



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21d/2022/05.19.22.11-TDI

**VARIABILIDADE ESPACIAL E TEMPORAL DA
RAZÃO ISOTÓPICA DA PRECIPITAÇÃO NA BACIA
HIDROGRÁFICA DO RIO PARAÍBA DO SUL**

Cleber Assis dos Santos

Tese de Doutorado do Curso
de Pós-Graduação em Ciência do
Sistema Terrestre, orientada pela
Dra. Laura de Simone Borma,
aprovada em 16 de maio de 2022.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/46TE7PP>>

INPE
São José dos Campos
2022

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE
Coordenação de Ensino, Pesquisa e Extensão (COEPE)
Divisão de Biblioteca (DIBIB)
CEP 12.227-010
São José dos Campos - SP - Brasil
Tel.:(012) 3208-6923/7348
E-mail: pubtc@inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE - CEPPII (PORTARIA Nº 176/2018/SEI-INPE):

Presidente:

Dra. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Coordenação-Geral de Ciências da Terra (CGCT)

Membros:

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação (CPG)
Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia, Tecnologia e Ciência Espaciais (CGCE)
Dr. Rafael Duarte Coelho dos Santos - Coordenação-Geral de Infraestrutura e Pesquisas Aplicadas (CGIP)
Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon
Clayton Martins Pereira - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Ivone Martins - Divisão de Biblioteca (DIBIB)
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21d/2022/05.19.22.11-TDI

**VARIABILIDADE ESPACIAL E TEMPORAL DA
RAZÃO ISOTÓPICA DA PRECIPITAÇÃO NA BACIA
HIDROGRÁFICA DO RIO PARAÍBA DO SUL**

Cleber Assis dos Santos

Tese de Doutorado do Curso
de Pós-Graduação em Ciência do
Sistema Terrestre, orientada pela
Dra. Laura de Simone Borma,
aprovada em 16 de maio de 2022.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/46TE7PP>>

INPE
São José dos Campos
2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Santos, Cleber Assis dos.

Sa59v Variabilidade espacial e temporal da razão isotópica da precipitação na bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul / Cleber Assis dos Santos. – São José dos Campos : INPE, 2022.
xxvii + 88 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21d/2022/05.19.22.11-TDI)

Tese (Doutorado em Ciência do Sistema Terrestre) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2022.

Orientadora : Dra. Laura de Simone Borma.

1. Isótopos de água. 2. Bacia hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. 3. Transporte de umidade. 4. Hysplit. I.Título.

CDU 556.114(282.28)(815.6)



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÕES

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

DEFESA FINAL DE TESE DE CLEBER ASSIS DOS SANTOS
BANCA Nº132/2022 REG 141682/2018

No dia 16 de maio de 2022, às 09h00min, por teleconferência, o(a) aluno(a) mencionado(a) acima defendeu seu trabalho final (apresentação oral seguida de arguição) perante uma Banca Examinadora, cujos membros estão listados abaixo. O(A) aluno(a) foi APROVADO(A) pela Banca Examinadora, por unanimidade, em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de Doutor em Ciência do Sistema Terrestre. O trabalho não precisa de correções. Observações da banca: A Banca sugere que os comentários e avaliações feitos durante a arguição sejam levados em consideração e implementados no documento da Tese, com o acompanhamento da Orientadora.

Título: “Variabilidade espacial e temporal da razão isotópica da precipitação na bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul”

Dr. Manoel Ferreira Cardoso - Presidente - INPE
Dr. Laura de Simone Borma - Orientadora – INPE
Dr. Wilian Carlo Demetrio - Membro Interno – INPE
Dr. Didier Gastmans - Membro Externo – UNESP
Dra. Elaine Alves dos Santos – Membro Externo - UERJ



Documento assinado eletronicamente por **Laura de Simone Borma, Pesquisadora**, em 19/05/2022, às 09:39 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Manoel Ferreira Cardoso, Pesquisador**, em 20/05/2022, às 10:17 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Didier Gastmans (E), Usuário Externo**, em 20/05/2022, às 15:40 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Wilian Carlo demetrio (E), Usuário Externo**, em 20/05/2022, às 19:06 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Elaine Alves dos Santos (E)**, **Usuário Externo**, em 22/05/2022, às 19:31 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <http://sei.mctic.gov.br/verifica.html>, informando o código verificador **9870361** e o código CRC **95E637E3**.

Referência: Processo nº 01340.003613/2022-24

SEI nº 9870361

“Quando estás certo, ninguém se lembra; quando estás errado, ninguém esquece”.

Provérbio irlandês

À minha mãe Eliana Mendes de Assis e ao meu pai Alfredo Manoel dos Santos (*in
memoriam*). Obrigado!

AGRADECIMENTOS

Durante essa jornada de quatro anos de doutorado, diversas pessoas fizeram parte do meu crescimento científico e profissional e devem ser citadas nesse agradecimento. Entretanto, gostaria de agradecer primeiramente a minha mãe Eliana Assis, por todo o incentivo e torcida para que eu sempre continuasse avançando.

Agradeço também a Monique Farias, por todo o companheirismo e compreensão em diversas situações que passei, das quais só ela sabe. Por toda ajuda e diálogo durante esse período de doutorado.

Agradeço a minha orientadora, Laura De Simone Borma, pela paciência durante esses quatro anos de parceria. Pelo conhecimento transmitido para o desenvolvimento da tese e trabalhos científicos. Por todo suporte técnico concedido para as análises laboratoriais e as pesquisas de campo, sem os quais seria extremamente difícil avançar na pesquisa.

Gostaria de agradecer ao professor Didier Gastmans, pela contribuição científica tanto no desenvolvimento de artigo quanto durante a participação da minha banca de proposta de tese. Além de sanar dúvidas em relação ao tema desenvolvido.

Quero agradecer também aos colegas de república, pelo convívio, troca de ideias e alguns momentos de lazer. Dentre esses colegas, não posso deixar de citar os nomes da Celina Cândida, Iury Gonçalves, Luciana Tessarolo e Rafael Duarte, que também ajudaram bastante nas coletas de água da chuva em momentos que estive impossibilitado.

Agradeço ao Adilson Donizetti, Wagner Toledo e Cristiano de Jesus, responsáveis por armazenar as águas de chuva em São Francisco Xavier, Núcleo Santa Virgínia e Núcleo Picinguaba, respectivamente. A ajuda deles teve um papel importantíssimo para o desenvolvimento da tese.

Também agradeço a Camila Borges e Rayonil Carneiro, pela parceria em trabalhos científicos e por toda troca de informação durante o tempo que residi em São José dos Campos – SP. Foi uma grata surpresa conhecer vocês.

Agradeço ao Edivaldo Serrão e Victória Amorim, por serem tão solícitos em momentos que eu precisava tirar dúvidas e trocar informações sobre assuntos do doutorado ou sobre a própria Tese.

Agradeço aos colegas da turma do CST 2018 e demais colegas de INPE, pelas diversas trocas de informação que foram bastante enriquecedoras. Dentre eles, não posso deixar de mencionar a Ana Rorato, Daniela Ribeiro, George Pedra, Gisleine Zeri, Karina Tôsto, Lucas Garofolo, Miguel Trejo, Naurinete Barreto, Renata Ribeiro e Wilian Demetrio.

Devo agradecer a equipe do Labecoh – INPE, pelo suporte técnico. Dessa equipe, duas pessoas não podem deixar de ser mencionadas: Daniel Meneghetti, pelo apoio e instrução no uso dos aparelhos do laboratório, principalmente no auxílio do analisador isotópico; Breno Pupin, foi de fundamental para que as coletas de água da chuva continuassem em meio a pandemia de COVID – 19, auxiliando no transporte.

Gostaria de agradecer aos funcionários terceirizados da limpeza, por manter o ambiente sempre adequado para desenvolver um bom trabalho e a todos os motoristas, que participaram dos trabalhos de campo. Além disso, mencionar à Ângela Harada e Mariana Santos, pelos excelentes serviços prestados à frente da parte administrativa.

Por fim, agradeço ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE pela ótima estrutura física ensino gratuito e ótimos professores, a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES (Código de Financiamento 001) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq (Processo n° 140566/2019-8), pela bolsa concedida.

RESUMO

Aprimorar o conhecimento da movimentação da água dentro do ciclo hidrológico pode auxiliar a humanidade a lidar de forma mais eficiente com esse recurso. Traçadores ambientais como os isótopos estáveis de oxigênio e hidrogênio ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$), representam ferramentas poderosas, para compreender a movimentação da água no ambiente, podendo auxiliar na gestão e manutenção dos recursos hídricos. Isótopos estáveis têm sido amplamente utilizados para rastrear fontes de vapor de água que promovem a precipitação, entretanto, ainda há diversas lacunas no entendimento dos fatores que controlam sua variabilidade espacial e temporal em diversas partes do mundo. Na América do Sul, particularmente no Brasil, poucas pesquisas caracterizam essa variabilidade, principalmente em regiões de topografia heterogênea. No sudeste brasileiro, a bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul (BHPS) conta com duas das cadeias de montanhas mais elevadas da região, a Serra da Mantiqueira e a Serra do Mar, superiores a 1.000 metros de altitude, que podem potencializar às diferenças espaciais no sinal isotópico da precipitação, além das potenciais variações sazonais associadas às características meteorológicas e as fontes de vapor de água que ocorrem no local. Diante disso, esse trabalho buscou identificar como a razão isotópica da precipitação varia temporalmente e espacialmente ao longo de um transecto que cruza as regiões montanhosas da bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul. Para tanto, o presente trabalho envolveu a coleta e análise dos isótopos estáveis da água de chuva em quatro pontos com altitudes distintas da BHPS, no estado de São Paulo – um ponto de coleta localizado no Distrito de São Francisco Xavier, na Serra da Mantiqueira, um ponto localizado em São José dos Campos, dois pontos localizados no Parque Estadual da Serra do Mar, sendo um no Núcleo Santa Virgínia (topo da Serra do Mar) e outro no Núcleo Picinguaba (próximo ao oceano). As amostras de água de chuva foram coletadas ao longo de 3 anos (2019 a 2021) e as respectivas assinaturas isotópicas foram analisadas à luz dos eventos precipitantes atuantes. Para identificar trajetórias de massas de ar que potencialmente contribuíram para os eventos de precipitação, foram utilizadas as trajetórias retrógradadas no modelo HYSPLIT. Os resultados mostraram que o sinal isotópico da precipitação foi controlado pelas mudanças sazonais das diferentes fontes de umidade e heterogeneidade topográfica, associada à proximidade do oceano, que por muitas vezes pode ter mascarado alguns efeitos clássicos sobre o sinal isotópico. No período úmido, a composição isotópica da precipitação, referente ao $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, registrou os valores mais deplecionados, devido o deslocamento do vapor de água da Amazônia, principalmente durante a atuação da ZCAS. No período seco, os valores de foram mais enriquecidos, associado a baixa umidade relativa do ar, principalmente durante a atuação da ASAS. O *d-excess* apresentou os menores valores no período úmido e maiores valores no período seco variando. Foi encontrado também um efeito de altitude, responsável por controlar espacialmente o sinal isotópico da precipitação, com valores isotopicamente mais (menos) deplecionados nas regiões mais altas (baixas) da bacia.

Palavras-chave: Isótopos de água. Bacia hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. Transporte de umidade. Hysplit.

SPATIAL AND TEMPORAL VARIABILITY OF THE ISOTOPIC RATIO OF PRECIPITATION IN THE PARAÍBA DO SUL RIVER BASIN

ABSTRACT

Improving knowledge of water movement in the hydrological cycle can help humanity deal more efficiently with this resource. Environmental tracers, such as the stable isotopes of oxygen and hydrogen ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$), represent powerful tools to understand the movement of water in the environment, and can also assist in the management and maintenance of water resources. Stable isotopes have been widely used to track sources of water vapor that promote precipitation; however, there are still several gaps to understand the factors that control its spatial and temporal variability in different parts of the world. In South America, particularly in Brazil, few studies characterize this variability, especially in regions with heterogeneous topography. In southeastern Brazil, the Paraíba do Sul River Basin (BHPS) has two of the highest mountain ranges in the region, Serra da Mantiqueira and Serra do Mar, above 1,000 meters of altitude, that can potentiate the spatial differences in the isotopic signal of precipitation, in addition to the potential seasonal variations associated with the meteorological characteristics and the sources of water vapor that occur on site. In view of this, this work sought to identify how the isotopic ratio of precipitation varies temporally and spatially along a transect that crosses the mountainous regions of the Paraíba do Sul River Basin. For this, the research involved the collection and analysis of stable isotopes of rainwater at four points with different altitudes of the BHPS, in the state of São Paulo: a collection point located in the District of São Francisco Xavier, in Serra da Mantiqueira; a point located in São José dos Campos; two points located in Serra do Mar State Park, one at Santa Virgínia Nucleus (at the top of Serra do Mar) and another at Picinguaba Nucleus (near the ocean). Rainwater samples were collected over 3 years (2019 to 2021) and the respective isotopic signatures were analyzed in light of the incident precipitating events. To identify trajectories of air masses that potentially contributed to the precipitation events, retrograde trajectories were used in the HYSPLIT model. The results showed the isotopic signal of precipitation was controlled by the seasonal changes of the different sources of humidity and topographical heterogeneity associated with the proximity of the ocean, that often may have masked some classic effects on the isotopic signal. In the wet period, the isotopic composition of precipitation referring to $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ registered the most depleted values, due to the displacement of water vapor from the Amazon, mainly during the action of the SACZ. In the dry period, the values were more enriched, associated with the low relative humidity of the air, mainly during the action of the ASAS. The d-excess showed the lowest values in the wet period and the highest values in the dry period. An altitude effect was also found, responsible for spatially controlling the isotopic signal of precipitation, with isotopically more (less) depleted values in the higher (lower) regions of the basin.

Keywords: Water isotopes. Paraíba do Sul River Basin. Moisture transport. Hysplit.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 3.1 - Esquema conceitual do processo de destilação de Rayleigh, com movimentação do vapor d'água do oceano para o continente.	12
Figura 4.1 - Localização e topografia da área de estudo, indicando os pontos de coleta e o transecto entre os pontos de coleta na bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul.	18
Figura 4.2 - Perfil topográfico do local de estudo, obtido através do transecto entre os pontos de coleta de precipitação.	20
Figura 4.3 - Principais partes do coletor de precipitação do tipo bola em funil. Coletor do tipo bola no funil já montado (a); frasco de vidro, para suporte e proteção da água coletada (b); sacola impermeável de polietileno de alta densidade, com capacidade para 150 ml (c); bola de tênis de mesa, para dificultar a evaporação da água (d); funil com 12,5 cm de diâmetro (e); abraçadeira com borboleta, para fixar a sacola ao funil (f); vista superior do coletor (g).	23
Figura 4.4 - Material utilizado no processo de armazenamento da água coletada. Água precipitada em sacola impermeável de polietileno de alta densidade (a); seringa de 5 ml com agulha, para remover a água da sacola (b), filtro de seringa PTFE (teflon) hidrofílico, com diâmetro do poro de 0,22 µm, para eliminar possíveis impurezas e microrganismos da água coletada (c); seringa acoplada ao filtro, para transferir a água coletada ao recipiente final (d); frasco de 1,5 ml, para armazenamento final da água coletada (e); tubo tipo falcon de 50 ml, para armazenar o excedente de água coletada (f).	24
Figura 5.1 - Variabilidade mensal dos parâmetros meteorológicos nos quatro pontos de coleta: São Francisco Xavier (vermelho), São José dos Campos (magenta), Núcleo Santa Virgínia (verde) e Núcleo Picinguaba (azul). As barras representam a o acumulado de precipitação (mm); as linhas sólidas representam as temperaturas do ar (°C) e as linhas tracejadas representam a umidade relativa do ar (%). A área em cinza realça o período utilizado nas comparações e análises estatísticas entre os pontos de coleta.	28
Figura 5.2 - Variabilidade espacial e temporal das principais condições climáticas, durante o período de março de 2020 a dezembro de 2021. Abreviações: TSM, Temperatura da Superfície do Mar (°C); P, Precipitação (mm/dia); T, Temperatura do ar (°C); UR, Umidade Relativa do ar (%). O retângulo em preto representa o quadrante	

(latitudes -14° e -45°; longitudes -25° e -65°) adotado para caracterizar os valores climáticos médios.	30
Figura 5.3 - Médias mensais (média ponderada pela quantidade de precipitação) de $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ e d-excess para os quatro pontos de coleta: São Francisco Xavier (SFX), São José dos Campos (SJC), Núcleo Santa Virgínia (NSV) e Núcleo Picinguaba (NPC). Ao lado direito, respeitando o mesmo esquema de cores, estão os boxplots dos valores mensais para o período de 03/2020 a 12/2021 (a área em cinza realça o período utilizado nas comparações e análises estatísticas entre os pontos de coleta).	32
Figura 5.4 - Correlação entre $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ (médias diárias ponderadas pela quantidade de precipitação), mostrando a Reta Meteorológica Local (LMWL), distribuída sazonalmente, nos quatro pontos de coleta: São Francisco Xavier (SFX), São José dos Campos (SJC), Núcleo Santa Virgínia (NSV) e Núcleo Picinguaba (NPC). A Reta Meteorológica Local (GMWL) ($\delta^2\text{H} = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 10$, (CRAIG, 1961a)) é representada pela linha preta em cada gráfico de dispersão.....	34
Figura 5.5 - Resultado da análise de correlação de Spearman entre as variáveis meteorológicas e os valores isotópicos, nos quatro pontos de coleta: São Francisco Xavier (SFX), São José dos Campos (SJC), Núcleo Santa Virgínia (NSV) e Núcleo Picinguaba (NPC). Os coeficientes de correlação de Spearman variam de -1 a 1, em que valores positivos (negativos) indicam correlação diretamente proporcional (inversamente proporcional), valores próximos de zero (-1 ou 1), indica menor correlação entre as variáveis (maior correlação entre as variáveis). Valores em negrito representam significância estatística ($\alpha < 0,05$). Abreviações: $\delta^{18}\text{O}$, oxigênio 18 (‰); $\delta^2\text{H}$, hidrogênio 2 (‰); Dex, d-excess (‰); P, Precipitação (mm); T, Temperatura do ar (°C); UR, Umidade relativa do ar (%).	36
Figura 5.6 - Frequência sazonal das trajetórias de massas de ar, calculadas usando o HYSPLIT com dados meteorológicos do GDAS, para os quatro locais de estudo: São Francisco Xavier (SFX), São José dos Campos (SJC), Núcleo Santa Virgínia (NSV) e Núcleo Picinguaba (NPC). As trajetórias mostradas são para 2.000 metros acima do nível do mar com 240h retrogradadas de cada evento de precipitação (> 0,5 mm), durante o período de 03/2020 a 12/2021. A estrela preta representa o ponto de coleta de precipitação.	38

Figura 5.7 - Médias sazonais de $\delta^{18}\text{O}$ ao longo da frequência das trajetórias de massas de ar, calculadas usando o HYSPLIT com dados meteorológicos do GDAS, para os quatro pontos de coleta de precipitação: São Francisco Xavier (SFX), São José dos Campos (SJC), Núcleo Santa Virgínia (NSV) e Núcleo Picinguaba (NPC), durante o período de 03/2020 a 12/2021.....	40
Figura 5.8 - Médias sazonais de $\delta^2\text{H}$ ao longo da frequência das trajetórias de massas de ar, calculadas usando o HYSPLIT com dados meteorológicos do GDAS, para os quatro pontos de coleta de precipitação: São Francisco Xavier (SFX), São José dos Campos (SJC), Núcleo Santa Virgínia (NSV) e Núcleo Picinguaba (NPC), durante o período de 03/2020 a 12/2021.....	41
Figura 5.9 - Médias sazonais de <i>d-excess</i> ao longo da frequência das trajetórias de massas de ar, calculadas usando o HYSPLIT com dados meteorológicos do GDAS, para os quatro pontos de coleta de precipitação: São Francisco Xavier (SFX), São José dos Campos (SJC), Núcleo Santa Virgínia (NSV) e Núcleo Picinguaba (NPC), durante o período de 03/2020 a 12/2021.....	42
Figura 6.1 - Representação simplificada do transecto na bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul, mostrando os valores do sinal isotópico da precipitação e das principais variáveis meteorológicas utilizadas (valores médios durante o período de coleta 03/2020 – 12/2021), além das principais fontes de vapor de água que contribuiram para a chuva. As setas em vermelho (azul) representam o sentido de enriquecimento (deplecionamento) isotópico da precipitação. As setas em preto representam as principais vias de vapor de água, baseadas nos cálculos do modelo HYSPLIT (Figura 11). A faixa vermelha representa a atuação da Alta Subtropical do Atlântico Sul em toda a região, durante o período seco. Em a) está representado a evaporação da água oceânica, iniciando o processo de deplecionamento isotópico; b) representa o vapor de água condensando e precipitando sobre o NPC; c) e d) atuação do efeito de altitude (seta azul), e vapor de água do continente (seta vermelha).	54

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 3.1 - Resumo das características isotópicas do hidrogênio e oxigênio.....	9
Tabela 4.2 - Interpretação do coeficiente de correlação de Spearman.	27
Tabela 5.1 - Valores meteorológicos médios durante o período úmido e seco (03/2020 a 12/2021), nos quatro pontos de coleta: São Francisco Xavier (SFX), São José dos Campos (SJC), Núcleo Santa Virgínia (NSV) e Núcleo Picinguaba (NPC). Em que, P é a precipitação (mm), T é a temperatura do ar (°C) e UR é a umidade relativa do ar (%).	29
Tabela 5.2 - Valores isotópicos médios durante o período úmido e seco (03/2020 a 12/2021), nos quatro pontos de coleta: São Francisco Xavier (SFX), São José dos Campos (SJC), Núcleo Santa Virgínia (NSV) e Núcleo Picinguaba (NPC).	33

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANA	Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico
ASAS	Alta Subtropical do Atlântico Sul
BHPS	Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul
CEMADEN	Centro Nacional de Monitoramento e Alertas de Desastres Naturais
CDS	Consolidated dataset
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
DAEE	Departamento de Águas e Energia Elétrica
ECMWF	European Centre for Medium Range Weather Forecasts
ERA5	Fifth major global reanalysis produced by ECMWF
GMWL	Global Meteoric Water Line
GNIP	Global Network for Isotopes in Precipitation
HYSPLIT	Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory
IAEA	International Atomic Energy Agency
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LMWL	Local Meteoric Water Line
METAR	Meteorological Aerodrome Report
NetCDF	Teses e Dissertações Internas
NPC	Núcleo Picinguaba
NSV	Núcleo Santa Virgínia
P	Precipitação
SFX	São Francisco Xavier
SJC	São José dos Campos
T	Temperatura do ar
TSM	Temperatura da Superfície do Mar
UR	Umidade relativa do ar
VSMOW	Vienna Standard Mean Ocean Water
WMO	World Meteorological Organization
ZCAS	Zona de Convergência do Atlântico Sul

LISTA DE SÍMBOLOS

δ	Delta
α	Fator de fracionamento isotópico de equilíbrio
f	Fração do vapor restante
$^{\circ}\text{C}$	Graus celsius
μm	Micrómetro
mm	Milímetro
$\%$	Por cento
‰	Por mil

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	7
2.1 Geral.....	7
2.2 Específicos	7
3 REVISÃO DE LITERATURA	8
3.1 Breve histórico.....	8
3.2 Conceitos básicos	9
3.2.1 Isótopos de hidrogênio e oxigênio	9
3.2.2 Notação delta (δ)	10
3.2.3 Fracionamento isotópico da molécula de água.....	10
3.2.4 Destilação de Rayleigh	11
3.2.5 Retas meteóricas.....	13
3.2.6 Excesso de deutério (<i>d-excess</i>)	14
3.3 Principais efeitos que alteram a razão isotópica da água precipitada.....	15
3.3.1 Efeito de temperatura	15
3.3.2 Efeito de quantidade.....	16
3.3.3 Efeito de latitude	16
3.3.4 Efeito de altitude	17
3.3.5 Efeito de continentalidade.....	17
4 MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.1 Área de estudo	18
4.2 Dados meteorológicos locais	20
4.3 Dados climáticos regionais	21
4.4 Coleta e armazenamento das amostras de água de precipitação.....	22
4.5 Análise de dados isotópicos	25
4.6 Trajetória da parcela de ar – Modelo HYSPLIT	25
4.7 Análise estatística.....	26
5 RESULTADOS	28
5.1 Condições climáticas locais e regionais.....	28

5.2	Caracterização dos isótopos de precipitação	31
5.3	Retas meteóricas locais	33
5.4	Correlação entre valor isotópico e variáveis meteorológicas locais.....	35
5.5	Trajectoria retrógrada das parcelas de ar	37
5.6	Valores isotópicos médios para trajetórias do HYSPLIT	39
6	DISCUSSÃO	44
6.1	Variabilidade espaço-temporal das características meteorológica.....	44
6.2	Variabilidade temporal da razão isotópica da precipitação	46
6.3	Correlação entre a composição isotópica e variáveis meteorológicas	48
6.4	Variabilidade das retas meteóricas locais	51
6.5	Variabilidade espacial da razão isotópica da precipitação.....	53
6.6	Trajectorias das massas de ar e potencial influência sobre a variabilidade espacial e temporal do sinal isotópico	58
7	CONCLUSÃO	62
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

1 INTRODUÇÃO

A água é o recurso natural mais importante do planeta, do qual os seres vivos dependem de forma integral, para sua manutenção e equilíbrio ecológico. Particularmente para os seres humanos, o uso da água desempenha um papel relevante no desenvolvimento econômico, sendo um importante recurso para a irrigação, usos industriais, manejo agropecuário, recreação, transporte, entre outros (JACKSON et al., 2001). Compreender a movimentação da água dentro do ciclo hidrológico é fundamental para garantir seu uso eficiente e sustentável, mantendo sua qualidade e quantidade necessária para a sobrevivência, evitando assim sua utilização de forma imprudente, e o comprometimento desse recurso para as gerações futuras (GLOK-GALLI et al., 2022; LIU et al., 2019). O uso racional da água se mostra ainda mais importante em face às mudanças climáticas em curso, exigindo maior avanço do conhecimento científico para auxiliar na tomada de decisões futuras acerca da crise hídrica vigente em diversas partes do mundo (IPCC, 2018).

Para compreender os caminhos preferenciais da água no ciclo hidrológico e suas mudanças ao longo do tempo, existem diversos métodos que utilizam desde modelos hidrológicos e climáticos (YANG et al., 2021) a dados hidroclimáticos coletados in situ (MILLY et al., 2005). Todas essas metodologias e suas distintas aplicações fornecem o arcabouço científico para a melhor gestão dos recursos hídricos. Além dessas ferramentas metodológicas, o uso de isótopos ambientais de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ têm se mostrado outra importante ferramenta para melhorar a compreensão do funcionamento do ciclo hidrológico nas mais distintas escalas espaciais e temporais (GALEWSKY et al., 2016), podendo auxiliar na gestão e manutenção desse bem precioso (HEIDERSCHEIDT et al., 2022; SAMUDING; MOSTAPA, 2020). O uso dessa ferramenta científica vem crescendo cada vez mais nas últimas décadas e de acordo com Vreča e Kern (2020) e Galewsky et al. (2016), esse maior crescimento ocorreu principalmente em função do menor custo relativo dos equipamentos de análise, substituídos de espectrômetros de massa por espectrômetros comerciais de absorção a laser.

O uso de isótopos estáveis de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, como traçadores dos sistemas hidrológicos, geológicos e biológicos (KUMAR, 2011; MILJEVIC, 2003) só é possível devido à diferença de massa atômica entre um mesmo elemento químico. Isso possibilita obter

informações importantes sobre as alterações nos padrões climáticos e processos envolvendo o ciclo hidrológico ao longo do espaço e do tempo (JUAN et al., 2020; LEMMA et al., 2020). Variações espaço-temporais do sinal isotópico na água da chuva podem indicar, por exemplo, topografia heterogênea, distanciamento entre as fontes primárias de vapor de água ou mudanças sazonais nas fontes de umidade que dão origem aos eventos de precipitação em determinada região (AN et al., 2017; GONFIANTINI et al., 2001; LAONAMSAI et al., 2021; SANTOS et al., 2021; SHAO et al., 2021; SONG et al., 2017). Isótopos estáveis de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ também têm sido utilizados para identificar potenciais fontes de água para as plantas (ELLER et al., 2013), fontes de água que abastecem os recursos hídricos (PUSKÁS-PRESZNER et al., 2022), interação entre as águas superficiais e subterrâneas (KONG et al., 2019; MAHLANGU et al., 2020; SONG et al., 2006), fontes de contaminação das águas subterrâneas (EDIRISINGHE et al., 2018) e a variabilidade espacial e temporal das fontes de vapor d'água que dão origem às chuvas (CAI et al., 2018; RUAN et al., 2019; WEI et al., 2018).

A compreensão da variabilidade espaço-temporal da assinatura isotópica é possível graças ao processo de fracionamento isotópico. O fracionamento isotópico compreende a separação entre isótopos leves e pesados, que ocorre durante as mudanças de fase da água (ou seja, processos de evaporação e condensação) que se processam ao longo do ciclo hidrológico (DANSGAARD, 1964; GIUSTINI et al., 2016; SÁNCHEZ-MURILLO et al., 2013). O processo de fracionamento depende diretamente das condições ambientais atuantes, tais como a temperatura e umidade relativa do ar, quantidade de precipitação, altitude, entre outros (DANSGAARD, 1964; JASECHKO et al., 2016; ROZANSKI et al., 1993). Entretanto, mesmo com a compreensão dos efeitos clássicos que alteram a razão isotópica da água, principalmente da precipitação, ainda existem importantes lacunas no entendimento dos fatores que promovem a variabilidade espacial e temporal desses efeitos ambientais em regiões tropicais (SÁNCHEZ-MURILLO; DURÁN-QUESADA, 2019). Por exemplo, Feng et al. (2009) mostraram que a variabilidade dos valores isotópicos da precipitação pode apresentar um universo expressivo de valores para a mesma latitude e/ou valores similares nos mais distintos locais do planeta. Segundo os referidos autores, isso deve-se principalmente à variabilidade das principais fontes de vapor de água e das características ambientais específicas do local.

