

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
CENTRO DE RECURSOS HÍDRICOS E ECOLOGIA APLICADA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DA ENGENHARIA AMBIENTAL

JOÃO MARCOS VILLELA

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE TRAÇADOR
DE EROSÃO HÍDRICA CONTENDO TERRAS RARAS
COMO ASSINATURA QUÍMICA**



São Carlos
2019

Versão CORRIGIDA
PPG-SE/EESC
A versão original está
diponível na EESC

JOÃO MARCOS VILLELA

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE TRAÇADOR
DE EROSÃO HÍDRICA CONTENDO TERRAS RARAS
COMO ASSINATURA QUÍMICA**


Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em Ciências da Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Silvio Crestana

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2019

EESC/USP
Serviço de Pós Graduação
Protocolado em 25 / 10 / 2019


Class.	TÈSE
Cutt.	10.987
Tombo	T040/23
Sysno	3123414

31190215213

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

V735d Villela, João Marcos
DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE TRAÇADOR DE
EROSÃO HÍDRICA CONTENDO TERRAS RARAS COMO ASSINATURA
QUÍMICA / João Marcos Villela; orientador Silvio
Crestana. São Carlos, 2019.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação e
Área de Concentração em Ciências da Engenharia
Ambiental -- Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, 2019.

1. Erosão hídrica. 2. Sedimentos. 3. Traçadores
de erosão. 4. Troca iônica. 5. Elementos Terras Raras.
6. Montmorilonita. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **JOÃO MARCOS VILLELA**.

Título da tese: " Desenvolvimento e avaliação de traçador de erosão hídrica contendo terras raras como assinatura química".

Data da defesa: 13/08/2019.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Dr. **Silvio Crestana (Orientador)**
(Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária/EMBRAPA)

Aprovado

Prof. Titular **Edson Cezar Wendland**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)

Aprovado

Profª. Associada **Valeria Guimarães Silvestre Rodrigues**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)

APROVADO

Dr. Carlos **Manoel Pedro Vaz**
(Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária/EMBRAPA)

A PROVADO

Dr. **Adolfo Nicolas Posadas Durand**
(AgriEntech Tecnologia Agrícola e Ambiental)

APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências da Engenharia Ambiental:

Prof. Associado **Frederico Fabio Mauad**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

*Dedico este trabalho aos meus pais Hélio e
Angela, aos meus irmãos Paulo e Mário e
a minha esposa Laura.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por sempre me iluminar e me dar forças durante mais essa etapa da minha vida.

Ao professor Dr. Silvio Crestana, pela orientação, amizade e conselhos. Por sempre acreditar no meu trabalho desde a época que fui estagiário e sempre me dar oportunidades para crescer profissionalmente. Muito obrigado!

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, pela bolsa de estudo concedida para a realização deste trabalho. À Fundação de Amparo À Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela reserva técnica que permitiu a realização de medidas de ICP-MS, conforme citado no projeto temático processo 2015/03806-1.

À Indústrias nucleares do Brasil – INB, em especial ao Eng. Alair Veras pela doação da solução de CILa40, resíduo industrial utilizado como fonte de elementos terras raras nesse trabalho.

Aos Centro de Recursos Hídricos e Estudos Ambientais (CRHEA) da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP), e a Embrapa Instrumentação São Carlos-SP pelo suporte em todas as etapas deste trabalho. Aos técnicos e funcionários por todo o apoio, ajuda e atenção.

Aos professores, Dr. Caue Ribeiro (Embrapa Instrumentação-São Carlos-SP) pela ajuda no desenvolvimento dos traçadores e Dr. Edson Wendland (USP-EESC) pela disponibilização do espaço físico para o desenvolvimento do simulador de chuva utilizado nesta pesquisa. Também agradeço o Dr. André E. Nogueira pelo suporte durante os primeiros testes para obtenção dos traçadores.

Ao professor Dr. Paulo Cruvinel e Dr. Elmer Gamboa pela orientação e suporte técnico durante o desenvolvimento e montagem do simulador de chuva para os testes de mobilidade em escala de miniparcela.

Aos amigos do grupo pela ajuda e comprometimento durante o monitoramento e a coleta de dados no campo, principalmente Alex, Aline, Caio, Cátia, Jamil e Livia. Obrigado!

Ao professor Dr. Frederico Fábio Mauad e Dr. Caue Ribeiro pela participação no exame de qualificação deste trabalho, pelas sugestões e considerações que foram muito importantes para este estudo. Aos professores Dr. Edson Wendland, Dr. Carlos Vaz, Dra. Valéria Rodrigues e ao Dr. Adolfo Posadas por aceitarem avaliar o trabalho na defesa da tese.

Aos meus grandes amigos Renato e Katia pelas palavras de apoio e pelos inúmeros momentos de alegria nesses 7 anos de amizade e principalmente, durante o doutorado.

À minha família de Catalão, Vânia, Milton, Lorrany e Júnior por sempre me apoiarem e me acolherem muito bem, muito obrigado !!! Aos amigos de Catalão, Kiel e Camila *in memoriam* por todo carinho e amizade, Muito Obrigado!!!

Aos meus amigos de Araraquara, Camila, Bruna, Edward, Keila, Kênia, Ricardo e Jeferson. À querida amiga Letícia Muniz *in memoriam* por toda ajuda e companheirismo. Ao professor Paulo Vaz pela ajuda e palavras de incentivo na fase final do doutorado. Muito obrigado !!!

À minha mãe Angela, por todo amor e carinho e por sempre estar do meu lado nos momentos mais difíceis. Ao meu pai Hélio, pelo exemplo de honestidade, esforço e perseverança. Aos meus irmãos Paulo e Mário pelo companheirismo, carinho e amizade e por sempre me apoiarem durante mais essa etapa. Muito obrigado !!!

À minha amada esposa Laura por todo amor e carinho ao longo dessa jornada. Obrigado por toda ajuda, incentivo e por sempre me dar força para alcançar meus sonhos.

Te amo!!!

RESUMO

VILLELA, J.M. **Desenvolvimento e avaliação de traçador de erosão hídrica contendo terras raras como assinatura química.** 2019. 172 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

A extensão dos impactos econômicos e ambientais causados pela erosão do solo ressalta a importância de compreender a dinâmica de redistribuição dos sedimentos ao longo da paisagem. O entendimento dessa dinâmica permite direcionar medidas mais efetivas de conservação do solo. Vários métodos de rastreamento foram propostos para essa finalidade (radionuclídeos, fingerprint, terras raras, substâncias magnéticas, entre outros), porém nenhum deles reúne todos os requisitos de um traçador ideal. Por esse motivo, novas abordagens estão em desenvolvimento. Assim, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver uma argila montmorilonita marcada com elementos terras raras (ETRs) como “assinatura química” e avaliar seu potencial uso como um traçador de erosão hídrica. A incorporação desses elementos na argila foi realizada via troca iônica utilizando um resíduo industrial (CILa40 – INB) como nova fonte de ETRs. Após a troca iônica, a argila marcada com o resíduo industrial (La40-MMT) foi submetida a uma rotina de análises de caracterização química (espectroscopia de infravermelho e espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e fluorescência de raios-X) e física (difratometria de raios-X, micrografia eletrônica de varredura e fisissorção de N₂) para avaliar os efeitos da incorporação da “assinatura química”. A La40-MMT foi comparada com outra argila marcada com uma fonte comercial (La-MMT), que serviu como material de referência. A estabilidade química das argilas também foi avaliada no experimento de dessorção sob diferentes condições de pH (1, 4, 7, 9 e 12). Esse experimento permitiu verificar se haveria variação do teor de ETRs contidos nas argilas, principalmente no pH do solo utilizado (entre 4 e 6). Com a confirmação da estabilidade química, a La40-MMT foi submetida a testes de mobilidade vertical e horizontal utilizando um solo típico do bioma Cerrado (Neossolo Quartzarênico). O teste de mobilidade vertical foi realizado utilizando colunas de solo, a fim de determinar o alcance da argila marcada ao longo de seu perfil. Enquanto a mobilidade horizontal foi avaliada em parcelas de erosão sob chuva simulada (miniparcela: 1 x 0,5 x 0,3 m) e sob chuva natural (parcela: 20 x 5 m), com objetivo de identificar a presença da argila marcada nos sedimentos coletados. A detecção da argila La40-MMT nos sedimentos em ambos experimentos foi determinada pela técnica de espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Após cumprir todas essas etapas, verificou-se a eficiência do método proposto em produzir um traçador quimicamente estável, capaz de se mover com o solo e posteriormente ser identificado. Além disso, também foi possível sintetizar um novo traçador com resíduo industrial (La40-MMT), viabilizando economicamente sua produção e uso em larga escala, contendo uma “assinatura química” composta (Nd, La e Pr) que permite ampliar sua detecção nos sedimentos e verificar sua dinâmica de redistribuição dentro da paisagem.

