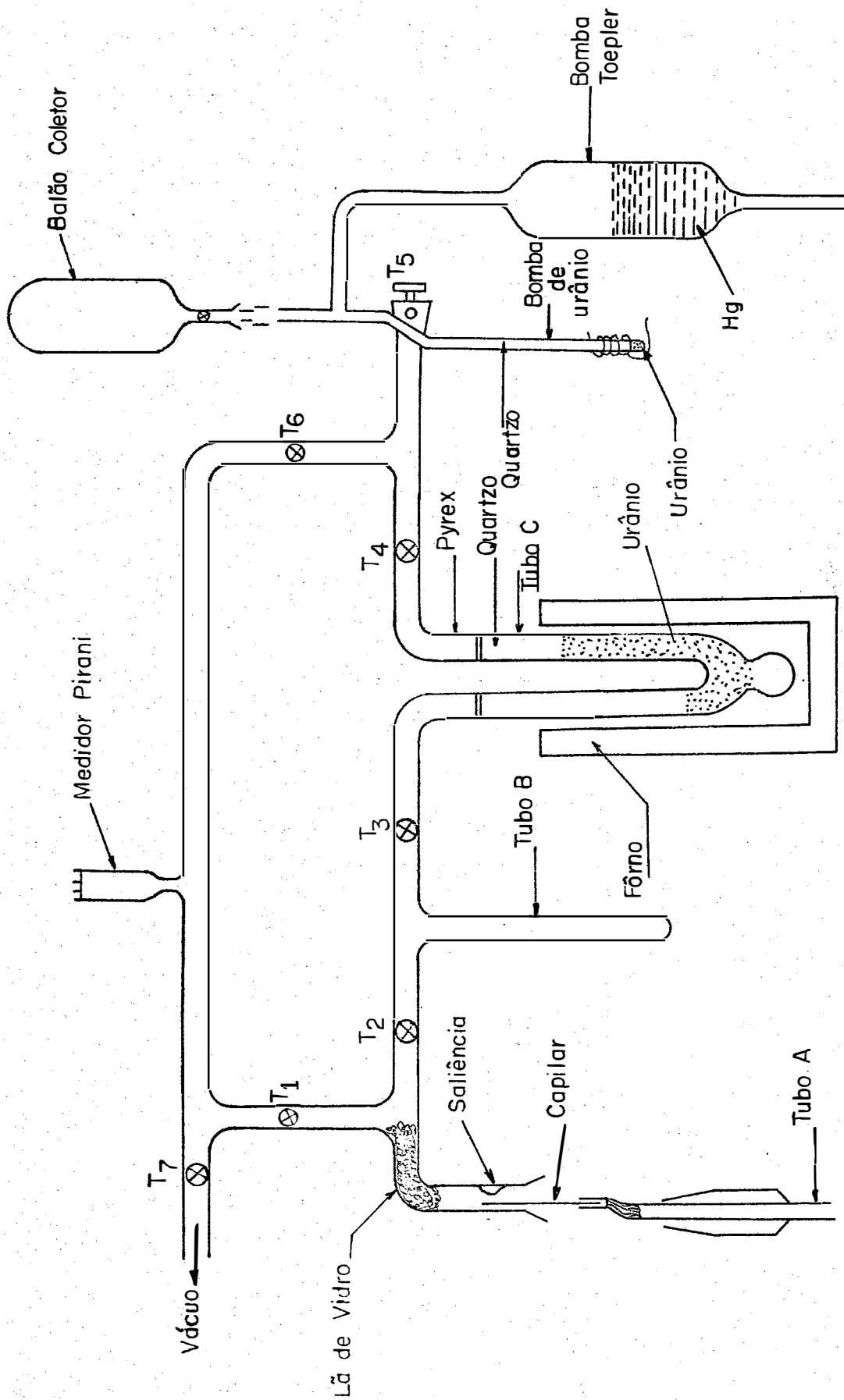


Figura 11 - Esquema do sistema de decomposição da água pelo método metálico.

#### 4.1.7. Sistema de preparo e análise do oxigênio

O preparo das amostras de água para a análise do oxigênio-18 foi obtido através do emprego de um sistema de admissão de  $\text{CO}_2$  e de um sistema de extração de  $\text{CO}_2$ , conforme proposto por *EPSTEIN e MAYEDA (1953)*. Empregou-se também um agitador à temperatura constante. Os sistemas de admissão e extração do  $\text{CO}_2$  utilizados no preparo das amostras encontra-se representado em esquema, na Figura 12.

Para análise da variação natural de oxigênio-18 na amostra preparada, utilizou-se o espectrômetro de massa da VARIAN-MAT, modelo CH-4 do Centro de Energia Nuclear na Agricultura.

#### 4.1.8. Sistema de aquecimento

O forno utilizado para aquecimento do Sistema Coletor, foi construído com 20 metros de fio níquel-cromo AWG-24, bobinados em um tubo com diâmetro externo de 3 cm. Esta espira de resistência foi colocada dentro de um tubo de alumínio de 7,5 cm de diâmetro e o espaço entre eles preenchido com cimento refratário. Posteriormente, o lado externo foi isolado termicamente, com fitas de amianto, para facilitar o manuseio.

Para fornecer a diferença de potencial desejada ao forno foi utilizado um transformador variável, tipo VM-115 da Sociedade Técnica Paulista S.A. - Brasil, com entrada de 115V e saída variável entre 0 Volts à 130 Volts para corrente máxima de 11 ampéres.

#### 4.1.9. Suporte do sistema

Foi construído um suporte para montagem do sistema com bar-

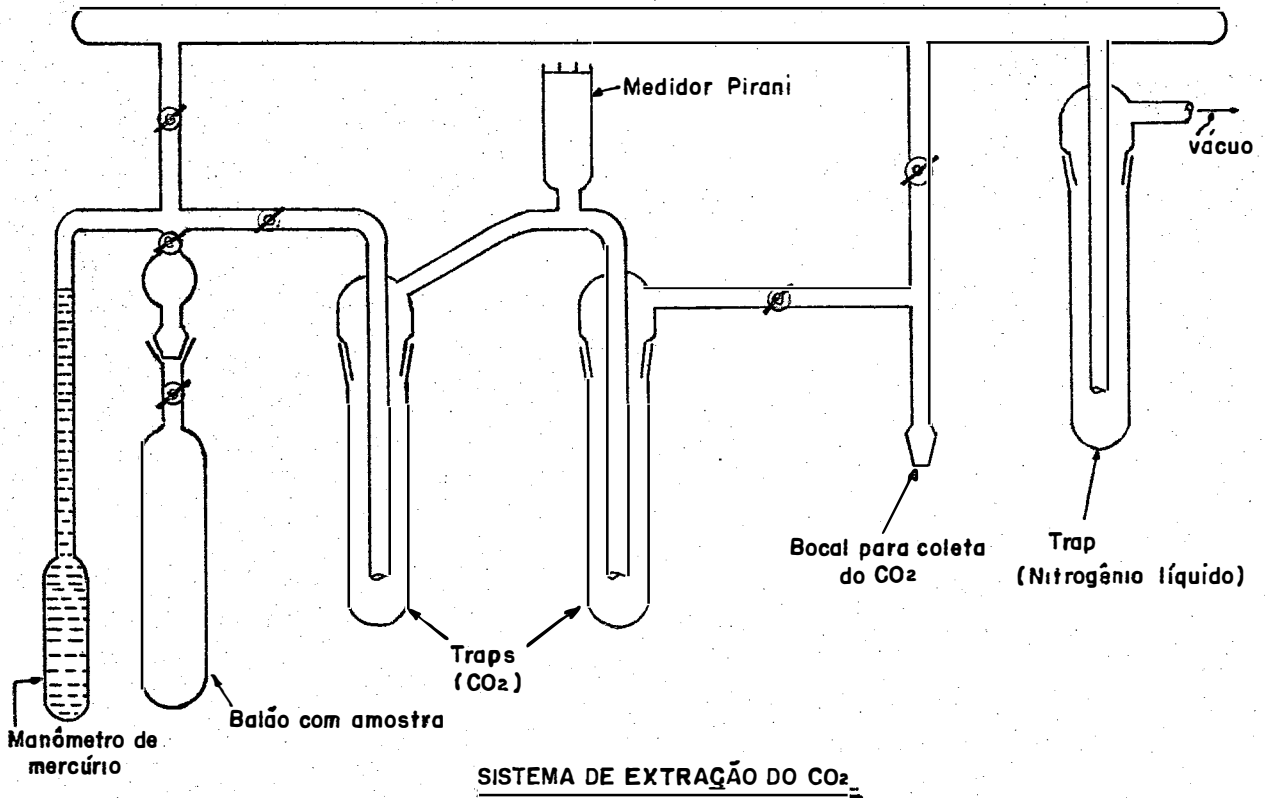
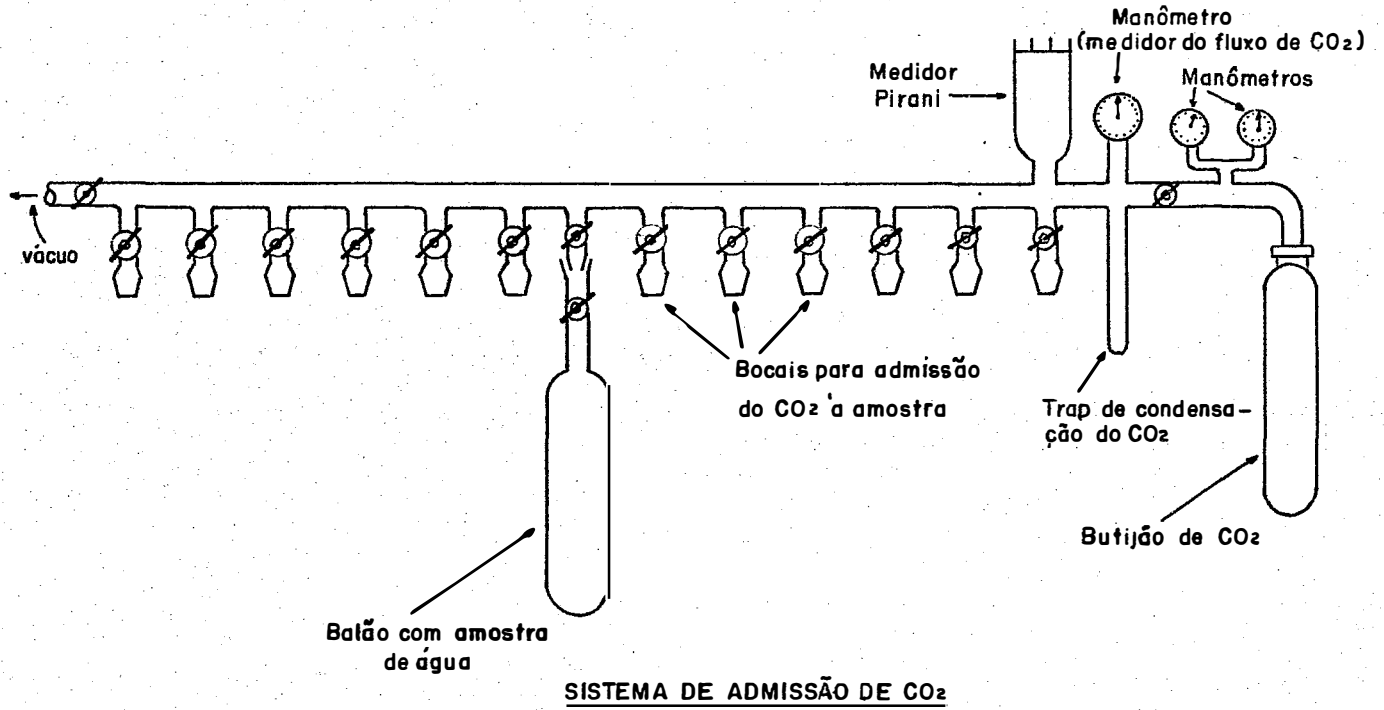