Nos últimos anos houveram diversos avanços em pesquisas científicas envolvendo o uso de isótopos de precipitação em diversas escalas de espaço e tempo (BAISDEN et al., 2016; BEDASO; WU, 2020; CAI et al., 2017; CALLOW et al., 2014; GIUSTINI et al., 2016; JOHNSON; INGRAM, 2004; MOTOYAMA, 2005; SÁNCHEZ-MURILLO; DURÁN-QUESADA, 2019; SHI et al., 2020; SODEMANN et al., 2008; TIAN; WANG, 2019; YANG et al., 2016). Contudo, grande parte desse avanço ocorreu e ainda ocorre em regiões de latitudes altas e no hemisfério Norte, onde os recursos e investimentos garantem maior número de trabalhos e a melhor compreensão dos mecanismos que alteram a variabilidade isotópica da água nessas regiões (SÁNCHEZ-MURILLO; DURÁN-QUESADA, 2019). Nas regiões tropicais, o número de trabalhos envolvendo isótopos de água precipitada ainda são bastante reduzidos, principalmente devido à dificuldade no monitoramento dos eventos de chuva (SÁNCHEZ-MURILLO; DURÁN-QUESADA, 2019; WOLF et al., 2020).

A maior parte dos dados isotópicos existentes nas regiões tropicais foram monitorados pela Rede Global de Isótopos na Precipitação (GNIP – *Global Network for Isotopes in Precipitation*, do inglês). Esses dados referem-se, na maioria dos casos, aos acumulados de chuvas mensais, monitorados por poucos anos e com grande distanciamento espacial entre os pontos coletados (VUILLE, 2018). Isso dificulta bastante a representação das variações isotópicas tanto no espaço quanto no tempo. Em países tropicais do hemisfério Sul, o monitoramento isotópico da precipitação começou a ganhar força somente nas duas últimas décadas; esse é o caso, por exemplo, do Brasil (AMPUERO et al., 2020; BORTOLIN et al., 2020; SANTOS et al., 2021, 2019a), Chile (ARAVENA et al., 1999), Congo (BALAGIZI et al., 2018), Equador (VILLACÍS et al., 2008; WINDHORST et al., 2013), Indonésia (FUDEYASU et al., 2011), Camarões e Bolívia (GONFIANTINI et al., 2001).

No Brasil, as pesquisas de Dall’olio et al. (1979) e Salati et al. (1979) foram as pioneiras na utilização de isótopos da água da chuva. Adotando os valores de $\delta^{18}\text{O}$ da precipitação, os autores investigaram o processo de reciclagem da água na floresta amazônica. De acordo com os autores, como o processo de destilação de Rayleigh é responsável pelo progressivo deplecionamento isotópico da água da chuva, à medida que a massa de ar se desloca em direção ao interior do continente, ocorreria o chamado “efeito de continentalidade” (DANSGAARD 1964). De acordo com esse mecanismo, seria

esperado valores isotópicos mais enriquecidos no norte da Amazônia e progressivamente deplecionados ao sul e ao oeste, similar ao que acontece na Europa, com o progressivo deplecionamento isotópico da precipitação à medida que a massa de ar se desloca para o leste Europeu ($\delta^{18}\text{O}$ -3,3‰/1000 km). Entretanto, os valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ na água da chuva foram similares no ambiente amazônico, mantendo o gradiente espacial de $\delta^{18}\text{O}$ extremamente baixo ($\delta^{18}\text{O}$ -0,75‰/1000 km) mesmo com seu o distanciamento do oceano Atlântico. Os autores atribuíram esse baixo gradiente ao processo de reciclagem da chuva, por meio da alta taxa de evapotranspiração, que seriam responsáveis pelo enriquecimento isotópico, impedindo o progressivo deplecionamento de $\delta^{18}\text{O}$. Esses resultados foram importantes para confirmar que a Amazônia recicla, por meio da evapotranspiração, aproximadamente 50% da água de chuva que incide sobre ela. Apesar desse grande avanço no conhecimento científico acerca da reciclagem da precipitação na Amazônia, pesquisas com isótopos estáveis de água de chuva ficaram restritas à Amazonia até a década de 1990 (MARTINELLI et al., 1996; VICTORIA et al., 1991).

Recentemente, pesquisas com isótopos estáveis de água começaram a ser expandir em diversas regiões do Brasil. Na região Nordeste, Cary et al. (2015) utilizaram a razão isotópica da água da chuva para explorar as origens da água e processos de salinização dos aquíferos costeiros urbanos de Recife – PE. Na Província Petrolífera de Urucu, em Coari – AM, Souza et al. (2015) mostraram com isótopos da água da chuva, que o processo de recarga do lençol freático nessa região ocorre por infiltração direta da chuva. No Sul do Brasil, Bortolin et al. (2020) também mostraram que as águas subterrâneas se originam de águas meteóricas, através da assinatura isotópica da precipitação, em uma análise de escala mensal. No Pantanal, Freitas et al. (2019) utilizaram os isótopos de água da chuva para avaliar interação entre as águas superficiais dos lagos e as águas subterrâneas do Pantanal. Os autores mostraram que o lago recebe influxo durante a estação chuvosa por meio de precipitação direta e não por contribuições subterrâneas. No Sudeste brasileiro os trabalhos recentes de Santos et al. (2021, 2019a, 2019b), exploraram a variabilidade temporal da razão isotópica da precipitação no estado de São Paulo.

No estado de São Paulo, sua porção oriental está sob influência direta do oceano Atlântico adjacente e apresenta uma topografia bastante heterogênea (ENCALADA et al., 2019), formada pela Serra da Mantiqueira e Serra do Mar, que podem chegar a uma altitude de até 2.798 metros e 2.095 metros de altitude, respectivamente (IBGE, 2012). Essas duas

serras dão origem à bacia hidrográfica do Rio Paraíba do Sul (BHPS), uma importante bacia brasileira que atravessa os estados de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro. Apenas em sua parte paulista, a BHPS conta com 39 municípios e possui uma população da ordem de 2,8 milhões de habitantes, que tem uma forte demanda pelos recursos hídricos fornecidos pela bacia (DA SILVA et al., 2020; PAIVA et al., 2020). Dada à expressiva demanda hídrica dessa bacia hidrográfica, compreender as dinâmicas espaciais e temporais da origem da água é essencial para a previsão e gerenciamento dos impactos da variação climática, auxiliando no melhoramento da gestão dos recursos hídricos para a população (BROOKS et al., 2012). Nesse sentido, o uso de isótopos estáveis da água pode ser uma ferramenta valiosa, fornecendo importante subsídio no planejamento e tomada de decisões (BAJJALI, 2012). Cabe destacar que estudos isotópicos de precipitação em regiões montanhosas ainda são pouco explorados nos trópicos, principalmente no hemisfério Sul (SÁNCHEZ-MURILLO; DURÁN-QUESADA, 2019). Isso reforça a necessidade do aumento da densidade de amostras de precipitação em locais montanhosos, pois o gradiente isotópico da precipitação nessas regiões pode variar abruptamente em curtas distâncias devido aos efeitos locais (LACHNIET; PATTERSON, 2009).

A composição isotópica da precipitação reflete um processo integrativo do histórico de diversas massas de ar, processos de fracionamento, condições climáticas, características da paisagem local, entre outros (OTTE et al., 2017; SÁNCHEZ-MURILLO et al., 2016; TAO et al., 2021; WANG et al., 2017). Assim, as mudanças sazonais nos principais sistemas precipitantes que ocorrem na BHPS podem controlar a composição isotópica da precipitação, pois esses eventos decorrem de distintas fontes de umidade ao longo do ano. Além disso, pela proximidade com o oceano e por apresentar características montanhosas e, a BHPS apresenta expressiva variabilidade espacial de volume total de precipitação, assim como da temperatura e umidade relativa do ar (BRASILIANSE et al., 2018). Isso pode desempenhar um papel importante na alteração da razão isotópica da precipitação (DANSGAARD, 1964; JOUZEL et al., 1997), ainda pouco exploradas em regiões montanhosas da faixa tropical (SÁNCHEZ-MURILLO et al., 2013).

Diante do exposto, o presente trabalho procura responder a seguinte pergunta científica: “Quais os principais fatores que provocam a variação espacial e temporal da razão isotópica da precipitação na bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul?”. A hipótese a ser

testada é que as variações temporais ocorrem devido a mudança sazonal na direção das fontes de umidade, e variações espaciais ocorrem em função das características ambientais do local de coleta.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Identificar os principais fatores que alteram a razão isotópica da precipitação no espaço e no tempo ao longo de um transecto que cruza as regiões montanhosas da bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul.

2.2 Específicos

- Caracterizar o padrão espacial e temporal da variação isotópica da água da chuva no local de estudo;
- Correlacionar as principais variáveis meteorológicas com a razão isotópica da precipitação;
- Identificar o padrão das trajetórias das massas de ar e o sinal isotópico médio do padrão encontrado;
- Identificar quais os principais efeitos que alteram a razão isotópica nos locais de coleta de precipitação.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Breve histórico

No início do século XX, descobriu-se que alguns elementos químicos possuíam massas atômicas distintas (GAT; GONFIANTINI, 1981). Essa descoberta foi alcançada durante pesquisas científicas voltadas ao decaimento radioativo, com a observação de que vários átomos de um mesmo elemento químico decaíam a taxas distintas, levando a conclusão da existência de que um mesmo elemento químico poderia apresentar diferentes massas atômicas (NORD; BILLSTRÖM, 2018). Surge assim o termo isótopo (do grego: “mesmo lugar”), nomeado por Soddy (1913), para átomos que possuem o mesmo número de prótons e diferem no número de nêutrons, fazendo com que sua massa atômica seja distinta. Mais tarde, essa importante descoberta veio a abrir as portas para a utilização de isótopos em estudos ambientais.

Com o avanço de estudos isotópicos voltados à hidrologia, iniciou-se em 1958 uma parceria entre a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA – *International Atomic Energy Agency*, em inglês) e a Organização Meteorológica Mundial (WMO – *World Meteorological Organization*, em inglês), com o intuito de monitorar e analisar globalmente a assinatura isotópica da precipitação e determinar suas variações temporais e espaciais no ciclo hidrológico. Essa parceria fez surgir a Rede Global de Isótopos na Precipitação (GNIP – *Global Network of Isotopes in Precipitation*, em inglês), entrando em funcionamento em 1961 (IAEA, 2019). Várias áreas da pesquisa científica e setores científicos fazem uso do banco de dados da GNIP, como na verificação e melhoria de modelos de circulação atmosférica, em estudos de clima regional, global e temporal, estudos de interação da água entre a atmosfera e biosfera, rastreamento de espécies migratórias, entre outros (IAEA, 2019; JOUZEL et al., 1997).

O banco de dados da GNIP fornece a mais de 60 anos dados globais de isótopos de precipitação para o uso em estudos hidrológicos, planejamento, conservação e desenvolvimento de recursos hídricos, contando com mais de 1000 estações de coleta em 125 países, tanto de órgãos nacionais quanto de voluntários científicos. Até o final da década de 1980, o Brasil contava com 27 pontos de coleta de precipitação, sendo esses já desativados (IAEA, 2019). Cabe destacar que houveram algumas iniciativas pioneiras de retomada da rede de coleta de isótopos de precipitação pelo Brasil, tais como, no Centro

de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, na Universidade Estadual Paulista – Rio Claro e na Universidade de São Paulo. Entretanto, a partir de 2017, com o Projeto RLA/7018, retomou-se as coletas de água para análise isotópica no Brasil, com proposta da instalação de 13 pontos de coleta. Essa iniciativa conta com a colaboração da Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA) e da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) do Serviço Geológico do Brasil (FERREIRA et al., 2019).

3.2 Conceitos básicos

3.2.1 Isótopos de hidrogênio e oxigênio

Os isótopos de hidrogênio podem ser encontrados na natureza sob três formas distintas, sendo duas estáveis¹ e uma instável². O oxigênio também ocorre naturalmente sob três formas, todas estáveis (HOLDEN et al., 2018). A associação entre esses isótopos estáveis pode formar as mais variadas combinações de moléculas de água (isotopólogos), diferindo em sua massa molecular, ou seja, podendo formar desde moléculas de água mais leves como o $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ até as mais pesadas, como o $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ (CRISS; FARQUHAR, 2008). As principais características desses isótopos estão resumidas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Resumo das características isotópicas do hidrogênio e oxigênio.

Elemento	Isótopo	Estabilidade	Massa Atômica (amu)	Abundância (%)
Hidrogênio (Z=1)	^1H (prótio)	Estável	1,007	99,985
	^2H (deutério)	Estável	2,014	0,015
	^3H (trítio)	Instável	3,016	Traços
Oxigênio (Z=8)	^{16}O	Estável	15,994	99,760
	^{17}O	Estável	16,999	0,040
	^{18}O	Estável	17,999	0,200

Fonte: Adaptado de Criss e Farquhar (2008).

¹ Não ocorre decaimento radioativo (HOLDEN et al., 2018).

² Sua energia decai ou desintegra espontaneamente ao longo do tempo para formar outros isótopos. Durante esse processo ele emite radiação alfa, beta ou gama (KENDALL; CALDWELL, 1998).

3.2.2 Notação delta (δ)

A variação na abundância relativa entre isótopos pesados e leves é descrita em notação delta (δ), um valor adimensional, geralmente expresso por mil (‰), garantindo que as variações muito pequenas nas proporções de isótopos não atrapalhem as medidas (GRIFFIS, 2013; MCKINNEY et al., 1950; SESSIONS, 2006; UREY, 1948). O valor isotópico de uma determinada amostra coletada é dada diferença relativa da razão isotópica de uma amostra em relação a um padrão internacional (Equação 3.1):

$$\delta_{coleta} (\text{‰}) = \left(\frac{R_{coleta} - R_{padr\tilde{a}o}}{R_{padr\tilde{a}o}} \right) \times 1000 \quad (3.1)$$

em que: R_{coleta} e $R_{padr\tilde{a}o}$ são razões entre isótopos pesados e leves ($^2\text{H}/^1\text{H}$ ou $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) na água coletada e no padrão, respectivamente (ARAGUÁS-ARAGUÁS et al., 2000). O padrão internacional para análise de isótopos estáveis de hidrogênio e oxigênio é VSMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*, do inglês), definido como a composição isotópica média padronizada da água do mar (COPLIN, 1995; CRAIG, 1961b), aproximadamente zero por mil ($\delta 0\text{‰}$).

3.2.3 Fracionamento isotópico da molécula de água

O processo de fracionamento isotópico da molécula de água é definido como a separação entre moléculas pesadas e leves por intermédio de efeitos físicos e químicos, alterando a quantidade relativa entre as variadas combinações de isótopos de hidrogênio e oxigênio (SIDLE, 1998). Isso causa uma mudança na relação isotópica entre o reagente (por exemplo, água líquida) e o produto (por exemplo, vapor d'água) de uma reação, levando a uma redistribuição isotópica (WIEDERHOLD, 2015). Na natureza, existem dois principais tipos de fracionamento isotópico: de equilíbrio e cinético (não-equilíbrio) (CASADO et al., 2016).

O fracionamento de equilíbrio ocorre quando há o equilíbrio termodinâmico entre duas fases (como líquido e gás), em que a reação é bidirecional, com um deslocamento constante entre produto e reagente, por uma longa duração para o estabelecimento do equilíbrio isotópico. Isso faz com que o isótopo mais pesado atinja o equilíbrio no

composto ou fase em que está mais estável ou fortemente ligado (KUMAR, 2019; WIEDERHOLD, 2015), ou seja, a fase mais densa será mais enriquecida em isótopos pesados, para que a energia total do sistema seja minimizada através da formação de ligações mais estáveis possíveis. Para a água, tal fracionamento ocorre quando a umidade relativa é de 100%. Além disso, quanto menor a temperatura ambiente, mais eficiente será o fracionamento de equilíbrio (LEIBUNDGUT et al., 2009). Segundo Kumar (2019), um dos exemplos na natureza é a mudança de fase de vapor para a líquida (condensação) dentro da nuvem, onde a fase líquida permanece em contato com o vapor circundante, fazendo com que o equilíbrio isotópico do líquido com o vapor seja atingido, antes de sair da nuvem, mantendo a gota de chuva mais enriquecida com isótopos pesados em relação ao vapor de água que a originou.

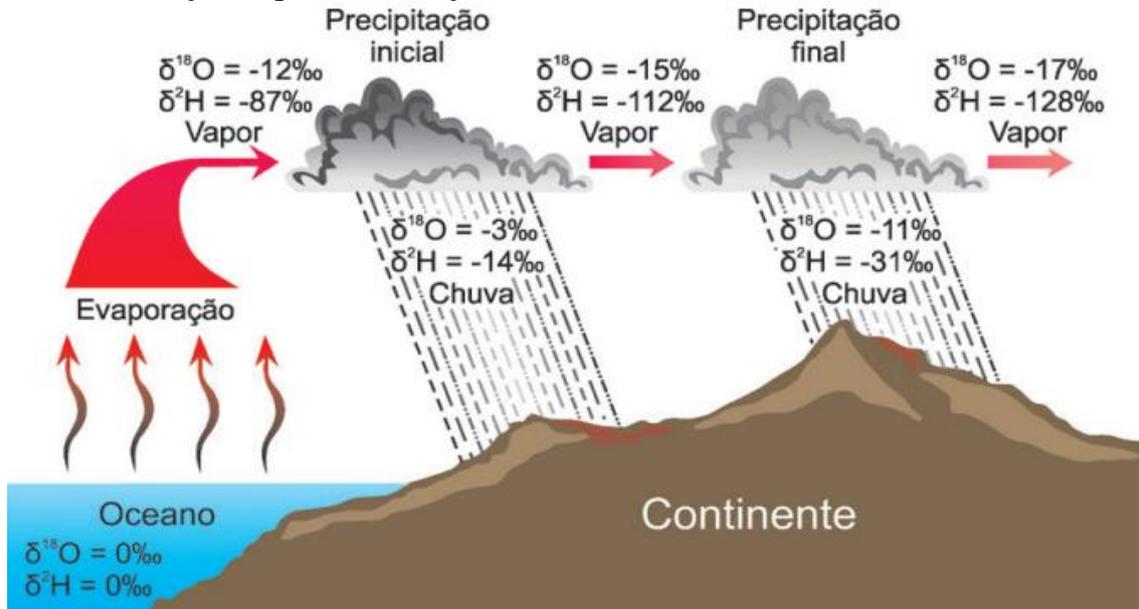
O fracionamento cinético ocorre quando há processos rápidos (mudanças repentinas de temperatura ou aumento na velocidade do vento), incompletos ou unidirecionais, tais como reações de evaporação ou adição/remoção abrupta de uma das fases (sólido, líquido e gasoso), além da baixa umidade relativa do ar (SCHAUBLE, 2004; WHITE, 2015). Todos esses fatores fazem com que a água não atinja o equilíbrio isotópico durante a mudança de fase. Esse processo colabora para que os isótopos mais pesados fiquem concentrados na fase líquida, em comparação com a fase gasosa, da mesma forma como ocorre no fracionamento de equilíbrio. De acordo com Kumar (2019), um exemplo natural desse tipo de fracionamento é a ascensão rápida da massa de ar carregada de vapor quente e a consequente formação da nuvem.

3.2.4 Destilação de Rayleigh

A destilação de Rayleigh trata da progressiva redução da quantidade de isótopos pesados, ou seja, do processo de deplecionamento do sinal isotópico, no qual o isótopo de uma fase é continuamente removido para a outra fase, fazendo com que ocorra o enriquecimento ou deplecionamento isotópico de determinado material conforme sua movimentação entre produto e reagente, em um processo de fracionamento de equilíbrio (RAY; RAMESH, 2000). Na água, isso ocorre devido aos vários processos de fracionamento durante sua movimentação, desde a evaporação até a eventual precipitação (CRAIG; GORDON, 1965; LACHNIET, 2009). O funcionamento simplificado deste sistema na

natureza, sem considerar as diversas misturas do vapor de água durante o seu deslocamento (JIAO et al., 2019; YOSHIMURA, 2003), está ilustrado na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Esquema conceitual do processo de destilação de Rayleigh, com movimentação do vapor d'água do oceano para o continente.



Fonte: Barbosa et al. (2018).

O exemplo da Figura 4.1 ilustra a destilação de Rayleigh a partir do processo da formação de nuvem, desde a evaporação da água oceânica até sua precipitação no continente. À medida que a água é movida de uma fase para outra (por exemplo, passagem do estado líquido para gasoso), a composição isotópica da fase mais estável (sólido > líquido > gasoso) do processo terá maior quantidade de isótopos pesados, em contrapartida, a fase mais instável será mais deplecionada em isótopos pesados. Essa movimentação faz com que a precipitação seja mais enriquecida em isótopos pesados, quando comparada ao vapor que a originou e a progressiva destilação acaba por reduzir a quantidade de isótopos pesados, tanto no vapor de água quanto na precipitação (DANSGAARD, 1964; GALEWSKY et al., 2016). Nesse processo, a destilação de Rayleigh pode ser definida como mostrado na Equação 3.2:

$$R = R_0(f)^{\alpha-1} \quad (3.2)$$

em que, R_0 é a razão isotópica original da fase em que está a água, R é a nova razão isotópica após a mudança de fase, α é o fator de fracionamento isotópico de equilíbrio (dependente da temperatura do ar), e f é a fração do vapor restante, ou seja, razão da quantidade de vapor presente para a quantidade total inicial.

3.2.5 Retas meteóricas

A razão isotópica da precipitação pode variar em função da mudança de diversos fatores ambientais, tais como temperatura e umidade relativa do ar, quantidade de precipitação, altitude, latitude, entre outras (DANSGAARD, 1964). Isso confere distintos valores isotópicos para a água em diferentes partes do mundo. Com base nessa variabilidade, Craig (1961a) observou que os valores isotópicos em amostras de água de rios, lagos e precipitação coletadas em várias partes do mundo, eram linearmente relacionados por uma regressão de mínimos quadrados (Equação 3.3), determinando assim a Reta Meteórica Global (GMWL – *Global Meteoric Water Line*, do inglês) (HUGHES; CRAWFORD, 2012; KUMAR, 2019).

$$\delta^2\text{H} = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 10 \quad (3.3)$$

De acordo com Craig (1961a), a inclinação na equação da GMWL denota ocorrência de fracionamento do isótopo em diferentes condições de equilíbrio termodinâmico, enquanto o intercepto (equivalente ao *d-excess* quando a inclinação da reta de precipitação atmosférica em uma determinada área é 8) implica em um efeito cinético adicional durante o processo de fracionamento. Caso não houvesse fracionamento cinético o intercepto apresentaria o valor zero (GUTIERREZ, 2021). O valor +10‰, do intercepto da GMWL, ocorre devido as condições de umidade atmosférica apresentarem valores ligeiramente acima de 85% (CLARK; FRITZ, 1997). Em condições de umidade relativa do ar inferiores a 85%, o que facilita o processo de evaporação, o intercepto aumenta gradativamente o seu valor, se deslocando para a esquerda da GMWL (CLARK; FRITZ, 1997; GAT, 2010).

Como as características meteorológicas e de paisagem apresentam grande variabilidade espacial e temporal, as razões isotópicas da água podem variar de forma expressiva,

provocando desvios significativos dos isótopos da água em relação a GMWL (SINGH, 2017). Essa variabilidade espaço-temporal é refletida na Reta Meteorica Local (LMWL – *Local Meteoric Water Line*, do inglês), que representa a relação entre $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ da água coletada em uma determinada região do planeta. Assim, valores de inclinação e intercepto podem desviar da GMWL, dependendo dos efeitos dinâmicos e cinéticos durante o transporte do vapor de água, ou seja, com base na precipitação, temperatura e umidade relativa do ar, que ocorre antes que a massa de ar atinja o local de interesse (SMITH et al., 2021). A determinação da LMWL auxilia na compreensão de processos climáticos e hidrológicos que atuam localmente, como, por exemplo, nas condições de evaporação na região da fonte de água (YEH et al., 2011).

3.2.6 Excesso de deutério (*d-excess*)

O *d-excess* é o valor do intercepto da GMWL ou LMWL, definido para uma inclinação de 8 e calculado para qualquer amostra de água (DANSGAARD, 1964). Esse parâmetro é utilizado para caracterizar as condições meteorológicas que predominam na fonte inicial de vapor d'água, ou seja, desde a evaporação da água do oceano até a precipitação gradual da massa de ar (MERLIVAT; JOUZEL, 1979). Seu valor é resultado das diferentes taxas de fracionamento dos isótopos de oxigênio e hidrogênio (CLARK; FRITZ, 1997). Durante o fracionamento cinético, o fracionamento de hidrogênio é mais acelerado em relação ao oxigênio, sendo que a taxa de fracionamento é dependente da umidade relativa do ar no local de evaporação (CRAIG; GORDON, 1965). De acordo com Merlivat e Jouzel (1979), o *d-excess* está altamente correlacionado às condições na fonte oceânica de precipitação. Portanto, o *d-excess* atua como uma impressão digital das condições climáticas durante a evaporação primária (WOLF et al., 2020). Esse parâmetro é definido como exposto na Equação 3.4:

$$d - excess = \delta^2\text{H} - 8 \times \delta^{18}\text{O} \quad (3.4)$$

Os valores de *d-excess* podem fornecer informações sobre as fontes do vapor d'água, processos atmosféricos e umidade relativa (MERLIVAT; JOUZEL, 1979). Conforme Giustini et al. (2016), valores elevados de *d-excess* (>10‰) na precipitação refletem evaporação rápida na origem do vapor de água, devido à menor umidade do ar e maiores

efeitos do fracionamento cinético durante a evaporação. Além disso, valores de *d-excess* maiores que 10‰ são atribuíveis ao vapor de água reciclado (evaporação da água no solo ou transpiração das árvores) (FROEHLICH et al., 2008; OTTE et al., 2017). Valores baixos de *d-excess* (<10‰) destacam a lenta evaporação em função da alta umidade do ar na fonte de vapor de água (CLARK; FRITZ, 1997). Adicionalmente, a evaporação da chuva (evaporação sub-nuvem), em condições de atmosfera insaturada, provoca a redução no valor do *d-excess* da gota de água e aumenta o *d-excess* do vapor circundante (MANAGAVE et al., 2016; RAHUL; GHOSH, 2019; VIMEUX; RISI, 2021).

3.3 Principais efeitos que alteram a razão isotópica da água precipitada

Ao longo do ciclo hidrológico, a água muda de fase continuamente por meio dos processos de evaporação e condensação. Essas mudanças de fase implicam em ocorrência de fracionamento isotópico (cinético e de equilíbrio), proporcionando alterações na razão isotópica da precipitação, em função das características ambientais da fonte do vapor de água ou agregando o sinal integrado durante a movimentação da água no ciclo hidrológico (MERCER et al., 2020). A razão isotópica da precipitação pode estar associada às variações na temperatura do ar, quantidade de precipitação, latitude, altitude e distanciamento continental (DANSGAARD, 1964; GIUSTINI et al., 2016; JIAO et al., 2019; ROZANSKI et al., 1993; SÁNCHEZ-MURILLO et al., 2016). O entendimento dos fatores que potencialmente influenciam a razão isotópica da precipitação é um requisito necessário para a compreensão mais detalhada da variabilidade do sinal isotópico que ocorre durante a movimentação da água (MOOK, 2000).

3.3.1 Efeito de temperatura

A temperatura do ar é uma das principais variáveis meteorológicas que provocam variações na razão isotópica da precipitação, pois os processos de fracionamento são dependentes da temperatura do ar (DANSGAARD, 1964). Tal dependência é explicada através do fator de fracionamento isotópico de equilíbrio (α), fazendo com que as baixas temperaturas do ar aumentem o valor de α , durante as mudanças de fase da água (UREY, 1947). Isso resulta em razões isotópicas mais enriquecidas em regiões quentes, e mais deplecionadas em regiões frias (LEIBUNDGUT et al., 2009). Além disso, a fração do vapor restante (f), que representa a capacidade da atmosfera em reter o vapor de água, e reduzida a medida em que o ambiente é resfriado, sendo essa outra característica

importante da temperatura do ar sobre o processo de fracionamento da precipitação e consequentemente a alteração da razão isotópica (KENDALL; CALDWELL, 1998). De acordo com Dansgaard (1964), esse efeito é mais evidente em altas latitudes e menos expressivo em regiões tropicais.

3.3.2 Efeito de quantidade

O efeito de quantidade de precipitação representa a correlação inversa entre a razão isotópica da precipitação e o volume precipitado (RISI et al., 2008; ROZANSKI et al., 1993). Esse é um efeito importante utilizado para inferir períodos paleoclimáticos úmidos e secos na região tropical (THARAMMAL et al., 2017). Além do processo de destilação de Rayleigh, Dansgaard (1964) relatou possíveis explicações para tal efeito: (1) quando a convecção é mais intensa, as gotas precipitadas são maiores e a fração dessas gotas que evapora é menor; (2) durante a intensa convecção, o ar está geralmente mais úmido, limitando não só a evaporação da precipitação, mas também o enriquecimento das gotas à medida que elas caem. Sharp (2017) esclarece que em uma atmosfera mais seca as gotas de chuva evaporam com maior eficiência, fracionando preferencialmente os isótopos mais leves, em um processo cinético. A gota resultante desse processo, ao chegar na superfície, será relativamente mais pesada. Dessa maneira, a menor quantidade de precipitação e umidade relativa do ar pode levar ao enriquecimento isotópico. Diferentemente do efeito de temperatura, o efeito de quantidade é mais pronunciado em latitudes mais baixas, como por exemplo, em regiões tropicais (DANSGAARD, 1964).

3.3.3 Efeito de latitude

O efeito de latitude revela a combinação da destilação de Rayleigh e dos efeitos da temperatura, ou seja, com o gradativo aumento das latitudes, ocorre a diminuição do “ α ”, devido as menores temperaturas, e a redução de “ f ”, pois a fração de vapor restante vai gradualmente reduzindo, tendo como resultado o gradiente latitudinal da razão isotópica da precipitação. Isso leva ao maior enriquecimento isotópico da precipitação em baixas latitudes e sinais mais deplecionados ocorrendo em regiões de latitudes mais elevadas (DANSGAARD, 1964; SHARP, 2017). Entretanto, variações nesse gradiente podem ocorrer em função dos efeitos continentais ou de altitude (CLARK; FRITZ, 1997).

3.3.4 Efeito de altitude

O efeito de altitude é responsável por deplecionar a quantidade de isótopos pesados da precipitação à medida que a massa de ar ascende orograficamente (DANSGAARD, 1964). Novamente, a combinação da destilação de Rayleigh e dos efeitos da temperatura são responsáveis pelo pronunciamento do efeito de altitude, pois além da gradual redução da fração vapor restante na parcela de ar durante seu deslocamento ascendente sobre a topografia, a temperatura do ar é progressivamente reduzida com o aumento da altitude, tornando o fracionamento de equilíbrio mais eficiente (LEIBUNDGUT et al., 2009; SHARP, 2017). Para cada 100 m de altitude, esse efeito pode ser responsável em deplecionar o $\delta^{18}\text{O}$ em -0,15‰ a -0,50 e o $\delta^2\text{H}$ em -1,00‰ a -4,00‰ (CLARK; FRITZ, 1997). Como destacado por Kendall e McDonnell (1998), o efeito de altitude é melhor definido no lado barlavento das regiões montanhosas, em virtude da maior parte da precipitação ocorrer preferencialmente nesta região.