Palavras-chave: Erosão hídrica; Sedimentos; Traçadores de erosão; Troca iônica; Elementos Terras Raras; Montmorilonita.

ABSTRACT

VILLELA, J.M. **Development and evaluation of a water erosion tracer containing rare earths as a chemical signature.** 2019. 172 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

The extension of the economic and environmental impacts caused by soil erosion has highlighted the importance of understanding the dynamics of sediment redistribution along the landscape. Such understanding leads to more effective measures of soil conservation. Several methods of tracking have been proposed (e.g. fallout radionuclides, fingerprint, rare earths, magnetic substances, among others), however, none of them have the requisites of an ideal tracer, which has led to the development of novel approaches. This paper addresses the development of a labelled montmorillonite clay with Rare Earth Elements (REE) as a “chemical signature”, and evaluation of its potential use as a hybrid erosion tracer. Such elements were incorporated into the clay by ionic exchange with the use of an industrial residue (ClLa40 – INB) as a new REE source. The clay (La40-MMT) was subjected to a routine of analyses of chemical (infrared spectroscopy and mass spectrometry by inductively coupled plasma (ICP-MS) and X-ray fluorescence) and physical (X-ray diffractometry, sweep electronic micrography and N₂ physisorption) characterizations that evaluated the effects of the “chemical signature” incorporation. La40-MMT was compared with another labelled clay with a commercial source (La-MMT), considered the reference material. The chemical stability of the clays was also evaluated in a desorption experiment under different pH conditions (1, 4, 7, 9 and 12). The test checked the possible variations in the REE content of the clays, mainly regarding the pH of the soil used (between 4 and 6). After confirmation of the chemical stability, La40-MMT was subjected to tests of vertical and horizontal mobility with the use of a typical soil of Cerrado bioma (Neossolo Quartzarênico). Soil columns were employed in the vertical mobility test, which determined the reach of the labelled clay along its profile. The horizontal mobility was evaluated in erosion plots under simulated rain (plot: 1 x 0,5 x 0,3 m) and natural rain (plot: 20 x 5 m) towards the identification of presence of labelled clay in the sediments collected. La40-MMT was detected in the sediments in both experiments by mass spectrometry by inductively coupled plasma (ICP-MS). The method proved efficient at producing a chemically stable tracer that moves with the soil and is further identified. Moreover, a new tracer was synthesized with industrial residue (La40-MMT), which enables its production economically and use on a large scale. Its compounded “chemical signature” (Nd, La and Pr) enables its broader detection in sediments and verification of its redistribution dynamics in the landscape.

Key-words: Water erosion; Sediments; Erosion tracers; Ion exchange; Rare Earth Elements; Montmorillonite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama esquemático de uma folha tetraédrica (a) e de uma folha octaédrica (b). Fonte: adaptado de Carastan (2007).	41
Figura 2. Diagrama esquemático da montmorilonita (2:1). Fonte: Lepsch (2011).	42
Figura 3. Resumo do procedimento realizado para a síntese das argilas marcadas.	49
Figura 4. Representação da incidência e difração do feixe de raios-X. Fonte: Adaptado de Callister e Rethwich (2007)	50
Figura 5. Esquema representando a metodologia para o teste de estabilidade. Fonte: Adaptado de Pereira et al., (2012).	53
Figura 6. a) Ilustração da coluna bipartida; b) Ilustração do experimento destacando a mistura (solo moído + argila La40-MMT) inserida no topo da coluna preenchida com solo retido pela manta de fibra de vidro posicionada na extremidade inferior da coluna; c) experimento sendo realizado.	58
Figura 7. a) Ilustração esquemática do experimento de mobilidade vertical em colunas destacando a posição de amostragem de solo ao longo do perfil da coluna; b) Coluna acoplada ao reservatório; c) coluna após a remoção do reservatório; d) coluna aberta; e) procedimento de amostragem na coluna. Fonte: Autor	59
Figura 8. a) Manômetro; b) Vista frontal e lateral dos bicos; c) Bomba. Fonte: Autor.	60
Figura 9. a) Esquema ilustrativo da miniparcela, b) vista superior da miniparcela. Fonte: Autor	62
Figura 10. a) Vista do posicionamento dos sensores do lado direito da miniparcela; b) Vista do posicionamento dos sensores do lado esquerdo da miniparcela. Fonte: Autor	63
Figura 11. a) Miniparcela preenchida com solo; b) Ilustração esquemática da miniparcela após inserir a mistura de solo moído e argila La40-MMT; b) miniparcela após inserir a mistura de solo moído e argila La40-MMT. Fonte. Autor	64
Figura 12. a) Experimento em funcionamento; b) vista lateral do experimento em funcionamento c) ilustração esquemática do procedimento de amostragem nas faixas da miniparcela; Fonte: Autor	65
Figura 13. a) Mapa de localização da área de estudo situada na fazenda São José, Itirapina - SP; b) vista superior das 9 parcelas instaladas na área; c) parcelas de solo exposto Fonte: adaptado de adaptado Anache (2017).	66

Figura 14. a) Ilustração esquemática da parcela após inserir a mistura de solo moído e argila La40-MMT; b) parcela após inserir a mistura de solo moído e argila La40 MMT; c) calha coletora de sedimentos; d) reservatórios do escoamento. Fonte: Autor.	67
Figura 15. a) Ilustração esquemática do procedimento de amostragem do solo coletado nas faixas das parcelas de campo; b) Coleta das amostras de solo realizada nas faixas das parcelas de campo. Fonte: Autor.....	68
Figura 16. Ilustração esquemática da troca iônica realizada com a argila montmorilonita e as soluções: a) LaCl_3 comercial e b) LaCl_3 da INB- resíduo. Fonte: Autor.....	72
Figura 17. a) Difratoograma de raios $-X$ da argila sódica (Na-MMT), modificada com LaCl_3 (La-MMT) e La40 (La40-MMT); b) Vista ampliada do deslocamento do pico (001) para ângulos 2θ menores.....	73
Figura 18. Espectroscopia na região do infravermelho da argila sódica (Na-MMT) e após a troca iônica com as soluções contendo ETRs (La40- MMT e La-MMT). Fonte: Autor.....	74
Figura 19. Micrografias eletrônicas de varredura das argilas: Na-MMT, La40-MMT e La-MMT. Fonte: Autor.	76
Figura 20. Micrografia eletrônica de varredura e o correspondente mapa de distribuição dos elementos silício (azul claro), alumínio (vermelho), sódio (lilás), cálcio (lilás) e ferro (verde) das argilas: a) Na-MMT; b) La40-MMT e c) La-MMT. Fonte: Autor.	77
Figura 21. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e distribuição de diâmetro de poros (método BJH) da argila sódica (Na-MMT) e após a troca iônica com as soluções contendo ETR's (La40- MMT e La-MMT). Fonte: Autor.....	78
Figura 22. Concentração de ETRs nas argilas (a) La-MMT e (b) La40-MMT após os testes de estabilidade química sob diferentes condições de pH, obtida por fluorescência de raios X. Fonte: autor	81
Figura 23. Difratoogramas das argilas marcadas após o teste de estabilidade química sob diferentes condições de pH: (a) La-MMT e (b) La40-MMT.....	84
Figura 24. Concentrações dos elementos Nd, La e Pr da argila marcada La40-MMT obtidas para cada camada de solo amostrada da coluna 1. Fonte: Autor	86
Figura 25. Concentrações dos elementos Nd, La e Pr da argila marcada La40-MMT obtidas para cada camada de solo amostrada da coluna 2. Fonte: Autor	87
Figura 26. Concentrações dos elementos Nd, La e Pr da argila marcada La40-MMT obtidas para cada camada de solo amostrada da coluna 3. Fonte: Autor	88