Fig. 12 -Esquema dos sistemas de admissão e extração do CO<sub>2</sub>, usados no preparado da amostra de água, para análise do conteúdo de oxigênio-18.

ras de ferro de  $\emptyset$  1/2" com 1 metro de comprimento, espaçados entre si de 15 cm, formando um xadrez soldados nas pontas. Como base utilizou-se uma vigota de madeira de 12 X 6 X 100 cms onde se encaixaram os ferros para dar maior estabilidade.

#### 4.1.10. Sistema de vácuo

Para fazer vácuo no sistema, utilizou-se uma bomba do tipo Welch Duo-Seal, produzida pela Sargent Welch Scientific Co. USA, modelo 1402 acoplada a um motor de 1/2 HP, que permitia vácuo da ordem de  $1.10^{-4}$  torr, com velocidade da bomba em torno de 525 rpm.

#### 4.1.11. Bomba de fluxo

Para forçar o fluxo no sistema coletor de vapor utilizou-se de uma bomba de aquário que dava um fluxo de 0,6 litros por minuto e uma bomba do tipo H. MAIHAK tipo GF-21 acoplado com motor, que permitia um fluxo regulável máximo de  $2 \text{ l X min}^{-1}$  e para fluxos maiores uma bomba de vácuo tipo 2 VC da indústria mecânica PRIMAR Ltda., Brasil, acoplada a motor de 1/2 HP, que permitia um fluxo máximo de  $37 \text{ l X min}^{-1}$ . Para fluxos maiores que  $2 \text{ l X min}^{-1}$ , utilizou-se um fluxímetro da AGA, tipo duplo para vazão de oxigênio, que permitia regulagem da vazão de zero a  $30 \text{ l X min}^{-1}$ .

#### 4.1.12. Psicrômetro

Na obtenção dos dados de temperatura do ar e temperatura do bulbo úmido para cálculos da umidade absoluta, utilizou-se um psicrômetro do tipo AUGUST, de fabricação LAMBRECHT, com aspiração nos dois termômetros. Os termômetros empregados são de mercúrio com escala de  $-15^{\circ}\text{C}$  a  $+ 61^{\circ}\text{C}$  com divisões de  $0,2^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.1.13. Sistema para teste de eficiência do Tamiz Molecular

O sistema é composto de quatro partes, assim discriminadas: secadores, evaporador, coletor e sistema de fluxo. Um esquema deste sistema pode ser visto na Figura 13.

##### a. Secadores

Constituído por dois "traps" de pyrex, interligados entre si, sendo que na entrada do segundo "trap", existe uma placa de vidro sinterizado. As dimensões dos "traps" são de 35 cm X 4 cm e os tubos de ligação  $\varnothing$  1 cm.

##### b. Evaporador

Constituído por um "trap" com conexão inversa para a admissão da amostra. Para forçar a evaporação da água, utiliza-se de um forno (descrito em 4.1.8.).

##### c. Coletor

É constituído pelo sistema coletor de vapor d'água do ar, com Tamiz Molecular tipo 4A, descrito em 4.1.3.

##### d. Sistema de fluxo

Composto por um fluxímetro e uma bomba de fluxo (item 4.1.11) conectada ao coletor, através de tubo flexível de latex.

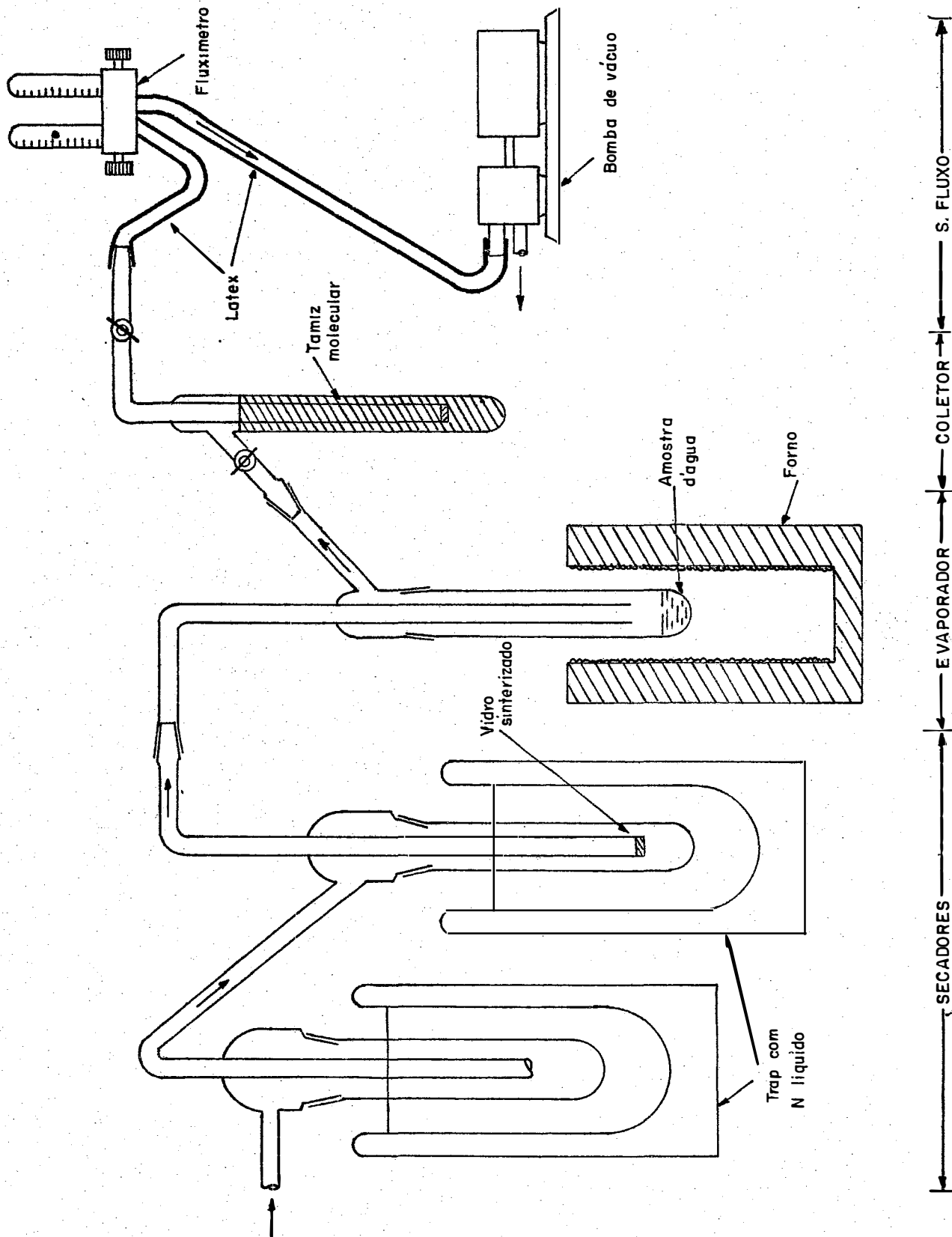


Fig. 13 Esquema do sistema utilizado para teste de absorção da água pelo tamiz molecular.