3.3.5 Efeito de continentalidade

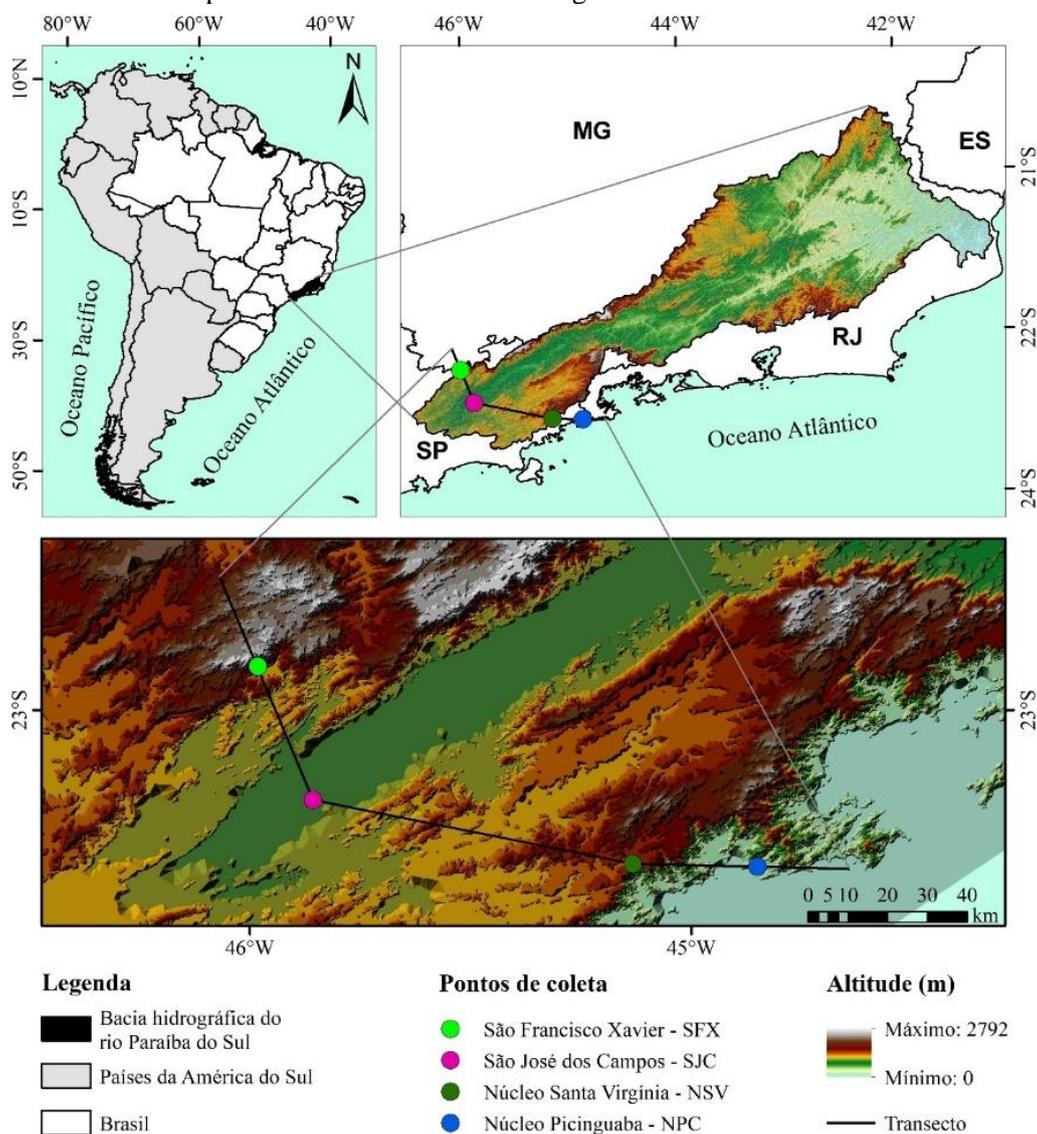
O efeito de continentalidade exhibe o gradual deplecionamento de isótopos pesados da precipitação, provocando um gradiente isotópico à medida que a massa de ar se desloca no continente, ao passar por vários processos de condensação e precipitação, reduzindo cada vez mais a fração do vapor restante (DANSGAARD, 1964; ROZANSKI et al., 1993). Em algumas regiões do mundo, o efeito de continentalidade é observado de forma bastante expressiva, como no continente europeu, que apresenta um gradiente isotópico para o $\delta^{18}\text{O}$ de -2,00‰ por 1000 km (ROZANSKI et al., 1993). Entretanto, esse efeito pode ser suplantado em algumas partes de mundo, como no caso da floresta amazônica, que mesmo recebendo vapor de água do Atlântico em direção aos Andes, apresenta um gradiente isotópico extremamente baixo ($\delta^{18}\text{O}$ de -0,75‰ por 1000 km) se comparado a outras regiões continentais (SALATI et al., 1979). Esse baixo gradiente isotópico também é encontrado na floresta tropical africana ($\delta^{18}\text{O}$ de -0,90‰ por 1000 km), como mostrado por Njitchoua et al. (1999). A reciclagem do vapor d'água em florestas tropicais por meio da evapotranspiração é responsável por esse baixo gradiente, pois auxilia na manutenção ou aumento da fração do vapor restante durante o deslocamento da parcela de ar, impedido o progressivo deplecionamento isotópico (GAT; MATSUI, 1991; SALATI et al., 1979).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

A área de estudo compreende um transecto que nasce na serra da Mantiqueira, em São Francisco Xavier - SFX (distrito de São José dos Campos), cruza o Vale do Paraíba em seu trecho paulista, no município de São José dos Campos - SJC, atinge o Parque Estadual da Serra do Mar no Núcleo Santa Virgínia - NSV (em São Luís do Paraitinga) e de lá se conecta ao nível topográfico mais baixo, ao nível do mar, no Parque Estadual da Serra do Mar no Núcleo Picinguaba - NPC (em Ubatuba) (Figura 4.1).

Figura 4.1 - Localização e topografia da área de estudo, indicando os pontos de coleta e o transecto entre os pontos de coleta na bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul.



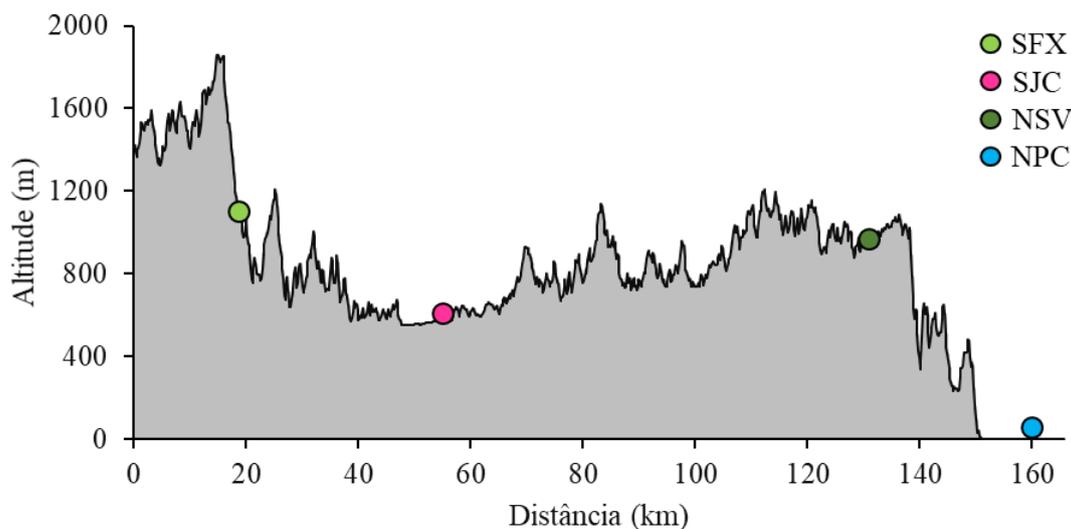
Fonte: Produção do autor.

Este transecto (Figura 4.1) está localizado na bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul (BHPS), região Sudeste do Brasil, entre os Estados de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro, drenando uma área de aproximadamente 56.500 km². Em sua parte paulista, encontra-se o Vale do Paraíba, uma região altamente urbanizada, com vegetação variando, em sua maioria, entre manchas de cerrado e pastagens (LIMA et al., 2016; SILVA et al., 2016). Dando forma ao Vale do Paraíba, estão as duas cadeias montanhosas, denominadas Serra do Mar (lado direito) e Serra da Mantiqueira (lado esquerdo), que abrigam a maior parte dos remanescentes de Mata Atlântica na região (GUEDES et al., 2020; RIBEIRO et al., 2009).

A climatologia de precipitação da BHPS é dividida entre período chuvoso (outubro – março) e seco (abril – maio), com total anual da ordem de 1500 mm (REBOITA et al., 2010). No período chuvoso a precipitação é controlada pela atuação da Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS), Sistemas Convectivos de Mesoescala, Frentes Frias e Brisas Marítimas (CARVALHO et al., 2004; GRIMM, 2011; MARENGO et al., 2012; REBOITA et al., 2010; STAROSTIN et al., 2000). Além disso, estudos apontam que grande parte da fonte de umidade desse período é oriunda da Amazônia, por exemplo, durante a atuação da ZCAS (LEMES et al., 2017; SANTOS et al., 2021). Durante o período seco, as frentes frias são as principais responsáveis pelos eventos de precipitação nessa região (MORAIS et al., 2010), sendo a Alta Subtropical do Atlântico Sul (ASAS) o sistema atmosférico responsável pela baixa quantidade de precipitação, quando posicionada sobre a área da BHPS (REBOITA et al., 2010).

A Figura 4.2 ilustra o perfil de topográfico da área de estudo, traçado entre os pontos de coleta de precipitação, com base no transecto ilustrado na Figura 4.1. Iniciando ao nível médio do mar, está o ponto de coleta NPC (0 m). Após o NPC, a altitude aumenta com uma declividade média de ~3,3% (1,9°) até chegar no ponto de coleta NSV (960 m). Ao se afastar do NSV em direção ao ponto de coleta em SJC (600 m), inicia-se uma suave redução na altitude, com declividade média de ~0,5% (0,3°). Partindo de SJC, a altitude aumenta novamente até chegar no ponto de coleta SFX (1.100 m), com declividade média de ~1,4% (0,8°). Após SFX, seguindo o transecto, há um aumento abrupto da altitude com declive médio de ~21,9% (12,4°), chegando ao ponto mais elevado do transecto (1.859 m). Ultrapassando o ponto de maior elevação topográfica do transecto, inicia-se a redução da altitude, com declive médio de ~3,1% (1,7°).

Figura 4.2 - Perfil topográfico do local de estudo, obtido através do transecto entre os pontos de coleta de precipitação.



Fonte: Produção do autor.

Devido à essa heterogeneidade topográfica, as características pluviométricas apresentam grande variabilidade na região (OLIVEIRA; GALVANI, 2015). De acordo com os dados da Agência Nacional de Águas e Saneamento (ANA, 2020), do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET, 2020) e do Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE, 2020), os postos pluviométricos localizados em SFX (~1.885 mm) e NSV (~1.979 mm) registram o maior quantitativo precipitação. Em contrapartida, os postos de SJC (~1.364 mm) e NPC (~2.000 mm) registram a menor quantidade de precipitação durante o ano (DA SILVA et al., 2020; SANT'ANNA NETO, 2005; SANTOS, 2019; SILVA; FISH, 2019).

4.2 Dados meteorológicos locais

Os dados meteorológicos de precipitação (mm), temperatura do ar (°C) e umidade relativa do ar (%) foram registrados em estações automáticas próximas aos postos de coleta da precipitação, em SFX, NSV e NPC, pertencentes ao Laboratório de Ecohidrologia Isotópica, LabEcoh, do INPE. Em SJC, os dados de precipitação foram disponibilizados pelo Centro Nacional de Monitoramento e Alertas de Desastres Naturais (CEMADEN), oriundo da estação pluviométrica Jardim São Leopoldo (código 354990410A), a uma distância de 5,4 km (em linha reta) do ponto de coleta de precipitação. Além disso, em SJC, os dados de temperatura do ar e temperatura do ponto de orvalho (°C), foram obtidos

através da decodificação do código METAR (*Meteorological Aerodrome Report*, do inglês), junto ao aeroporto Professor Urbano Ernesto Stumpf, distante 2,3 km (em linha reta) do ponto de coleta de precipitação. Como o código METAR não fornece os dados de umidade relativa do ar, houve a necessidade de estimativa dessa variável, assim como descrito por Lawrence (2005) e mostrado na Equação 4.1.

$$UR = 100 - 5(t - t_o) \quad (4.1)$$

em que UR (%) é a umidade relativa do ar, t (°C) é a temperatura do ar e t_o (°C) é a temperatura do ponto de orvalho.

Cabe destacar que após a identificação das características meteorológicas locais, conjuntamente com os dados climáticos regionais do ERA5 (Seção 4.3) e apoiados pela literatura para a região (REBOITA, 2010), a sazonalidade das variáveis meteorológicas será dividida da seguinte forma: período úmido (verão e outono) e período seco (inverno e primavera). Além disso, os esforços na exposição dos resultados e nas discussões serão focados no período úmido ser representado pelo verão e o período seco ser representado pelo inverno, por concentrarem os eventos característicos de cada período. Por fim, as estações de transição de outono e primavera, não deixarão de ser expostas.

4.3 Dados climáticos regionais

Para explorar as condições climáticas regionais, que potencialmente alteram a composição isotópica de precipitação, utilizou-se os dados mensais de reanálise atmosférica de quinta geração (ERA5), provenientes do Centro Europeu de Previsões de Tempo de Médio Prazo (ECMWF – *European Centre for Medium Range Weather Forecasts*, do inglês), com resolução espacial de 31 km (HERSBACH et al., 2020). O quadrante selecionado, para descrever os valores climáticos médios, foi compreendido entre as latitudes de -14° e -45° e longitudes de -25° e -65°. Esse quadrante foi selecionado para cobrir as principais trajetórias registradas pelo modelo HYSPLIT (Seção 4.6) nos pontos de coleta. Para este estudo, foram utilizados os conjuntos de dados de precipitação (mm/dia), temperatura do ar (°C) a 2 metros de altura, umidade relativa do ar (%) a 2 metros de altura e temperatura de superfície do mar – TSM (°C), compreendidos entre o período de 03/2020 à 12/2021. As condições climáticas foram divididas sazonalmente

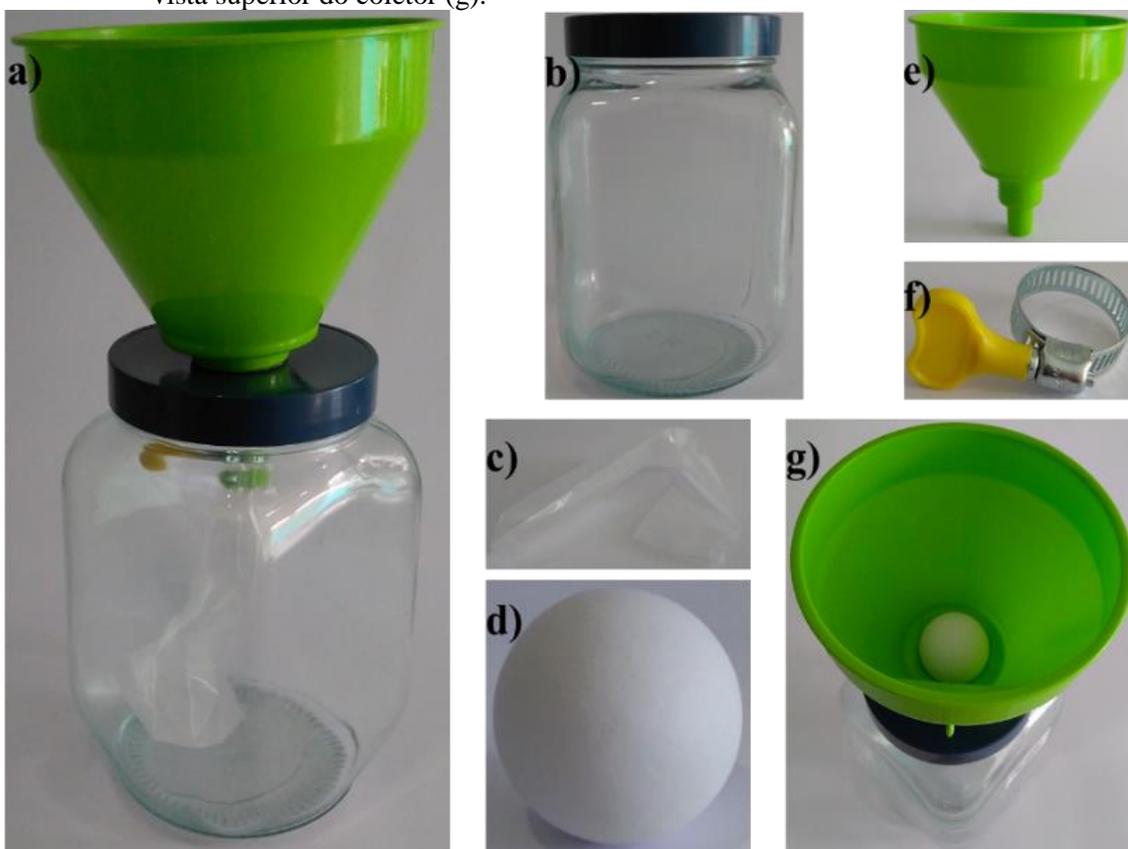
em: verão, outono, inverno e primavera. Os dados fornecidos em formato NetCDF, podem ser obtidos de forma online e gratuita, através do registro de uma conta de usuário no conjunto de dados consolidados (CDS – *Consolidated dataset*, do inglês – <https://cds.climate.copernicus.eu/cdsapp#!/search?type=dataset>).

4.4 Coleta e armazenamento das amostras de água de precipitação

Em SFX e SJC, as coletas das amostras de precipitação (baseadas em eventos superiores a 0,5 mm) tiveram início em fevereiro de 2019. No NSV e NPC, as coletas iniciaram, respectivamente, em fevereiro e março de 2020. Todas as coletas foram encerradas em dezembro de 2021. Apenas os dados entre 03/2020 e 12/2021 foram utilizados para estatísticas e análises subsequentes, pois foi o período em que a coleta foi realizada em todos os pontos. A metodologia adotada para coletar a água da chuva foi a de “bola no funil” (MICHELSEN et al., 2018; PRECHSL et al., 2014), uma das metodologias propostas pelo GNIP.

Visando facilitar a coleta e armazenamento da água, além de reduzir possíveis perdas evaporativas, foram projetadas pequenas adaptações ao método “bola no funil”, acoplando ao final do funil uma sacola plástica de polietileno de alta densidade e envolvendo o recipiente de vidro com uma fita prateada para refletir a radiação solar. Essa adaptação ao final do funil também evita a contaminação da amostra com precipitações anteriores, pois não há necessidade de secar o recipiente após remover a amostra (HUGHES; CRAWFORD, 2013), uma vez que é acoplada uma nova embalagem de polietileno para a nova coleta. A Figura 4.3 ilustra a estrutura do coletor de água da chuva instalado nos quatro locais de coleta.

Figura 4.3 - Principais partes do coletor de precipitação do tipo bola em funil. Coletor do tipo bola no funil já montado (a); frasco de vidro, para suporte e proteção da água coletada (b); sacola impermeável de polietileno de alta densidade, com capacidade para 150 ml (c); bola de tênis de mesa, para dificultar a evaporação da água (d); funil com 12,5 cm de diâmetro (e); abraçadeira com borboleta, para fixar a sacola ao funil (f); vista superior do coletor (g).

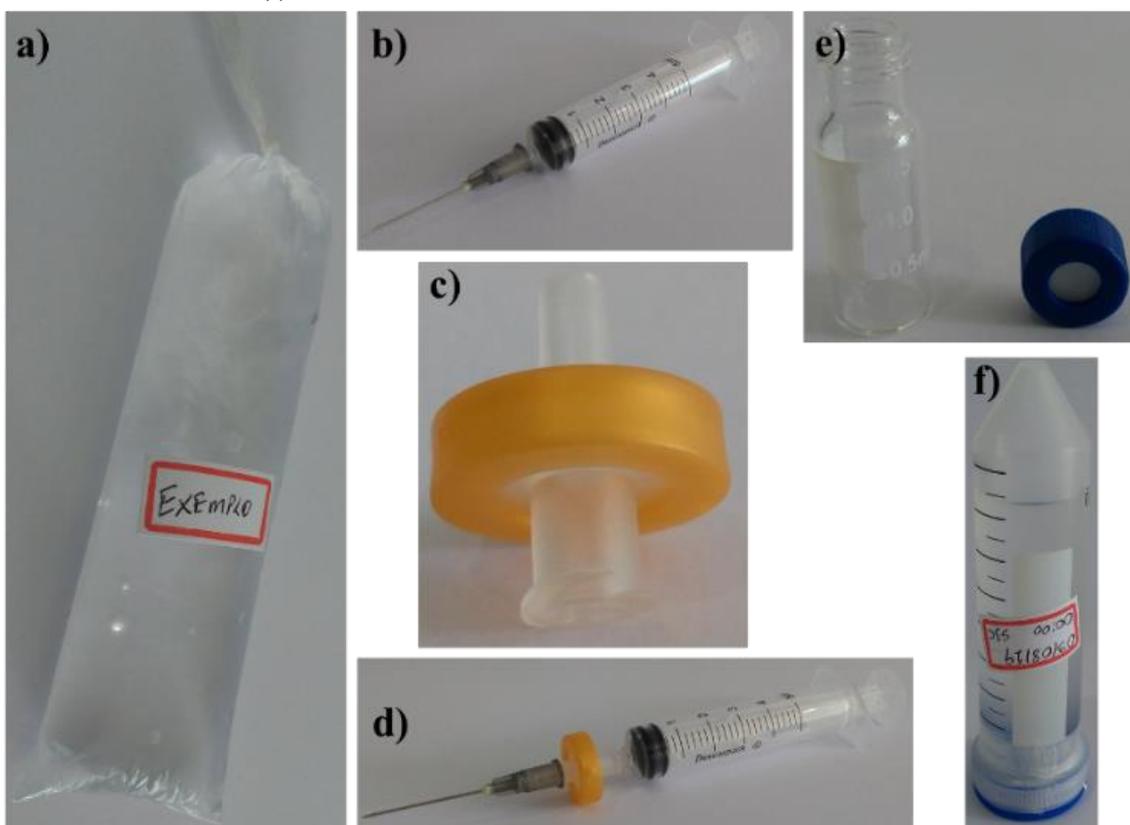


Fonte: Produção do autor.

De acordo com experimentos realizados por Prechsl et al. (2014), o método de “bola em funil” é recomendado caso a coleta da água seja feita em até cinco dias após o evento de precipitação. Para testar a eficácia do método Windhorst et al. (2013) fizeram experimentos ao longo de três dias, em diferentes condições meteorológicas, e mesmo nas condições mais desfavoráveis não ocorreu enriquecimento significativo da água. Nessa pesquisa, não houve registro de coleta que ultrapassasse 12h após a precipitação. Os casos em que a água não foi coletada imediatamente após a precipitação, ocorreram devido às chuvas noturnas, uma vez que existe dificuldade na coleta durante esse horário. Entretanto, durante o período noturno ocorre redução da temperatura e aumento da umidade reativa, o que dificulta a perda de água por evaporação.

A Figura 4.4 ilustra o material utilizado para o armazenamento da água coletada. Após o término de cada evento de precipitação, as amostras coletadas foram imediatamente armazenadas em um refrigerador a uma temperatura de $\sim 4^{\circ}\text{C}$, posteriormente transferidas para frascos de vidro de 1,5 ml para análise isotópica. Testes realizados por De Bondt et al., (2018) mostram que o tempo de armazenamento não afeta a qualidade dos resultados, desde que a água esteja corretamente armazenada. O processo de transferência da água para o frasco ocorreu por meio de uma seringa com agulha, acoplada a um filtro de PTFE hidrofílico, com poro de $0,22\ \mu\text{m}$, capaz de dificultar a passagem de possíveis impurezas e microrganismos. O excedente da água foi devidamente armazenado para possíveis análises futuras.

Figura 4.4 - Material utilizado no processo de armazenamento da água coletada. Água precipitada em sacola impermeável de polietileno de alta densidade (a); seringa de 5 ml com agulha, para remover a água da sacola (b), filtro de seringa PTFE (teflon) hidrofílico, com diâmetro do poro de $0,22\ \mu\text{m}$, para eliminar possíveis impurezas e microrganismos da água coletada (c); seringa acoplada ao filtro, para transferir a água coletada ao recipiente final (d); frasco de 1,5 ml, para armazenamento final da água coletada (e); tubo tipo falcon de 50 ml, para armazenar o excedente de água coletada (f).



Fonte: Produção do autor.

4.5 Análise de dados isotópicos

Todas as amostras de precipitação foram analisadas no Laboratório de EcoHidrologia Isotópica (LabEcoh) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE em São José dos Campos – SP, Brasil. As medições foram realizadas em um espectrômetro a laser marca Picarro, modelo L2130-I. Para a correção de eventuais desvios das análises realizadas (PAUL; SKRZYPEK; FÓRIZ, 2007), foram utilizados os padrões disponibilizados pelo fabricante do analisador, sendo esses o Zero ($\delta^{18}\text{O}$ $0,3 \pm 0,2\text{‰}$; $\delta^2\text{H}$ $1,8 \pm 0,9\text{‰}$), Mid ($\delta^{18}\text{O}$ $-20,6 \pm 0,2\text{‰}$; $\delta^2\text{H}$ $-159,0 \pm 1,3\text{‰}$) e Depl ($\delta^{18}\text{O}$ $-29,6 \pm 0,2\text{‰}$; $\delta^2\text{H}$ $-235,0 \pm 1,8\text{‰}$), organizados para análise a cada 10 amostras. Cada amostra, assim como os padrões, foi analisada seis vezes, em que as três primeiras análises foram descartadas, para evitar o efeito memória, e as três últimas análises foram utilizadas para realizar a média aritmética, obtendo assim o resultado isotópico final. Esta rotina garante maior precisão aos dados analisados (BAILEY et al., 2019; PERALTA-TAPIA et al., 2015; PIERCHALA et al., 2019; VAN et al., 2012). A precisão analítica foi de $\pm 0,08\text{‰}$ para oxigênio e $\pm 0,9\text{‰}$ para hidrogênio.

Para os dias em que houveram mais de um evento de precipitação coletada, o valor isotópico foi calculado através da média ponderada pela quantidade de precipitação, conforme mostrado na Equação 4.2:

$$\overline{\delta_w}(\text{‰}) = \frac{\sum_{i=1}^n P_i \delta_i}{\sum_{i=1}^n P_i} \quad (4.2)$$

em que $\overline{\delta_w}$ informa o valor médio ponderado da razão isotópica sobre a quantidade de precipitação, P_i (mm) representa a quantidade de precipitação no evento, δ_i (‰) é a razão isotópica de uma amostra individual, n representa o número de amostras de água precipitada.

4.6 Trajetória da parcela de ar – Modelo HYSPLIT

O modelo HYSPLIT (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*, do inglês) (DRAXLER et al., 1998; ROLPH et al., 2017) foi adotado para identificar a trajetória retrógrada das principais massas de ar que potencialmente contribuem para os

processos de precipitação em cada local de coleta. Este modelo é amplamente utilizado em estudos isotópicos (CRAWFORD et al., 2013; HEYDARIZAD et al., 2019; KRKLEC et al., 2018; WANG et al., 2017; WU et al., 2015). As trajetórias retrógradas das massas de ar foram calculadas para o dia e horário em que ocorreu o evento precipitação ($> 0,5$ mm), utilizando às 240h (10 dias) anteriores, tempo médio de permanência de água na atmosfera (FRIEDMAN, 2002). A altitude adotada para rodar o modelo, em cada ponto de coleta, foi de 2.000 m, visando minimizar o impacto da superfície local (Figura 4.2). Os dados meteorológicos adotados foram do GDAS (*Global Data Assimilation System*, do inglês), com resolução espacial de $1^{\circ} \times 1^{\circ}$ (SINHA et al., 2019; SU et al., 2015). Devido à resolução dos dados e às incertezas inerentes ao modelo, a trajetória retrógrada é apenas uma aproximação geral da origem da massa de ar, pois interações ocorrendo localmente podem não ser consideradas pelas trajetórias (OTTE et al., 2017).

Ao todo foram calculadas 526 linhas de trajetórias para SFX, 459 para SJC, 420 para NSV e 201 para o NPC. Como houve um número expressivo de linhas de trajetórias de massas de ar, optou-se por seguir a metodologia de análise de densidade de linha (BULLARD; MOCKFORD, 2018; MCGOWAN; CLARK, 2008; SÁNCHEZ-MURILLO et al., 2020), para identificar os padrões das trajetórias das massas de ar e facilitar a visualização. Além disso, cada linha de trajetória recebeu o valor isotópico específico de $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ e *d-excess*, referente as análises isotópicas realizadas, possibilitando expor o valor isotópico médio para os padrões de trajetórias encontrados. Todo esse processamento foi elaborado com o auxílio do software ArcMap 10.5.

4.7 Análise estatística

Como o teste estatístico de Shapiro-Wilk (SHAPIRO; WILK, 1965) rejeitou a premissa de distribuição normal nos dados isotópicos e meteorológicos, optou-se por utilizar um teste estatístico do tipo não paramétrico, para realizar as correlações. Para correlacionar as variáveis meteorológicas locais (nas escalas temporais diárias e mensais) com o valor isotópico de precipitação, foi utilizado o coeficiente de correlação Spearman, ao nível de significância de 0,05 (ZAR, 2005). Esse coeficiente varia entre +1 e -1. Se uma correlação se aproxima de zero significa que há uma relação fraca entre as variáveis (BASARIN et al., 2016). Os requisitos para a classificação e interpretação do Teste de Spearman são expostos na Tabela 4.2 (AKOGLU, 2018; SCHOBER et al., 2018). Todas as análises

estatísticas foram realizadas utilizando o pacote estatístico do XLSTAT 2014.5.03 (Microsoft®, WA, EUA).