Figura 27. Concentrações médias dos elementos Nd, La e Pr da argila marcada La40-MMT obtidas para cada camada de solo amostrada das três colunas. Fonte: Autor.....	90
Figura 28. Distribuição espacial da intensidade de precipitação em mm/h. Fonte: (Autor).....	92
Figura 29. a) Formação de microrravinas na superfície do solo do E1 após o primeiro episódio; b) Formação de microrravinas mais pronunciadas após o término do E1. Fonte: Autor.....	94
Figura 30. Concentração de La40-MMT que ficou retida nas faixas amostradas ao término de cada evento a) Evento 1; b) Evento 2; c) Evento 3 e d) Média Eventos....	100
Figura 31. Volume precipitado e intensidade aferidos em um intervalo de 5 min para os dois eventos registrados no dia 21/03/2018: a) 1º evento; b) 2º evento.	102
Figura 32. Concentração (mg.kg^{-1}) de Nd, La e Pr da argila La40-MMT que ficaram retidos nas faixas após os dois eventos para: a) Parcela 1; b) Parcela 2; c) Parcela 3; d) Média das parcelas. Fonte: Autor.....	106
Figura 33. Proporção ETRs: a) experimento em colunas; b) experimento miniparcela; c) experimento parcela de campo; d) média experimentos.	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Nome, número atômico e raio iônico dos ETRs. Fonte: Marcus (1985);.....	44
Tabela 2. Composição química do argilomineral montmorilonita (MMT).....	47
Tabela 3. Concentração em (%) dos ETR presentes na solução de CILa40 – INB.....	48
Tabela 4. Análise granulométrica e químicas (pH e capacidade de troca catiônica (CTC)) do solo.....	70
Tabela 5. Concentração em mg.kg^{-1} dos ETR presentes no neossolo quartzarênico.	71
Tabela 6 –Distância interplanar (001) calculadas para as argilas a partir dos resultados de DRX.....	74
Tabela 7. Características texturas das argilas obtidas com a técnica de Fisissorção de N_2	79
Tabela 8. Determinação da densidade real por picnometria de gás hélio, valores médios e desvio.....	79
Tabela 9. Composição química da Na-MMT e das argilas modificadas La-MMT e La40-MMT.	80
Tabela 10. Relação entre os cátions trocados para La-MMT e La40-MMT após o teste de estabilidade.	83
Tabela 11. Concentração dos elementos ETRs (mg.kg^{-1}) que foram utilizados como assinatura química.	85
Tabela 12. Dosagem e concentração (mg.kg^{-1}) de ETRs na mistura de solo moído e argila La40-MMT adicionada no topo da coluna.	86
Tabela 13. Valores do Coeficiente de Uniformidade de Christiansen (CUC) utilizados na calibração do simulador de chuvas.	91
Tabela 14. Dosagem e concentração (mg.kg^{-1}) de ETRs na mistura de solo moído e traçador para a miniparcela.....	93
Tabela 15. Escoamento superficial (mm) e perda de solo (g) obtidos nos quatro episódios do E1.....	93
Tabela 16. Teores dos elementos Nd, La e Pr da argila La40-MMT coletados nos quatro episódios do E1.....	94
Tabela 17. Volume escoado (L), produção de sedimentos (g) e teor de umidade do solo (%) obtidos nos quatro episódios do E2.	95
Tabela 18. Teores dos elementos Nd, La e Pr da argila La40-MMT coletados nos quatro episódios do E2.....	96

Tabela 19. Valores do escoamento (L), produção de sedimentos (g) e teor de umidade (%) obtidos nos quatro episódios do E3.	96
Tabela 20. Teores dos elementos Nd, La e Pr da argila La40-MMT coletados nos quatro episódios do E3.	97
Tabela 21. Média e desvio padrão do volume escoado (L), produção de sedimentos (g) e teor de umidade (%) para os três eventos.	98
Tabela 22. Média dos teores de Nd, La e Pr da argila La40-MMT coletados nos quatro episódios para os três eventos.	99
Tabela 23. Volume precipitado, duração e intensidade, para os dois eventos registrado no dia 21/03/2018.	101
Tabela 24. Valores do escoamento superficial (mm) e da perda de solo ($t \cdot ha^{-1}$) e em kg (área da parcela: $100 m^2$) monitorados nas parcelas para os dois eventos registrados no dia 21/03/2018.	103
Tabela 25. Dosagem e concentração ($mg \cdot kg^{-1}$) de ETRs na mistura de solo moído e argila La40-MMT.	104
Tabela 26. Teores de Nd, La e Pr da argila La40-MMT nos sedimentos coletados na calha das parcelas para os dois eventos.	104
Tabela 27. Teores de Nd, La e Pr ($mg \cdot kg^{-1}$) da argila La40-MMT obtidos dos sedimentos coletados nos reservatórios de escoamento para os dois eventos.	105
Tabela 28. Análise das frações granulométricas realizada para a parcela 1 (faixas, calha e reservatório).	107
Tabela 29. Análise das frações granulométricas realizada para a parcela 2 (faixas, calha e reservatório).	109
Tabela 30. Análise das frações granulométricas realizada para a parcela 3 (faixas, calha e reservatório).	110
Tabela 31. Teor ($mg \cdot kg^{-1}$) de Nd, La e Pr nas amostras coletadas entre as cinco camadas da coluna 1.	135
Tabela 32. Teor ($mg \cdot kg^{-1}$) de Nd, La e Pr nas amostras coletadas entre as cinco camadas da coluna 2.	135
Tabela 33. Teor ($mg \cdot kg^{-1}$) de Nd, La e Pr nas amostras coletadas entre as cinco camadas da coluna 3.	135
Tabela 34. Teor médio ($mg \cdot kg^{-1}$) de Nd, La e Pr nas amostras coletadas entre as cinco camadas das colunas.	135

LISTA DE SIGLAS

ABET - Área superficial específica obtida pelo método de BET com pressão relativa menor que 0,2;

AIAN - Análise instrumental por ativação com nêutrons;

BET - Método de Brunauer, Emmett e Teller – para determinação da área superficial específica;

BJH - Método de Barrett, Joyner e Halenda – para determinação da distribuição do diâmetro de poro;

CTC - Capacidade de Troca Catiônica;

d_{100} - Distância interplanar (nm) referente ao plano de difração (100);

D_p - Diâmetro médio de poros (nm);

DRX - Difractometria de Raios X;

ETRs - Elementos de Terras Raras;

ICP-MS - Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente;

ICP-OES - Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado Indutivamente

La40-MMT – Argila marcada com solução de Cloreto de lantânio 40;

La-MMT – Argila marcada com a solução de LaCl_3 (> 99%, Sigma-Aldrich);

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura;

Na-MMT- Argila Montmorilonita;

r – coeficiente de correlação de Pearson (0 - 1);

$t_{1/2}$ - tempo de meia vida;

VP - Volume de poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$);

XRF - Fluorescência de Raios X;