#### 4.1.14. Diversos

Foram utilizados materiais como: garras, elásticos, papel absorvente, tetracloreto, solução sulfocrômica, graxa de silicone, algodão e pinça, vaso de Dewar (trap), fitas de resistência para aquecimento, tubos de borracha para alto vácuo e suportes diversos.

#### 4.2. Métodos

##### 4.2.1. Cálculo da umidade absoluta (U.A.)

Os parâmetros de umidade foram calculados a partir das leituras das temperaturas dos termômetros de bulbo seco e bulbo úmido do psicrômetro aspirado. Os dados foram processados segundo *VILLA NOVA et alii (1972)*, obtendo-se primeiramente  $e_a$  através da expressão:

$$e_a = e_s - \gamma (t_s - t_u) \quad (1)$$

onde:

$e_a$  = tensão atual do vapor d'água no ar (mm Hg)

$e_s$  = tensão de saturação da temperatura do bulbo úmido (mm Hg)

$\gamma$  = constante psicrométrica (para psicrômetros aspirados assume o valor 0,499 mm Hg/°C).

$t_s$  = temperatura do termômetro seco.

$t_u$  = temperatura do termômetro úmido.

A umidade absoluta foi então obtida pela expressão:

$$d = 288 \frac{e_a}{t_s + 273} \quad (2)$$

onde

$d$  = umidade absoluta do ar a temperatura  $t_s$  ( $\text{g}/\text{m}^3$ ).

#### 4.2.2. de amostragem padrão

As amostras consideradas padrão eram tomadas através do **balão** (descrito em 4.1.1.), onde previamente havia-se feito vácuo da ordem  $5 \cdot 10^{-6}$  torr. No local da coleta abria-se a torneira, admitindo-se o vapor do ar. Após igualarem-se as pressões fechava-se a torneira, obtendo-se uma amostra instantânea. O balão era levado ao laboratório e acoplado ao sistema de hidrogênio para obtenção da água do ar.

#### 4.2.3. de limpeza do sistema coletor de vapor

O sistema coletor de vapor da água do ar de Tamiz Molecular, era submetido a um aquecimento à temperatura de  $550^{\circ}\text{C}$  (OSTLUND, 1967) por um período de 10 horas sob vácuo, após o que o sistema era considerado "limpo". Quando o sistema coletor atingia a temperatura normal estava em condições para nova amostragem.

#### 4.2.4. de amostragem com coletor de vapor com Tamiz Molecular

No local desejado, colocava-se o coletor de vapor de Tamiz

Molecular. preso a um suporte, adaptando-se a extremidade do sistema de admissão de uma bomba de fluxo ao braço em ângulo reto do coletor de vapor facilitado pela conexão tipo macho-fêmea.

Nestas condições abria-se a torneira do braço inclinado, em seguida a do braço reto e ligava-se a bomba do fluxo pelo período desejado, de acordo com a umidade relativa.

#### 4.2.5. de obtenção de água do ar do balão

Introduzia-se o braço de ligação no sistema proposto por *MATSUI et alii (1971)* para o preparo de amostras de H para a medida da variação natural da relação D/H, onde normalmente se introduz o capilar de água. Na outra extremidade era introduzido o balão com a amostra.

Após ter-se acoplado o tubo de ligação no sistema e o balão neste, fazia-se vácuo no sistema com a torneira do balão fechada, até atingir  $\pm 10^{-3}$  torr, quando então fechava-se a torneira do vácuo. Colocava-se um trap de N líquido da curva "U" do braço de ligação. Abria-se a torneira do balão, e o vapor começava a fluir lentamente, devido a restrição existente, para a curva. Momentos depois, abria-se lentamente a torneira de vácuo do sistema de preparo com o medidor de vácuo em  $0,5 \cdot 10^{-1}$  torr. Quando o vácuo aumentava, abria-se mais um pouco a torneira, e assim sucessivamente, até a abertura total. A partir daí usava-se um aquecedor no balão para a expulsão total do "ar" e "vapor". Fechava-se a seguir as torneiras do balão e do vácuo, retirava-se o trap de N líquido e substituíria-se por um trap de gelo seco. Esperava-se um tempo de aproximadamente três minutos, para o equilíbrio e abria-se a torneira do vácuo até que atingisse  $\pm 10^{-3}$  torr.

Este procedimento, visa a variação da temperatura, de  $-180^{\circ}\text{C}$  à  $-80^{\circ}\text{C}$  retirando-se o  $\text{CO}_2$  contido na amostra retendo somente o vapor d'água. Quando o vácuo caía para  $2 \cdot 10^{-3}$  torr, fechava-se a torneira do vácuo e retirava-se o trap de gelo seco. Abria-se a torneira que dava entrada no sistema, procedendo a extração do H, segundo o método de *MATSUI et alii (1971)*.

Na Figura 14 pode ser visto um esquema do sistema acoplado.

#### 4.2.6. de obtenção d'água do ar do sistema coletor de vapor com Tamiz Molecular

Após a amostragem o sistema coletor de vapor era acoplado ao sistema coletor d'água previamente limpo com tetracloreto de carbono, através do braço de conexão provido de encaixe tipo macho-fêmea. O sistema coletor d'água já se encontrava acoplado ao sistema de vácuo, estando o primeiro tubo coletor imerso em nitrogênio líquido, para reter a água existente no sistema coletor, que não a da amostra para não contaminar o óleo da bomba do sistema de vácuo.

Com as torneiras  $T_1$ ,  $T_3$  e  $T_4$  fechadas o sistema era colocado em funcionamento tendo-se o cuidado de fazer vácuo na parte interna de cada torneira (inclusive  $T_2$ ). Abria-se a torneira  $T_3$ , no sentido sistema de vácuo-balão de expansão até que este atingisse a altura de 720 mm Hg. A seguir a torneira  $T_3$  era aberta no sentido de vácuo-balão coletor até se conseguir um bom vácuo, o que era verificado pela abertura da torneira  $T_3$  no sentido balão coletor-balão de expansão. Quando não existia mais nenhuma variação perceptível da coluna de mercúrio, fechava-se  $T_3$ . Colocava-se um trap no balão coletor de água extraída com uma mistura de gelo seco e álcool. Voltava-se a abrir  $T_3$  no mesmo sentido anterior, e era aberta a  $T_5$ . Quando ocorre o abaixamento da coluna de mercúrio se estabilizava submetia-se o sistema coletor de vapor a um aquecimento, através do forno previamente ligado.

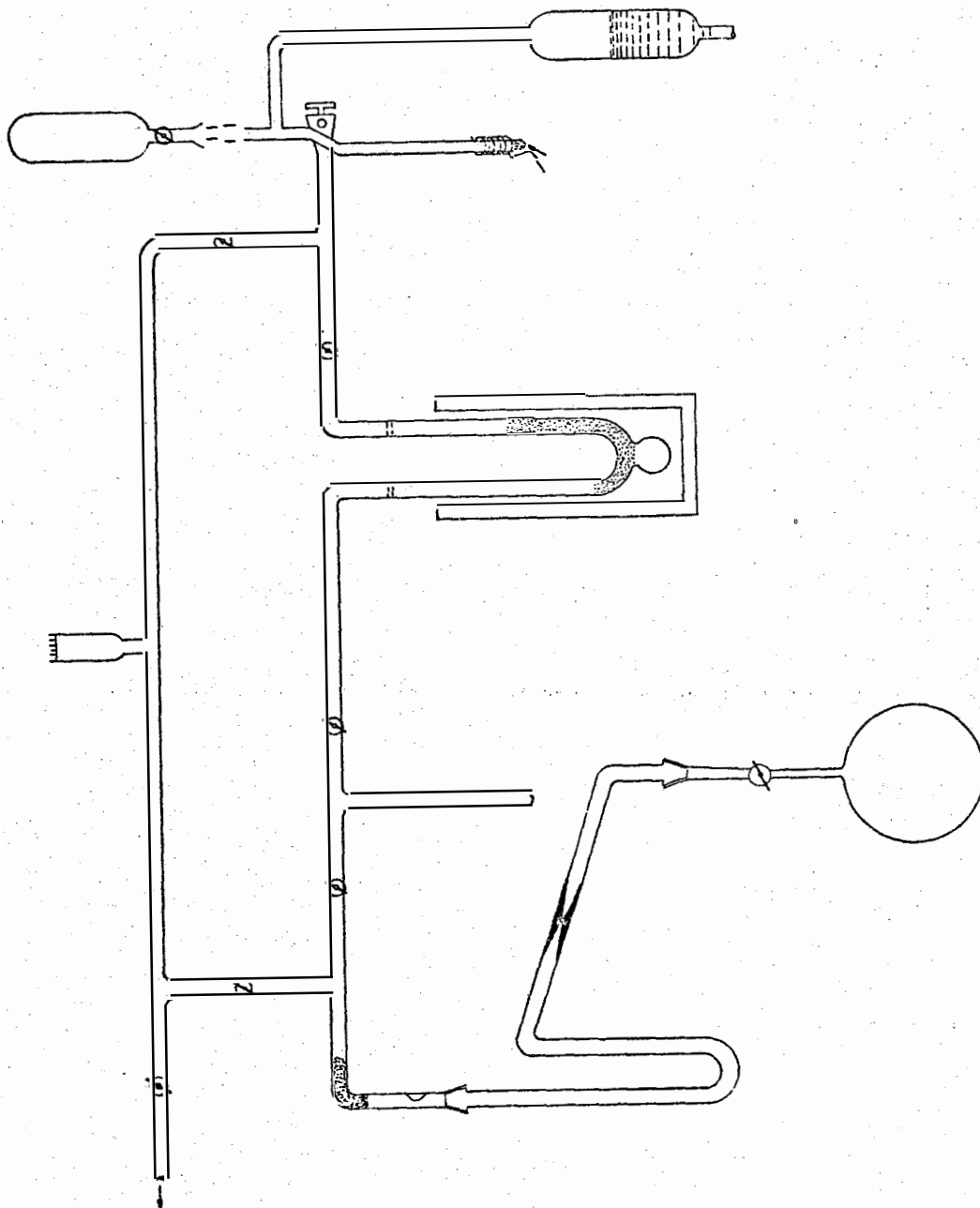


Figura 14. - Esquema do balão de amostragem acoplado ao sistema de decomposição d'água através do tubo de ligação.