Tabela 4.2 - Interpretação do coeficiente de correlação de Spearman.

Valor de Spearman (+ ou -)	Interpretação
0,00 a 0,19	Correlação muito fraca
0,20 a 0,39	Correlação fraca
0,40 a 0,69	Correlação moderada
0,70 a 0,89	Correlação forte
0,90 a 1,00	Correlação muito forte

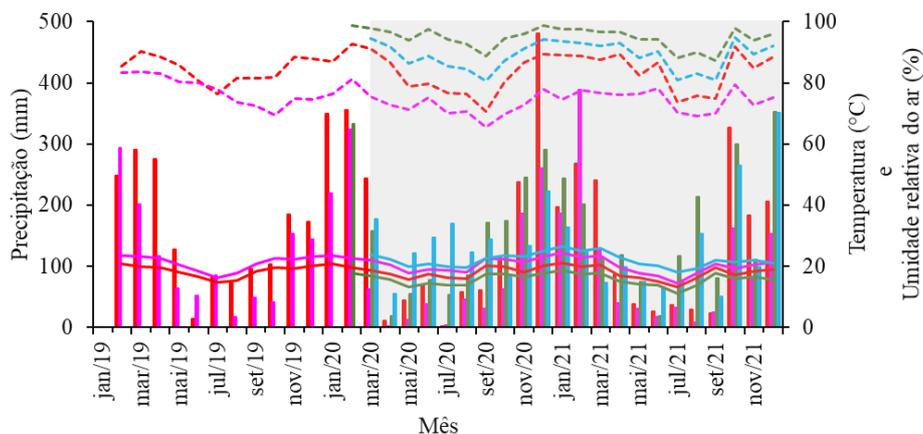
Fonte: Adaptado de Akoglu (2018).

5 RESULTADOS

5.1 Condições climáticas locais e regionais

Com base nos dados meteorológicos dos quatro pontos de coleta, foi caracterizada a condição meteorológica durante o período de estudo (03/2020 a 12/2021), por meio de três parâmetros meteorológicos: precipitação, temperatura e umidade relativa do ar (Figura 5.1). Para as quatro localidades, a maior quantidade de precipitação acumulada durante o ano foi registrada no NSV (1856,6 mm), e o local com menor quantidade de precipitação anual acumulada foi SJC (1264,8 mm). Em relação a temperatura do ar, os maiores valores foram encontrados no NPC (média de 22,1 °C), em contrapartida, os menores valores de temperatura do ar ocorreram no NSV (média de 15,7 °C). Para a umidade relativa do ar o NSV (média de 95%) registrou os maiores valores médios durante o ano, contrastando com SJC (média de 74%). O período caracterizado como quente e úmido ocorreu entre outubro e março, com maior quantidade de precipitação, maior temperatura e umidade relativa do ar. Por outro lado, o período caracterizado como frio e seco ocorreu entre abril e setembro, com ocorrência de menor quantidade de precipitação, menor temperatura e umidade relativa do ar.

Figura 5.1 - Variabilidade mensal dos parâmetros meteorológicos nos quatro pontos de coleta: São Francisco Xavier (vermelho), São José dos Campos (magenta), Núcleo Santa Virgínia (verde) e Núcleo Picinguaba (azul). As barras representam a o acumulado de precipitação (mm); as linhas sólidas representam as temperaturas do ar (°C) e as linhas tracejadas representam a umidade relativa do ar (%). A área em cinza realça o período utilizado nas comparações e análises estatísticas entre os pontos de coleta.



Fonte: Produção do autor.

A Tabela 5.1 resume os valores meteorológicos médios dos quatro pontos de coleta, durante 03/2020 a 12/2021, separados em período úmido e seco. Uma comparação inicial, para o período úmido, revela que entre os pontos SFX (acumulado de 1485,0 mm) registrou maior volume de precipitação e o NPC (acumulado de 988,1 mm) registrou menor valor. Do ponto de vista da temperatura do ar, o NSV (média de 17,1 °C) registrou as menores temperaturas e o NPC (média de 23,8 °C) registrou as maiores temperaturas. Em relação à umidade relativa do ar, o NSV (média de 97%) registrou os maiores valores e SJC (média de 75%) registrou os menores valores.

Durante o período seco, o NPC (acumulado de 636,9 mm) registrou maior volume de precipitação e SJC (acumulado de 142,1 mm) registrou menor valor. Para a temperatura do ar, o NSV (média de 14,5 °C) registrou as menores temperaturas e o NPC (média de 20,7 °C) registrou as maiores temperaturas. A umidade relativa do ar registrou maiores valores no NSV (média de 93%) e SJC (média de 72%) registrou os menores valores.

Tabela 5.1 - Valores meteorológicos médios durante o período úmido e seco (03/2020 a 12/2021), nos quatro pontos de coleta: São Francisco Xavier (SFX), São José dos Campos (SJC), Núcleo Santa Virgínia (NSV) e Núcleo Picinguaba (NPC). Em que, P é a precipitação (mm), T é a temperatura do ar (°C) e UR é a umidade relativa do ar (%).

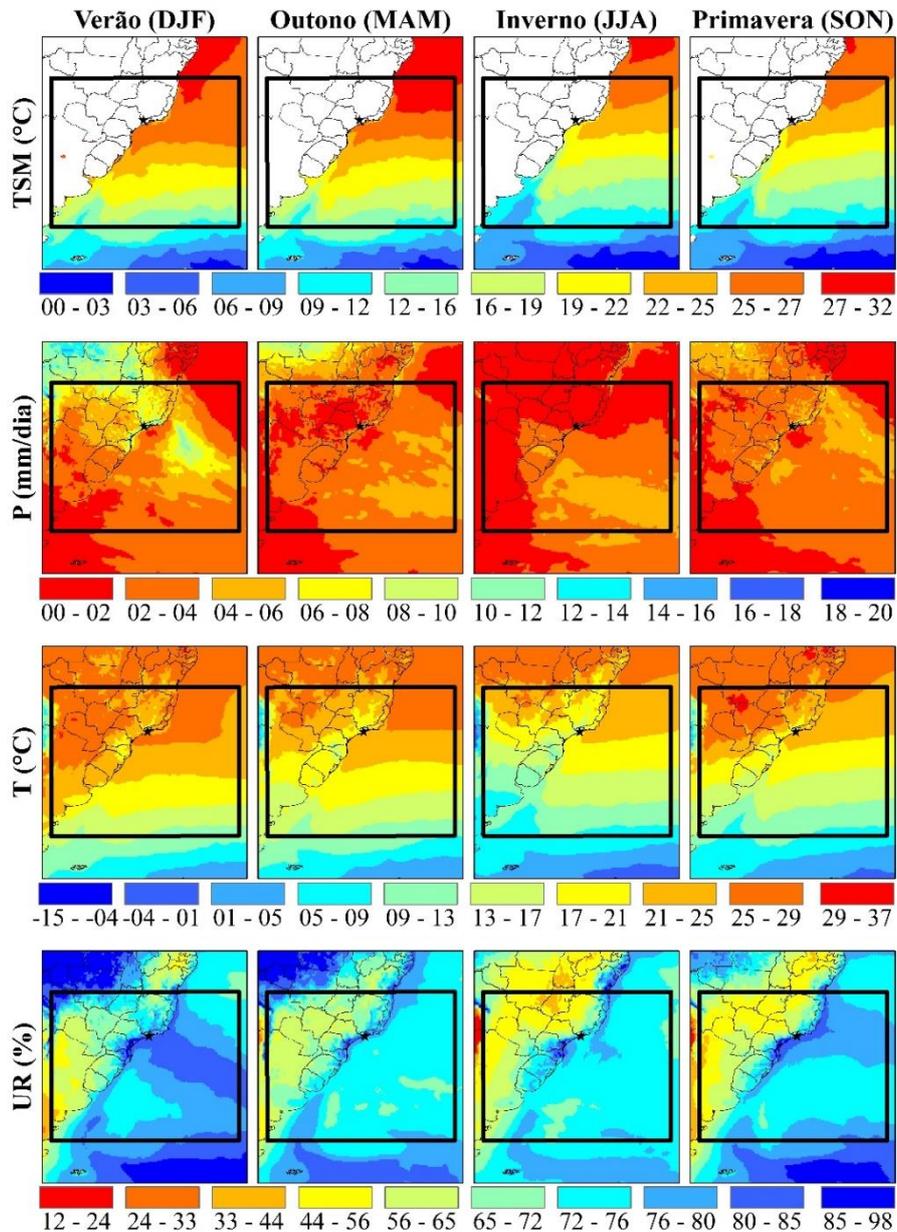
Local	Período úmido (verão e outono)			Período seco (inverno e primavera)		
	P (mm)	T (°C)	UR (%)	P (mm)	T (°C)	UR (%)
SFX	1485,0	19,3	88	242,4	16,7	79
SJC	1122,7	22,1	75	142,1	18,7	72
NSV	1315,8	17,1	97	540,8	14,5	93
NPC	988,1	23,8	92	636,9	20,7	86

Fonte: Produção do autor.

A Figura 5.2 ilustra as principais condições climáticas da região de estudo, provenientes dos dados obtidos dos dados de reanálise do ERA5, para o quadrante entre as latitudes de -14° e -45° e longitudes de -25° e -65°, ao longo do período de coleta. Durante o período de coleta, a temperatura de superfície do mar (TSM) apresentou valores elevados a nordeste dos pontos em que houveram as coletas de precipitação (máximo de ~28°C

ocorrendo no outono), contrastando com a porção sul (mínimo de $\sim 18^{\circ}\text{C}$ ocorrendo no inverno). No outono, que faz parte do período úmido, a TSM atingiu valores mais elevados, reduzindo progressivamente até a primavera, que faz parte do período seco.

Figura 5.2 - Variabilidade espacial e temporal das principais condições climáticas, durante o período de março de 2020 a dezembro de 2021. Abreviações: TSM, Temperatura da Superfície do Mar ($^{\circ}\text{C}$); P, Precipitação (mm/dia); T, Temperatura do ar ($^{\circ}\text{C}$); UR, Umidade Relativa do ar (%). O retângulo em preto representa o quadrante (latitudes -14° e -45° ; longitudes -25° e -65°) adotado para caracterizar os valores climáticos médios.



Dados de reanálise do ERA5.

Fonte: Hersbach et al. (2020).

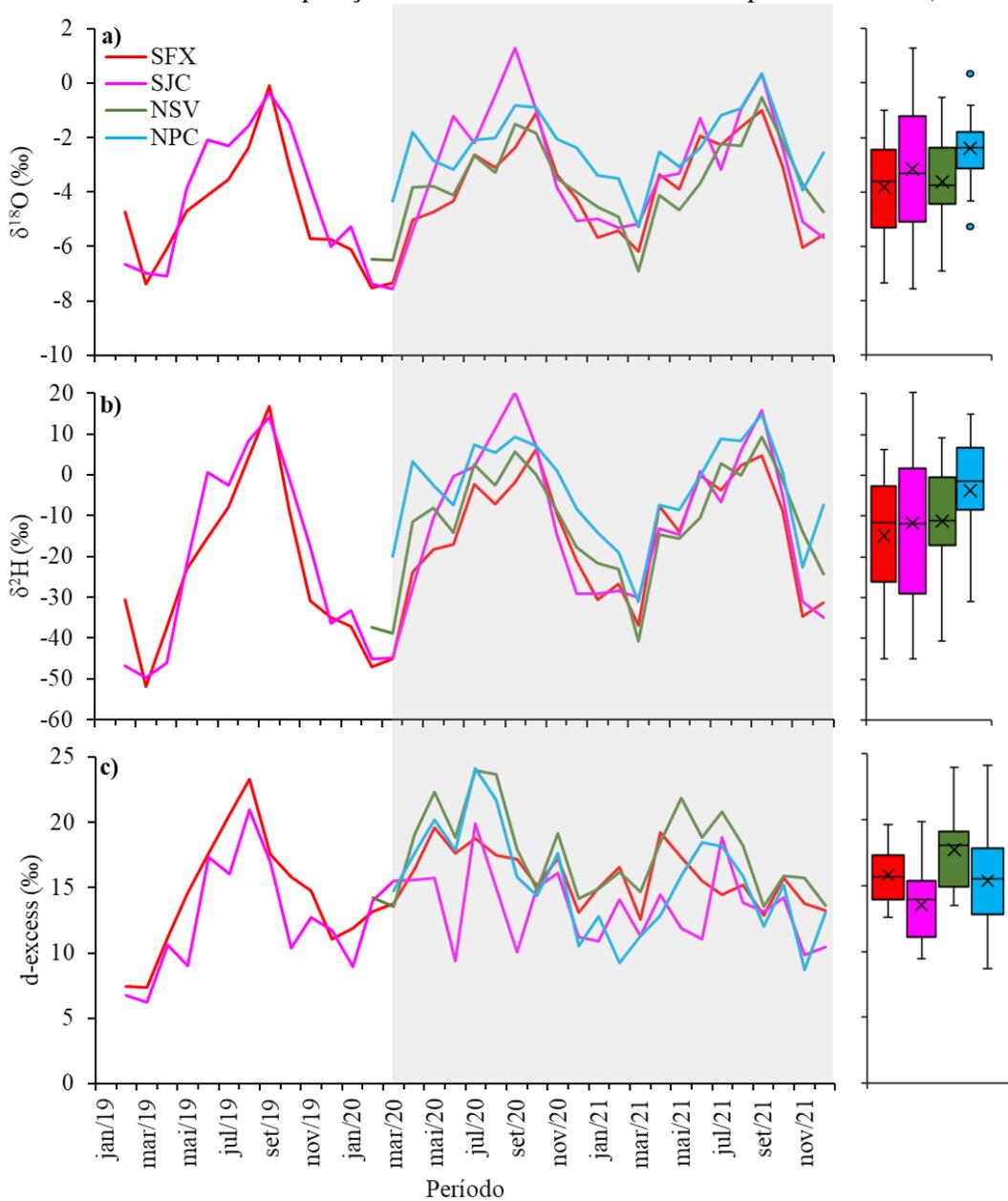
A precipitação para a região do transecto da BHPS (Figura 5.2), segundo os dados do ERA5, apresentou os maiores quantitativos durante o verão, com valores da ordem de ~8,0 mm/dia. A partir desse período os eventos de precipitação foram reduzindo paulatinamente até o inverno, com quantitativo de precipitação da ordem de ~1,0 mm/dia. A temperatura do ar sobre o oceano apresentou um padrão sazonal e espacial similar à TSM, ou seja, valores mais elevados ocorreram durante o verão, principalmente a nordeste dos pontos em que houveram as coletas de precipitação (~26 °C) e os menores valores ocorreram durante o inverno, principalmente a sul dos pontos em que houveram as coletas de precipitação (~17 °C). Para a região continental, a temperatura do ar reduziu gradualmente no sentido Centro-Oeste (~25 °C) para o Sudeste (~21 °C) do Brasil, em todas as estações do ano, assim como aumentou gradualmente no sentido Sul (~18 °C) para o Sudeste (~21 °C). A umidade relativa do ar apresentou maiores valores nas regiões com maior proximidade ao litoral, superiores a 72% (isso inclui os quatro pontos de coleta) durante o ano. Entretanto, no interior do continente, principalmente em direção ao Centro-Oeste do Brasil, a umidade relativa do ar chegou a valores expressivamente baixos, da ordem de 44%, ocorrendo durante o inverno (auge do período seco).

5.2 Caracterização dos isótopos de precipitação

Durante o período de 03/2020 a 12/2021, as médias mensais (ponderadas pela quantidade de precipitação) de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ nos quatro pontos de coleta apresentaram um ciclo sazonal bem definido (Figura 5.3a e b). Os valores mais deplecionados em isótopos pesados ocorreram durante o período úmido, sendo que o mês de março apresentou os valores mais deplecionados desse período, com SFX ($\delta^{18}\text{O}$ $-6,8 \pm 4,5\%$; $\delta^2\text{H}$ $-41,0 \pm 37,2\%$) exibindo os menores valores isotópicos, seguido do NSV ($\delta^{18}\text{O}$ $-6,7 \pm 4,2\%$; $\delta^2\text{H}$ $-39,7 \pm 35,6\%$), SJC ($\delta^{18}\text{O}$ $-6,4 \pm 4,6\%$; $\delta^2\text{H}$ $-37,5 \pm 35,9\%$), e NPC ($\delta^{18}\text{O}$ $-4,8 \pm 4,0\%$; $\delta^2\text{H}$ $-25,5 \pm 34,5\%$). Valores mais enriquecidos em isótopos pesados ocorreram durante o período seco, com pico no mês de setembro, onde os valores mais enriquecidos foram registrados, respectivamente, em SJC ($\delta^{18}\text{O}$ $0,8 \pm 3,5\%$; $\delta^2\text{H}$ $18,8 \pm 20,7\%$), NPC ($\delta^{18}\text{O}$ $-0,2 \pm 1,2\%$; $\delta^2\text{H}$ $12,1 \pm 7,3\%$), NSV ($\delta^{18}\text{O}$ $-1,0 \pm 1,3\%$; $\delta^2\text{H}$ $7,5 \pm 7,5\%$) e SFX ($\delta^{18}\text{O}$ $-1,7 \pm 2,2\%$; $\delta^2\text{H}$ $-1,5 \pm 14,1\%$). Os menores valores de *d-excess* (Figura 5.3c) foram observados no período úmido, entre os meses de janeiro e março. Nesse período, o NPC apresentou os menores valores *d-excess* ($12,0 \pm 3,9\%$), seguido de SJC ($12,9 \pm 4,2\%$), SFX ($14,5 \pm 3,6\%$) e NSV ($14,8 \pm 3,7\%$). Valores mais elevados de *d-excess* foram registrados no período seco, entre

os meses de junho e agosto. Para esse período, o NSV ($20,7 \pm 4,6\%$) apresentou os maiores valores, seguido do NPC ($19,4 \pm 4,9\%$), SFX ($16,5 \pm 4,0\%$) e SJC ($14,7 \pm 5,2\%$).

Figura 5.3 - Médias mensais (média ponderada pela quantidade de precipitação) de $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ e d-excess para os quatro pontos de coleta: São Francisco Xavier (SFX), São José dos Campos (SJC), Núcleo Santa Virgínia (NSV) e Núcleo Picinguaba (NPC). Ao lado direito, respeitando o mesmo esquema de cores, estão os boxplots dos valores mensais para o período de 03/2020 a 12/2021 (a área em cinza realça o período utilizado nas comparações e análises estatísticas entre os pontos de coleta).



Fonte: Produção do autor.

A Tabela 5.2 resume os valores isotópicos médios dos quatro pontos de coleta, durante 03/2020 a 12/2021, separados em período úmido e seco. Os valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ mais deplecionados ocorreram durante o período úmido, na região de maior altitude, como no caso de SFX. Por outro lado, os valores mais enriquecidos ocorreram durante o período seco, na região de menor altitude, como no NPC. Para o *d-excess*, os menores valores ocorreram durante o período úmido, para as os pontos mais baixos, como SJC e o NPC. Em contrapartida, valores mais elevados de *d-excess* ocorreram no período seco, em uma das regiões mais altas, como no caso do NSV. Durante o ano, valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ mais deplecionados foram registrados em SFX ($\delta^{18}\text{O} -3,8 \pm 1,2\text{‰}$; $\delta^2\text{H} -14,9 \pm 10,2\text{‰}$), e mais enriquecidos no NPC ($\delta^{18}\text{O} -2,4 \pm 1,0\text{‰}$; $\delta^2\text{H} -3,8 \pm 9,3\text{‰}$). Os menores valores de *d-excess* ocorreram em SJC ($13,5 \pm 2,6\text{‰}$), e valores mais elevados no NSV ($17,7 \pm 2,3\text{‰}$).

Tabela 5.2 - Valores isotópicos médios durante o período úmido e seco (03/2020 a 12/2021), nos quatro pontos de coleta: São Francisco Xavier (SFX), São José dos Campos (SJC), Núcleo Santa Virgínia (NSV) e Núcleo Picinguaba (NPC).

Local	Período úmido (verão e outono)			Período seco (inverno e primavera)		
	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)	<i>d-excess</i> (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)	<i>d-excess</i> (‰)
SFX	-5,1 ±1,1	-25,8 ±9,5	15,4 ±2,2	-2,7 ±1,4	-6,0 ±10,9	15,9 ±1,7
SJC	-4,9 ±1,0	-26,9 ±8,1	13,2 ±1,8	-1,6 ±1,7	0,5 ±12,7	13,8 ±3,4
NSV	-4,7 ±0,9	-21,6 ±8,6	16,5 ±2,4	-2,6 ±1,0	-2,6 ±7,9	18,4 ±2,3
NPC	-3,1 ±0,9	-11,6 ±8,9	13,4 ±2,5	-1,7 ±1,1	2,7 ±9,7	16,6 ±3,1

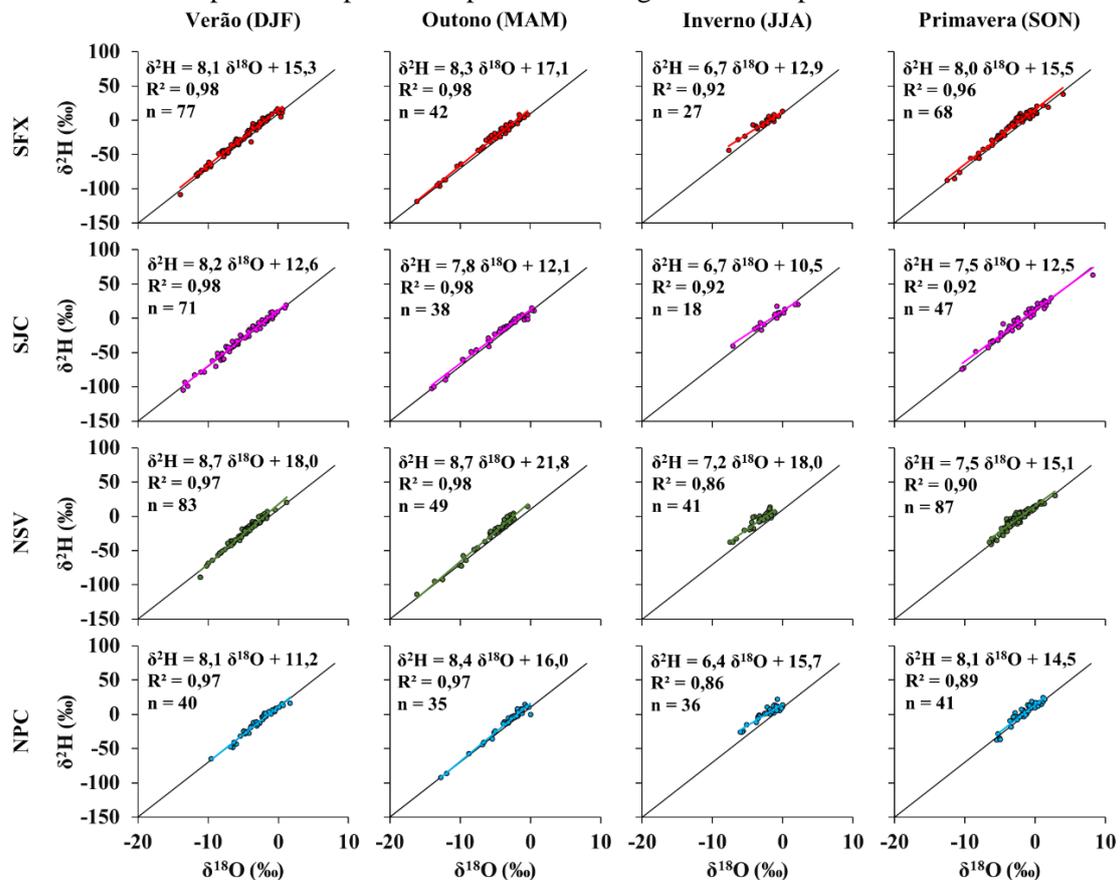
Fonte: Produção do autor.

5.3 Retas meteóricas locais

A Figura 5.4 ilustra as retas meteóricas locais (LMWL) em SFX, SJC, NSV e NPC, distribuídas ao longo das estações do ano. Os menores valores de inclinação foram registrados durante o inverno e a primavera, que representam o período seco (Tabela 5.1). Nesse período, o NPC registrou o menor valor de inclinação (6,4), seguido de SFX (6,7), SJC (6,7) e NSV (7,2). Por outro lado, os maiores valores de inclinação ocorreram durante

o verão e o outono, que representam o período úmido (Tabela 5.1). Nesse período, o NSV registrou o maior valor de inclinação (8,7), seguido do NPC (8,4), SFX (8,3) e SJC (8,2). Em relação ao intercepto, todos os valores foram superiores a 10‰ da GMWL, principalmente nos locais de maior altitude, como SFX e o NSV (Figura 4.2). Os menores valores de intercepto geralmente ocorreram durante o período seco, onde SJC (10,5‰) apresentou o menor valor, seguido de SFX (12,9‰), NPC (14,5‰) e NSV (15,1‰). Em contrapartida, os maiores valores de intercepto foram registrados geralmente durante o período chuvoso, com o NSV (21,8‰) apresentando maior valor, seguido de SFX (17,1‰), NPC (16,0‰) e SJC (12,6‰).

Figura 5.4 - Correlação entre $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ (médias diárias ponderadas pela quantidade de precipitação), mostrando a Reta Meteórica Local (LMWL), distribuída sazonalmente, nos quatro pontos de coleta: São Francisco Xavier (SFX), São José dos Campos (SJC), Núcleo Santa Virgínia (NSV) e Núcleo Picinguaba (NPC). A Reta Meteórica Local (GMWL) ($\delta^2\text{H} = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 10$, (CRAIG, 1961a)) é representada pela linha preta em cada gráfico de dispersão.



Fonte: Produção do autor.

Com base nos dados diários de precipitação, para o período de estudo, foram estabelecidas as LMWL médias para os quatro pontos de coleta. Os valores médios de inclinação e interceptação da LMWL, foram maiores nas regiões de maior altitude (SFX e NSV) e menores nas regiões mais baixas (SJC e NPC). As LMWL, forneceram as seguintes regressões (Equações 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4) para os locais de coleta:

$$\text{SFX: } \delta^2\text{H} = 8,1 \delta^{18}\text{O} + 15,8 \quad (\text{R}^2 = 0,98; \text{n} = 214) \quad (5.1)$$

$$\text{SJC: } \delta^2\text{H} = 7,9 \delta^{18}\text{O} + 12,2 \quad (\text{R}^2 = 0,97; \text{n} = 174) \quad (5.2)$$

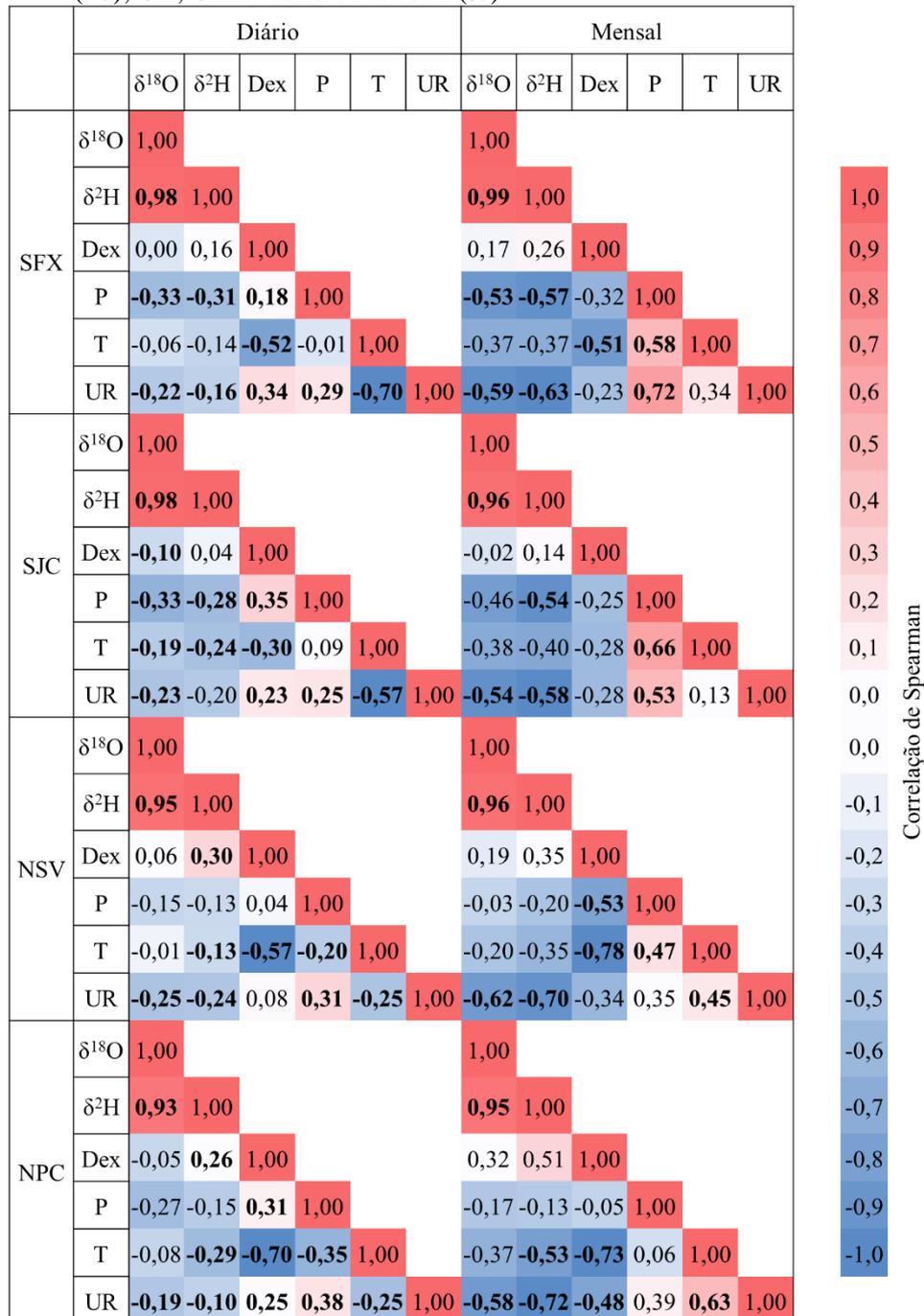
$$\text{NSV: } \delta^2\text{H} = 8,3 \delta^{18}\text{O} + 18,0 \quad (\text{R}^2 = 0,95; \text{n} = 260) \quad (5.3)$$

$$\text{NPC: } \delta^2\text{H} = 8,1 \delta^{18}\text{O} + 15,0 \quad (\text{R}^2 = 0,93; \text{n} = 152) \quad (5.4)$$

5.4 Correlação entre valor isotópico e variáveis meteorológicas locais

A Figura 5.5 ilustra o resultado da análise da correlação de Spearman, nas escalas temporais de dias e meses, entre os valores isotópicos e as variáveis meteorológicas em cada ponto de coleta de precipitação. Na escala diária, os resultados revelam que precipitação foi a variável meteorológica que melhor se correlacionou aos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ em SFX (-0,33 e -0,31, respectivamente) e em SJC (-0,33 e -0,28, respectivamente). Por outro lado, no NSV e NPC a quantidade de precipitação não obteve boa correlação com $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, apresentando coeficientes fracos e sem significância estatística ($> 0,05$). Em seguida, a umidade relativa do ar desempenhou melhor correlação com $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ em SFX (-0,22 e -0,16, respectivamente), SJC (-0,23 e -0,20, respectivamente) e no NSV (-0,25 e -0,24, respectivamente). No NPC a umidade relativa do ar obteve correlação muito fraca com $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ (-0,19 e -0,10, respectivamente). A temperatura do ar apresentou melhor correlação com $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ apenas em SJC (-0,19 e -0,24, respectivamente), embora seja uma correlação muito fraca. Excetuando o $\delta^2\text{H}$ no NPC (-0,29) a correlação da temperatura do ar com $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, foi insignificante no restante dos pontos de coleta. A correlação de Spearman entre os valores de *d-excess* e as variáveis meteorológicas revelam que o *d-excess* está associado negativamente à temperatura do ar em todos os pontos de coleta. No NPC essa correlação mostrou ser mais forte (-0,70), seguida do NSV (-0,57), SFX (-0,52) e SJC (-0,30).