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	23
2. HIPÓTESES.....	25
2.1 Objetivos.....	25
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3.1. Produção de sedimentos e erosão hídrica.....	27
3.2. Identificação de Fontes de Sedimentos.....	28
3.2.1 Métodos Diretos.....	29
3.2.2.1 Abordagem “fingerprint”.....	29
3.2.2.2 Magnetismo do solo e substâncias magnéticas.....	32
3.2.2.3 Elementos de Terras Raras (ETRs).....	35
3.2.2.4 “Fallout” Radionuclídeos.....	36
3.2.2.5. Outros traçadores.....	39
3.3. Argilomineral - montmorilonita.....	40
3.4. Terras Raras.....	43
3.4.1 Troca iônica: Montmorilonita e Terras Raras.....	45
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1 Materiais.....	47
4.2 Desenvolvimento da argila marcada.....	48
4.2.1 Síntese da argila marcada.....	48
4.2.2 Caracterização do traçador.....	50
4.2.2.1 Difratometria de raios – X.....	50
4.2.2.2 Espectroscopia no infravermelho.....	51
4.2.2.3 Fisissorção de N ₂	51
4.2.2.4 Picnometria de He.....	51
4.2.2.5 Microscopia eletrônica por varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS).....	52
4.2.2.6 Espectroscopia de fluorescência de raios – X.....	52
4.3 Teste de estabilidade.....	52
4.4 Avaliação da mobilidade da argila marcada La40-MMT.....	53
4.4.1 Caracterização do solo e sedimentos erodidos coletados nos testes de mobilidade.....	54
4.4.1.3 Espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).....	57

4.4.2 Experimentos em colunas de solo	57
4.4.3 Experimento em miniparcela.....	59
4.4.3.1 Montagem e calibração do simulador de chuva	60
4.4.3.2 Montagem da miniparcela	61
4.4.4. Experimento em parcelas de erosão	65
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1 Síntese e caracterização das argilas marcadas.....	72
5.3 Teste de Estabilidade.....	81
5.4 Avaliação da mobilidade da argila marcada La40-MMT.....	85
5.4.1 Experimentos em colunas de solo	85
5.4.2 Simulador de Chuva	91
5.4.3 Experimento em miniparcela.....	92
5.4.4 Experimento em parcelas na fazenda em Itirapina-SP	100
5.5 Análise de estabilidade do traçador após os experimentos.....	112
6. CONCLUSÕES	115
7. RECOMENDAÇÕES.....	117
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118
Apêndice A - Dados Concentração coluna	135
Apêndice B – Dados calibração do simulador de chuva.....	136
Apêndice C – Dados de Sensores de umidade.....	139
Apêndice D – Dados Faixas na Miniparcela	150
Apêndice E - Dados Pluviométricos	151
Apêndice F - Dados Faixas Parcelas.....	154
Apêndice G - Dados Estatísticos.....	155
Anexo 1 –Análises Químicas ICP	160
Anexo 2 – Análises de Fluorescência de raios-X	170

1. INTRODUÇÃO

A erosão do solo pela ação da água é a principal causa da degradação de terras agrícolas em todo o mundo. Estima-se que 60% da erosão do solo no mundo seja induzida pela atividade humana, e que a expansão agrícola no século passado aumentou o potencial desse tipo de erosão em cerca de 17%, resultando em uma perda anual de aproximadamente 10 milhões de hectares de terras cultiváveis (YANG et al., 2003; PIMENTEL, 2006). Além da perda de áreas cultiváveis, a erosão pode incorrer altos custos sobre a produção agrícola com a perda de fertilidade do solo, e ainda gerar inúmeros impactos ambientais e econômicos. Neste sentido, é de suma importância compreender os fatores e processos intervenientes da geração e mobilização dos sedimentos (carbono orgânico, macronutrientes e poluentes) ao longo da paisagem, até alcançar ambientes aquáticos. Porém, existe uma grande dificuldade em obter tais informações, principalmente dos processos relativos à transferência dos sedimentos entre os dois compartimentos.

Vários métodos, sendo estes classificados como diretos e indiretos, foram propostos com a finalidade de compreender o processo de mobilização dos sedimentos e identificar sua origem dentro da paisagem. Os métodos indiretos utilizam técnicas como fotogrametria, sensoriamento remoto, mapeamentos topográficos e modelos (hidrológicos/geomorfológicos) para identificar as potenciais fontes de sedimentos (COLLINS; WALLING, 2004). Em contraste, os métodos diretos utilizam para o mesmo propósito as propriedades químicas, físicas e biológicas do solo como traçadores e também substâncias artificiais que são inseridas no solo (MINELLA, 2003). As abordagens existentes para esse método compreendem o uso de radionuclídeos, *fingerprint*, terras raras, substâncias magnéticas e outros traçadores. No entanto, novos traçadores estão em desenvolvimento, devido às limitações apresentadas pelas abordagens existentes.

De modo geral, as principais limitações apresentadas por estas abordagens são: comportamento não conservador da propriedade utilizada como traçador; exigências de equipamentos e tratamentos estatísticos sofisticados, que demandam uma equipe multidisciplinar; ligação preferencial às partículas mais finas do solo e limitações geográficas de aplicação (GUZMÁN et al., 2013). Assim, o desenvolvimento de novos traçadores deve tentar reunir as seguintes características de um traçador ideal proposta por Zhang et al. (2001): apresentar propriedades físicas semelhantes à da partícula que se deseja imitar; ter elevada sensibilidade analítica (fácil detecção); estar ausente ou em baixa concentração no solo; ter um baixo custo e não ser prejudicial ao ambiente.

Neste sentido, considerando a importância de compreender a dinâmica de mobilização dos sedimentos dentro da paisagem, o presente estudo propôs o desenvolvimento de um traçador de erosão hídrica utilizando argila montmorilonita marcada com elementos terras raras (ETRs) como “assinatura química”. O uso de um resíduo industrial oriundo do processo de extração de ETRs do minério monazita foi avaliado como uma nova fonte ETRs no processo de síntese para verificar a possibilidade de viabilizar economicamente o uso do traçador em escala de campo. Além da síntese, verificar a estabilidade química e mobilidade do traçador também foi objetivo desse trabalho, utilizando para esses testes parcelas de erosão em duas escalas (miniparcela e parcelas instaladas no campo).

2. HIPÓTESES

O estudo testou as seguintes hipóteses:

- ✓ É possível sintetizar traçadores utilizando montmorilonita e elementos terras raras;
- ✓ Os traçadores são quimicamente estáveis em diferentes condições de pH;
- ✓ O traçador é capaz de se mover em fase com o solo e pode ser identificado;

2.1 Objetivos

O objetivo geral do estudo foi desenvolver traçadores de erosão hídrica utilizando argilomineral e elementos terras raras (ETRs) a fim de prever a redistribuição dos sedimentos após eventos de precipitação, avaliando-os em diferentes escalas em um solo típico do bioma Cerrado.

Para alcançar o objetivo principal do estudo, propõe-se a realização dos seguintes objetivos específicos:

- ✓ Realizar a caracterização química e física de um neossolo quartzarênico escolhido para o estudo, visando realizar testes de estabilidade e mobilidade do traçador;
- ✓ Sintetizar traçadores contendo ETRs como assinatura química, utilizando duas fontes de ETRs para a troca iônica com a argila montmorilonita, sendo uma comercial de elevado grau de pureza e a outra uma solução obtida a partir de um resíduo industrial;
- ✓ Caracterizar os traçadores a fim de verificar a incorporação da assinatura química (ETRs) e avaliar a eficiência do método de síntese em produzir os traçadores;
- ✓ Avaliar a estabilidade química dos traçadores em diferentes condições de pH, para verificar se há variação do teor de ETRs contidos nos traçadores;
- ✓ Determinar o alcance vertical do traçador obtido a partir de um resíduo industrial (La40-MMT) por meio de ensaios de lixiviação em colunas preenchidas com o neossolo quartzarênico;
- ✓ Montar e calibrar um simulador de chuvas no laboratório para fornecer intensidades constantes;
- ✓ Avaliar a mobilidade horizontal do traçador (La40-MMT) utilizando parcelas de erosão sob chuva simulada (miniparcela: 1 x 0,5 m) e sob chuva natural (parcela: 20 x

5 m), com objetivo de identificar a presença do traçador nos sedimentos coletados e quantificá-los.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo compreende o referencial teórico utilizado para embasar o conhecimento acerca dos processos empregados para a realização dos objetivos propostos.

3.1. Produção de sedimentos e erosão hídrica

As mudanças no uso e cobertura do solo provenientes do crescimento agrícola e urbano tem provocado um desequilíbrio no fluxo de sedimentos, chegando a produzir volumes superiores aos obtidos em centenas de anos por regime natural (SIMÕES; COLADO, 2001). De acordo com Minella e Merten, (2011), a produção de sedimentos é resultado dos processos erosivos que ocorrem na bacia, sob ação da precipitação e do escoamento laminar e concentrado, que transferem o sedimento da bacia vertente para a calha fluvial.