Momentos após, a formação de gotículas d'água no braço de conexão balão de expansão-sistema coletor de vapor era notada. Quando a coluna de Hg praticamente parava sua queda, em torno de 620 mm, abria-se a  $T_4$ , fazendo-se um vácuo lento através do capilar.

Após a extração de toda a água do sistema coletor de vapor, o que era verificado visualmente pela não existência de gotícula nas paredes superiores do sistema coletor de vapor e braço de conexão, e nem a formação de gotículas quando era encostado na parede desta parte do sistema, um pedaço de gelo seco. Fechava-se  $T_4$  e  $T_5$  e retirava-se o forno. A seguir era admitido ar seco pelo fechamento de  $T_1$  e abrindo-se  $T_2$  no sentido sistema coletor de água-meio ambiente. A admissão para o balão coletor de água extraída era feita através da abertura de  $T_4$ . Após igualarem-se as pressões do sistema e do meio ambiente, observada através da coluna (em zero), retirava-se o trap de gelo seco do balão coletor. A medida que este balão ia atingindo a temperatura ambiente, os cristais de gelo passavam para a forma líquida indo se depositar no fundo do balão coletor. Se porventura alguma gotícula se liquefizesse na parede do tubo e não fosse favorecida pela forma do sistema, seu deslocamento para o fundo do tubo era forçada por leves batidas com a ponta dos dedos pelo lado externo, o que via de regra dava resultado.

Antes da retirada do tubo com a amostra d'água obtida davam-se várias batidas de leve para provocar uma homogeneização desta água, precavendo-se assim de que algumas gotículas porventura ficassem nas paredes após a retirada da amostra d'água, as gotículas remanescentes eram partes daquela. A amostra, assim obtida era transferida em vidros próprios e armazenada aguardando o preparo para a análise espectrométrica.

#### 4.2.7. Teste de eficiência do Tamiz Molecular (sistema coletor de vapor d'água do ar)

Com a finalidade de se verificar a adsorção e desorção d'água pelo Tamiz Molecular tipo 4A, no tocante aos isótopos de H e O, assim como testar a repetibilidade das amostras, foi montado o sistema visto esquematicamente na Figura 14.

O ar, com admissão forçada pelo sistema de fluxo, entra em contacto com as paredes dos "traps" dos secadores imersos em nitrogênio líquido, retendo a água existente na forma de vapor ou líquida. A saída do segundo trap é dotada de uma placa de vidro sinterizado, com a finalidade de reter todos os cristais de gelo, que porventura pudesse ser arrastado pelo fluxo. O ar seco, oriundo dos secadores, entram em contacto com um volume de água (5 g), de concentração isotópica conhecida.

A evaporação é facilitada pelo aquecimento, a temperatura de 80°C, obtida através do forno, sob o evaporador.

A amostra d'água evaporada é arrastada na forma de vapor pelo fluxo de ar através do Tamiz Molecular, do sistema coletor, que promove sua adsorção.

Para estes ensaios utilizou-se água leve, com concentração próxima a do vapor d'água do ar, e um fluxo de 4 l/min, o que exigia um tempo de aproximadamente 3 horas para a total vaporização da amostra.

Após a evaporação de toda amostra, transferia-se o coletor de vapor para o sistema coletor d'água (ítem 4.1.5.) para novamente obter a água líquida, conforme procedimento descrito em 4.2.6. e analisá-las em seguida.

#### 4.2.8. do preparo da água obtida para a análise da relação D/H

A água das amostras guardada em vidros próprios e antes do preparo transferida para capilares, contendo cerca de 7 ml de água cada um, preparado segundo *MATSUI et alii (1971)*. Estes capilares eram posteriormente utilizados no preparo da amostra, pelo sistema de decomposição da água pelo método do urânio metálico, representado na Figura 11, através do qual obtinha-se todo o hidrogênio da amostra de água, na forma de gás.

O princípio do sistema empregado na decomposição da água e obtenção do hidrogênio gasoso, baseia-se na reação de vapores de água com urânio metálico mantido a uma temperatura acima de 600°C. Resulta desta reação a formação de óxidos de urânio e o despreendimento total do hidrogênio, uma vez que o urânio metálico tem a propriedade de não formar nenhum composto com o hidrogênio às temperaturas acima de 500°C. O hidrogênio liberado dessa reação, de acordo com o proposto por *FRIEDMAN e HARDCASTLE (1970)*, é totalmente retido na forma de hidreto de urânio, por uma bomba também constituída de urânio metálico, mantido à temperatura ambiente. Após completa absorção a temperatura da bomba de urânio metálico é elevada acima de 500°C, liberando H<sub>2</sub>, que é introduzido em balão coletor através de uma bomba Toepler.

Na operação e uso do sistema de preparo da água para a análise da relação D/H, apresentado na Figura 11, seguiram-se, as indicações contidas em *MATSUI et alii (1971)*.

#### 4.2.9. Preparo da água obtida para a análise da relação $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

Para a determinação do teor de  $^{18}\text{O}$  nas amostras de água,



utilizou-se o método do equilíbrio isotópico entre a água e o dióxido de carbono proposto por *EPSTEIN e MAYEDA (1953)*.

No preparo das amostras utilizou-se o sistema representado gráficamente na Figura 12. Através do sistema de admissão de  $\text{CO}_2$  inicialmente retirava-se o ar da amostra de 5 ml de água e a seguir, introduzia-se o  $\text{CO}_2$  no sistema. O balão contendo a amostra de água e o dióxido de carbono era colocada em um agitador, à temperatura constante de  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , onde permanecia por um período de 14 horas, tempo este suficiente para a completa reação de troca isotópica entre o dióxido de carbono e a amostra de água. Passando este tempo, o balão era levado ao sistema de extração de  $\text{CO}_2$ , no qual se coletava o  $\text{CO}_2$  necessário à análise do teor de oxigênio-18.

#### 4.2.10. Análise dos teores de deutério e oxigênio-18

Os teores de deutério e oxigênio-18 foram determinados através de espectrômetro de massa (ítems 4.1.6 e 4.1.7.), cujos desvios padrões nas medidas são de  $\pm 1,5^0/00$  e  $\pm 0,2^0/00$ , respectivamente para os modelos GD-150 e CH-4.

Nesses espectrômetros as amostras para análise são feitas por um sistema de dupla admissão, onde os reservatórios de gás apresentam volumes variáveis, de modo a se conseguir um fluxo do tipo viscoso durante o escoamento do gás para a fonte de ionização. Na detecção das variações isotópicas D/H e  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  nos referidos espectrômetros, foi empregado o método nulo, proposto por *McKINNEY et alii (1950)*. Assim, o sistema de detecção de cada um dos espectrômetros é composto por um potenciômetro, dois amplificadores independentes e um registrador. Durante as análises das amostras, ajusta-se o potenciômetro de tal maneira que o sinal amplificado produzido pela corrente de íons de maior número de massa seja anulada pelo sinal amplificado da corrente de íons de menor número de massa.

Os resultados das análises do conteúdo de deutério e oxigênio-18 são expressos na forma de desvio  $\delta^0/00$  definido por *CRAIG (1961)*.

Na operação dos espectrômetros e cálculos dos valores de  $\delta^0/00$ , observaram-se as indicações dadas por *MATSUI et alii (1971)*.

---

## 5. RESULTADOS OBTIDOS

---

---

### 5.1. Relativos a amostragem do vapor d'água do ar

#### 5.1.1. Características dos períodos de amostragem

As condições atmosféricas reinantes nos dias de amostragem do vapor d'água do ar para os diversos sistemas utilizados são apresentados na Tabela II. Os dados representam os valores de temperatura do ar à sombra, umidade relativa, precipitação e vento, no Posto Agrometeorológico da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" (ESALQ), Piracicaba.

Os dados de temperatura e umidade absoluta do ar nos intervalos de hora em hora, nos períodos de amostragem são apresentados

nas Tabelas III a VI. São ainda apresentados nestas tabelas os valores dos fluxos utilizados na admissão do vapor e momentos de tomada de amostras com balão\*.

Tabela II - Condições atmosféricas reinantes, no Posto Agrometeorológico (ESALQ - Piracicaba), para os dias de amostragem de vapor.

Nº do Experimento	Temperatura Média	Umidade Relativa %	Precipitação mm	Vento km/ dia
1	12,1	76,9		**
2	11,0	76,4		**
4	**	**		7,5
7	19,0	80,1		29,0
8	20,6	61,0		15,0
9	16,7	76,0		46,3
10	25,4	55,9		25,3
11	19,4	56,1		27,0
12	17,4	89,8	6,4	46,3
13	17,6	87,7	22,5	45,2
14	25,0	75,1		26,0
15	23,3	87,5	95,7	21,2
16	24,5	88,1	10,0	13,4
17	26,5	74,2		14,7
18	26,5	75,3	4,0	18,0
19	22,8	76,2		32,5

\*\* Faltam dados.