Figura 5.5 - Resultado da análise de correlação de Spearman entre as variáveis meteorológicas e os valores isotópicos, nos quatro pontos de coleta: São Francisco Xavier (SFX), São José dos Campos (SJC), Núcleo Santa Virgínia (NSV) e Núcleo Picinguaba (NPC). Os coeficientes de correlação de Spearman variam de -1 a 1, em que valores positivos (negativos) indicam correlação diretamente proporcional (inversamente proporcional), valores próximos de zero (-1 ou 1), indica menor correlação entre as variáveis (maior correlação entre as variáveis). Valores em negrito representam significância estatística ($\alpha < 0,05$). Abreviações: $\delta^{18}\text{O}$, oxigênio 18 (‰); $\delta^2\text{H}$, hidrogênio 2 (‰); Dex, d-excess (‰); P, Precipitação (mm); T, Temperatura do ar (°C); UR, Umidade relativa do ar (%).



Fonte: Produção do autor.

Na escala mensal, a correlação de Spearman entre os valores isotópicos ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$) e meteorológicos apresentaram um padrão similar aos detectados na escala diária, entretanto houve um aumento da força nas correlações, com destaque para correlações entre umidade relativa do ar e valores isotópicos no NPC (-0,58, -0,72 e -0,48, respectivamente). Cabe destacar que, a correlação entre precipitação e umidade relativa do ar com o *d-excess* foi invertida na escala mensal, quando comparada à escala diária. Em suma, esses resultados revelam que as melhores correlações entre os valores isotópicos e as variáveis meteorológicas ocorrem na escala mensal.

Espacialmente, as forças das correlações apresentaram diferenças em cada ponto de coleta. Em SFX e SJC as correlações entre $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ as variáveis meteorológicas precipitação e umidade relativa do ar foram mais fortes que no NSV e NPC. Em todos os pontos de coleta a umidade relativa do ar mostrou-se intimamente associada com $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$. Entretanto, isso não ocorreu para o *d-excess*, estando esse parâmetro melhor correlacionado com a temperatura do ar, exceto em SJC (-0,28).

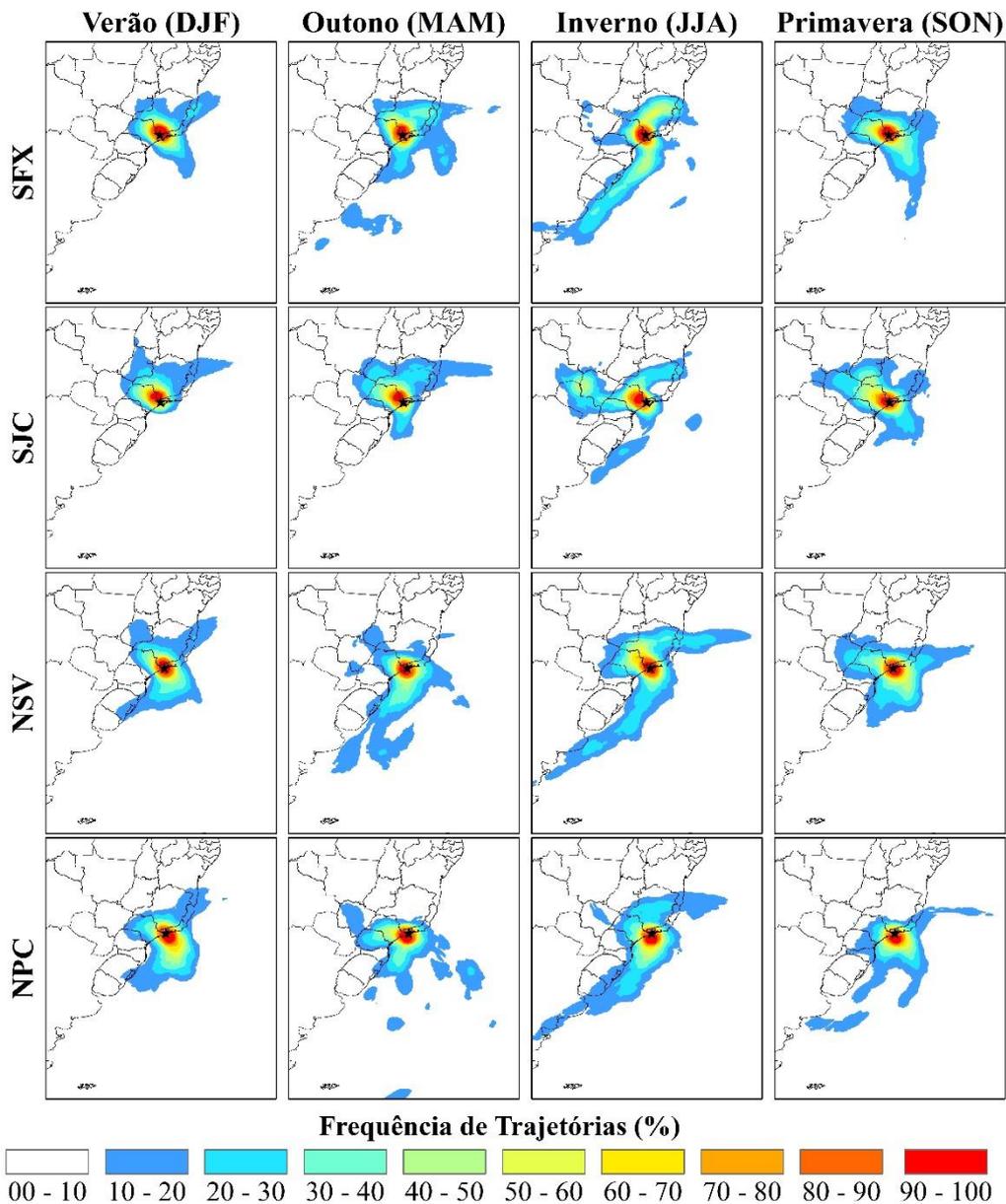
5.5 Trajetória retrógrada das parcelas de ar

A Figura 5.6 ilustra a frequência das trajetórias retrógradas das massas de ar derivadas do modelo HYSPLIT. Essas trajetórias mostram as potenciais fontes de umidade para os eventos de precipitação (> 0,5 mm), distribuídas sazonalmente para os quatro pontos de coleta. É possível observar a mudança sazonal nos padrões de transporte de umidade para cada ponto de coleta. Durante o verão (período úmido, Tabela 5.2), SFX, NSV e NPC apresentam similaridade na frequência de trajetórias de massas de ar, registrando três vias principais de frequência. Uma oriunda do continente, ao noroeste do local de coleta, geralmente associada ao vapor de água da Amazônia e duas oriundas do oceano Atlântico, sendo uma ao sul dos locais de coleta e outra ao nordeste dos locais de coleta (aproximadamente na latitude de 18°). Em SJC a frequência de trajetórias de massas de ar provenientes de sudeste foi bastante reduzida, mantendo as de noroeste e nordeste.

Durante o inverno (período seco, Tabela 5.2), SFX, NSV e NPC apresentam um padrão bem definido de trajetórias do extremo sul da América do Sul, sobre o oceano Atlântico e outro padrão derivado também do oceano Atlântico ao nordeste do local de coleta (aproximadamente na latitude de 18°). Em SJC, as trajetórias de inverno foram originárias principalmente a oeste do ponto de coleta, e diferentemente dos outros três locais, há uma

redução das trajetórias de massa de ar oriundas do extremo sul do continente. Os padrões das trajetórias de outono e primavera representam uma fase de transição entre o verão e o inverno.

Figura 5.6 - Frequência sazonal das trajetórias de massas de ar, calculadas usando o HYSPLIT com dados meteorológicos do GDAS, para os quatro locais de estudo: São Francisco Xavier (SFX), São José dos Campos (SJC), Núcleo Santa Virgínia (NSV) e Núcleo Picinguaba (NPC). As trajetórias mostradas são para 2.000 metros acima do nível do mar com 240h retrogradadas de cada evento de precipitação (> 0,5 mm), durante o período de 03/2020 a 12/2021. A estrela preta representa o ponto de coleta de precipitação.



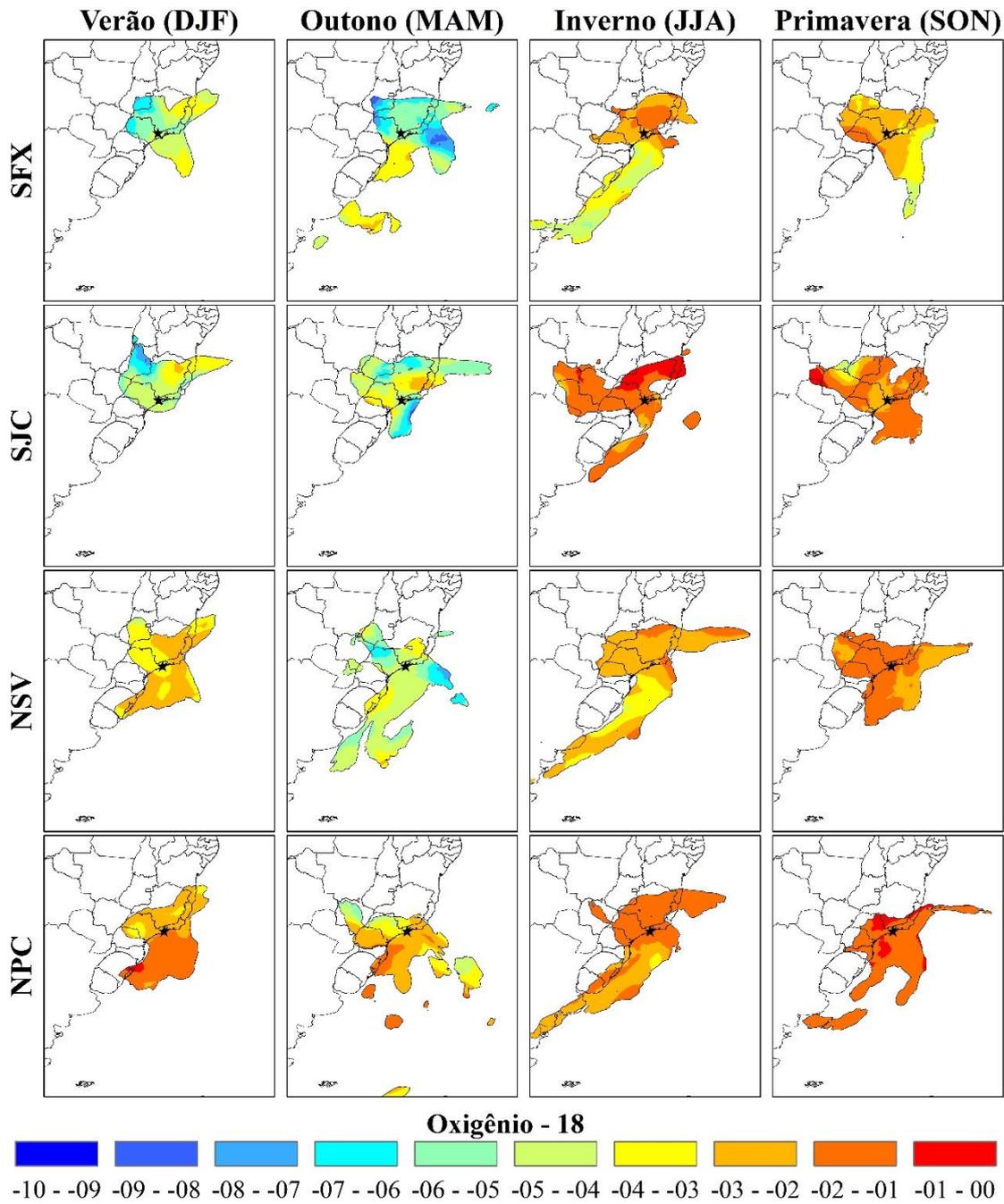
Fonte: Produção do autor.

5.6 Valores isotópicos médios para trajetórias do HYSPLIT

As Figuras 5.7, 5.8 e 5.9 ilustram as médias sazonais de $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ e do *d-excess*, respectivamente, ao longo da frequência das trajetórias de massas de ar em cada local de coleta de precipitação, como apresentado na Figura 5.6. Em uma análise conjunta, observando os quatro pontos de coleta, constatou-se que os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ variaram sazonalmente e em função da trajetória da massa de ar que contribuiu para a precipitação nos locais de coleta, por meio das vias de entrada da parcela de ar. Durante o período seco, principalmente no inverno, período em que os valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ são normalmente mais enriquecidos (Figura 5.3), observou-se a existência de um padrão de valores mais deplecionados quando as trajetórias das parcelas de ar se originavam ao sul do continente (valores da ordem de $\delta^{18}\text{O}$ -3,2‰ e $\delta^2\text{H}$ -8,5‰). Por outro lado, nesse mesmo período seco, as parcelas de ar que eram oriundas do norte dos locais de coleta, registraram maior enriquecimento isotópico (valores da ordem de $\delta^{18}\text{O}$ -1,7‰ e $\delta^2\text{H}$ 1,0‰). Essa diferença norte-sul, durante o inverno, foi em média da ordem de $\delta^{18}\text{O}$ 1,5‰ e $\delta^2\text{H}$ 9,5‰, com SFX ($\delta^{18}\text{O}$ 2,0‰ e $\delta^2\text{H}$ 11,5‰) registrando as maiores diferenças e o NSV ($\delta^{18}\text{O}$ 1,0‰ e $\delta^2\text{H}$ 8,0‰) as menores.

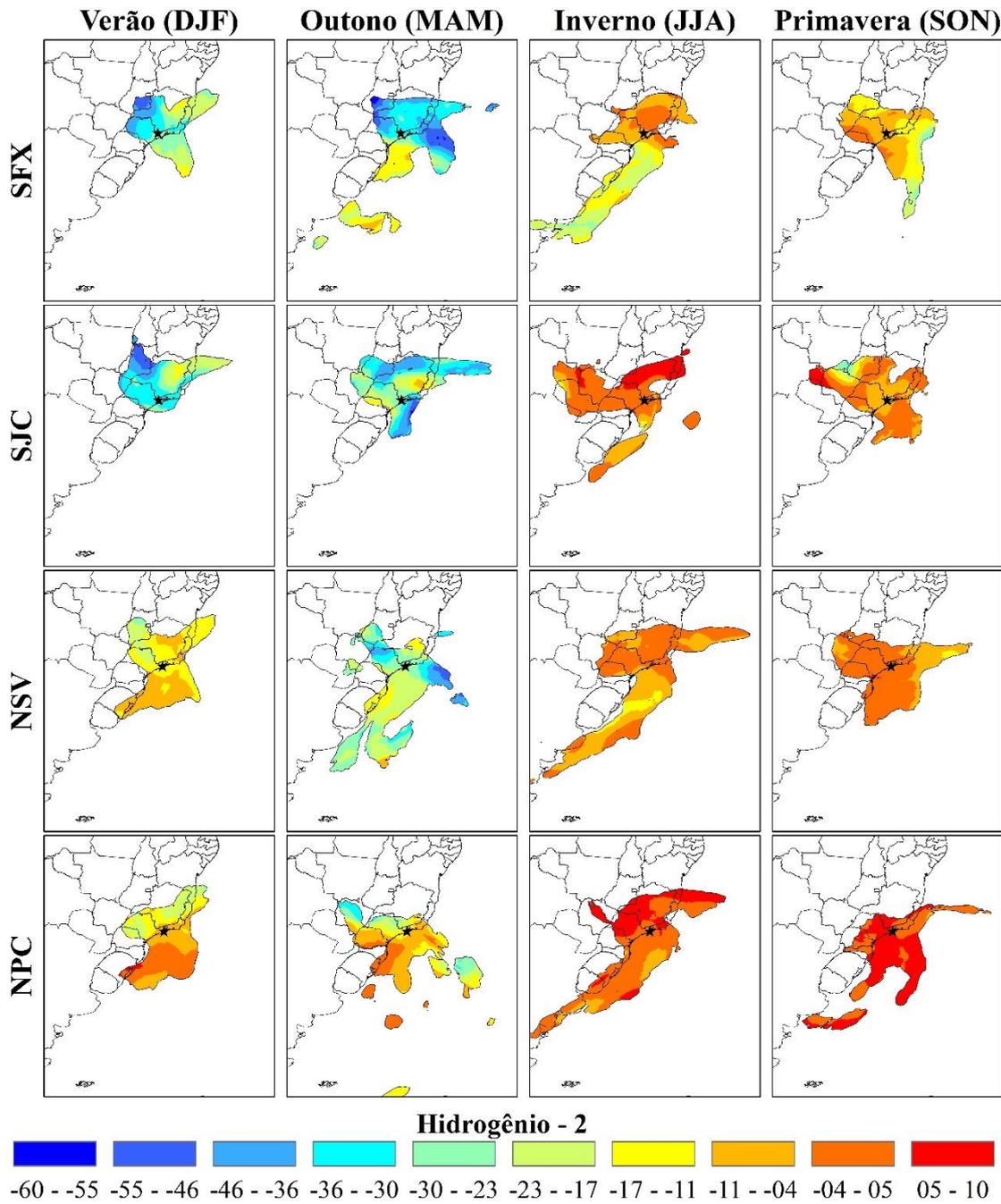
Durante o período úmido, principalmente no verão em que sinal isotópico é geralmente mais deplecionado, os valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ associados as trajetórias das massas de ar apresentaram um processo inverso em relação ao que ocorreu no período seco, ou seja, valores isotopicamente mais deplecionados originando-se ao noroeste dos locais de coleta (valores da ordem de $\delta^{18}\text{O}$ -4,7‰ e $\delta^2\text{H}$ -29,5‰). Por outro lado, os valores isotopicamente mais enriquecidos nesse período foram oriundos do sul ou nordeste do local de coleta (valores da ordem de $\delta^{18}\text{O}$ -3,8‰ e $\delta^2\text{H}$ -16,0‰). A diferença entre os valores noroeste-sul/nordeste, durante o verão, foi em média de $\delta^{18}\text{O}$ 0,9‰ e $\delta^2\text{H}$ 13,5‰, com SFX ($\delta^{18}\text{O}$ 1,0‰ e $\delta^2\text{H}$ 17,0‰) registrando as maiores diferenças e o NSV ($\delta^{18}\text{O}$ 0,5‰ e $\delta^2\text{H}$ 7,0‰) as menores.

Figura 5.7 - Médias sazonais de $\delta^{18}\text{O}$ ao longo da frequência das trajetórias de massas de ar, calculadas usando o HYSPLIT com dados meteorológicos do GDAS, para os quatro pontos de coleta de precipitação: São Francisco Xavier (SFX), São José dos Campos (SJC), Núcleo Santa Virgínia (NSV) e Núcleo Picinguaba (NPC), durante o período de 03/2020 a 12/2021.



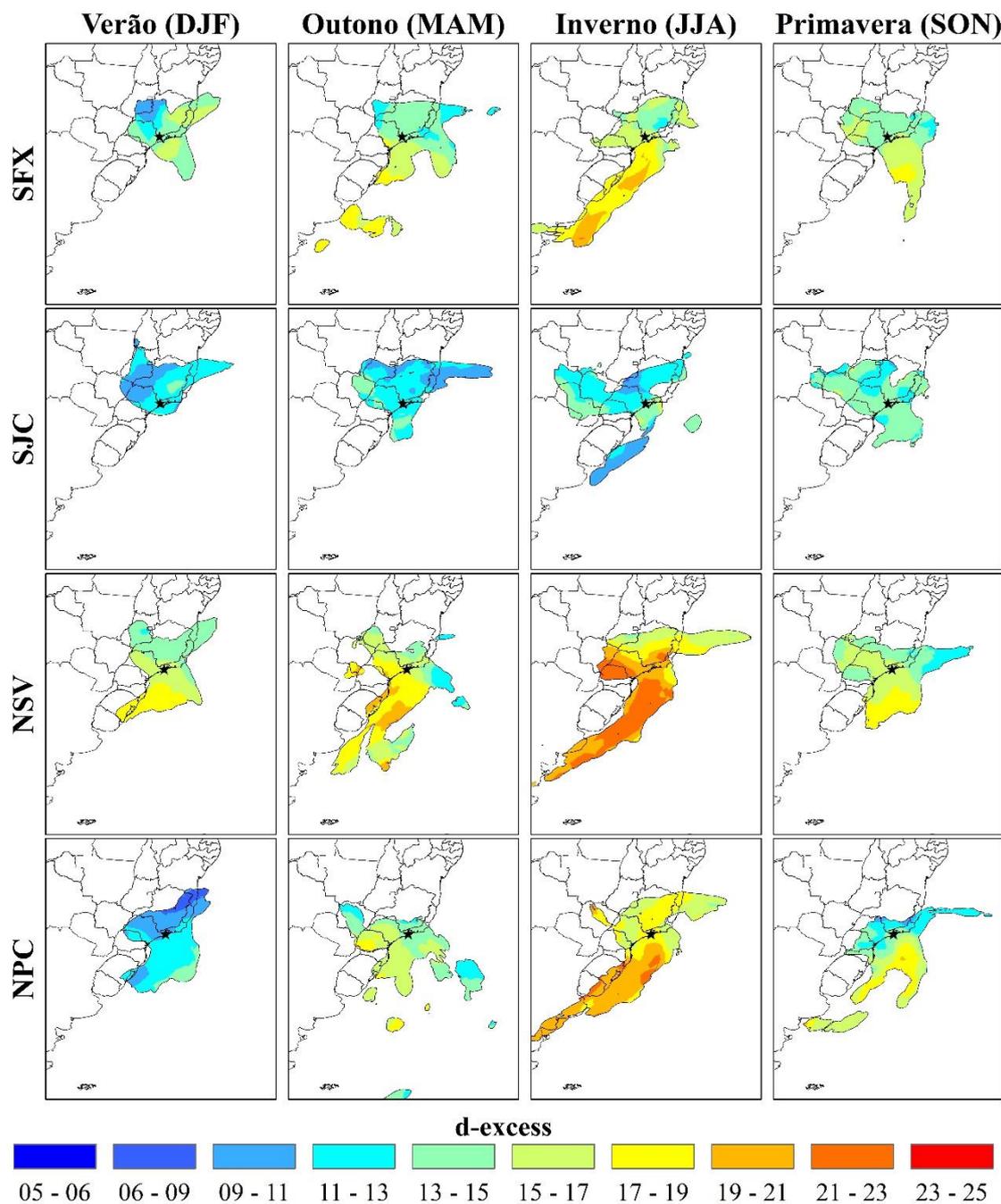
Fonte: Produção do autor.

Figura 5.8 - Médias sazonais de $\delta^2\text{H}$ ao longo da frequência das trajetórias de massas de ar, calculadas usando o HYSPLIT com dados meteorológicos do GDAS, para os quatro pontos de coleta de precipitação: São Francisco Xavier (SFX), São José dos Campos (SJC), Núcleo Santa Virgínia (NSV) e Núcleo Picinguaba (NPC), durante o período de 03/2020 a 12/2021.



Fonte: Produção do autor.

Figura 5.9 - Médias sazonais de *d-excess* ao longo da frequência das trajetórias de massas de ar, calculadas usando o HYSPLIT com dados meteorológicos do GDAS, para os quatro pontos de coleta de precipitação: São Francisco Xavier (SFX), São José dos Campos (SJC), Núcleo Santa Virgínia (NSV) e Núcleo Picinguaba (NPC), durante o período de 03/2020 a 12/2021.



Fonte: Produção do autor.

Como visto anteriormente (Tabela 5.2), menores valores de *d-excess* ocorrem durante o período úmido e os maiores valores ocorrem durante o período seco. Entretanto, as médias sazonais do *d-excess*, ao longo da frequência das trajetórias de massas de ar em cada local de coleta de precipitação (Figura 5.6), mostraram diferenças espaciais nos valores, a depender da origem das massas de ar. Durante todo o ano, os maiores valores de *d-excess* foram registrados em massas de ar oriundas do extremo sul do continente, em relação as massas de ar oriundas do nordeste ou noroeste dos locais de coleta. No inverno, os valores de *d-excess* de parcelas de ar oriundas da porção superior aos pontos de coleta (nordeste ou noroeste) foram da ordem de 15,0‰. Por outro lado, as trajetórias do extremo sul registraram valores de *d-excess* da ordem de 17,5‰, uma diferença média de 2,5‰, com SFX (4,5‰) apresentando as maiores diferenças noroeste-sul e NSV (1,5‰) as menores. Durante o verão, os valores de *d-excess*, quando as trajetórias das massas de ar eram oriundas de noroeste/nordeste, registraram valores médios da ordem de 8,0‰. Em contrapartida, e os valores de *d-excess* para as trajetórias provenientes do extremo sul do continente, foram da ordem de 14,5‰, uma diferença média de 6,5‰, onde SFX (9,0‰) apresentando as maiores diferenças nordeste/noroeste-sul e NSV (3,0‰) as menores diferenças. Cabe destacar que em SJC, as diferenças nos valores de *d-excess* em trajetórias provenientes de noroeste, norte e sul não foram bem definidas.

6 DISCUSSÃO

6.1 Variabilidade espaço-temporal das características meteorológica

Os dados precipitação, temperatura e umidade relativa do ar para os quatro pontos de coleta (Figura 5.1), assim como as condições climáticas regionais (Figura 5.3) registraram padrões sazonais esperados para a região, com elevada quantidade de precipitação, alta temperatura e umidade relativa do ar, durante o período úmido, e reduzida quantidade de precipitação, baixa temperatura e umidade relativa do ar, durante o período seco, como também mostrado por Nimer (1979) e Reboita et al. (2010). O padrão de precipitação para o período úmido revelou que as chuvas no local de estudo foram controladas basicamente pela atuação da ZCAS, passagem de frentes frias, atuação de sistemas convectivos de mesoescala e precipitações isoladas típicas de verão, além das brisas marítimas atuando no NSV e NPC. A influência desses eventos meteorológicos garantiu não somente o grande quantitativo de chuva para o local, mas também o aumento da umidade relativa do ar. Esses sistemas precipitantes são comuns para o período úmido e relatados em diversas pesquisas (CARVALHO et al., 2004; CHIESSI et al., 2009; MORAIS et al., 2010; NASCIMENTO et al., 2014; OLIVEIRA; SILVA DIAS, 1982; PEREIRA FILHO et al., 2004; REBOITA et al., 2010; STAROSTIN et al., 2000; VEMADO; PEREIRA FILHO, 2016). Além disso, para esse período, os padrões de temperatura do ar atingiram valores elevados, como também apontado por Marengo et al. (2009).

Durante o período seco, a baixa quantidade de precipitação no local de estudo foi controlada pelo bloqueio atmosférico imposto pelo Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul (ASAS), um padrão atmosférico típico para a região durante esse período. De acordo com Reboita et al. (2019) a atuação ASAS no sudeste brasileiro, dificulta a formação de precipitação e contribui para condições mais secas no inverno. Nesse período, a passagem das frentes frias foi o principal sistema precipitante que conseguiu sobrepor o bloqueio atmosférico da ASAS, auxiliando para que houvesse algum quantitativo de precipitação durante o período seco. Os pequenos eventos de precipitação atuando de forma isolada, também contribuíram para o quantitativo precipitado nesse período, geralmente com pequeno volume de precipitação. A ocorrência de eventos que provocam precipitação durante a época seca, também foi apontada por Morais et al. (2010), para as de frentes

frias e por Nimer (1979) para a precipitação isolada. Além disso, para esse período, os padrões de temperatura do ar atingiram valores baixos, principalmente após a passagem de frentes frias, assim como descrito por Nimer (1979), confirmando as características de um clima típico de inverno seco.

Embora o padrão sazonal (em termos de precipitação, temperatura e umidade) tenha sido semelhante para os quatro locais, como era de se esperar dado à escala espacial adotado no presente trabalho, as características montanhosas da BHPS e sua proximidade com o oceano promoveram diferenças espaciais expressivas nas variáveis meteorológicas medidas (Figura 5.1 e Tabela 5.1). Os dados de precipitação revelaram que o menor quantitativo foi registrado em SJC e os maiores ocorreram no NSV, SFX e NPC, respectivamente (Tabela 5.1). Isso está diretamente associado ao formato topográfico e à orientação da BHPS (leste-oeste em relação ao oceano Atlântico), provocando maiores volumes de chuva nas regiões mais elevadas, a barlavento e menores quantidades na região de sotavento, como o que ocorreu em SJC. Esse padrão de precipitação para a BHPS é apontado por Nimer (1979) em seu trabalho clássico para a climatologia do Brasil. De acordo com Nimer (1979), o sistema de ventos que transporta a umidade do oceano para o continente, geralmente no sentido leste – oeste, encontra na Serra do Mar uma barreira física de ~1100 metros de altitude (Figura 4.2) que dificulta o transporte do vapor de água gerado no oceano para dentro do continente. Isso faz com que grande parte desse vapor de água condense e precipite sobre essa barreira topográfica, ocasionando nas regiões de barlavento, como no caso NSV e NPC a maior quantidade de chuva. A abundância de precipitação registrada no outro ponto de maior altitude, em SFX (Figura 4.2) também está associada ao efeito orográfico, em que há uma ascendência dinâmica do ar provocada pelo obstáculo montanhoso, nesse caso a Serra da Mantiqueira (~2000 metros de altitude), levando à condensação e precipitação do ar úmido na região (NIMER, 1979). Por outro lado, SJC por estar na região de sotavento da BHPS (no Vale do Paraíba), recebeu menor quantitativo de precipitação durante o ano (Tabela 5.1), assim como também caracterizado por Nimer (1979).