Bordas e Semmelmann (2001) dividem a produção de sedimentos de uma bacia em três grandes compartimentos:

- Áreas de captação e produção de sedimentos (interflúvios ou vertentes);
- Leitões e calhas, em que se concentra o escoamento, cuja principal função é realizar a propagação dos sedimentos produzidos pelos interflúvios até a saída da bacia;
- Planícies aluviais ou várzeas, que circulam as calhas e que funcionam como receptores dos sedimentos mais a montante.

De modo geral, a produção de sedimento em uma bacia decresce do alto ao baixo curso. Os maiores volumes produzidos são observados nas áreas mais altas, onde há maior erosão e transporte de sedimento, favorecidos pela acentuada declividade dessas áreas (KRAMER; MEYER, 1969). No médio curso, há diminuição dos processos erosivos, devido principalmente à redução das declividades e da intensidade das chuvas, se comparado a regiões montanhosas. Nas regiões mais baixas, verifica-se a formação de depósitos sedimentares, que recebem o sedimento erodido à montante (FOSTER, 1982).

Segundo Morgan (2005), alguns fatores como o clima, as características fisiográficas e o uso e manejo do solo exercem influência direta na produção de sedimentos. O fator climático, mais especificamente o volume, a intensidade e frequência da precipitação, refletem sobre a magnitude da produção de sedimentos. As características fisiográficas, (declividade do terreno, os atributos do solo e a rede de drenagem), determinam a transferência dos sedimentos pelas vertentes e rios. O uso do solo pode atenuar ou acentuar os efeitos citados anteriormente (VERSTRAETEN et al., 2003). A cobertura vegetal exerce

papel importante na redução das taxas de erosão no solo, pois ela protege contra o impacto das chuvas, reduz a velocidade do escoamento superficial, além de aumentar a capacidade de infiltração no solo (SANTOS, 2008).

Os danos relacionados aos processos de erosão, transporte e deposição de sedimentos são numerosos. Estes englobam a perda da fertilidade do solo, transporte e depósito de nutrientes e contaminantes, alterações na qualidade da água e destruição do “*habitat*” aquático, assoreamento de canais, portos e reservatórios, além da redução na durabilidade de equipamentos nas hidrelétricas (WILLIAMS, 1989; OUILLO, 1998; HOROWITZ, 2003).

De acordo com Xavier (2009), a análise quantitativa dos sedimentos que são transportados pelos rios, permite avaliar as características e/ou estado da bacia hidrográfica, destacando a importância da quantificação da produção de sedimentos para o planejamento e melhor aproveitamento dos recursos hídricos em uma bacia hidrográfica. Singh et al. (2008) enfatizam que estudos da produção de sedimentos são importantes para o planejamento de processos de conservação de solo e água, análise de sedimentação em reservatórios, estudo de mudanças na morfologia do solo, água e projetos agrícolas.

Para Walling (1990), a eficiência do manejo de controle dos sedimentos erodidos depende do aprimoramento da obtenção das informações que envolvem os inúmeros processos que afetam a emissão de sedimentos por uma bacia. Estes incluem a identificação da contribuição de fontes primárias de sedimentos.

3.2. Identificação de Fontes de Sedimentos

As técnicas de identificação de fontes de sedimentos têm sido utilizadas para compreender como os diferentes sistemas que compõem a bacia hidrográfica contribuem para a produção de sedimentos na rede de drenagem. Estas informações são de grande importância, pois permitem entender a dinâmica dos processos hidrossedimentológicos que ocorrem entre as vertentes e a calha fluvial (WALLING, 1999). Segundo Minella (2003), a identificação de fontes de sedimentos pode ser feita por métodos indiretos e diretos.

Os métodos indiretos avaliam a importância relativa de cada fonte potencial de sedimentos, por meio de observações ou medidas de atividades erosivas, utilizando técnicas como: fotogrametria, sensoriamento remoto, mapeamento, topografia, pinos e parcelas de erosão, além de modelos hidrológicos e geomorfológicos (COLLINS; WALLING, 2004).

Devido ao enfoque do estudo estar concentrado nos métodos diretos, estes serão descritos de forma mais detalhada na sequência.

3.2.1 Métodos Diretos

Os métodos diretos utilizam substâncias ou elementos como traçadores¹, podendo estes serem artificiais (propriedades ativas) ou naturais (propriedades passivas), para compreender a dinâmica de produção e transferência dos sedimentos da vertente para a calha do rio (MINELLA, 2003). Basicamente, este método consiste em comparar as concentrações ou quantidades do traçador aplicado ou presente nas fontes com os valores monitorados no rio. Um grande número de substâncias e elementos naturais e artificiais vem sendo utilizados como traçadores para a identificação de fontes potenciais de sedimentos, entre os mais utilizados estão: cor (GRIMSHAW; LEWIN, 1980; MARTÍNEZ-CARRERAS et al., 2010) susceptibilidade magnética (CAITCHEON, 1998; LIU et al., 2010); mineralogia (WALL; WILDING 1976), atividade enzimática (NOSRATI et al. 2011), isótopos estáveis de nitrogênio e carbono ($\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{13}\text{C}$) (MCKINLEY; RADCLIFFE; MUKUNDAN, 2013) pólen (CLARK, 1986), carbono orgânico (BEN SLIMANE et al., 2013), radionuclídeos naturais ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K (ZEBRACKI et al., 2015), isótopos $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (BIRD et al., 2010) e radionuclídeos ^{137}Cs , ^{210}Pb , e ^7Be (WALLING, 2013; OLLEY et al., 2013).

A seguir, serão apresentados os principais métodos diretos para a identificação de fontes de sedimentos, abordando o funcionamento da metodologia, além das vantagens, desvantagens e os desafios a serem superados nesta linha de pesquisa. Os métodos serão descritos na seguinte ordem: Abordagem “*fingerprint*”, Magnetismo do solo e substâncias magnéticas, Elementos terras raras, radionuclídeos e outros.

3.2.2.1 Abordagem “*fingerprint*”

Segundo Collins e Walling (2004) a abordagem “*fingerprint*” baseia-se em duas principais premissas: primeiramente, que as fontes potenciais de sedimentos podem ser discriminadas por meio de medições de propriedades físicas ou biogeoquímicas naturais, as quais funcionam como “impressões digitais” dessas fontes; a segunda, que a comparação destas propriedades dos sedimentos em suspensão com amostras do material de origem pode fornecer informações das contribuições relativas de cada uma das fontes. Desta forma, este método adota uma ou um conjunto de propriedades físicas e geoquímicas dos sedimentos

¹ Definição de traçadores: “Um traçador é qualquer substância ou partícula/entidade (química ou biológica) que pode ser usada para seguir, quer pontualmente ou de forma contínua, o comportamento de um determinado sistema ou de um componente”. Bjrnstad, T.; Maggio, G. E.; **Radiotracer technology as applied to interwell communication in oilfields**; Manuscript, IAEA: Vienna, 2000; Rossi, P.; Ph. D. Thesis, University of Neuchâtel, 1994.

como parâmetro para identificar a origem dos sedimentos erodidos. De acordo com Walling et al., (1993), para que estas propriedades sejam utilizadas como traçadores efetivos de sedimentos, elas devem diferenciar as fontes enquanto se comportam de maneira conservadora. O comportamento ideal de uma propriedade traçadora é que ela não sofra nenhuma alteração ou que ocorra de forma previsível e mensurável, ao longo dos processos de desprendimento, transporte e deposição dos sedimentos (KOITER et al., 2013).

As propriedades naturais dos sedimentos começaram a ser utilizadas como um método direto de identificação de fontes de sedimentos na década de 1970, período no qual foram estudadas algumas propriedades magnéticas e geoquímicas dos sedimentos (MINELLA; MERTEN, 2011).