\* Os números que antecedem o B (de Balão) representam o número do ensaio.

Tabela III - Valores horários de temperatura do ar, umidade absoluta do ar, tempo de amostragem, fluxo e balão de amostra coletada para os experimentos 1 a 4.

Momento de leitura (hora local)	Total	Temperatura do Ar (°C)	Umidade Absoluta do ar (g/m <sup>3</sup> )	Fluxo l/min.	Balão de amostra
10:00		19,6	11,6		1 B 1
11:00		22,2	10,0		
12:00		23,2	8,2		
13:00		24,2	7,7	0,6	
14:00		27,0	7,3		
15:00	5:00	25,5	7,5		1 B 2
10:45		20,2	11,6		2 B 1
11:45		22,6	11,0		
12:45		23,5	11,6		
13:45		24,6	10,1	2,0	
15:00		25,2	9,5		
16:00	5:15	24,7	9,1		2 B 2
16:00		22,4	5,9		4 B 1
17:00		21,9	4,9	4,0	
18:00		18,0	6,2		
19:00	3:00	14,2	7,3		4 B 2

Tabela IV - Valores horários de temperatura do ar, umidade absoluta do ar, tempo de amostragem, fluxo e balão de amostra coletada para os experimentos 7 a 11.

Momento de leitura (hora local)	Total	Temperatura do Ar ( $^{\circ}\text{C}$ )	Umidade Absoluta do ar ( $\text{g}/\text{m}^3$ )	Fluxo l/min.	Número do balão de amostra
9:20		20,5	12,5		7 B 1
10:25	1:05	23,6	12,4	8,0	7 B 2
17:10		28,8	7,0		8 B
17:50	0:40	28,2	7,2	14,0	8 B 2
15:55		22,4	9,9		9 B 1
16:15	0:20	22,7	9,1	37,0	9 B 2
10:40		29,9	14,1		10 B 1
11:40	1:00	31,6	14,5	8,0	10 B 2
11:30		24,0	7,1		11 B 1
12:30		25,2	7,4		
13:30		27,2	6,7	4,0	
14:30	3:00	27,6	6,7		11 B 2

Tabela V - Valores horários de temperatura do ar, umidade absoluta tempo de amostragem, fluxo e balão de amostra coletada para os experimentos 12 a 15.

Momento de leitura (hora local)	Total	Temperatura do Ar ( $^{\circ}$ C)	Umidade Absoluta do ar ( $\text{g}/\text{m}^3$ )	Fluxo l/min.	Número do balão de amostra
16:20		19,2	14,1		12 B 1
17:20		18,8	14,0	3,0	
18:20	2:00	18,4	13,7		12 B 2
14:00		18,8	14,3		13 B 1
15:00		18,2	14,3	3,0	
16:00	2:00	17,6	14,4		13 B 2
15:30		30,4	13,7		14 B 1
16:30		29,9	14,9	4,0	
17:30	2:00	29,2	15,5		14 B 2
10:15		25,4	16,8		15 B 1
11:15		26,8	16,7	4,0	
12:15	2:00	26,1	18,4		15 B 2

Tabela VI - Valores horários de temperatura do ar, umidade absoluta, tempo de amostragem, fluxo e balão de amostra coletada para os experimentos 16 a 19.

Momento de leitura (hora local)	Total	Temperatura do Ar ( $^{\circ}\text{C}$ )	Umidade Absoluta do ar ( $\text{g}/\text{m}^3$ )	Fluxo $\text{l}/\text{min.}$	Número do balão de amostra
16:10		29,3	18,4		16 B 1
17:30	1:20	23,8	19,0	8,0	16 B 2
16:00		32,2	14,2		17 B 1
17:00		31,0	14,2	4,0	17 B
18:00	2:00	30,3	13,6		17 B 2
10:50		25,6	17,8		18 B 1
11:10		26,8	16,7		
12:10		29,5	15,2		
13:10		31,0	13,8	2,0	
14,10		29,9	14,9		
15:10	4:20	29,0	15,8		18 B 2
12:00		29,5	15,8		19 B 1
13:00		31,2	13,7	8,0	
14:00	2:00	29,6	15,7		19 B 2



### 5.1.2. Valores de $\delta_D^0$ /oo das amostras obtidas

Os valores de  $\delta_D^0$ /oo relativos as amostragens de vapor d'água do ar são relatados na Tabela VII, respectivamente:

#### 5.1.2.1. Com sistema de referência

Nas colunas (1) e (2), encontram-se os valores das amostras tomadas com o balão no início ( $B_1$ ) e no final do experimento ( $B_2$ ), respectivamente. A coluna (3) refere-se a média de (1) e (2).

#### 5.1.2.2. Com Tamiz Molecular

Nas colunas (4), (5) e (6), os valores das amostras tomadas com Tamiz Molecular respectivamente, 1ª análise, repetição e média.

#### 5.1.2.3. Com refrigerante

Nas colunas (7), (8) e (9), os valores das amostras tomadas com sistema refrigerante respectivamente, 1ª análise, repetição e média.

### 5.1.3. Valores de $\delta^{18O^0}$ /oo nas amostras obtidas

Os valores de  $\delta^{18O^0}$ /oo obtidos com os sistemas Tamiz Molecular e com refrigerante são demonstrados na Tabela VIII, respectivamente:

5.1.3.1. Com Tamiz Molecular (col. 1)

5.1.3.2. Com Refrigerante (col. 2)

## 5.2. Relativos ao padrão água

Os resultados de análise relativos ao padrão água vaporizado e coletado são relatados na Tabela IX e X como se segue:

5.2.1. Valores de  $\delta_D^0$ /oo obtidos:

Apresentados na Tabela IX.

5.2.1.1. Padrão: Nas colunas (1), (2) e (3), estão representados os valores da 1ª análise, repetição e média da água eleita como padrão; preparada e analisada no espectrômetro.

5.2.1.2. Com Tamiz Molecular: Nas colunas (4), (5) e (6), respectivamente os resultados das análises relativos a 1ª análise, repetição e média obtidas através do sistema com Tamiz Molecular.

5.2.1.3. Com Refrigerante: estão representadas nas colunas (7), (8) e (9) os dados das análises das águas obtidas com este sistema, para análise, repetição e média.

Tabela VII - Resultados dos valores  $\delta_D^0/_{oo}$  obtidos para os três sistemas utilizados.

Nº do Ex- perimento	Sistema de Referência			Sistema c/Tamiz Molecular			Sistema com Refrigerante		
	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	Média	1ª Análise	Repet.	Média	1ª Análise	Repet.	Média
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
1	-105,1	- 94,7	-99,9	-100,9	-101,4	-101,1			
2	-114,4	*		- 94,7	- 94,9	- 94,8			
4	-111,6	-100,4	-106,0	-118,6	-118,2	-118,4			
7	- 90,4	- 90,8	- 90,6	- 81,8	- 81,2	- 81,5			
8	- 91,8	- 90,5	- 91,1	- 91,4	- 91,4	- 91,4			
9	*	-102,6		-106,4	-105,5	-105,8			
10	-122,7	-102,0	-112,3	- 94,8	- 96,6	- 95,7			
11	-104,2	-105,0	-104,6	-108,2	-108,3	-108,2			
12	-105,2	- 90,2	- 97,7	-100,9	-100,6	-100,7			
13	*	-102,0		-119,4	-117,5	-118,4	-119,0	-119,1	-119,5
14	-107,9	*		- 90,6	- 90,0	- 90,3	- 94,9	- 93,2	- 94,0
15	-113,4	-115,6	-114,5	-103,6	-101,0	-102,3	-109,0	-108,1	-108,5
16	- 95,8	*		- 89,5	- 88,3	- 88,9	-105,6	-106,0	-105,8
17	- 71,7	- 77,8	- 74,7	- 74,8	- 75,7	- 75,2	- 77,7	- 78,6	- 78,1
18	*	*		- 70,6	- 69,1	- 69,8	* 78,5	- 76,4	- 77,4
19	- 78,7	- 75,9	- 77,3	- 79,4	- 81,0	- 80,2	- 63,5	- 64,8	- 64,1

\* Análise perdida.

Tabela VIII - Valores de  $\delta_{18}^{18}\text{O}/\text{oo}$  na análise da água coletada através dos sistemas coletor de vapor d'água do ar com Tamiz Molecular e com refrigerante.

Amostra	$\delta_{18}^{18}\text{O}/\text{oo}$	
	Com Tamiz Molecular (1)	Com Refrigerante (2)
13	- 15,33	- 15,92
14	- 11,21	- 13,96
15	- 15,51	- 16,02
16		
17	- 10,91	- 12,74
18	- 8,20	- 12,36
19	- 11,54	- 12,94

### 5.2.2. Valores de $\delta_{18}^{18}\text{O}/\text{oo}$ obtidos (Tabela X)

#### 5.2.2.1. Padrão

Os resultados para a água que não sofreu evaporação, estão representados nas colunas (1) e (2) e a média na (3).

#### 5.2.2.2. Com Tamiz Molecular

Os resultados obtidos para este sistema, encontram-se nas colunas (4) e (5) e a média na (6).

#### 5.2.2.3. Com Refrigerante

As colunas (7), (8) e (9) representam os dados obtidos para este sistema, sendo respectivamente, 1ª análise, repetição e média.