Essas características topográficas também se refletiram nos valores de temperatura e umidade relativa do ar. Por estarem em maior altitude, SFX e NSV registraram os menores valores de temperatura do ar, por outro lado, as regiões mais baixas como SJC e o NPC registraram valores mais elevados de temperatura do ar durante o ano (Tabela 5.1).

Essa variação da temperatura com ar com a altitude é amplamente conhecida como a taxa de lapso de temperatura, fazendo com que a temperatura do ar úmido reduza durante sua ascensão orográfica em aproximadamente 0,6°C a cada metro. Após perder umidade (pela precipitação) no topo da montanha, esse ar desce mais seco e aquecido em aproximadamente 1°C a cada metro (BARRY; CHORLEY, 2009). Isso pode variar em magnitude e para diferentes locais em função dos regimes de balanço de energia, como condições radiativas, distância do oceano, nebulosidade, entre outros (BLANDFORD et al., 2008; GOUVAS et al., 2011). Esses resultados para a temperatura do ar estão de acordo com outros trabalhos para a região (BRASILIANSE et al., 2020; NIMER, 1979). Quanto à umidade relativa do ar, SJC apresentou os valores mais baixos (Tabela 5.1). Isso deve-se ao fato de SJC estar localizado em uma região de descida da massa de ar quente e seca (sotavento), como explicado por Shonk (2013) para regiões montanhosas e afirmado por Nimer (1979) para essa região do Vale do Paraíba. Isso é contraposto ao que ocorreu com a umidade relativa do ar no NSV (Tabela 5.1), que permanece constantemente coberta por nuvens, com baixas temperaturas e em região que intercepta o vapor de água oriundo do oceano (barlavento).

6.2 Variabilidade temporal da razão isotópica da precipitação

No período úmido, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ da precipitação registraram maior deplecionamento isotópico e durante o período seco houve maior enriquecimento em isótopos pesados nos eventos de precipitação (Figura 5.3). Esses resultados estão em concordância com o descrito na literatura para a região sudeste do Brasil, bem como para o padrão global (CLARK, 2015; GASTMANS et al., 2017; SANTOS et al., 2021, 2019a, 2019b; SHARP, 2017). Na região de estudo, ou seja, no quadrante que engloba os 4 pontos amostrais, o período úmido recebeu grande quantidade de vapor de água oriundo da Amazônia, principalmente através da atuação da ZCAS (SALIO; NICOLINI; SAULO, 2002). Durante a atuação desse sistema meteorológico, o sinal isotópico da precipitação é bastante deplecionado, podendo chegar a valores de -9,9‰ para o $\delta^{18}\text{O}$ e de -69,3‰ para o $\delta^2\text{H}$, como mostrado por Santos et al. (2021). Esse deplecionamento do isótopo pesado pode ser uma ação conjunta entre o efeito de quantidade (DANSGAARD, 1964), atuando em menor grau como mostrado pelas correlações (Figura 5.5), e o processo de destilação de Rayleigh, que pode ter atuado fortemente, devido ao deslocamento do grande complexo vapor de água da Amazônia para o sudeste do Brasil, por uma distância

da aproximadamente de 2.000 km (SANTOS et al., 2021). Por outro lado, a estação seca definiu o enriquecimento isotópico da precipitação na região, por se tratar de um período de baixa umidade relativa do ar e menor quantidade de precipitação (Figura 5.1 e Tabela 5.1). Clark e Fritz (1997) explicam que em condições climáticas secas, o fracionamento cinético atua fortemente, aumentando o enriquecimento isotópico.

O *d-excess* registrou padrões sazonais, marcados por valores elevados durante o período seco e baixos no período úmido (Figura 5.2 e Tabela 5.2), indo ao encontro de outros estudos, como mostrado por Guan et al. (2013) para o sul da Austrália e Wolf et al. (2020) para o Vietnã. Segundo Dar et al. 2020 durante o período úmido, os menores valores de *d-excess* estão associados ao menor fracionamento cinético, devido à maior umidade relativa do ar para o período. Por outro lado, os maiores valores de *d-excess* geralmente ocorreram durante o período seco, devido ao maior fracionamento cinético da água na fonte primária (DAR et al., 2020), como também mostrado por Tang et al. (2015) para a região oriental da China e Govender et al. (2013) para uma floresta tropical seca no nordeste do Caribe.

É importante destacar que houveram marcantes mudanças sazonais nas trajetórias das fontes de umidade para o local de estudo, como mostradas nas trajetórias geradas pelo HYSPLIT (Figura 5.6). Essas diferentes trajetórias de massas de ar para a região imprimiram alterações nos valores isotópicos ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ e *d-excess*) (Figuras 5.7, 5.8 e 5.9). Por exemplo, como abordado anteriormente, valores isotópicos ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$) mais deplecionados geralmente ocorreram no período úmido (verão), entretanto quando as trajetórias eram oriundas de noroeste, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ eram bem mais deplecionados em relação às trajetórias oriundas do oceano. No período seco (inverno), em que o valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ foram caracterizados anteriormente como mais enriquecidos, as mesmas mudanças sazonais ocorreram para os valores isotópicos, onde chuvas mais enriquecidas eram de origem oceânica e circulavam pelo continente, ao nordeste dos locais de coleta, e mais deplecionadas eram oriundas do extremo sul da América do Sul. Por fim, durante todo o ano, o *d-excess* apresentou maiores valores em trajetórias de sul e menores valores em trajetórias de norte dos locais de coleta. Essas mudanças espaço-temporais nas trajetórias do HYSPLIT e os fatores que potencializam alterações no sinal isotópico durante o trajeto, serão melhor explorados na Seção 6.6.

6.3 Correlação entre a composição isotópica e variáveis meteorológicas

Nas escalas diárias e mensais, em termos de quantidade de precipitação e umidade relativa do ar, as correlações com os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ foram inversas, ou seja, quanto maior a precipitação e maior a umidade relativa, mais deplecionado foi o sinal isotópico da precipitação (Figura 5.5). Esse padrão está em concordância com o proposto por Dansgaard (1964), atribuindo a grandes volumes de precipitação a redução da fração de vapor de água restante, o que depleciona progressiva a quantidade de isótopos pesados de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ da precipitação. Além disso, as maiores gotas de chuva associadas a eventos de maior quantidade de precipitação geralmente apresentam menor evaporação, devido à atmosfera saturada (maior umidade relativa do ar), reduzindo o fracionamento cinético (DANSGAARD, 1964; GAT, 1996; ROZANSKI; ARAGUÁS-ARAGUÁS; GONFIANTINI, 1993).

Entretanto, as correlações diárias mostram que o efeito de quantidade na região não foi expressivo (Figura 5.5). Conforme afirmado por Bedaso et al. (2020), isso pode ter ocorrido devido à alta frequência de coletas de precipitação, principalmente as que contém pouca quantidade (≤ 5 mm), podem mascarar o efeito de quantidade. Risi et al. (2008) apontam que o efeito quantidade não deve ser aplicado em qualquer situação e depende das escalas de tempo das observações. Segundo os referidos autores, escalas de tempo superiores a cerca de 10 dias ou mais longas garantem melhores resultados de correlação para esse efeito.

Para o efeito de temperatura, as correlações mostraram um resultado contrário ao esperado, ou seja, o sinal isotópico ficou mais deplecionado com o aumento da temperatura do ar (correlação inversa) para os quatro pontos de coleta (Figura 5.5). Padrões semelhantes foram obtidos em outras regiões do sudeste brasileiro (SANTOS et al., 2019a), assim como encontrado em outros estudos para regiões montanhosas (LIU et al., 2018; WU et al., 2015) e tropicais (GOLDSMITH et al., 2012; KURITA et al., 2009; NLEND et al., 2020; SÁNCHEZ-MURILLO et al., 2016). Dansgaard (1964) e Rozanski et al. (1993) colocam que o efeito de temperatura tem explicado de maneira satisfatória a variabilidade isotópica da precipitação em regiões extratropicais. Entretanto, segundo os referidos autores, em regiões tropicais esse efeito se torna complexo ao ponto de apresentar correlação muito fraca ou inversa. Yang et al. (2019) afirmam que durante

grandes volumes de chuva, o efeito da temperatura pode ser mascarado, fazendo com que a temperatura se correlacione inversamente com a composição isotópica da precipitação. Em contrapartida, os mesmos autores afirmam que com baixas quantidades de precipitação, a temperatura do ar correlaciona-se positivamente com os isótopos de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$. Isso explica o motivo de regiões com grande quantidade de precipitação, como é o caso das regiões tropicais, apresentarem melhor correlação com o efeito de quantidade de precipitação do que com a temperatura do ar. Com base no exposto, é possível afirmar que a variabilidade temporal da temperatura do ar não foi uma boa preditora para o sinal isotópico da precipitação no local de estudo.

Na escala diária, o *d-excess* correlacionou-se negativamente com a temperatura do ar e positivamente com a quantidade de precipitação e umidade relativa do ar. De acordo com Bershaw (2018), a correlação positiva entre os valores de *d-excess* e as variáveis precipitação e umidade relativa do ar, encontradas na escala diária, podem estar associadas às mudanças na fonte de umidade e processos que ocorrem durante o transporte de vapor de água, que tem potencial de afetar o valor do *d-excess*. Além disso, como afirmado por Bershaw (2018) e Zhu et al. (2016), em locais ou em eventos pontuais (único evento de precipitação), com baixa umidade relativa do ar ou baixa quantidade de precipitação, o *d-excess* torna-se reduzido. Isso pode explicar a correlação positiva entre *d-excess* e umidade relativa do ar e precipitação, ocorrendo apenas em escala diária, embora as correlações tenham sido fracas. Alguns estudos sugerem que o efeito da evaporação sub-nuvem, provocando uma evaporação secundária da gota de chuva durante sua queda, fazendo com que o valor do *d-excess* seja extremamente reduzido em atmosferas mais secas, ou ainda devido o maior distanciamento da gota de chuva durante sua queda da base da nuvem até a superfície do solo, aumentando o tempo de contato/atrito com a atmosfera (CHEN et al., 2015; FROEHLICH et al., 2008; SALAMALIKIS et al., 2016), o que pode ter acontecido nas regiões de menor altitude, como SJC e NPC (Figura 5.4).

Na escala mensal, o *d-excess* correlacionou-se negativamente com todas as 3 variáveis meteorológicas analisadas (precipitação, temperatura e umidade do ar) (Figura 5.5). As correlações mensais com a precipitação e umidade relativa do ar estão de acordo com o padrão esperado, ou seja, valores baixos de *d-excess* no período úmido (menor fracionamento de equilíbrio) e altos no período seco (maior fracionamento cinético)

(DANSGAARD, 1964; FRÖEHLICH et al., 2002; YANG et al., 2019; YEH et al., 2011). Esse padrão está intimamente associado à umidade relativa do ar sobre fonte de evaporação, que geralmente é oceânica (MERLIVAT; JOUZEL, 1979; PFAHL; SODEMANN, 2014), por exemplo, quando a umidade relativa do ar é baixa sobre grandes corpos d'água, como o oceano, os valores de *d-excess* são elevados no vapor de água, devido maior demanda atmosférica por umidade (DAR et al., 2020). É importante destacar que as correlações inversas, muitas vezes fortes, entre o *d-excess* e a temperatura do ar, nas escalas diárias e mensais, é um resultado importante e precisa ser melhor explorado. Ainda que Tao et al. (2021) sugeriram a possibilidade de fortes influências das mudanças nas fontes de umidade para alterações nos valores de *d-excess*, Kopec et al., 2019 afirmam que o *d-excess* muda de forma não linear durante a destilação de Rayleigh, diminuindo aumentando, dependendo das condições ambientais durante a destilação, ou seja, destilações ocorrendo durante um tempo frio e seco, o *d-excess* poderia aumentar independentemente das condições na fonte de umidade.

Os resultados obtidos mostraram que, em geral, as correlações entre as variáveis meteorológicas e $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ foram mais expressivas na escala mensal que na escala diária, principalmente em relação à umidade relativa do ar, que apresentou resultados mais satisfatórios para todos os pontos de coleta (Figura 5.5). Para o Equador, Villacís et al. (2008) também encontraram baixa correlação entre os parâmetros meteorológicos locais e o sinal isotópico da precipitação na escala diária, sugerindo que o controle do sinal isotópico da precipitação estaria atrelado a parâmetros regionais que exibem forte ciclo sazonal da circulação atmosférica ou mudanças na origem da fonte de umidade. Embora os resultados encontrados nesta pesquisa e por Villacís et al. (2008) sugeriram que as características meteorológicas diárias não representem bem o sinal isotópico da precipitação, Ruan et al. (2019) apontam a importância da escala diária na compreensão dos processos dinâmicos de eventos individuais de precipitação e a ligação do seu sinal isotópico às condições meteorológicas sinóticas, assim como explorado por Santos et al. (2021) durante eventos de ZCAS.

Por outro lado, as melhores correlações na escala mensal sugerem que as variáveis meteorológicas de maior período, como as sazonais, apresentam maior controle sobre o sinal isotópico apresentado. Isso pode ser um indicativo que o padrão de circulação atmosférica do período, com períodos de atmosfera mais úmida (deplecionamento

isotópico) ou períodos de atmosfera mais seca (enriquecimento isotópico), exerçam forte influência sobre a variabilidade temporal do sinal isotópico da precipitação (KURITA et al., 2009; VILLACÍS et al., 2008). De acordo com Gonfiantini et al. (2001), valores mensais e anuais tendem a representar de forma mais satisfatória a variabilidade isotópica, suavizando irregularidades, tendências e ruídos provocados por efeitos locais. Ainda segundo esses autores, amostras mensais e anuais favorecem a investigação dos principais padrões que alteram o sinal isotópico da precipitação. Diante desse resultado (Figura 5.5) é possível inferir que as condições de umidade relativa do ar, para períodos mensais ou superiores, apresentam maior controle sobre o sinal isotópico da precipitação para o local de estudo, em que valores isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ são mais enriquecidos em períodos secos, e deplecionados nos períodos úmidos.

6.4 Variabilidade das retas meteóricas locais

No presente estudo foram observadas variações expressivas nos valores de inclinação e interceptação das retas meteóricas locais, demarcando o período úmido e seco (Figura 5.4). Os valores médios das LMWL encontrados para todos os locais de coleta (Equações 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4) estão de acordo com o relatado por Putman et al. (2019), para regiões tropicais, onde geralmente registram valores de inclinações de aproximadamente 8,5 e interceptos de aproximadamente 15,0‰. De acordo com Clark (2015), a ocorrência de inclinações inferiores a 8 evidenciam maior processo de fracionamento cinético e menor umidade relativa do ar durante o processo de evaporação primária, o que confirma os resultados encontrados para o período seco, principalmente no inverno, como mostrado na Figura 5.4. Por outro lado, inclinações superiores a 8 destacam chuvas mais deplecionadas, devido a eventos com grande quantidade de precipitação e evaporação insignificante (CLARK, 2015; DANSGAARD, 1964), o que foi comum para o período úmido, principalmente durante o verão (Figura 5.4).

Os interceptos obtidos para os 4 pontos de coleta exibiram variações sazonais (Figura 5.3), com valores relativamente altos no período úmido, principalmente no verão, e baixos no período seco, principalmente no inverno. Entretanto, como o valor do intercepto é equivalente ao *d-excess* (CRAIG, 1961a) esses resultados aparentam ser contraditórios, pois como visto anteriormente (Figura 5.2 e Tabela 5.2), os valores de *d-excess* altos (baixos) são encontrados durante o período seco (úmido). Ao observar a LMWL (Figura

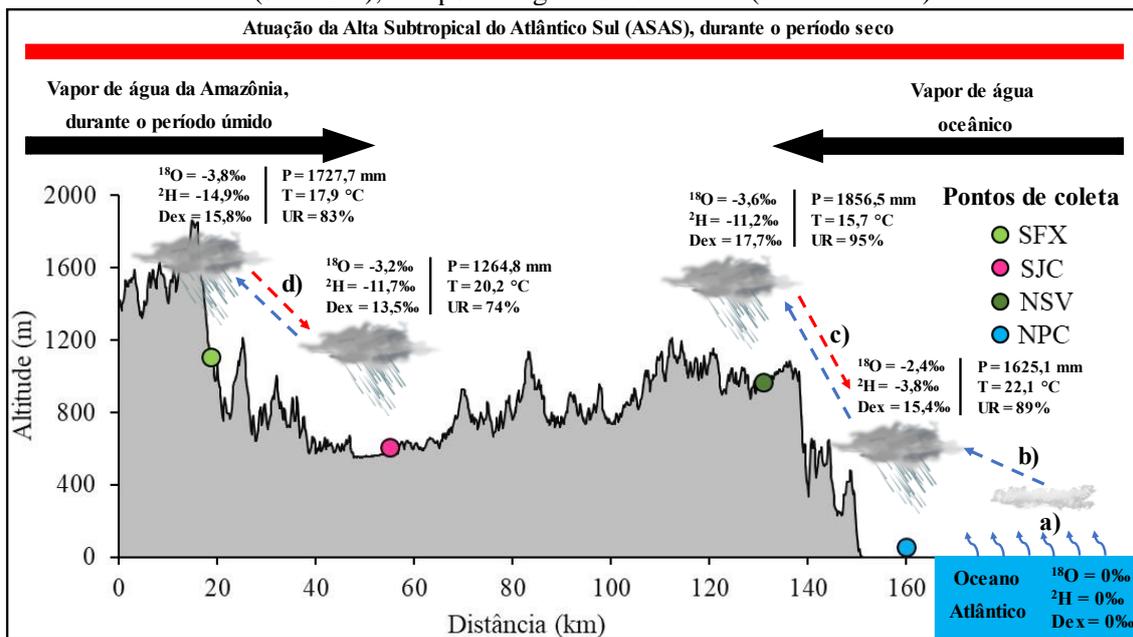
5.4), nota-se que os valores tendem a se afastar da GMWL no auge do período seco (inverno) e se aproximar no período úmido. De acordo com Clark (2015), devido ao processo de fracionamento cinético durante a formação do vapor de água, os valores do intercepto na LMWL tendem a se afastar para a esquerda da GMWL, aumentando seu valor. Clark (2015) ainda explica que esse afastamento está diretamente associado à redução da umidade do ar, pois em termos globais, os processos de evaporação na fonte primária de vapor de água ocorrem a uma umidade relativa do ar de ~85%, conferindo uma interceptação de global +10‰, caso a umidade seja inferior, valores de intercepto são elevados, e em umidade relativa do ar de 100% (condição de equilíbrio), o intercepto chegaria a 0‰ (zero). Os resultados do intercepto da LMWL, baixos no período seco e altos no período úmido, sugerem que o número de amostras com pequenos volumes de precipitação pode influenciar os resultados obtidos, captando possíveis efeitos de evaporação sub-nuvem (WU et al., 2015; ZHU et al., 2016).

Gonfiantini et al. (2001) e Liu et al. (2014) colocam que os valores do intercepto da LMWL podem ser alterados devido a mudanças nas condições na fonte de umidade atmosférica e aos efeitos meteorológicos locais. Peng et al. (2011) apontam que interceptos relativamente altos durante o período úmido, superiores a 10‰, indicam adição de vapor reciclado à precipitação local. Isso pode ter influenciado os altos valores anuais de intercepto em SFX e NSV (Equações 5.1 e 5.3), visto que esses locais abrigam importantes remanescente florestais da Mata Atlântica (DE SOUZA et al., 2021), contribuindo diretamente com a transpiração vegetal para o vapor advectado de outros locais para a região (JIAO et al., 2019; RISI et al., 2008). Por outro lado, em condições de não equilíbrio (umidade relativa do ar menor que 100%) os valores de interceptação podem ser reduzidos (LIU et al., 2010; PANG et al., 2011), impactados pela evaporação secundária abaixo da base da nuvem durante a precipitação, em condições de baixa umidade relativa do ar e pequenos volumes de precipitação (WU et al., 2015; AHMED et al., 2020). Isso vai ao encontro das características meteorológicas registradas durante o período seco em SJC (Figura 5.1), que conferiu os menores valores de inclinação e intercepto (Equação 5.2).

6.5 Variabilidade espacial da razão isotópica da precipitação

A Figura 6.1 ilustra a variabilidade espacial do sinal isotópico da precipitação e das variáveis meteorológicas utilizadas (valores médios durante março de 2020 e dezembro 2021), bem como as principais trajetórias das fontes de vapor de água que contribuíram para a precipitação no local de estudo, baseado nos dados do HYSPLIT (Figura 5.6). Essas trajetórias estão resumidas na Figura 6.1 através das setas pretas, onde a seta da esquerda para a direita representa o aporte de vapor de água vindo do continente, principalmente da Amazônia durante o período úmido, e a seta contrária representa o vapor de água oriundo do oceano Atlântico, principalmente para o NSV e NPC. A barra vermelha representa a atuação da ASAS durante o período seco, para todo o local de estudo. As características meteorológicas mostradas na Figura 6.1 já foram discutidas na Seção 6.1. Em geral, observou-se que o sinal isotópico mais enriquecido da precipitação ocorreu no NPC ($\delta^{18}\text{O}$ -2,4‰ e $\delta^2\text{H}$ -3,8‰), na proximidade com o oceano, e progressivamente tornou-se mais deplecionado à medida que a precipitação foi coletada em regiões topograficamente mais elevadas, como no caso do NSV ($\delta^{18}\text{O}$ -3,6‰ e $\delta^2\text{H}$ -11,2‰), SJC ($\delta^{18}\text{O}$ -3,2‰ e $\delta^2\text{H}$ -11,7‰) e SFX ($\delta^{18}\text{O}$ -3,8‰ e $\delta^2\text{H}$ -14,9‰). Os menores valores de *d-excess* ocorreram nos locais de menor altitude (SJC 13,5‰ e NPC 15,4‰) e os maiores valores ocorreram nas regiões mais altas (SFX 15,8‰ e NSV 17,7‰).

Figura 6.1 - Representação simplificada do transecto na bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul, mostrando os valores do sinal isotópico da precipitação e das principais variáveis meteorológicas utilizadas (valores médios durante o período de coleta 03/2020 – 12/2021), além das principais fontes de vapor de água que contribuiram para a chuva. As setas em vermelho (azul) representam o sentido de enriquecimento (deplecionamento) isotópico da precipitação. As setas em preto representam as principais vias de vapor de água, baseadas nos cálculos do modelo HYSPLIT (Figura 11). A faixa vermelha representa a atuação da Alta Subtropical do Atlântico Sul em toda a região, durante o período seco. Em a) está representado a evaporação da água oceânica, iniciando o processo de deplecionamento isotópico; b) representa o vapor de água condensando e precipitando sobre o NPC; c) e d) atuação do efeito de altitude (seta azul), e vapor de água do continente (seta vermelha).



Fonte: Produção do autor.

No NPC, sua proximidade com o oceano pode ter representado um papel preponderante nos valores isotópicos mais enriquecidos, se comparado à precipitação coletada nos outros pontos amostrais. Esse local pode ser um bom representante da primeira fase de condensação do vapor de água oceânico, que registra grande enriquecimento isotópico, como afirmado por Craig (1961b) e ilustrado na Figura 6.1a. Além disso, o processo de destilação de Rayleigh pode não ter atuado de maneira expressiva, garantindo valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ mais enriquecidos (DANSGAARD, 1964). Essa proximidade com o oceano, também pode ter contribuído em ofuscar o efeito de temperatura do ar e quantidade de precipitação nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ do NSV, pois apesar desse ponto registrar a menor temperatura do ar e maior quantidade de precipitação, dentre os quatro pontos de coleta, não apresentou valores isotópicos mais deplecionados. Esse resultado é similar ao

encontrado por Araguás-Araguás et al. (1998) para o sudeste asiático, em regiões dominadas por massas de ar do Pacífico Norte e Oceano Índico.

Os valores isotopicamente mais deplecionados foram registrados em SFX, o que poderia sugerir a atuação do efeito continental (DANSGAARD, 1964), por esse ponto de coleta estar mais afastado do oceano. Entretanto, isso é discutível por três principais motivos. O primeiro está associado à própria topografia da região, onde grande parte da fonte de vapor de água oceânica (representado pela seta preta da direita para a esquerda na Figura 6.1), que vem no sentido leste-oeste (NIMER, 1979) é condensada, interceptada e precipitada na primeira barreira física, ou seja, na Serra do Mar, isso acaba dificultando algum tipo de contribuição expressiva do vapor de água oceânico para a Serra da Mantiqueira, local onde está o ponto de coleta de SFX (Figura 4.1). O segundo motivo está associado à grande quantidade de vapor de água oriundo da região amazônica durante o período úmido (representado pela seta preta da esquerda para a direita na Figura 6.1), principalmente durante a atuação da ZCAS, que é significativamente deplecionado como mostrado por Santos et al. (2021), o que acaba contribuindo de forma expressiva para o sinal isotópico da precipitação mais deplecionado ocorrer em SFX. O terceiro motivo é atribuído ao efeito de altitude.

Tratando de efeito de altitude, ele se revelou na comparação simples do sinal isotópico de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ nos locais de coleta, conferindo valores mais (menos) deplecionados nos pontos de maior (menor) altitude como SFX (SJC) e o NSV (NPC). Quando comparados entre si os pontos do NPC e NSV, exibiram um gradiente de aproximadamente $-0,12\text{‰}/100\text{ m}$ e $-0,82\text{‰}/100\text{ m}$ para $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, respectivamente, enquanto os pontos de SJC e SFX exibiram um gradiente de aproximadamente $-0,12\text{‰}/100\text{ m}$ e $-0,65\text{‰}/100\text{ m}$ para $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, respectivamente. Resultados similares de efeito de altitude para a região tropical foram encontrados, por exemplo, para Camarões e Bolívia (GONFIANTINI et al., 2001), e para o México (QUEZADAS et al., 2015). Além disso, esses valores de gradiente de altitude estão de acordo com a revisão de Ichiyangi (2007).

Em contrapartida, a redução do valor de $\delta^2\text{H}$, do NSV para SJC pode indicar a baixa contribuição do vapor de água oceânico para a precipitação em SJC, como também mostrado pelas trajetórias do HYSPLIT (Figura 5.6), pois grande parte desse vapor se condensa e precipita na Serra do Mar. Quanto a esse deplecionamento isotópico do $\delta^2\text{H}$

em um sentido decrescente de altitude, Jiao et al. (2019) em seu estudo para o sudoeste da China, explicam a existência do chamado efeito de “pseudo-altitude” ou “altitude inversa”, devido a uma mistura de diversas fontes de vapor de água.

Quanto ao efeito de quantidade de precipitação, ele se revelou apenas temporalmente e nas escalas mensais em SFX e SJC, com correlações moderadas (Figura 5.5). Espacialmente, esse efeito não foi evidenciado na região de estudo, pois os locais com maior (menor) quantidade de precipitação na BHPS, não refletiram em menores (maiores) valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$. A menor quantidade de precipitação em SJC, não garantiu o sinal isotópico mais enriquecido dentre os locais de coleta, assim como a maior quantidade de precipitação no NSV não foi suficiente para registrar valores menores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$. Na região tropical esse resultado não é exclusivo, por exemplo, Breitenbach et al. (2010) não encontraram evidências conclusivas para o efeito da quantidade de precipitação no nordeste da Índia. Também para a Índia, utilizando dados do GNIP, Midhun et al. (2018) não observaram mínimos isotópicos correspondentes aos máximos de precipitação, implicando um papel fraco ou insignificante do efeito da quantidade no local. Estudando o sistema de monções da China, Ruan et al. (2019) forneceram evidências de que o efeito de quantidade desempenha apenas um papel secundário no controle isotópico, destacando que processos atmosféricos em larga escala ao longo da trajetória da massa de ar desempenha um papel mais importante no sinal isotópico.

Para o *d-excess*, menores (maiores) valores foram registrados nos locais mais baixos (altos) e com menor (maior) umidade relativa do ar (Figura 6.1). De acordo Bershaw (2018) e Chen et al. (2015) esse resultado pode estar associado a maior (menor) evaporação sub-nuvem. Clark e Fritz (1997) explicam que, durante a evaporação da gota de chuva em ambientes secos, o fracionamento cinético é mais expressivo, fazendo com que a água residual (gota de chuva) apresente baixo *d-excess*, enquanto o vapor resultante contenha altos valores de *d-excess*. Em SJC, essa característica de atmosfera seca é exacerbada durante a atuação da ASAS, deixando o ambiente local mais seco, aumentando ainda mais a evaporação da gota de chuva (SIEGENTHALER; OESCHGER, 1980), provocando valores extremamente baixos de *d-excess*, como durante os meses de jun/2020, set/2020 e jun/2021 (Figura 5.3c). Bershaw (2018) afirma que interpretação dos padrões de *d-excess* na precipitação é muitas vezes ambígua. Segundo este autor, para toda a Ásia, existe um aumento nos valores de *d-excess* com a

elevação do lado de barlavento das cadeias de montanhas e uma diminuição expressiva do *d-excess* no sotavento, associado à evaporação da sub-nuvem, característica similar ao que ocorre em SJC.

Diversas outras pesquisas mostram que a queda da gota de chuva tem seu processo de evaporação potencializado devido a: (1) maior distância entre a base da nuvem e o solo; (2) coluna atmosférica insaturada durante a queda da gota (BERSHAW, 2018; CHEN et al., 2015; CRAWFORD et al., 2017; FROEHLICH et al., 2008; LIU et al., 2008; MA et al., 2020; PANG et al., 2011; WANG et al., 2021). Esses dois principais fatores conferem a redução no valor do *d-excess*, bem como o enriquecimento isotópico do $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, como ocorreu em SJC e no NPC, os dois pontos de menor altitude. Por outro lado, os maiores valores de *d-excess* em SFX e no NSV podem ter ocorrido devido o menor distanciamento da base da nuvem até a superfície e condições de maior umidade relativa do ar, garantindo que o valor do *d-excess* da fonte de umidade seja minimamente mantido.