Na década seguinte, o trabalho de Peart e Walling (1986) trouxe um grande avanço para o método, com a proposta de uma análise preliminar das fontes que apresentassem diferenças físicas e químicas do solo, permitindo selecionar pequenos grupos de parâmetros capazes de explicar a variabilidade total das fontes.

Ao longo da evolução do método, vários parâmetros relacionados às propriedades físicas e biogeoquímicas dos sedimentos foram sendo incluídos para identificar fontes de sedimentos, tais como: propriedades magnéticas (CAITCHEON, 1998), tamanho, morfologia e composição química mineralógica (DE BOER; CROSBY, 1995). A utilização de ^{137}Cs como elemento traçador representou um considerável avanço na modelagem direta dos processos erosivos. O elemento radioativo é fortemente adsorvido pela fração argila presente na superfície do solo, tornando-o um bom traçador, assim como o ^{210}Pb , ^7Be e ^{226}Ra que também são utilizados para identificar sedimentos .

No final da década de noventa houve uma grande evolução do método com o estudo de Collins et al. (1997) que quantificaram as assinaturas químicas estabelecidas a partir de verificação estatística e de um modelo multivariado de mistura de sedimentos, para identificação de fontes de sedimentos em duas Sub-bacias no rio Serven, Inglaterra.

Minella e Merten (2011) apresentaram uma síntese das principais etapas que envolvem a aplicação do método "*Fingerprint*" proposto por Collins et al. (1997), que serão descritas a seguir. Segundo os autores, a aplicação do método é composta pelas seguintes etapas: seleção das fontes, amostragem, caracterização química e física dos solos das fontes, análise estatística, contribuição das fontes e análise dos resultados. Na primeira etapa é feita a contagem das principais fontes em potencial, que estão contribuindo com os sedimentos para a rede de drenagem, que são identificadas observando a mobilização e transporte de sedimentos durante os eventos de chuva. Entre as mais comuns estão: áreas de lavoura,

estradas de terra, rede de drenagem e área urbanas. A etapa de amostragem deve ser feita de forma representativa, considerando toda a variabilidade espacial encontrada nas fontes de sedimentos. Depois deste procedimento, as amostras são encaminhadas para a caracterização química e física, na qual serão selecionadas as características físicas e os elementos químicos que possam ser utilizados como traçadores. O conjunto de variáveis selecionadas devem ter boa estabilidade no ambiente e permitir a distinção das diferentes fontes de sedimentos. Após serem pré-selecionadas, estas são submetidas a análises estatísticas para avaliar o potencial traçador individual de cada variável, para na sequência formar uma “assinatura química” a partir de um pequeno grupo de variáveis. A composição desta “assinatura química” deve permitir identificar as fontes e distingui-las, utilizando o teste não paramétrico (Kruskal Wallis) e análise de discriminação multivariada. As contribuições relativas de cada fonte são determinadas a partir de um modelo teórico que relaciona as concentrações dos grupos traçadores de cada fonte com a dos sedimentos em suspensão. Por fim, a partir das análises dos resultados da etapa anterior, a contribuição absoluta de cada fonte é determinada, possibilitando identificar os fatores que mais contribuem para a ocorrência dos processos de erosão e transporte de sedimentos na bacia.

Collins et al. (2010) aplicaram o método “Fingerprinting”, para identificar fontes de sedimentos na bacia do Rio Piddle, no sul da Inglaterra. Os autores analisaram a contribuição das fontes em três sub-bacias e concluíram que a erosão em estradas não pavimentadas em fazendas é uma fonte potencial, assim como áreas de pastagem, lavouras e nos canais que apresentaram médias variando de 31 e 55%, 1 e 19%, 23 e 49%, respectivamente.

Dos trabalhos realizados com a técnica no Brasil podemos citar: Minella, Walling; e Merten (2008); Minella et al. (2009); Tiecher et al. (2014) e Miguel et al (2014). Entre esses, Minella, Walling e Merten (2008) avaliaram a influência da aplicação de melhoramentos em técnicas de manejo na magnitude das taxas de erosão do solo. Duas condições foram avaliadas, antes e depois da implementação de práticas conservacionistas. Os autores constataram uma redução da produção de sedimentos emitidos pelas áreas de lavoura e estradas, referente às duas condições de 62% e 36% para 54% e 24%, respectivamente. Verificou-se também que a contribuição dos canais que antes era de 2% aumentou para 22%.

A técnica apresenta várias vantagens em relação às demais técnicas traçadoras, tais como: não apresentam limitações temporais; evita problemas operacionais encontrados em outras técnicas, como a incorporação de solo marcado; e a possibilidade de utilizar vários traçadores naturais para identificar fontes de sedimentos em grandes escalas (GUZMÁN et al., 2013). Entre as desvantagens e limitações do método, estão: exigência de

abordagens sofisticadas para avaliar a incerteza das previsões e métodos complementares para interpretar os resultados, como por exemplo, fotografias aéreas; dificuldade em vincular de forma quantitativa os sedimentos erodidos às suas fontes, devido ao comportamento não conservador das propriedades dos sedimentos durante seu transporte; para obtenção de resultados quantitativos consistentes, é necessário empregar várias propriedades dos sedimentos, exigindo grandes quantidades de sedimentos que nem sempre são de fácil obtenção, além do aumento dos custos com as análises (DAVIS; FOX, 2009; GUZMÁN et al., 2013).

3.2.2.2 Magnetismo do solo e substâncias magnéticas

As propriedades magnéticas dos constituintes minerais do solo, sobretudo os óxidos de ferro (magnetita, hematita e goethita), permitem discriminar vários tipos de solo (GUZMÁN et al., 2013). Em estudos de identificação de fontes de sedimentos, as propriedades magnéticas dos sedimentos são utilizadas por dois diferentes tipos de abordagem. Uma distingue as fontes empregando propriedades magnéticas traçadoras naturais presentes nos solos e sedimentos, e a outra incorpora traçadores magnéticos no solo, cujas concentrações podem ser determinadas através de medidas de suas propriedades magnéticas (GUZMÁN et al., 2013).

Entre as propriedades magnéticas mais utilizadas por ambos os tipos de abordagem está a susceptibilidade magnética, que é definida por Liu et al. (2012) como sendo a razão entre a magnetização do material e a força do campo magnético em que é medido, podendo este ser de alta (4,7 kHz) ou de baixa (0,47 kHz) frequência. No primeiro tipo de abordagem, são realizadas medidas das propriedades magnéticas do solo das fontes potenciais, de forma a obter assinaturas características que permitam diferenciar estas fontes, e posteriormente, através das análises dos sedimentos, identifica-las. Caitcheon (1998) utilizou este tipo de abordagem para identificar a contribuição relativa das fontes de sedimentos na bacia do rio Tumut, localizado na Região Sudeste da Austrália. O autor mediu a contribuição relativa dos componentes minerais magnéticos das fontes e comparou estes com os sedimentos na calha do rio. Os resultados obtidos mostraram que a fração areia fina (63 – 125 µm), a qual possui a maior concentração de componentes minerais magnéticos, representa a maior parte dos sedimentos encontrados no rio, sendo superior a 60%. A partir deste indicativo, o autor concluiu que as propriedades magnéticas podem auxiliar na identificação de fontes de sedimentos.

Nestes estudos, o viés introduzido pelo transporte seletivo das partículas surge como uma grande preocupação e tem sido abordado concentrando as análises de identificação das assinaturas magnéticas, somente às frações que apresentam maior probabilidade de serem transportadas, como mostra os exemplos a seguir. Walden, Slattery e Burt (1997), utilizaram os mesmos procedimentos adotados por Caitcheon (1998) para identificar fontes de sedimentos em uma bacia hidrográfica localizada na Inglaterra. No estudo, os autores adotaram uma fração granulométrica inferior a 63 μm , pois não havia nenhuma evidência de sedimentos com tamanho superior. Já no estudo realizado por Maher et al. (2009), sobre origem de sedimentos em bacias hidrográficas situadas na região nordeste da Austrália, a faixa granulométrica mais adequada ao estudo foi a da areia média (250 a 355 μm).

A interpretação das assinaturas magnéticas que relacionam os sedimentos erodidos às suas fontes, normalmente são baseadas em uma variedade de análises estatísticas, utilizando um ou mais parâmetros.