Na última coluna horizontal das duas tabelas citadas, encontram-se as médias dos experimentos com seus respectivos desvios padrão.

Tabela IX - Resultados comparativos dos valores de  $\delta_D^0$  /oo obtidos com padrão e os sistemas com Tamiz Molecular. (s = desvio padrão).

Experimento	Padrão			Sist. Tamiz Molecular			Sist. c/Refrigerante		
	1ª Anal. (1)	Repet. (2)	Média (3)	1ª Anal. (4)	Rep. (5)	Média (6)	1ª Anal. (7)	Repet. (8)	Média (9)
100	-74,9	-75,9							
101				-71,4	-71,4	-71,4			
102				-70,9	-72,9	-71,9			
103				-69,7	-67,6	-68,7			
110	-74,1	-73,7					-72,9	-74,7	-73,8
111									
Média + s			74,6±1,0			70,6±3,0			-74±2

Tabela X - Resultados comparativos dos valores de  $\delta_{18}^0$  /oo obtidos com o padrão e os sistemas com Tamiz Molecular e com Refrigerante. (s = desvio padrão).

Experimento	Padrão			Sist. Tamiz Molecular			Sist. c/Refrigerante		
	1ª Anal. (1)	Repet. (2)	Média (3)	1ª Anal. (4)	Rep. (5)	Média (6)	1ª Anal. (7)	Repet. (8)	Média (9)
100	-9,82	-10,22							
102				-10,23	-10,50	-10,36			
103				-9,30	-9,58	-9,44			
110	-9,63	-8,92					-9,21	-7,85	8,53
111							-9,39	9,39	
112									
Média + s			-9,7±0,7			-9,9±0,5			9,0±0,6

---

## 6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

---

---

### 6.1. Relativos a amostragem do vapor d'água do ar

#### 6.1.1. Quanto a utilização dos métodos de balão e com refrigerante, como referencial

No presente trabalho, o valor  $\delta_D^0$ /oo amostrado pelo sistema com Tamiz Molecular, foi o valor médio obtido no tempo de amostragem contínua correspondente.

Para verificar os resultados conseguidos, pretendeu-se que amostragens feitas com balão no início e no fim do experimento deveriam formar um valor médio que pudesse ser tomado como verdadeiro, sendo portanto o referencial de comparação.

A extrema variabilidade dos valores  $\delta_D^0$ /oo obtidos pelos balões no início e no fim de cada experimento num e noutro sentido como mostramos dados da Tabela VII revelaram a inviabilidade deste método, como referencial de comparação. Tal processo seria viável se no decorrer das amostragens efetuadas, o meio amostrado se apresentasse relativamente constante. Tal fato pode não ocorrer, e nas condições do experimento nº 10 (Tabela VII) podemos notar uma variação de  $20,7^0$ /oo apenas no período de uma hora. Um outro aspecto que deve ser considerado nos resultados obtidos por balão é o fato de não se ter condições de repetir a análise para um mesmo balão. Isto deve contribuir sensivelmente para os desvios entre balões de um mesmo experimento, posto que não existe a possibilidade de avaliar a ocorrência de algum erro no preparo e análise da amostra. Verifica-se portanto que uma amostragem "ideal" por este processo necessitará de um grande número de balões, sendo portanto impraticável, em função das técnicas de preparo e análise.

De acordo com o mencionado anteriormente, para avaliar a eficiência do sistema com Tamiz Molecular adotou-se como referencial o sistema com refrigerante já descrito, sendo o ar amostrado simultaneamente nos dois sistemas. Assim sendo a água obtida por este processo era representativa do período de amostragem, e em volume suficiente para permitir não só repetição de análise, como também para análise de oxigênio.

### 6.1.2. Quanto aos valores obtidos de $\delta_D^0$ /oo

Quando se comparam os resultados do sistema de balões com os de Tamiz Molecular (Tabela VII), evidenciados no gráfico da Figura 15, nota-se que os experimentos 1, 8, 11, 12, 17 e 19 não diferem de valores maiores do que os experimentos 2, 9, 13, 14 e 16 não devem ser considerados, visto que os valores obtidos se referem apenas ao instante inicial ou final da coleta de amostra.

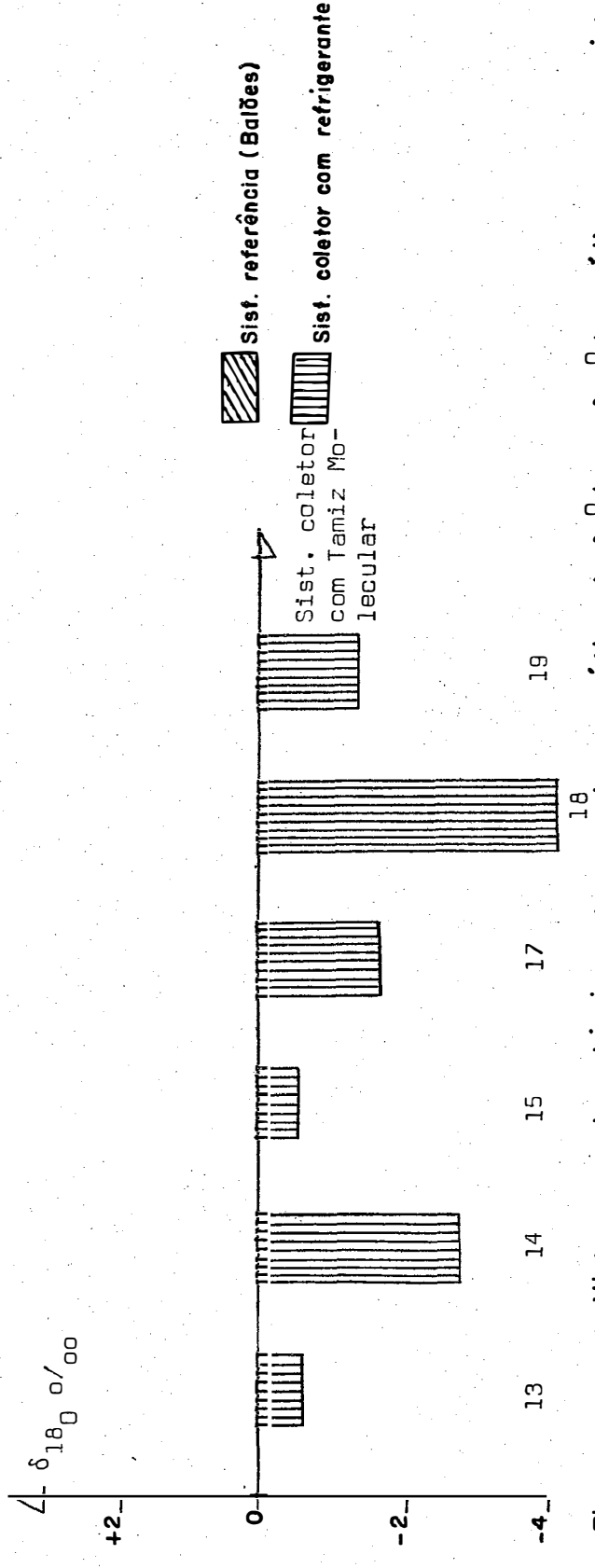
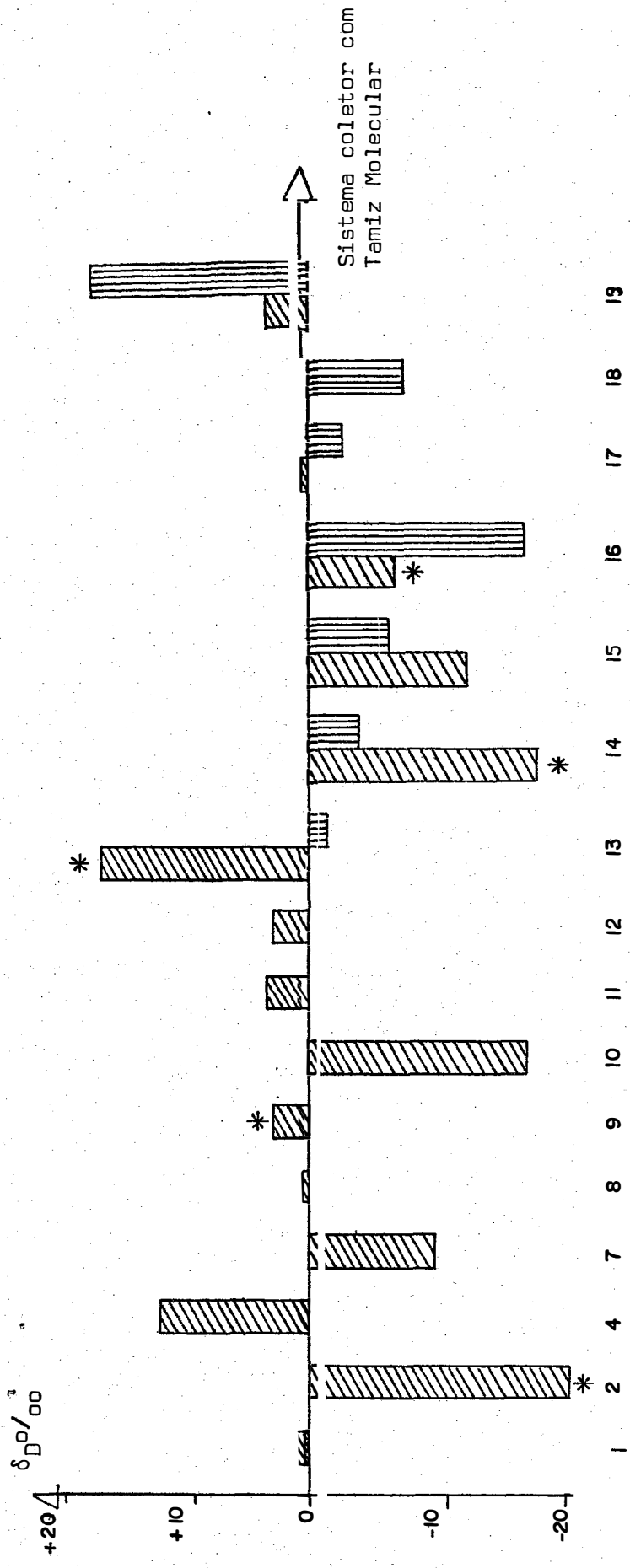


Figura 15 - Histograma dos desvíos entre os valores médios de  $\delta_D$  ‰ e  $\delta_{18O}$  ‰ médios para os sistemas de referência e o sistema coletor com refrigerante em relação ao sistema com tamiz molecular. (os asteriscos não representam dados médios.)