Se for atribuído que o valor do *d-excess* em SFX e NSV são representativos para região, como a água que sai imediatamente da base da nuvem, é possível inferir que a evaporação da sub-nuvem desempenha um papel expressivo nos baixos valores de *d-excess* encontrados em SJC, enquanto a gota se desloca por uma extensa camada insaturada de ar. Nesse mesmo sentido, para o NPC, embora a gota de chuva também se desloque por uma extensa camada atmosférica, a alta umidade relativa do ar nesse local pode não ter permitido uma maior evaporação sub-nuvem, para convergir em valores menores de *d-excess*. Além disso, a evaporação sub-nuvem, convergindo em menores valores de *d-excess*, foi mais evidente em SJC, por se tratar do local mais seco (Figura 6.1).

Esses resultados mostram que as características ambientais locais, como a topografia, podem mascarar ou sobrepor alguns efeitos que exercem influência sobre o sinal isotópico da precipitação, como no caso do efeito de “pseudo-altitude”. Por exemplo, para SJC devido suas características meteorológicas mencionadas anteriormente e por estar no sotavento da BHPS, deveria apresentar valor isotópico mais enriquecido em relação ao NPC, entretanto, as diferenças de altitude e o aporte de vapor de água do oceano, que são distintos nesses dois locais, são alguns dos fatores que promovem a variabilidade espacial do sinal isotópico. Lógica similar acompanha os outros pontos de coleta, como o NSV com maior quantidade de precipitação e sinal isotópico mais enriquecido em relação a

SFX. Entretanto, se SFX-SJC e NPC-NSV forem tratados como dois sistemas isolados, os efeitos clássicos das características ambientais sobre o sinal isotópico aparecem de forma expressiva. Isso destaca dois pontos: (a) a necessidade de registro de coleta de água da chuva em múltiplos pontos, para a melhor compreensão da variabilidade isotópica; (b) a possibilidade do aporte chuvas na BHPS apresentar forte influência oceânica em sua vertente direita e continental, de origem amazônica, em sua vertente esquerda.

6.6 Trajetórias das massas de ar e potencial influência sobre a variabilidade espacial e temporal do sinal isotópico

As trajetórias calculadas pelo modelo HYSPLIT (Figura 5.6), representam o padrão das diferentes origens do vapor de água que contribuem para a precipitação nos locais de coleta (Figura 4.1). De acordo com diversos estudos (BREITENBACH et al., 2010; HEYDARIZAD et al., 2019; SÁNCHEZ-MURILLO et al., 2013; SJOSTROM; WELKER, 2009) e com os resultados encontrados nesta pesquisa (Figuras 5.6, 5.8 e 5.9), as mudanças sazonais nas fontes de vapor de água, registraram um potencial em alterar o sinal isotópico da precipitação.

Como visto anteriormente, durante o período úmido, principalmente no verão, a razão isotópica da precipitação ($\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$) na região de estudo foi caracterizada como mais deplecionada (Figura 5.3). Entretanto, houveram diferenças marcantes no sinal isotópico da precipitação devido a mudança nas trajetórias das massas de ar. Quando as trajetórias eram oriundas de noroeste, os valores médios de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ foram mais deplecionados em relação às trajetórias oriundas do oceano (Figuras 5.7 e 5.8). Isso foi um padrão para todos os pontos de coleta. Esse deplecionamento isotópico no período úmido, durante as trajetórias de noroeste, pode estar associado a maior influência do vapor de água de origem amazônica, devido ao processo de destilação de Rayleigh, indo ao encontro do exposto por Santos et al. (2021), em que os autores apontam maior deplecionamento isotópico para a região durante a atuação da ZCAS, que é um sistema atmosférico conhecido por transportar vapor de água da Amazônia para o sudeste brasileiro durante o período úmido (LIEBMANN et al., 1999; MOLINA et al., 2019). Por outro lado, nesse mesmo período úmido, as trajetórias de origem oceânica apresentaram maiores valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$. Isso pode estar associado ao fornecimento direto de vapor de água mais enriquecido do Atlântico adjacente (CRAIG, 1961b), além do menor deslocamento das

massas de ar da fonte primária de umidade, garantindo menor processo de destilação de Rayleigh (DANSGAARD, 1954).

No período seco, principalmente no inverno, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ foram caracterizados anteriormente como mais enriquecidos (Figura 5.3). Nesse período também foram registradas mudanças para os valores isotópicos, dependendo da origem das massas de ar predominantes. Chuvas mais enriquecidas foram de origem oceânica, ao nordeste dos locais de coleta, que circulavam pelo continente. Esse processo de circulação das massas de ar, por uma região continental seca (Figura 5.2), pode ter auxiliado no enriquecimento isotópico da precipitação (DANSGAARD, 1964), além das trajetórias se originarem relativamente mais próximas do continente (menor destilação de Rayleigh) e de uma região onde a TSM é mais elevada (Figura 5.2). Por outro lado, nesse mesmo período, valores isotopicamente mais deplecionados também eram de origem oceânica, entretanto, oriundos do extremo sul da América do Sul. Esse maior trajeto das massas de ar sobre o oceano Atlântico Sul (geralmente superiores a 2.000 km) pode ter contribuído para aumentar a atuação da destilação de Rayleigh (DANSGAARD, 1964), deplecionando o sinal isotópico da precipitação, em contraste com as massas de ar oriundas de nordeste dos locais de coleta. Além disso, as características de TSM mais baixas (Figura 5.2) podem ter contribuído para esse contraste. É importante destacar que essas trajetórias mais deplecionadas do extremo sul ocorrem geralmente durante a passagem de frentes frias, indicando que esse sistema atmosférico possa ter um sinal isotópico característico, assim como a ZCAS (SANTOS et al., 2021).

Quanto aos valores de *d-excess* na precipitação, sob influência das trajetórias das massas de ar (Figura 5.9), tanto no período úmido quanto no seco o padrão apresentado registrou maiores (menores) valores durante as trajetórias originadas do sul (norte) dos locais de coleta. Entretanto, essas variações espaciais podem ter ocorrido por motivos diferenciados, dependendo do período do ano. Mudanças sazonais nas fontes de umidade, e seu efeito em alterar o valor do *d-excess* também foram mostradas por Guan et al. (2013), para a Austrália, com valores de *d-excess* que podem variar de 10‰ a 25‰, dependendo da fonte de vapor de água e da época do ano em que ocorre.

No período úmido, os baixos valores de *d-excess* na precipitação de trajetórias vindas de norte podem ter recebido grande influência da massa de ar úmida da Amazônia,

associadas a destilação de Rayleigh, que tende a reduzir os valores de *d-excess* (GUAN et al., 2013; KOPEC et al., 2019). Esse resultado é similar ao explicado por Guan et al. (2013), ao afirmarem que durante a atuação de sistemas sinóticos de baixa pressão, os valores de *d-excess* apresentavam valores baixos, da ordem de 10‰ a 15‰. Por outro lado, os maiores valores de *d-excess*, em trajetórias oriundas de sul sugerem que as fontes oceânicas apresentam um papel fundamental em maiores valores de *d-excess* (GUAN et al., 2013), devido ao forte processo de fracionamento cinético na fonte de umidade (DANSGAARD, 1964).

Durante o período seco, as trajetórias das massas de ar oriundas do norte dos locais de coleta, também foram responsáveis por menores valores de *d-excess* em relação às oriundas de sul (Figura 5.9). Os menores valores de *d-excess* na precipitação, influenciados por massas de ar oriundas do norte, podem estar associados a atmosfera mais seca nessa região, pois as massas de ar circulam pelo continente antes do evento de precipitação, facilitando a evaporação sub-nuvem, principalmente com a baixa quantidade de precipitação para o período, com também explicado por Bershaw e Lechler (2019). Esse efeito de evaporação sub-nuvem parece ser mais evidente em SJG, por apresentar valores baixos de *d-excess* durante todo o ano, se comparado aos outros locais de coleta, mostrando que a origem do vapor de água também é influenciada por efeitos locais. Por outro lado, as trajetórias vindas do extremo sul da América do Sul, sob influência direta do oceano e associada a atuação de frentes frias, contribuíram para maiores valores de *d-excess*. Guan et al. (2013), estudando as variações de *d-excess* para a precipitação no sul da Austrália, afirmaram que eventos de chuva causados por sistemas frontais, sobre forte influência de umidade oceânica, tendem a apresentar valores de excesso *d-excess* da ordem de 15‰ a 25‰, sendo esses resultados similares aos encontrados na presente pesquisa (Figura 5.8). Feng et al. (2009) explicaram que a migração de altas subtropicais (como a ASAS, por exemplo) para latitudes mais baixas durante o inverno acaba resultando em maiores valores *d-excess*.

A análise conjunta desses resultados sugere que o sinal isotópico anual da precipitação poder ser mais deplecionado (enriquecido) caso ocorra maior (menor) contribuição de massas de ar de origem amazônica ou mais enriquecido (deplecionado) em anos com alta (baixa) contribuição de vapor de água oceânico. Além disso, constante monitoramento do sinal isotópico no local de estudo pode fornecer indicativos sobre as consequências do

desmatamento da Amazônia, para o aporte de umidade no sudeste brasileiro, bem como diagnosticar as consequências de períodos de maior (menor) aquecimento do oceano Atlântico adjacente sobre o sinal isotópico da precipitação, ou ainda, como mostrado por Santos et al., 2018b o efeito da atuação de grandes moduladores climáticos, como o El Niño afetam a composição isotópica da precipitação.

7 CONCLUSÃO

A presente pesquisa contribuiu no esforço de compreender os principais fatores que controlam a variação espacial e temporal da razão isotópica da precipitação na bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul. Os resultados mostraram que o sinal isotópico da precipitação foi alterado pelas mudanças sazonais das diferentes fontes de umidade e heterogeneidade topográfica, associada a proximidade do oceano, que por muitas vezes pode ter mascarado alguns efeitos clássicos sobre o sinal isotópico, como o efeito de temperatura. Dessa forma, as principais conclusões são resumidas da seguinte forma:

- No período úmido, a composição isotópica da precipitação, referente ao $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, registrou os valores mais deplecionados, variando de $\delta^{18}\text{O}$ $-5,1\text{‰} \pm 1,1$ e $\delta^2\text{H}$ $-25,8\text{‰} \pm 9,5$ para SFX à $\delta^{18}\text{O}$ $-3,1\text{‰} \pm 0,9$ e $\delta^2\text{H}$ $11,6\text{‰} \pm 8,9$ para o NPC, devido o deslocamento do vapor de água da Amazônia, principalmente durante a atuação da ZCAS. No período seco, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ foram mais enriquecidos, variando de $\delta^{18}\text{O}$ $-2,7\text{‰} \pm 1,4$ e $\delta^2\text{H}$ $-6,0\text{‰} \pm 10,9$ para SFX a $\delta^{18}\text{O}$ $-1,7\text{‰} \pm 1,1$ e $\delta^2\text{H}$ $2,7\text{‰} \pm 9,7$ para o NPC, associado a baixa umidade relativa do ar, principalmente durante a atuação da ASAS. O *d-excess* apresentou os menores valores no período úmido, variando de $13,2\text{‰} \pm 1,8$ para SJC a $16,5\text{‰} \pm 2,4$ no NSV, e maiores valores no período seco variando de $13,8\text{‰} \pm 3,4$ para SJC a $18,4\text{‰} \pm 2,3$ no NSV.
- Na escala espacial, o efeito de altitude foi um dos fatores que controlaram a variabilidade espacial da composição isotópica da precipitação na bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul. Isso fez com que os valores isotópicos mais deplecionados ocorressem nas regiões de maior altitude, como SFX ($\delta^{18}\text{O}$ $-3,8 \pm 1,8\text{‰}$; $\delta^2\text{H}$ $-14,9 \pm 14,7\text{‰}$) e o NSV ($\delta^{18}\text{O}$ $-3,6 \pm 1,5\text{‰}$; $\delta^2\text{H}$ $-11,2 \pm 13,2\text{‰}$). Por outro lado, os valores mais enriquecidos ocorreram nas regiões mais baixas, como SJC ($\delta^{18}\text{O}$ $-3,2 \pm 2,3\text{‰}$; $\delta^2\text{H}$ $-11,7 \pm 18,3\text{‰}$) e NPC ($\delta^{18}\text{O}$ $-2,4 \pm 1,3\text{‰}$; $\delta^2\text{H}$ $-3,8 \pm 12,0\text{‰}$). No caso do *d-excess*, os maiores valores ocorreram nos locais de maior altitude, como SFX ($15,8 \pm 2,1\text{‰}$) e o NSV ($17,7 \pm 3,3\text{‰}$), e os menores ocorreram nos pontos de menor altitude, como SJC ($13,5 \pm 2,9\text{‰}$) e NPC ($15,4 \pm 4,0\text{‰}$). Outro fator importante foi a potencial contribuição da umidade relativa do ar, para a evaporação sub-nuvem, refletindo em baixos valores de *d-excess* em SJC

(ambiente mais seco) e mais altos no NSV (ambiente mais úmido). Além disso, a proximidade com o oceano obscureceu alguns efeitos que poderiam se tornar mais evidentes sobre o sinal isotópico, como a quantidade de precipitação e temperatura do ar no NSV e NPC.

- As correlações diárias entre composição isotópica da precipitação e as variáveis meteorológicas foram bastante fracas, demonstrando que escalas muito curtas de tempo não registraram um papel importante no controle do composição isotópica, ao contrário da escala de tempo mensal, que apresentaram aumento na força das correlações, sugerido que escalas de tempo maiores e a sazonalidade dos eventos meteorológicos tenham maior destaque em controlar o padrão dos valores isotópicos da precipitação na região. A melhor correlação na escala mensal ocorreu entre a umidade relativa do ar e os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$, com coeficiente de correlação de Spearman, superior à -0,54 (correlação moderada) em todos os pontos de coleta. Isso destaca a eficiência da umidade relativa em controlar a variabilidade do sinal isotópico. A correlação entre a temperatura do ar e o *d-excess*, apresentou os maiores valores de correlação de Spearman na maioria dos pontos (exceto em SJC), chegando a coeficientes de correlação superiores a -0,70 em locais como o NSV e NPC. A boa correlação entre o entre temperatura do ar e *d-excess*, até mesmo na escala diária, mostra a importância desse parâmetro em estudos envolvendo escalas temporais mais refinadas.
- As mudanças e origens das trajetórias massas de ar, mostraram o importante papel que as distintas fontes de vapor de água têm em controlar o sinal isotópico da chuva. As trajetórias foram convenientes em mostrar a existência de contrastes do sinal isotópico da precipitação, para um mesmo período, a depender da fonte de umidade. Isso levou a identificação, durante o período úmido, de um padrão de chuvas mais deplecionados de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ para fontes de umidade da Amazônia e menos deplecionados em fontes de umidade do oceano Atlântico, mais próximo do local de estudo. E para o período seco, valores mais deplecionados de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ para fontes de umidade do extremo sul da América do Sul e mais enriquecidos para fontes do o oceano Atlântico, adentrando pelo nordeste do local de estudo e circulando pelo continente. Esses contrastes também ocorreram para o *d-excess*, embora durante todo o ano os maiores (menores) valores eram de fontes de

umidade do sul (norte) do local de estudo, alterando os valores apenas em magnitude, conforme a variabilidade temporal e espacial. Esses resultados mostram que o sinal isotópico da precipitação apresentou um potencial em sinalizar as mudanças nas fontes de vapor de água que contribuem para a precipitação, na bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul, durante as distintas épocas do ano. Essas potenciais mudanças nas fontes de vapor de água precisam ser levadas em consideração para a interpretação do sinal isotópico da precipitação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **National Water Agency**. Disponível em: http://www.snirh.gov.br/hidroweb/publico/medicoes_historicas_abas.jsf. Acesso em: 3 jun. 2020.
- AHMED, N. et al. Atmospheric factors controlling stable isotope variations in modern precipitation of the tropical region of Bangladesh. **Isotopes in Environmental and Health Studies**, v. 56, n. 3, p. 220–237, maio 2020.
- AKOGLU, H. User's guide to correlation coefficients. **Turkish Journal of Emergency Medicine**, v. 18, n. 3, p. 91–93, set. 2018.
- AMPUERO, A. et al. The forest effects on the isotopic composition of rainfall in the northwestern Amazon Basin. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 125, n. 4, 27 fev. 2020.
- AN, W. et al. Enhanced recent local moisture recycling on the northwestern tibetan plateau deduced from ice core deuterium excess records. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 122, n. 23, dez. 2017.
- ARAGUÁS-ARAGUÁS, L.; FROEHLICH, K.; ROZANSKI, K. Stable isotope composition of precipitation over southeast Asia. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 103, n. D22, p. 28721–28742, nov. 1998.
- ARAGUÁS-ARAGUÁS, L.; FROEHLICH, K.; ROZANSKI, K. Deuterium and oxygen-18 isotope composition of precipitation and atmospheric moisture. **Hydrological Processes**, v. 14, n. 8, p. 1341–1355, jun. 2000.
- ARAVENA, R. et al. Isotopic composition and origin of the precipitation in Northern Chile. **Applied Geochemistry**, v. 14, n. 4, p. 411–422, jun. 1999.
- BAILEY, H. L.; KLEIN, E. S.; WELKER, J. M. Synoptic and mesoscale mechanisms drive winter precipitation $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}$ in South-Central Alaska. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 124, n. 7, p. 4252–4266, abr. 2019.

BAISDEN, W. T. et al. Precipitation isoscapes for New Zealand: enhanced temporal detail using precipitation-weighted daily climatology. **Isotopes in Environmental and Health Studies**, v. 52, n. 4–5, p. 343–352, jul. 2016.

BAJJALI, W. Spatial variability of environmental isotope and chemical content of precipitation in Jordan and evidence of slight change in climate. **Applied Water Science**, v. 2, n. 4, p. 271–283, dez. 2012.

BALAGIZI, C. M. et al. Influence of moisture source dynamics and weather patterns on stable isotopes ratios of precipitation in Central-Eastern Africa. **Science of The Total Environment**, v. 628–629, p. 1058–1078, jul. 2018.

BARBOSA, N. DA S.; BARBOSA, N. DA S.; SALLES, L. DE Q. Métodos de avaliação de isótopos estáveis ($\delta^{2}H$ e $\delta^{18}O$) na hidrologia: uma revisão. **Terrae Didactica**, v. 14, n. 2, p. 157–172, 1jun. 2018.

BARRY, R. G.; CHORLEY, R. J. **Atmosphere, weather and climate**. [S.l.]: Routledge, 2009.

BASARIN, B. et al. Trends and multi-annual variability of water temperatures in the river Danube, Serbia. **Hydrological Processes**, v. 30, n. 18, p. 3315–3329, 2016.

BEDASO, Z. K. et al. Spatial and temporal variation in the isotopic composition of Ethiopian precipitation. **Journal of Hydrology**, v. 585, p. 124364, jun. 2020.

BEDASO, Z.; WU, S.-Y. Daily precipitation isotope variation in Midwestern United States: Implication for hydroclimate and moisture source. **Science of The Total Environment**, v. 713, p. 136631, abr. 2020.

BERSHAW, J. Controls on deuterium excess across Asia. **Geosciences**, v. 8, n. 7, p. 257, jul. 2018.

BERSHAW, J.; LECHLER, A. R. The isotopic composition of meteoric water along altitudinal transects in the Tian Shan of Central Asia. **Chemical Geology**, v. 516, p. 68–78, jun. 2019.

BLANDFORD, T. R. et al. Seasonal and synoptic variations in near-surface air temperature lapse rates in a mountainous basin. **Journal of Applied Meteorology and Climatology**, v. 47, n. 1, p. 249–261, jan. 2008.

BORTOLIN, T. A. et al. Seasonal variations of the isotopic ratios for oxygen and deuterium in the groundwater of the Serra Geral Aquifer System in the northeast region of the state of Rio Grande do Sul, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 79, n. 22, p. 507, nov. 2020.

BRASILIANSE, C. S. et al. Synoptic analysis of an intense rainfall event in Paraíba do Sul river basin in southeast Brazil. **Meteorological Applications**, v. 25, n. 1, p. 66–77, jan. 2018.

BRASILIANSE, C. S. et al. Air temperature and precipitation climatologies over Paraíba Sul River Basin, southeast Brazil. **Anuário do Instituto de Geociências**, v. 43, n. 1, p. 355–365, mar. 2020.

BREITENBACH, S. F. M. et al. Strong influence of water vapor source dynamics on stable isotopes in precipitation observed in Southern Meghalaya, NE India. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 292, n. 1–2, p. 212–220, mar. 2010.

BROOKS, J. R. et al. Willamette River Basin surface water isoscape ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$): temporal changes of source water within the river. **Ecosphere**, v. 3, n. 5, e39, maio 2012.

BULLARD, J. E.; MOCKFORD, T. Seasonal and decadal variability of dust observations in the Kangerlussuaq area, west Greenland. **Arctic, Antarctic, and Alpine Research**, v. 50, n. 1, S100011, jan. 2018.

CAI, Z.; TIAN, L.; BOWEN, G. J. ENSO variability reflected in precipitation oxygen isotopes across the Asian Summer Monsoon region. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 475, p. 25–33, out. 2017.

CAI, Z.; TIAN, L.; BOWEN, G. J. Spatial-seasonal patterns reveal large-scale atmospheric controls on Asian Monsoon precipitation water isotope ratios. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 503, p. 158–169, dez. 2018.

- CALLOW, N. et al. Drivers of precipitation stable oxygen isotope variability in an alpine setting, Snowy Mountains, Australia. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 119, n. 6, p. 3016–3031, mar. 2014.
- CARVALHO, L. M. V.; JONES, C.; LIEBMANN, B. The South Atlantic convergence zone: Intensity, form, persistence, and relationships with intraseasonal to interannual activity and extreme rainfall. **Journal of Climate**, v. 17, n. 1, p. 88–108, 2004.
- CARY, L. et al. Origins and processes of groundwater salinization in the urban coastal aquifers of Recife (Pernambuco, Brazil): a multi-isotope approach. **Science of The Total Environment**, v. 530–531, p. 411–429, out. 2015.
- CASADO, M. et al. Experimental determination and theoretical framework of kinetic fractionation at the water vapour-ice interface at low temperature. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 174, p. 54–69, fev. 2016.
- CHEN, F. et al. Relationship between sub-cloud secondary evaporation and stable isotopes in precipitation of Lanzhou and surrounding area. **Quaternary International**, v. 380–381, p. 68–74, set. 2015.
- CHIESSI, C. M. et al. Possible impact of the Atlantic Multidecadal Oscillation on the South American summer monsoon. **Geophysical Research Letters**, v. 36, n. 21, p. 1–5, 2009.
- CLARK, I. **Groundwater geochemistry and isotopes**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2015.
- CLARK, I. D.; FRITZ, P. **Environmental isotopes in hydrogeology**. New York: CRC Press, 1997.
- COPLEN, T. B. Letter to the editor: New iupac guidelines for the reporting of stable hydrogen, carbon, and oxygen isotope-ratio data. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 100, n. 3, p. 285, maio 1995.
- CRAIG, H. Isotopic variations in meteoric waters. **Science**, v. 133, n. 3465, p. 1702–1703, maio 1961a.

- CRAIG, H. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. **Science**, v. 133, n. 3467, p. 1833–1834, jun. 1961b.
- CRAIG, H.; GORDON, L. I. Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In: SPOLETO, C. (Ed.). **Stable isotopes in oceanographic studies and paleo-temperatures**. [S.l.: s.n.], 2013. p. 9–130.
- CRAWFORD, J. et al. Precipitation stable isotope variability and subcloud evaporation processes in a semi-arid region. **Hydrological Processes**, v. 31, n. 1, p. 20–34, 1 jan. 2017.
- CRAWFORD, J.; HUGHES, C. E.; PARKES, S. D. Is the isotopic composition of event based precipitation driven by moisture source or synoptic scale weather in the Sydney Basin, Australia? **Journal of Hydrology**, v. 507, p. 213–226, dez. 2013.
- CRISS, R. E.; FARQUHAR, J. Abundance, notation, and fractionation of light stable isotopes. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 68, n. 1, p. 15–30, jan. 2008.
- DA SILVA, R. C.; FISCH, G. F.; DOS SANTOS, T. A. Geoprocessing and climate simulation applied to transposition between watershed in São Paulo state, Brazil. **Revista Agro@mbiente**, v. 14, jan. 2020.
- DALL'OLIO, A. et al. Modelo de fracionamento isotópico da água na bacia Amazônica (Primeira aproximação). **Acta Amazonica**, v. 9, n. 4, p. 675–687, dez. 1979.
- DANSGAARD, W. The O18-abundance in fresh water. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 6, n. 5–6, p. 241–260, dez. 1954.
- DANSGAARD, W. Stable isotopes in precipitation. **Tellus**, v. 16, n. 4, p. 436–468, jan. 1964.
- DAR, S. S. et al. Craig–Gordon model validation using stable isotope ratios in water vapor over the Southern Ocean. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 20, n. 19, p. 11435–11449, out. 2020.

DE BONDT, K. et al. Potential and limits of stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$ and δD) to detect parasitic water in sewers of oceanic climate cities. **Journal of Hydrology: Regional Studies**, v. 18, p. 119–142, ago. 2018.

DE SOUZA, J. F.; BUENO, M. L.; SALINO, A. Atlantic Forest: centres of diversity and endemism for ferns and lycophytes and conservation status. **Biodiversity and Conservation**, v. 30, n. 7, p. 2207–2222, jun. 2021.

DRAXLER, R. R. et al. **An Overview of the HYSPLIT_4 Modelling System for Trajectories, Dispersion, and Deposition** Australian Meteorological Magazine. [S.l.: s.n.], 1998.

EDIRISINGHE, E. A. N. V. et al. Geochemical and isotopic evidences from groundwater and surface water for understanding of natural contamination in chronic kidney disease of unknown etiology (CKDu) endemic zones in Sri Lanka. **Isotopes in Environmental and Health Studies**, v. 54, n. 3, p. 244–261, maio 2018.

ELLER, C. B.; LIMA, A. L.; OLIVEIRA, R. S. Foliar uptake of fog water and transport belowground alleviates drought effects in the cloud forest tree species, *Drimys brasiliensis* (Winteraceae). **New Phytologist**, v. 199, n. 1, p. 151–162, jul. 2013.

ENCALADA, A. C. et al. A global perspective on tropical montane rivers. **Science**, v. 365, n. 6458, p. 1124–1129, set. 2019.

FENG, X.; FAHA, A. M.; POSMENTIER, E. S. Seasonality of isotopes in precipitation: A global perspective. **Journal of Geophysical Research**, v. 114, n. D8, p. D08116, abr. 2009.

FERREIRA, A. N. P. et al. **Importância da retomada da rede GNIP no Brasil para a gestão integrada dos recursos hídricos**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 20, 2019. **Anais...** Campinas - SP: Revista de Águas Subterrâneas, 2019. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/29351>.

FREITAS, J. G. et al. Interaction between lakes' surface water and groundwater in the Pantanal wetland, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 78, n. 5, p. 139, mar. 2019.

FRIEDMAN, I. Stable isotope composition of waters in the Great Basin, United States 1. Air-mass trajectories. **Journal of Geophysical Research**, v. 107, n. D19, p. 4400, 2002.

FROEHLICH, K. et al. Deuterium excess in precipitation of Alpine regions – moisture recycling. **Isotopes in Environmental and Health Studies**, v. 44, n. 1, p. 61–70, mar. 2008.

FRÖEHLICH, K.; GIBSON, J. J.; AGGARWAL, P. K. Deuterium excess in precipitation and its climatological significance. In: STUDY OF ENVIRONMENTAL CHANGE USING ISOTOPE TECHNIQUES, 2002. **Proceedings...** Vienna, Austria: International Atomic Energy Agency, 2002. p. 54–66.

FUDEYASU, H. et al. Effects of large-scale moisture transport and mesoscale processes on precipitation isotope ratios observed at Sumatera, Indonesia. **Journal of the Meteorological Society of Japan. Ser. II**, v. 89A, p. 49–59, 2011.

GALEWSKY, J. et al. Stable isotopes in atmospheric water vapor and applications to the hydrologic cycle. **Reviews of Geophysics**, v. 54, n. 4, p. 809–865, dez. 2016.

GASTMANS, D. et al. Controls over spatial and seasonal variations on isotopic composition of the precipitation along the central and eastern portion of Brazil. **Isotopes in Environmental and Health Studies**, v. 53, n. 5, p. 518–538, set. 2017.

GAT, J. R. Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle.. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v. 24, n. 1, p. 225–262, maio 1996.

GAT, J. R. **Isotope hydrology: a study of the water cycle**. 6. ed. Israel: Imperial College Press, 2010.

GAT, J. R.; AIREY, P. L. Stable water isotopes in the atmosphere/biosphere/lithosphere interface: Scaling-up from the local to continental scale, under humid and dry conditions. **Global and Planetary Change**, v. 51, n. 1–2, p. 25–33, maio 2006.

GAT, J. R.; GONFIANTINI, R. **Stable isotope hydrology**: deuterium and oxygen-18 in the water cycle on Nuclear Techniques in Hydrology, International Hydrological Programme. Working Group. [S.l: s.n.], 1982.

GAT, J. R.; MATSUI, E. Atmospheric water balance in the Amazon basin: An isotopic evapotranspiration model. **Journal of Geophysical Research**, v. 96, n. D7, p. 13179, 1991.

GIUSTINI, F.; BRILLI, M.; PATERA, A. Mapping oxygen stable isotopes of precipitation in Italy. **Journal of Hydrology: Regional Studies**, v. 8, p. 162–181, dez. 2016.

GLOK-GALLI, M. et al. Application of hydrochemical and multi-isotopic ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}\text{-DIC}$, $\delta^2\text{H}\text{-H}_2\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$) tools to determine contamination sources and processes in the Guadalhorce River Basin, southern Spain. **Science of The Total Environment**, v. 828, p. 154424, jul. 2022.

GOLDSMITH, G. R. et al. Stable isotopes reveal linkages among ecohydrological processes in a seasonally dry tropical montane cloud forest. **Ecohydrology**, v. 5, n. 6, p. 779–790, nov. 2012.

GONFIANTINI, R. et al. The altitude effect on the isotopic composition of tropical rains. **Chemical Geology**, v. 181, n. 1–4, p. 147–167, out. 2001.

GOUVAS, M. A.; SAKELLARIOU, N. K.; KAMBEZIDIS, H. D. Estimation of the monthly and annual mean maximum and mean minimum air temperature values in Greece. **Meteorology and Atmospheric Physics**, v. 110, n. 3–4, p. 143–149, 12 jan. 2011.