A segunda abordagem inclui a adição do traçador magnético no solo, que pode ser feita através da marcação do mesmo com substâncias magnéticas ou pela introdução de partículas magnéticas com tamanho e densidade semelhantes à dos solos estudados (GUZMÁN et al., 2013). Este tipo de abordagem que emprega a susceptibilidade magnética como parâmetro para monitorar o movimento do solo, normalmente é utilizado em estudos de erosão em pequena escala. O funcionamento da técnica consiste em adicionar uma fina camada de solo marcado na região de interesse, dividir esta área em regiões de amostragem e medir a susceptibilidade magnética antes e depois dos eventos de chuvas simuladas. Através desta comparação, uma redução nos valores de susceptibilidade magnética reflete as perdas do solo pelos processos de erosivos, e o aumento desses valores em determinada região indicam o aporte do solo marcado por mobilização.

Entre os estudos realizados a partir desta abordagem, podemos citar o de Parsons et al. (1993) que utilizaram o método a fim de rastrear os sedimentos produzidos pelo escoamento superficial em uma parcela localizada no Arizona, nos EUA. Os autores aplicaram magnetita em três transectos dispostos perpendicularmente à inclinação longitudinal em uma parcela de 18 m de largura por 29 cm de comprimento. Após ensaios com chuvas simuladas, os autores notaram problemas no transporte dos sedimentos, devido à diferença da densidade do traçador com a dos agregados do solo. Hu et al. (2011) desenvolveram cinco traçadores magnéticos a partir de combinações de solo fino, pó de ferro,

cinzas volantes² com cimento e bentonita, com o objetivo de selecionar traçadores para estudar padrões espaciais de erosão. Após realizarem também testes sob condições de chuvas simuladas, os autores constataram que apenas dois traçadores podem ser aplicados para o propósito do estudo, sendo estes capazes de se moverem em fase com o solo possibilitando medir o movimento dos sedimentos.

Guzmán et al. (2010) marcaram quatro tipos de solos representativos para a agricultura na Espanha com pó de ferro que foram misturados em diluições em série, para estudar o potencial deste material estimar perdas de solo através de medidas de susceptibilidade magnética. Os testes de lixiviação e mobilidade lateral do marcador realizados com chuvas simuladas, mostraram que ele não é lixiviado em um curto período de tempo e apresentou um comportamento satisfatório para a mobilidade lateral. Segundo os autores a maior limitação da técnica é a restrição de poder aplicá-la somente em áreas onde o solo pode ser perturbado pela incorporação do solo marcado, sendo uma limitação também para as técnicas que utilizam óxidos de terras raras, ¹³⁷Cs e grânulos magnetizados.

Ventura et al. (2002) desenvolveram traçadores magnéticos nos formatos alongado, oval e redondo, utilizando pós magnéticos revestidos com polímeros, para estudar o deslocamento e deposição do solo em escala de parcela de 4 m² sob chuva simulada. Os traçadores permitiram identificar o deslocamento e deposição do solo, porém a quantificação das taxas de erosão exige uma ampla gama de tamanhos e densidades destes traçadores para obter-se uma estimativa mais confiável.

Segundo Guzmán et al. (2013), as principais vantagens apresentadas pela técnica estão: aplicabilidade em ampla gama de escalas espaciais e temporais para poder identificar fontes de sedimentos, monitorar o movimento do solo e taxas de erosão do solo; utiliza tecnologia simples para medir as propriedades magnéticas do solo, que não requer um preparo complexo das amostras podendo ser realizadas em campo; permite um processamento de um grande número de amostras de custo relativamente barato, o que facilita um mapeamento mais preciso das propriedades magnéticas do solo. Em relação as desvantagens os autores citam: alguns marcadores magnéticos apresentam densidade superior aos dos agregados do solo e acabam interferindo no movimento do solo; ligação preferencial à fração mais fina do solo e a

² Cinzas Volantes: As cinzas volantes são subprodutos obtidos na geração de energia elétrica, a partir do carvão mineral, em usinas termelétricas. VARGAS, A.S.; DAL MOLIN, D.C.C.; VILELA, A.C.F.; JALALI, S.; GOMES, J.C. Cinzas volantes álcali-ativadas com solução combinada de NaOH e Ca (OH)₂. *Revista Matéria*, v. 12, n. 3, pp. 462 – 469, 2007. Disponível em: < <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10839>>. Acesso em: 05 jan. 2016.

impossibilidade de incorporar estes marcadores em solos perturbados, como por exemplo: áreas de relevo acidentado e de intenso manejo com máquinas agrícolas.

3.2.2.3 Elementos de Terras Raras (ETRs)

A utilização de elementos de terras raras (ETRs) como um novo método traçador para estudos de erosão foi desenvolvido nas últimas duas décadas (1980 e 1990) e tem demonstrado eficiência no monitoramento quantitativo das variações temporais e espaciais dos processos erosivos em comparação com as abordagens tradicionais (ZHU et al., 2010). Esse método tem sido empregado em estudos que abordam a evolução dos processos de erosão, determinação de parâmetros para a predição de erosão, investigações de assoreamentos e na identificação de fontes de sedimentos, sendo este último discutido de forma mais detalhada nesta revisão.

O grupo dos elementos terras raras (ETRs) é composto por 17 elementos que inclui o escândio (símbolo químico Sc), o ítrio (Y) e os 15 elementos da série dos lantanídeos do lantânio (La) ao lutécio (Lu) de numeração atômica que abrange a sequência do número 57 até o 71 na tabela periódica, os quais apresentam estado trivalente e raios iônicos que variam entre 0,861 Å (Lu^{+3}) e 1,03 Å (La^{3+}) semelhante ao do cálcio (Ca^{2+}) 0,99 Å, propriedade que lhes permite ser facilmente adsorvidos a argila (MAHLER; BENNETT; ZIMMERMAN, 1998).

Em síntese, este método consiste em incorporar os ETRs no solo e posteriormente, determinar as concentrações no solo e nos sedimentos coletados após os experimentos. Segundo a metodologia descrita por Zhang et al. (2001), primeiramente, o solo é peneirado de forma a separar a fração mais fina, depois esta fração é misturada através de diluições em série com os ETRs, e posteriormente este solo marcado é misturado ao solo em branco. As concentrações podem ser determinadas por meio de análise de extração ácida, e depois podem ser determinadas por análise instrumental por ativação com nêutrons (AIAN) ou por espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) após extração ácida.

Shi et al. (1997) foram os pioneiros em estudos abordando o método com ETRs para a identificação de fontes de sedimentos na escala de bacia hidrográfica. O estudo foi realizado na pequena bacia experimental de Xiao Fanjiagou situada no Planalto de Loess, região noroeste da China, delimitando três seções ao longo da bacia. Estas foram divididas em seis áreas onde aplicaram-se seis elementos (La, Ce, Sm, Eu, Dy e Nd), criando uma assinatura química para cada região onde foram realizadas simulações de chuva sob várias intensidades

em cada uma delas. Os resultados experimentais mostraram que a simulação da situação das fontes de sedimentos em uma bacia hidrográfica pode ser satisfatoriamente demonstrada pelo método traçador com ETRs. O experimento modelo ainda forneceu um método de trabalho de campo com a aplicação da técnica, embora os autores ressaltem a necessidade de algumas melhorias.

Entre outros estudos realizados em menor escala utilizando ETRs, podemos citar o de Michaelides et al. (2010) que estudaram os processos de destacamento e deposição em micro parcelas; Lei et al. (2006) os processos de erosão em sulco na escala de parcela; Deasy e Quinton (2010) estudaram o transporte e deposição de sedimentos em vertentes.

Segundo Zhang et al. (2001), os ETRs apresentam forte ligação com as partículas do solo, sendo incorporados de forma uniforme aos diferentes grupos de tamanho de agregados do solo, não interferindo no transporte de sedimentos, comportando-se da mesma forma que um solo não marcado e demonstrando baixa mobilidade vertical. Além disso, a mistura dos ETRs em pequenas quantidades não promove alterações significativas nas propriedades físico-químicas das partículas e agregados do solo (KIMOTO et al., 2006).