Entretanto os experimentos 4, 7, 10 e 15 diferem acentuadamente. Quando se comparam os resultados dos sistemas de amostragem contínua apresentados na mesma tabela e figura podem se notar menores desvios. Apenas os dados dos experimentos 16 e 19 apresentam valores discrepantes, devido ao fato que no dia dessas amostragens ocorreram, falta de energia, precipitação pluviométrica e avarias no sistema de fluxo, prejudicando a amostragem. Tais amostras não foram excluídas posto que, queríamos saber se fatos como estes, possíveis de ocorrer em uma amostragem, poderiam afetar as determinações.

No tocante as intensidades de fluxo, foram testados valores de 0,6 até 37 l/min. As variações de fluxo efetuadas nos primeiros experimentos, tem como referência apenas o sistema de balões que conforme discutido anteriormente, são referenciais que ficam muito aquém do desejado. Todavia, como para os experimentos até o nº 12, o referencial disponível é somente este, tornou-se necessário sua utilização como primeira informação a respeito dos fluxos possíveis de serem utilizados.

Assim a análise dos dados de  $\delta_D^0/00$  nos permite verificar resultados comparáveis com o sistema proposto para os experimentos com fluxo de 0,6, 3, 4, 8, 14 e 37 l/min, sendo que para este último, o dado do referencial não é média (utilizamos este dado por ser o único com este fluxo).

Por outro lado a análise com o referencial com refrigerante nos mostra resultados comparáveis com o sistema proposto para fluxos de 3 e 4 l/min, isto é, os fluxos aos quais foram submetidos, visto que um terceiro fluxo testado, 8 l/min, coincidiu com os experimentos 16 e 19.

Desta forma, de acordo com os resultados conseguidos, é de se esperar que para fluxos baixos, em torno de 30 l/min, o sistema coletor de vapor com Tamiz Molecular, absorva toda água do ar.

Experimentos com fluxos mais elevados, não foram efetuados, tendo-se em conta o fato do tempo de amostragem necessário para "saturação" do absorvente, ser relativamente pequeno, quando se considera a variação da umidade absoluta em torno de uma média de  $10\text{g}/\text{m}^3$ .

Caso houvesse mais acréscimos no fluxo, teríamos amostras instantâneas, semelhante a dos balões. Contudo, o material utilizado, Tamiz Molecular tipo 4A, foi testado por *OSTLUND (1967)*, para coleta de tritic a fluxos relativamente altos, em torno de  $150\text{ l}/\text{min}$ , com perdas de absorção mínimas.

### 6.1.3. Quanto aos valores obtidos de $\delta^{18}\text{O}^{\text{0}}/\text{00}$

Os resultados obtidos com os sistemas de Tamiz Molecular e com refrigerante, são mostrados na Tabela VIII e comparados na Figura 16, apresentam uma tendência constante para valores mais negativos com relação aos valores de  $\delta^{18}$  das amostras tomadas pelo sistema de referência.

Nota-se que todos os experimentos apresentam diferenças maiores que o erro analítico do sistema de preparo e análise do oxigênio-18, isto é,  $0,2^{\text{0}}/\text{00}$ , tendo o experimento 15, ficado mais próximo deste valor. De acordo com o "teste das ordens assinaladas" de Wilcoxon, podemos afirmar, que a probabilidade de sentido destas diferenças serem casuais, é de 1,6%.

Tais resultados, sugerem que a massa de vapor retida nos sistemas, seja ligeiramente menor que a massa amostrada ( $m_0$ ), provocando fracionamento desde que, de acordo com a equação (62), o fracionamento será nulo (para qualquer temperatura) apenas na condição  $m - m_0 = 0$ , ou também reações de troca isotópica que possam ter ocorrida.

## 6.2. Relativos a um padrão água

### 6.2.1. Quanto aos valores obtidos de $\delta_D^0/00$

De acordo com os dados apresentados no Quadro IX, podemos observar que os resultados encontrados para os experimentos comparativos, mostram valores que não diferem significativamente entre si ao nível de 1%, segundo o teste "t".

Observa-se que as médias e seus respectivos erros padrões foram:

Padrão	=	74,6 ± 1,0
Tamiz Molecular	=	70,6 ± 3,0
Refrigerante	=	74,0 ± 2,0

Do ponto de vista prático, a dispersão de valores observados é perfeitamente aceitável, tendo em vista a precisão do método analítico utilizado, que apresenta usualmente um desvio padrão da ordem de 2,0<sup>0</sup>/00.

### 6.2.2. Quanto aos valores obtidos de $\delta^{18O^0}/00$

Conforme os dados obtidos pelos três métodos apresentados no Quadro X, observa-se que os resultados mostram valores que não diferem significativamente entre si, ao nível de 1%, de acordo com o teste "t".

Contudo o desvio padrão observado é significativamente superior ao desvio padrão analítico.

---

## 7. CONCLUSÕES

---

---

1. O sistema de amostragens através de balões, não é válido para média de um período, desde que, pode existir uma grande variação na composição do ar amostrado, em pequenos lapsos de tempo.
2. A performance do sistema com Tamiz Molecular nos sugere, nas condições do experimento, sua praticabilidade para amostragens médias, dado que:
  - 2.1. Permite análises simultâneas para Hidrogênio e Oxigênio.
  - 2.2. Coleta um volume de água suficiente que possibilita a repetição da análise.

- 2.3. Permite a tomada de amostra a temperatura ambiente, eliminando a necessidade de um agente refrigerante de baixa temperatura.
- 2.4. Possibilita a escolha do período de amostragem adequado, desde que, a variação de fluxo, em baixos níveis, não provoca fracionamento que possa comprometer a amostragem.
- 2.5. O uso deste sistema implica, para o caso do Hidrogênio, em desvios de medida da ordem de grandeza próxima a precisão da análise espectométrica.
- 2.6. O uso deste sistema, implica, para o caso do Oxigênio em desvios de medida aproximadamente 3 vezes maior do que a precisão da análise espectométrica.

---

## 8. RESUMO

---

---

O trabalho teve como finalidade principal o desenvolvimento de um sistema para coleta de vapor d'água do ar com vistas à análise da variação isotópica natural. Este sistema utiliza Tamiz Molecular tipo "4A", sem agente refrigerante e permite a escolha do intervalo de amostragem desde alguns minutos até várias horas, pela variação do fluxo de admissão. O sistema proposto foi comparado com outros existentes, tendo-se mostrado de grande praticabilidade para coleta de amostras destinadas a análises de D/H, com erros da ordem de  $\pm 3,0^{\circ}/\text{oo}$  e  $\pm 0,6^{\circ}/\text{oo}$  na relação  $\delta_{\text{D}}^{\circ}/\text{oo}$  e  $\delta^{18}\text{O}^{\circ}/\text{oo}$ , respectivamente.

---

## 9. SUMMARY

---

This study had as main objective the development of a system to collect water vapor from air for isotopic composition analysis and its natural variation. The system consists of a molecular sieve type 4A, without cooling agent and permits the choice of a sampling time varying from a few minutes to many hours through the control of the admission vapor flux. The system has been compared with other existing systems, having shown excellent performance for the collection of samples for D/H ratio analysis, with errors of the order of  $\pm 3.0^{\circ}/\text{oo}$  and  $\pm 0.6^{\circ}/\text{oo}$  in the  $\delta_{\text{D}}^{\circ}/\text{oo}$  and  $\delta^{18}\text{O}^{\circ}/\text{oo}$  ratios, respectively.

---

## 10. BIBLIOGRAFIA

---

*BARROS FERRAZ, E.S.; SALATI, E.; MATSUI, E.* Estudo das variações isotópicas naturais de D/H e  $O^{18}/O^{16}$  em amostras de ar atmosférico. Piracicaba, ESALQ/CENA, 1970. 7p. |Relatório preliminar de pesquisa|.

*BARRY, P.J. & MERRITT, W.F.* Perch Lake evaporations study. In: SYMPOSIUM OF ISOTOPE HYDROLOGY, Vienna, 1969. Anais, Vienna, IAEA, 1970, p.139-151.

*BDH CHEMICALS* Laboratory chemicals catalogue. Poole, England, 1969. p.354-355.