GOVENDER, Y. et al. Temporal variation in stable isotopic composition of rainfall and groundwater in a tropical dry forest in the northeastern Caribbean. **Earth Interactions**, v. 17, n. 27, p. 1–20, nov. 2013.

GRIFFIS, T. J. Tracing the flow of carbon dioxide and water vapor between the biosphere and atmosphere: A review of optical isotope techniques and their application. **Agricultural and Forest Meteorology**, v. 174–175, p. 85–109, jun. 2013.

GRIMM, A. M. Interannual climate variability in South America: impacts on seasonal precipitation, extreme events, and possible effects of climate change. **Stochastic Environmental Research and Risk Assessment**, v. 25, n. 4, p. 537–554, 2011.

GUAN, H. et al. Deuterium excess variations of rainfall events in a coastal area of South Australia and its relationship with synoptic weather systems and atmospheric moisture sources. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 118, n. 2, p. 1123–1138, jan. 2013.

GUEDES, B. J. et al. Vulnerability of small forest patches to fire in the Paraíba do Sul River Valley, southeast Brazil: implications for restoration of the Atlantic Forest biome. **Forest Ecology and Management**, v. 465, p. 118095, jun. 2020.

GUTIERREZ, R. M. (Ed.). **Wastewater Technologies and Environmental Treatment**. Cham: Springer International Publishing, 2021.

HEIDERSCHEIDT, E. et al. Stable water isotopes as a tool for assessing groundwater infiltration in sewage networks in cold climate conditions. **Journal of Environmental Management**, v. 302, p. 114107, jan. 2022.

HERSBACH, H. et al. The ERA5 global reanalysis. **Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society**, v. 146, n. 730, p. 1999–2049, jul. 2020.

HEYDARIZAD, M. et al. An overview of the atmospheric moisture transport effect on stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) and D excess contents of precipitation in Iran. **Theoretical and Applied Climatology**, fev. 2019.

HOLDEN, N. E. et al. IUPAC Periodic Table of the Elements and Isotopes (IPTEI) for the Education Community (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 90, n. 12, p. 1833–2092, dez. 2018.

HUGHES, C. E.; CRAWFORD, J. A new precipitation weighted method for determining the meteoric water line for hydrological applications demonstrated using Australian and global GNIP data. **Journal of Hydrology**, v. 464–465, p. 344–351, set. 2012.

HUGHES, C. E.; CRAWFORD, J. Spatial and temporal variation in precipitation isotopes in the Sydney Basin, Australia. **Journal of Hydrology**, v. 489, p. 42–55, maio 2013.

ICHIYANAGI, K. Review: studies and applications of stable isotopes in precipitation. **Journal of Japanese Association of Hydrological Sciences**, v. 37, n. 4, p. 165–185, 2007.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Anuário estatístico do Brasil. Rio de Janeiro: IBGE, 2012. 458p.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). **Global warming of 1.5°C: an IPCC special report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change**. [S.l]: IPCC, 2018.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (IAEA). **Water Resources Programme - Global Network of Isotopes in Precipitation**. Disponível em: <http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_gnip.html>. Acesso em: 25 set. 2019.

JACKSON, R. B. et al. Water in a changing world. **Ecological applications**, v. 11, n. 4, p. 1027–1045, 2001.

JASECHKO, S. et al. Substantial proportion of global streamflow less than three months old. **Nature Geoscience**, v. 9, n. 2, p. 126–129, fev. 2016.

JIAO, Y. et al. Impacts of moisture sources on the isotopic inverse altitude effect and amount of precipitation in the Hani Rice Terraces region of the Ailao Mountains. **Science of the Total Environment**, v. 687, p. 470–478, out. 2019.

JOHNSON, K. R.; INGRAM, B. L. Spatial and temporal variability in the stable isotope systematics of modern precipitation in China: implications for paleoclimate reconstructions. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 220, n. 3–4, p. 365–377, abr. 2004.

JOUZEL, J. et al. Validity of the temperature reconstruction from water isotopes in ice cores. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, v. 102, n. C12, p. 26471–26487, nov. 1997.

JOUZEL, J.; FROEHLICH, K.; SCHOTTERER, U. Deuterium and oxygen-18 in present-day precipitation: data and modelling. **Hydrological Sciences Journal**, v. 42, n. 5, p. 747–763, out. 1997.

JUAN, G. et al. Environmental effect and spatiotemporal pattern of stable isotopes in precipitation on the transition zone between the Tibetan Plateau and arid region. **Science of The Total Environment**, v. 749, p. 141559, dez. 2020.

KENDALL, C.; CALDWELL, E. A. Fundamentals of isotope geochemistry. In: _____ (Ed.). **Isotope tracers in catchment hydrology**. [S.l.]: Elsevier, 1998. p. 51–86.

KENDALL, C.; MCDONNELL, J. J. **Isotope tracers in catchment hydrology**. [S.l.]: Elsevier, 1998.

KONG, F. et al. Surface water-groundwater interaction in the Guanzhong section of the Weihe River Basin, China. **Groundwater**, v. 57, n. 4, p. 647–660, jul. 2019.

KOPEC, B. G. et al. Seasonal deuterium excess variations of precipitation at Summit, Greenland, and their climatological significance. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 124, n. 1, p. 72–91, jan. 2019.

KRKLEC, K.; DOMÍNGUEZ-VILLAR, D.; LOJEN, S. The impact of moisture sources on the oxygen isotope composition of precipitation at a continental site in central Europe. **Journal of Hydrology**, v. 561, p. 810–821, jun. 2018.

KUMAR, B. Environmental isotopes. In: SINGH, V. P.; SINGH, P.; HARITASHYA, U. K. **Encyclopedia of snow, ice and glaciers**. [S.l.]: Springer, 2011. p. 261–262.

KUMAR, S. Environmental isotopes in groundwater applications. In: SIKAR, P. K. (Ed.). **Groundwater development and management**. Cham: Springer International Publishing, 2019. p. 77–146.

KURITA, N. et al. The relationship between the isotopic content of precipitation and the precipitation amount in tropical regions. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 102, n. 3, p. 113–122, set. 2009.

LACHNIET, M. S. Climatic and environmental controls on speleothem oxygen-isotope values. **Quaternary Science Reviews**, v. 28, n. 5–6, p. 412–432, mar. 2009.

LACHNIET, M. S.; PATTERSON, W. P. Oxygen isotope values of precipitation and surface waters in northern Central America (Belize and Guatemala) are dominated by temperature and amount effects. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 284, n. 3–4, p. 435–446, jul. 2009.

LAONAMSAI, J. et al. Spatial and temporal distributions of stable isotopes in precipitation over Thailand. **Hydrological Processes**, v. 35, n. 1, jan. 2021.

LAWRENCE, M. G. The relationship between relative humidity and the dewpoint temperature in moist air: a simple conversion and applications. **Bulletin of the American Meteorological Society**, v. 86, n. 2, p. 225–234, fev. 2005.

LEIBUNDGUT, C.; MALOSZEWSKI, P.; KLLS, C. **Tracers in hydrology**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2009.

LEMES, M. et al. **Analysis of Amazon humidity transport to south east of Brazil during the Southern Summer (DJF)**. In: INTERNATIONAL ELECTRONIC CONFERENCE ON HYDROLOGICAL CYCLE, 2017. **Proceedings...** Basel, Switzerland: MDPI, nov. 2017. Disponível em: <http://sciforum.net/conference/CHyCle-2017/paper/4857>.

LEMMA, B. et al. Spatial and temporal ^2H and ^{18}O isotope variation of contemporary precipitation in the Bale Mountains, Ethiopia. **Isotopes in Environmental and Health Studies**, v. 56, n. 2, p. 122–135, mar. 2020.

LIEBMANN, B. et al. Submonthly convective variability over South America and the South Atlantic Convergence Zone. **Journal of Climate**, v. 12, n. 7, p. 1877–1891, jul. 1999.

LIMA, R. N. S. et al. Estudo da poluição pontual e difusa na bacia de contribuição do reservatório da usina hidrelétrica de Funil utilizando modelagem espacialmente distribuída em Sistema de Informação Geográfica. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 21, n. 1, p. 139–150, mar. 2016.

LIU, J. et al. Characteristics of δ 18O in precipitation over Eastern Monsoon China and the water vapor sources. **Chinese Science Bulletin**, v. 55, n. 2, p. 200–211, jan. 2010.

LIU, J. et al. A new approach to separating the impacts of climate change and multiple human activities on water cycle processes based on a distributed hydrological model. **Journal of Hydrology**, v. 578, e124096, nov. 2019.

LIU, Z. et al. Seasonal deuterium excess in Nagqu precipitation: influence of moisture transport and recycling in the middle of Tibetan Plateau. **Environmental Geology**, v. 55, n. 7, p. 1501–1506, out. 2008.

LIU, Z. et al. Water vapor δ D dynamics over China derived from SCIAMACHY satellite measurements. **Science China Earth Sciences**, v. 57, n. 4, p. 813–823, abr. 2014.

LIU, Z. et al. Oxygen and hydrogen isotopes of precipitation in a rocky mountainous area of Beijing to distinguish and estimate spring recharge. **Water**, v. 10, n. 6, p. 705, maio 2018.

MA, X. et al. Quantitative analysis of the sub-cloud evaporation of atmospheric precipitation and its controlling factors calculated by D-excess in an Inland River Basin of China. **Water**, v. 12, n. 10, e2798, out. 2020.

MAHLANGU, S. et al. Surface water-groundwater interaction using tritium and stable water isotopes: A case study of Middelburg, South Africa. **Journal of African Earth Sciences**, v. 171, e 103886, nov. 2020.

MANAGAVE, S. R. et al. Intra-event isotope and raindrop size data of tropical rain reveal effects concealed by event averaged data. **Climate Dynamics**, v. 47, n. 3–4, p. 981–987, ago. 2016.

- MARENGO, J. A. et al. Future change of temperature and precipitation extremes in South America as derived from the PRECIS regional climate modeling system. **International Journal of Climatology**, v. 29, n. 15, p. 2241–2255, dez. 2009.
- MARENGO, J. A. et al. Recent developments on the South American monsoon system. **International Journal of Climatology**, v. 32, n. 1, p. 1–21, jan. 2012.
- MARTINELLI, L. A. et al. Using stable isotopes to determine sources of evaporated water to the atmosphere in the Amazon basin. **Journal of Hydrology**, v. 183, n. 3–4, p. 191–204, set. 1996.
- MCGOWAN, H.; CLARK, A. Identification of dust transport pathways from Lake Eyre, Australia using Hysplit. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 29, p. 6915–6925, set. 2008.
- MCKINNEY, C. R. et al. Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios. **Review of Scientific Instruments**, v. 21, n. 8, p. 724–730, ago. 1950.
- MERCER, J. J.; LIEFERT, D. T.; WILLIAMS, D. G. Atmospheric vapour and precipitation are not in isotopic equilibrium in a continental mountain environment. **Hydrological Processes**, v. 34, n. 14, p. 3078–3101, jul. 2020.
- MERLIVAT, L.; JOUZEL, J. Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation. **Journal of Geophysical Research**, v. 84, n. C8, p. 5029, 1979.
- MICHELTSEN, N. et al. Comparison of precipitation collectors used in isotope hydrology. **Chemical Geology**, v. 488, p. 171–179, jun. 2018.
- MIDHUN, M. et al. The effect of monsoon circulation on the stable isotopic composition of rainfall. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 123, n. 10, p. 5205–5221, maio 2018.
- MILJEVIC, N. Application of environmental isotopes in evaluation of pollutants. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 33, n. 4, p. 307–310, out. 2003.

MILLY, P. C. D.; DUNNE, K. A.; VECCHIA, A. V. Global pattern of trends in streamflow and water availability in a changing climate. **Nature**, v. 438, n. 7066, p. 347–350, nov. 2005.

MOLINA, R. D. et al. Forest-induced exponential growth of precipitation along climatological wind streamlines over the Amazon. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 124, n. 5, p. 2589–2599, mar. 2019.

MOOK, W. G. Introduction: theory, methods, review. In: _____ (Ed.). **Environmental isotopes in the hydrological cycle: principles and applications**. Paris: UNESCO/IAEA, 2000. p. 164.

MORAIS, M. A. DE; CASTRO, W. A. C.; TUNDISI, J. G. Climatologia de frentes frias sobre a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), e sua influência na limnologia dos reservatórios de abastecimento de água. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 25, n. 2, p. 205–217, 2010.

MOTOYAMA, H. Seasonal variations in oxygen isotope ratios of daily collected precipitation and wind drift samples and in the final snow cover at Dome Fuji Station, Antarctica. **Journal of Geophysical Research**, v. 110, n. D11, e D11106, 2005.

NASCIMENTO, E. DE L.; HELD, G.; GOMES, A. M. A multiple-vortex tornado in Southeastern Brazil. **Monthly Weather Review**, v. 142, n. 9, p. 3017–3037, 2014.

NIMER, E. **Climatologia do Brasil**. 2.ed. Rio de Janeiro: IBGE, 1979.

NJITCHOUA, R. et al. Variations of the stable isotopic compositions of rainfall events from the Cameroon rain forest, Central Africa. **Journal of Hydrology**, v. 223, n. 1–2, p. 17–26, set. 1999.

NLEND, B. et al. Identification of processes that control the stable isotope composition of rainwater in the humid tropical West-Central Africa. **Journal of Hydrology**, v. 584, p. 124650, maio 2020.

NORD, A. G.; BILLSTRÖM, K. Isotopes in cultural heritage: present and future possibilities. **Heritage Science**, v. 6, n. 1, p. 25, dez. 2018.

OLIVEIRA, A. P.; SILVA DIAS, P. L. Aspectos observacionais da brisa marítima em São Paulo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA, 2., 1982.

Anais... 1982.

OLIVEIRA, M. R. P.; GALVANI, E. Avaliação do efeito orográfico na variação das precipitações no perfil longitudinal Paraty (RJ) e Campos do Jordão (SP). **Entre-Lugar**, v. 6, n. 11, p. 133–151, 2015.

OTTE, I. et al. Seasonality of stable isotope composition of atmospheric water input at the southern slopes of Mt. Kilimanjaro, Tanzania. **Hydrological Processes**, v. 31, n. 22, p. 3932–3947, out. 2017.

PAIVA, A. C. E. et al. Urban expansion and its impact on water security: the case of the Paraíba do Sul River Basin, São Paulo, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 720, e 137509, jun. 2020.

PANG, Z. et al. Processes affecting isotopes in precipitation of an arid region. **Tellus B: Chemical and Physical Meteorology**, v. 63, n. 3, p. 352–359, jan. 2011.

PAUL, D.; SKRZYPEK, G.; FÓRIZIS, I. Normalization of measured stable isotopic compositions to isotope reference scales – a review. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 21, n. 18, p. 3006–3014, set. 2007.

PENG, T.-R. et al. A water isotope approach to assessing moisture recycling in the island-based precipitation of Taiwan: a case study in the western Pacific. **Water Resources Research**, v. 47, n. 8, ago. 2011.

PERALTA-TAPIA, A. et al. Connecting precipitation inputs and soil flow pathways to stream water in contrasting boreal catchments. **Hydrological Processes**, v. 29, n. 16, p. 3546–3555, jul. 2015.

PEREIRA FILHO, A. J. et al. Enchentes na região metropolitana de São Paulo: aspectos de mesoescala e a avaliação de impactos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA, 13., 2004. **Anais...**2004

PFAHL, S.; SODEMANN, H. What controls deuterium excess in global precipitation? **Climate of the Past**, v. 10, n. 2, p. 771–781, abr. 2014.

PIERCHALA, A. et al. High-precision measurements of $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{17}\text{O}$ in water with the aid of cavity ring-down laser spectroscopy. **Isotopes in Environmental and Health Studies**, v. 55, n. 3, p. 290–307, maio 2019.

PRECHSL, U. E. et al. Reliability and quality of water isotope data collected with a low-budget rain collector. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 28, n. 8, p. 879–885, abr. 2014.

PUSKÁS-PRESZNER, A. et al. Isotopic tracing and quantitative assessment of rainwater in a separate sewer system in Tiszavasvári, Hungary. **Results in Engineering**, v. 13, e 100360, mar. 2022.

PUTMAN, A. L. et al. A global perspective on local meteoric water lines: meta-analytic insight into fundamental controls and practical constraints. **Water Resources Research**, v. 55, n. 8, p. 6896–6910, ago. 2019.

QUEZADAS, J. P. et al. Meteoric isotopic gradient on the windward side of the Sierra Madre Oriental area, Veracruz – Mexico. **Geofísica Internacional**, v. 54, n. 3, p. 267–276, jul. 2015.

RAHUL, P.; GHOSH, P. Long term observations on stable isotope ratios in rainwater samples from twin stations over Southern India; identifying the role of amount effect, moisture source and rainout during the dual monsoons. **Climate Dynamics**, v. 52, n. 11, p. 6893–6907, jun. 2019.

RAY, J. S.; RAMESH, R. Rayleigh fractionation of stable isotopes from a multicomponent source. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, n. 2, p. 299–306, jan. 2000.

REBOITA, M. S. et al. Regimes de precipitação na América do Sul: uma revisão bibliográfica. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 25, n. 2, p. 185–204, 2010.

REBOITA, M. S. et al. The South Atlantic subtropical anticyclone: present and future climate. **Frontiers in Earth Science**, v. 7, fev. 2019.

RIBEIRO, M. C. et al. The Brazilian Atlantic forest: how much is left, and how is the remaining forest distributed? Implications for conservation. **Biological Conservation**, v. 142, n. 6, p. 1141–1153, jun. 2009.

RISI, C.; BONY, S.; VIMEUX, F. Influence of convective processes on the isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$ and δD) of precipitation and water vapor in the tropics: 2. physical interpretation of the amount effect. **Journal of Geophysical Research**, v. 113, n. D19, e D19306, out. 2008.

ROLPH, G.; STEIN, A.; STUNDER, B. Real-time Environmental Applications and Display System: READY. **Environmental Modelling & Software**, v. 95, p. 210–228, set. 2017.

ROZANSKI, K.; ARAGUÁS-ARAGUÁS, L.; GONFIANTINI, R. Isotopic patterns in modern global precipitation. In: SWART, P. K. (Ed.). **Climate change in continental isotopic records**. [S.l.]: AGU, 1993. p. 1–36.

RUAN, J. et al. Regional controls on daily to interannual variations of precipitation isotope ratios in Southeast China: Implications for paleomonsoon reconstruction. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 527, e 115794, dez. 2019.

SALAMALIKIS, V.; ARGIRIOU, A. A.; DOTSIKA, E. Isotopic modeling of the sub-cloud evaporation effect in precipitation. **Science of The Total Environment**, v. 544, p. 1059–1072, fev. 2016.

SALATI, E. et al. Recycling of water in the Amazon Basin: an isotopic study. **Water Resources Research**, v. 15, n. 5, p. 1250–1258, out. 1979.

SALIO, P.; NICOLINI, M.; SAULO, A. C. Chaco low-level jet events characterization during the austral summer season. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 107, n. D24, dez. 2002.

SAMUDING, K.; MOSTAPA, R. **Application of environmental isotopes in water resources management**. 2020. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/5.0031528>.

SÁNCHEZ-MURILLO, R. et al. Spatial and temporal variation of stable isotopes in precipitation across Costa Rica: an analysis of historic GNIP records. **Open Journal of Modern Hydrology**, v. 3, n. 4, p. 226–240, 2013.

SÁNCHEZ-MURILLO, R. et al. Key drivers controlling stable isotope variations in daily precipitation of Costa Rica: Caribbean Sea versus Eastern Pacific Ocean moisture sources. **Quaternary Science Reviews**, v. 131, p. 250–261, jan. 2016.

SÁNCHEZ-MURILLO, R. et al. Tracing water sources and fluxes in a dynamic tropical environment: from observations to modeling. **Frontiers in Earth Science**, v. 8, nov. 2020.

SÁNCHEZ-MURILLO, R.; DURÁN-QUESADA, A. M. Preface to stable isotopes in hydrological studies in the tropics: ecohydrological perspectives in a changing climate. **Hydrological Processes**, v. 33, n. 16, p. 2160–2165, jul. 2019.

SANT'ANNA NETO, J. L. Decálogo da climatologia do sudeste brasileiro. **Revista Brasileira de Climatologia**, v. 1, n. 1, dez. 2005.

SANTOS, C. et al. Isotopic composition of precipitation in a southeastern region of Brazil during the action of the South Atlantic Convergence Zone. **Atmosphere**, v. 12, n. 4, p. 418, mar. 2021.

SANTOS, D. D. **Análise estatística das precipitações no Litoral Norte Paulista: subsídios para a determinação de eventos extremos**. 2019. 112p. Dissertação (Mestrado em Geografia Física) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

SANTOS, V. et al. Regional atmospheric dynamics govern interannual and seasonal stable isotope composition in southeastern Brazil. **Journal of Hydrology**, v. 579, e 124136, dez. 2019a.

SANTOS, V. et al. Isotopic composition of precipitation during strong El Niño–Southern Oscillation events in the Southeast Region of Brazil. **Hydrological Processes**, v. 33, n. 4, p. 647–660, fev. 2019b.

SCHAUBLE, E. A. Applying stable isotope fractionation theory to new systems. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 55, n. 1, p. 65–111, jan. 2004.

- SCHOBER, P.; BOER, C.; SCHWARTE, L. A. Correlation coefficients. **Anesthesia & Analgesia**, v. 126, n. 5, p. 1763–1768, maio 2018.
- SESSIONS, A. L. Isotope-ratio detection for gas chromatography. **Journal of Separation Science**, v. 29, n. 12, p. 1946–1961, ago. 2006.
- SHAO, L. et al. Large-scale atmospheric circulation influences the ice core d-excess record from the central Tibetan Plateau. **Climate Dynamics**, v. 57, n. 7–8, p. 1805–1816, out. 2021.
- SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. An analysis of variance test for normality (complete samples). **Biometrika**, v. 52, n. 3/4, p. 591, dez. 1965.
- SHARP, Z. **Principles of stable isotope geochemistry**. 2.ed. [S.l.]: Digital Initiatives and Scholarly Communication, 2017.
- SHI, X. et al. Variability of isotope composition of precipitation in the southeastern Tibetan Plateau from the synoptic to seasonal time scale. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 125, n. 6, mar. 2020.
- SHONK, J. **Introducing meteorology: a guide to weather**. London: Dunedin Academic Press, 2013.
- SIDLE, W. C. Environmental isotopes for resolution of hydrology problems. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 52, n. 3, p. 389–410, 1998.
- SIEGENTHALER, U.; OESCHGER, H. Correlation of ^{18}O in precipitation with temperature and altitude. **Nature**, v. 285, n. 5763, p. 314–317, maio 1980.
- SILVA, R. C.; FISH, G. Cenários hidroclimáticos futuros (2011-2040) para a Represa de Paraibuna, SP, Brasil: subsídios para a transposição entre bacias hidrográficas. **Geociências**, v. 38, n. 2, p. 587–597, ago. 2019.
- SILVA, R. F. B.; BATISTELLA, M.; MORAN, E. F. Drivers of land change: human-environment interactions and the Atlantic forest transition in the Paraíba Valley, Brazil. **Land Use Policy**, v. 58, p. 133–144, dez. 2016.

- SINGH, B. P. Original isotopic composition of water in precipitation by different methods. **Applied Water Science**, v. 7, n. 6, p. 3385–3390, out. 2017.
- SINHA, N. et al. Isotopic investigation of the moisture transport processes over the Bay of Bengal. **Journal of Hydrology X**, v. 2, e 100021, jan. 2019.
- SJOSTROM, D. J.; WELKER, J. M. The influence of air mass source on the seasonal isotopic composition of precipitation, eastern USA. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 102, n. 3, p. 103–112, set. 2009.
- SMITH, D. F. et al. Local meteoric water lines describe extratropical precipitation. **Hydrological Processes**, v. 35, n. 2, fev. 2021.
- SODDY, F. Intra-atomic charge. **Nature**, v. 92, n. 2301, p. 399–400, dez. 1913.
- SODEMANN, H. et al. Interannual variability of Greenland winter precipitation sources: 2. Effects of North Atlantic Oscillation variability on stable isotopes in precipitation. **Journal of Geophysical Research**, v. 113, n. D12, e D12111, jun. 2008.
- SONG, C. et al. Stable isotope variations of precipitation and streamflow reveal the young water fraction of a permafrost watershed. **Hydrological Processes**, v. 31, n. 4, p. 935–947, fev. 2017.
- SONG, X. et al. A study of interaction between surface water and groundwater using environmental isotope in Huaisha River basin. **Science in China Series D: Earth Sciences**, v. 49, n. 12, p. 1299–1310, dez. 2006.
- SOUZA, E. L. DE et al. Stable isotopes studies in the Urucu Oil Province, Amazon Region, Brazil. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 7, n. 3, p. 131–142, 2015.
- STAROSTIN, A.; GOMES, A. M.; GOMES, R. G. Sistema convectivo linear de mesoescala ocorrido sobre o estado de São Paulo no dia 5 de maio de 1993. Parte 1: análise geral. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA, 2000. **Anais...** Rio de Janeiro, 2000.

SU, L. et al. A comparison of HYSPLIT backward trajectories generated from two GDAS datasets. **Science of The Total Environment**, v. 506–507, p. 527–537, fev. 2015.

TANG, Y. et al. Effects of changes in moisture source and the upstream rainout on stable isotopes in precipitation – a case study in Nanjing, eastern China. **Hydrology and Earth System Sciences**, v. 19, n. 10, p. 4293–4306, out. 2015.

TAO, S. et al. Moisture source identification based on the seasonal isotope variation of precipitation in the Poyang Lake Wetland, China. **Journal of Hydrology: Regional Studies**, v. 37, e 100892, out. 2021.

THARAMMAL, T.; BALA, G.; NOONE, D. Impact of deep convection on the isotopic amount effect in tropical precipitation. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 122, n. 3, p. 1505–1523, fev. 2017.

TIAN, C.; WANG, L. Stable isotope variations of daily precipitation from 2014–2018 in the central United States. **Scientific Data**, v. 6, n. 1, e 190018, mar. 2019.

UREY, H. C. The thermodynamic properties of isotopic substances. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 562, 1947.

UREY, H. C. Oxygen Isotopes in Nature and in the Laboratory. **Science**, v. 108, n. 2810, p. 489–496, nov. 1948.

VAN GELDERN, R.; BARTH, J. A. C. Optimization of instrument setup and post-run corrections for oxygen and hydrogen stable isotope measurements of water by isotope ratio infrared spectroscopy (IRIS). **Limnology and Oceanography: Methods**, v. 10, n. 12, p. 1024–1036, dez. 2012.

VEMADO, F.; PEREIRA FILHO, A. J. Severe weather caused by heat island and sea breeze effects in the metropolitan area of São Paulo, Brazil. **Advances in Meteorology**, v. 2016, p. 1–13, 2016.

VICTORIA, R. L. et al. Mechanisms of water recycling in the Amazon basin: isotopic insights. **Ambio**, v. 20, n. 8, p. 384–387, 1991.

VILLACÍS, M.; VIMEUX, F.; TAUPIN, J. D. Analysis of the climate controls on the isotopic composition of precipitation ($\delta^{18}\text{O}$) at Nuevo Rocafuerte, 74.5°W, 0.9°S, 250 m, Ecuador. **Comptes Rendus Geoscience**, v. 340, n. 1, p. 1–9, jan. 2008.

VIMEUX, F.; RISI, C. Isotopic equilibrium between raindrops and water vapor during the onset and the termination of the 2005–2006 wet season in the Bolivian Andes. **Journal of Hydrology**, v. 598, e 126472, jul. 2021.

VREČA, P.; KERN, Z. Use of water isotopes in hydrological processes. **Water**, v. 12, n. 8, p. 2227, ago. 2020.

VUILLE, M. Current state and future challenges in stable isotope applications of the tropical hydrologic cycle (Invited Commentary). **Hydrological Processes**, v. 32, n. 9, p. 1313–1317, abr. 2018.

WANG, S. et al. The effect of moisture source and synoptic conditions on precipitation isotopes in arid central Asia. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 122, n. 5, p. 2667–2682, mar. 2017.

WANG, S. et al. Changes in below-cloud evaporation affect precipitation isotopes during five decades of warming across China. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 126, n. 7, abr. 2021.

WEI, Z. et al. Influences of large-scale convection and moisture source on monthly precipitation isotope ratios observed in Thailand, Southeast Asia. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 488, p. 181–192, abr. 2018.

WHITE, W. M. **Isotope geochemistry**. Chichester: Wiley-Blackwell, 2015.

WIEDERHOLD, J. G. Metal stable isotope signatures as tracers in environmental geochemistry. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 5, p. 2606–2624, mar. 2015.

WINDHORST, D. et al. Impact of elevation and weather patterns on the isotopic composition of precipitation in a tropical montane rainforest. **Hydrology and Earth System Sciences**, v. 17, n. 1, p. 409–419, jan. 2013.

WOLF, A. et al. Rainwater isotopes in central Vietnam controlled by two oceanic moisture sources and rainout effects. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 16482, dez. 2020.

WU, H. et al. Seasonal variations of deuterium and oxygen-18 isotopes and their response to moisture source for precipitation events in the subtropical monsoon region. **Hydrological Processes**, v. 29, n. 1, p. 90–102, jan. 2015.

YANG, D.; YANG, Y.; XIA, J. Hydrological cycle and water resources in a changing world: a review. **Geography and Sustainability**, v. 2, n. 2, p. 115–122, jun. 2021.

YANG, H. et al. Interannual controls on oxygen isotope variability in Asian monsoon precipitation and implications for paleoclimate reconstructions. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 121, n. 14, p. 8410–8428, jul. 2016.

YANG, Q. et al. Temperature and rainfall amount effects on hydrogen and oxygen stable isotope in precipitation. **Quaternary International**, jan. 2019.

YEH, H.-F.; LEE, C.-H.; HSU, K.-C. Oxygen and hydrogen isotopes for the characteristics of groundwater recharge: a case study from the Chih-Pen Creek basin, Taiwan. **Environmental Earth Sciences**, v. 62, n. 2, p. 393–402, jan. 2011.

YOSHIMURA, K. A quantitative analysis of short-term ^{18}O variability with a Rayleigh-type isotope circulation model. **Journal of Geophysical Research**, v. 108, n. D20, p. 4647, 2003.

ZAR, J. H. Spearman rank correlation. In: **Encyclopedia of biostatistics**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2005.

ZHU, G. et al. Relationship between sub-cloud secondary evaporation and stable isotope in precipitation in different regions of China. **Environmental Earth Sciences**, v. 75, n. 10, p. 876, maio 2016.