- BEGEMANN, F. & FRIEDMAN, I.* Tritium and deuterium content of atmospheric hydrogen. Z. Naturforschg. 14(a):1024-1031, 1959.
- BEGEMANN, F.; FRIEDMAN, I.* Isotopic composition of atmospheric hydrogen. J. Geoph. Res. 73(4):1139-1147, 1968.
- BROWN, F.; GOLDSMITH, P.; GREEN, H.L.; HOLT, A.; PARHAM, A. G.* Measurements of the water vapour, Tritium and Carbon-14 content of the middle stratosphere over southern England. Tellus, 13(3):407-416, 1961.
- CHOM, V.T.* The progress of hydrology. In: SYMPOSIUM OF ISOTOPES IN HYDROLOGY, Vienna, 1966. Anais, Vienna, IAEA, 1967. p.3-20.
- COMPSTON, W.S.; EPSTEIN, S.* A method for the preparation of carbon dioxide from water vapour for oxygen isotope analysis. Trans. Am. Geoph. Union, 39:511-512, 1958.
- CRAIG, H.* Standard for reporting concentration of deuterium and oxygen-18 in natural waters. Science, 133:1833-1834, 1961.
- CRAIG, H.; GORDON, L.J.; HORIBE, Y.* Isotopic Exchange. Effects in the evaporation of water. J. Geoph. Res., 68(17):5079-88, 1963.
- DANSGAARD, W.* The abundance of O<sup>18</sup> in atmospheric water and water vapour. Tellus, (4):451-469, 1953.
- DANSGAARD, W.* The isotopic composition of natural waters: with special reference to the greenland ice cap. Copenhagen, Bianco Lunos Bogtrykkeri, 1961. 120p.
- \_\_\_\_\_ Stable isotopes in precipitation. Tellus, 16: 436-468, 1964.

*DJNCER, T.* The use of O-18 and deuterium concentrations in the Balance of Lakes. Water Resour. Res. Wach., 4(6):1289-1305, 1968.

*EPSTEIN, S.; MAYEDA, T.* Variations of the oxygen-18 content of water from natural sources. Geochim. Cosmochim. Acta, 4(5):213-224, 1953.

*ERIKSSON, E.* Isotopes in hydrometeorology. In: SYMPOSIUM OF ISOTOPES IN HYDROLOGY, Vienna, 1966. Anais, Vienna, IAEA, 1967. p.21-33.

\_\_\_\_\_ Deuterium and oxygen-18 in precipitation and other natural waters. Some theoretical considerations. Tellus, 16:498-512, 1965.

*FERRARA, G.C.; GONFIANTINI, R.; PANICHI, C.* La composizione isotopica del vapore di alcuni soffioni di Larderello e dell'acqua di alcuni sorgenti e mofete della Toscana. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., 72:3-21, 1965.

*FONTES, J. Ch.; GONFIANTINI, R.* Composition isotopique et origine de la vapeur d'eau atmospherique dans la region du lac Lemman. Earth Planetary Sc. Letters, 7:325-329, 1970.

\_\_\_\_\_ *ROCHE, M.A.* Deuterium et oxygene-18 dans les eaux du lac Tchad. In: SYMPOSIUM OF ISOTOPE HYDROLOGY, Vienna, 1969. Anais, Vienna, IAEA, 1970. p.387-404.

*FRIEDMAN, I.; MACHTA, L.; SOLLER, R.* Water-vapour exchange between a water droplet and its environment. J. Geophys. Res., 67(7):2761-2766, 1966.

FRIEDMAN, I., REDFIELD, A.C.; SCHOEN, B.; HARRIS, J. The variation of the deuterium content of natural waters in the hydrological cycle. Reviews of Geophysics, 2(1):177-223, 1964.

\_\_\_\_\_ ; HARDCASTLE, K. A new technique for pumping hydrogen gas. Geochim. Cosmochim. Acta, 34:125-126, 1970.

GAT, J.; CARMI, I. Evolution of the isotopic composition of atmospheric water in the Mediterranean sea area. J. Geophys. Res. 75(15):3030-3048, 1970.

\_\_\_\_\_ & DANSGAARD, W. Stable isotope survey of the fresh water occurrences in Israel and the Northern Jordan Rift valley. Journal of Hydrology, Amsterdam, 16:177-212. 1972.

GONFIANTINI, R.; LONGINELLI, A. Oxygen Isotopic composition of fogs and rains from the north Atlantic. Experientia, 18(222):1-5, 1962.

\_\_\_\_\_ ; TOGLIATI, V.; TONGIORGI, E. Some possible applications of isotopic analysis of water to hydrologic problems. In: SCIENCE ET TECHNIQUE POUR LES RÉGIONS PÉU DÉVELOPPÉES. Roma, Consiglio Nazionale Delle Ricerche, 1963. p.71-80.

GONSIOR, B.; FRIEDMAN, I.; EHHALT, D. Measurements of the tritium and deuterium concentrations in atmospheric hydrogen. J. Geophys. Res., 68(13):3753-3756, 1963.

GRYAZNOVA, Z.V. *et alii*. Separation of hydrogen isotopes on type a synthetic zeolites containing cobalt ions. Doklady Akad. Nauk SSSR, 153(5):1105-1167, 1963.

*HELFERICH, F.* Ion exchange. New York, McGraw-Hill, 1962.

*INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY.* Application of isotope techniques in hydrology. Vienna, 1962, 31p. (Technical reports series, n°11).

\_\_\_\_\_. Isotopes techniques in hydrology. Vienna, 1964. 36p. (Technical reports series, n°23).

\_\_\_\_\_. Guidebook on nuclear techniques in hydrology. Vienna, 1968. 214p. (Technical reports series, n°91).

*LEAL, J.M.; SALATI, E.; MENDES CAMPOS, M.; MATSUI, E.* Caracterização de águas do Nordeste brasileiro com isótopos ambientais. Recife, Divisão de Documentação, 1974. 32p. (BRASIL. SUDENE. Hidrogeologia, n°47).

*LEOPOLDO, P.R.; SALATI, E.; MATSUI, E.* Método de extração da água do solo para análise da relação D/H. Piracicaba, CENA, 1973. 21p. (Boletim Científico, n°9).

\_\_\_\_\_. Fracionamento isotópico da água do solo durante o processo de evaporação. Ciência e Cultura, 26(7):668-671, 1974.

*LLOYD, R.M.* Oxygen isotope enrichment of sea water by evaporation. Geoch. Cosmochim. Acta, 30:801-814, 1966.

*MATSUI, E.; SALATI, E.; BARROS FERRAZ, E.S.* Medida da variação natural da relação D/H em amostras de água. Piracicaba, CENA, 1971. 31p. (Boletim Científico, n°1).

- MATSUI, E.; SALATI, E.; BRINKMANN, W.L.F.; FRIEDMAN, I. Vazões relativas dos rios Negro e Solimões através das concentrações de  $O^{18}$ . Acta Amazônica, 2(3):31-46, 1972.
- McKINNEY, C.R.; McCREA, J.M.; EPSTEIN, S.; HALLEN, H.A.; UREY, H.C. Improvements in mass spectrometers for the measurements of small differences in isotope abundance ratios. Review of Sc. Instruments, 21(8):724-730, 1950.
- MIYAKE, Y. & MATSUO, S. A note on the deuterium content in the atmosphere and the hydrosphere. Pap. Met. Geophys., 13:245-259, 1962.
- OSTLUND, H.G. Hurricane tritium I: preliminary results on Hilda 1964 and Betsy 1965. Geogr. Monogr.(11):58-60, 1967.
- \_\_\_\_\_. Hurricane tritium II: air-sea exchange of water in Betsy 1965. Tellus, 20(4):577-594, 1968.
- PAYNE, B.R. *et alii*. Groundwater studies an international guide for practice. cap. 10. [no prelo].
- RANKAMA, K. Isotope geology. London, Pergamon Press, 1956. cap.11.
- ROTH, E. L'utilisation des mesures de teneurs en deutérium pour l'étude des phénomènes météorologiques et géologiques. J. Ch. Phys., 60(1-2):339-350, 1963.
- SALATI, E.; CERVELLINI, A.; MOURA NETO, M.R. Concentração de  $O^{18}$  em águas subterrâneas do Nordeste brasileiro. Piracicaba, CENA, 1970. 10p. [mimeografado].
- SALATI, E.; GUSMÃO, G.A.; MATSUI, E.; CERVELLINI, A. Estudo das concentrações de  $O^{18}$  e  $O$  em águas do Nordeste brasileiro. Piracicaba, CENA, 1971. 30p. (Boletim Científico, nº2).

*SALATI, E.; CERVELLINI, A.; GODOY, H.* Medidas de concentrações de  $O^{18}$  em águas de chuva do Estado de São Paulo. Piracicaba, CENA, 1972. 14p. (Boletim Científico, nº3).

*SALATI, E.; MATSUI, E.; CERVELLINI, A.* Concentrações de  $O^{18}$  e D em amostras de água de rios do Brasil. Piracicaba, CENA, 1970. 3p. [1º relatório].

*SANTIAGO, M.M.F.* Fracionamento isotópico da água durante a evaporação. São Paulo, 1972. 65p. [Mestrado - EP].

*VIEIRA, O.J.* Concentrações de D e  $O^{18}$  nas águas de precipitação e de superfície dos Estados de Minas Gerais, São Paulo e Paraná. Piracicaba, 1974. 153p. [Mestrado - ESALQ].

*VILLA NOVA, N.A.; OMETTO, J.C.; SALATI, E.* Aspectos termodinâmicos da atmosfera. Piracicaba, CENA, 1972. 24p. (Boletim didático, nº6).

*ZIMERMANN, U.* An automatic water vapor sampler for stable isotope investigations. Int. Jour. Appl. Rad. Isot., 23:173-177. 1972.