Dentre as principais vantagens em utilizar ETRs como traçadores de sedimentos estão: a disponibilidade de um número razoável de traçadores, a capacidade de formar ligações fortes com os agregados do solo e a possibilidade de ser detectados em baixas concentrações (ZHANG et al., 2001). Entretanto, eles também apresentam limitações, tais como: ligação preferencial à fração mais fina do solo, incorporação no perfil do solo sem perturbá-lo e incertezas nos processos analíticos (ICP-MS) após extração com ácido (KIMOTO et al., 2006). Segundo Land et al. (1999), a acidez do solo pode aumentar a mobilidade dos ETRs, podendo causar interferência no rastreamento em solos com pH muito baixo, devido aos processos de lixiviação e redistribuição que são favorecidos nesta condição.

3.2.2.4 “Fallout” Radionuclídeos

O método “Fallout” radionuclídeos utiliza os radioisótopos céσιο ^{137}Cs ($t_{1/2} = 30,17$ anos), berílio ^7Be ($t_{1/2} = 53,12$ dias) e chumbo ^{210}Pb ($t_{1/2} = 22,26$ anos) como traçadores em estudos de estimativas de taxas de erosão e identificação de fontes de sedimentos (GUZMÁN et al., 2013). A maioria dos estudos encontrados na literatura são realizados com céσιο ^{137}Cs , um radioisótopo artificial gerado pela fissão do urânio-238 e plutônio-239 lançados na atmosfera pelos testes com armas termonucleares realizados em meados de 1950

a início de 1970, e por acidentes nucleares como o de Chernobyl em 1987 (MABIT et al., 2008).

Os testes nucleares, que injetaram ^{137}Cs na estratosfera, iniciaram-se em 1954, atingiram o pico na década de 1960 e reduziram após a assinatura do tratado de proibição dos testes em 1963, caindo para quase zero em 1980. O ^{137}Cs foi distribuído globalmente antes de ser depositado sobre a paisagem, principalmente em associação com eventos de precipitação (GUIMARÃES, 1988). A quantidade de precipitações ou “Fallout” diferem entre os hemisférios norte e sul e a região equatorial, sendo superiores no hemisfério norte devido à realização dos testes nucleares nesta região, e bem inferiores na região equatorial e no hemisfério sul (MABIT et al., 2008).

O ^{137}Cs precipitado é fortemente adsorvido pela argila e partículas de matéria orgânica presentes no solo por meio da troca catiônica, apresentando mobilidade limitada por processos químicos, sendo essencialmente não trocável (TAMURA, 1964).

Segundo Guimarães e Andrelo (2001), áreas cultivadas e não cultivadas apresentam diferenças da distribuição do ^{137}Cs ao longo do perfil do solo, sendo que em solos não cultivados a concentração decresce exponencialmente com a profundidade, e apresenta uma distribuição praticamente uniforme até a camada arável em solos cultivados. O método para estimar erosão utilizando ^{137}Cs adota esta diferença como parâmetro de análise, a partir de um valor de referência obtido da atividade do ^{137}Cs de uma área não perturbada, sem sinais de perda ou deposição de solo, que posteriormente é comparado com a da área estudada. De acordo com Ritchie e McHenry (1990), quando a concentração de ^{137}Cs é superior ao da área de referência, indica ocorrência de deposição, e quando esta for inferior, caracteriza-se a perda do solo.

Para a identificação de fontes de sedimentos, o método parte do princípio de que diferentes fontes apresentam variações nas concentrações de ^{137}Cs e que estas permitem relacionar os sedimentos em suspensão presentes no rio com seu local de origem (WALLING, 2000).

Ritchie, Nearing e Rhoton, (2009) utilizaram ^{137}Cs e outras propriedades do solo para identificar as fontes potenciais de sedimentos nas pequenas sub-bacias (3, 7, 9, 10, 11 e 15) da bacia hidrográfica experimental USDA ARS Walnut Gulch, próximo a Tombstone, Arizona-EUA. Amostras de solo foram coletadas e analisadas a fim de estabelecer assinaturas químicas para as sub-bacias 3, 7 e 15 que são predominantemente compostas por vegetação arbustiva e para as sub-bacias 9, 10 e 11 com predomínio de gramíneas. Após comparar as análises realizadas nos solos e as dos sedimentos em suspensão, verificou-se que a contribuição

das sub-bacias 3, 7 e 15 são de respectivamente 46%, 22% e 18%, e que as sub-bacias 9, 10, e 11 contribuem apenas com 4%, 6% e 4%, respectivamente, dos sedimentos em suspensão medidos na saída da bacia de Walnut Gulch. A partir desses resultados, os autores concluíram que 86% dos sedimentos suspensos que deixam a bacia hidrográfica experimental Walnut Gulch são provenientes das sub-bacias com vegetação arbustiva e 14% das sub-bacias dominadas por gramíneas.

Schuller et al. (2013) realizaram um estudo aplicando a técnica “Fingerprint” utilizando os radionuclídeos ^{137}Cs , ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{40}K e quantidade de matéria orgânica com o objetivo de testar o potencial traçador destes parâmetros em discriminar fontes potenciais de sedimentos e suas contribuições relativas em bacias hidrográficas com atividade de silvicultura. Estudo foi realizado comparando uma área de tratamento, onde ocorre intensas operações de atividades de silvicultura e uma área controle, com adoção de um manejo menos intensivo. Para a área de tratamento foram selecionadas duas microbacias inseridas da bacia hidrográfica de Nascimento e para de controle duas microbacias situadas na bacia hidrográfica de Los Ulmos, estando estas duas bacias localizadas na porção centro-sul do Chile. Os resultados da aplicação do método indicaram que os parâmetros testados funcionaram como bons traçadores, sendo capazes de auxiliar na identificação e distinção das fontes potenciais. Em relação as contribuições relativas destas fontes, verificou-se um aumento na contribuição das fontes estradas e caminhos em ambas as áreas após a realização do corte raso, sendo mais intenso nas áreas de tratamento.

No Brasil, não foi documentado nenhum trabalho utilizando radionuclídeos para identificação de fontes de sedimentos, somente alguns trabalhos relacionados a determinação de processos de redistribuição do solo (GUIMARÃES, 1988; ANDRELLO; APPOLONI; GUIMARÃES, 2003).

O método “Fallout” radionuclídeos apresenta as seguintes vantagens para a determinação das taxas de erosão e deposição do solo: pode fornecer informação sobre as taxas e os padrões de redistribuição do solo em várias escalas temporais, não havendo restrições de escala, somente a exigência de um número maior de amostras conforme o aumento da escala; permite a análise dos processos que envolvem o movimento das partículas do solo em curtas escalas de tempo ou até um período de um século, variando de acordo com a meia vida do radionuclídeos; além disso, as taxas de erosão e sedimentação são retrospectivas, podendo ser obtidas com apenas uma única amostragem, eliminando os custos com campanhas de amostragem exigidas por métodos tradicionais de monitoramento e conferindo o mínimo de perturbação na área estudada. Entre as principais limitações da

técnica, estão: a seleção precisa do local para a obtenção dos valores de referência é vital para a precisão das estimativas; a aplicação da técnica exige uma equipe multidisciplinar, além de especialistas em espectrografia de raios gama; baixos estoques de ^{137}Cs nas regiões equatoriais e no hemisfério sul, devido a diferença no padrão global de precipitação, podem dificultar a aplicação da técnica; elevados custos dos equipamentos analíticos e a exigência de uma boa compreensão dos modelos de conversão, e seus parâmetros, pois trata-se de um método indireto (COLLINS; WALLING, 2004; GUZMÁN et al., 2013).

3.2.2.5. Outros traçadores

Este último tópico da revisão apresentará um panorama de abordagens alternativas que foram ou estão sendo desenvolvidas como potenciais traçadores de erosão do solo, como: partículas de vidro fluorescentes, esferas de cerâmica marcadas, entre outros.

Young e Holt (1968) desenvolveram traçadores utilizando partículas de vidro fluorescentes com densidade de $2,6 \text{ g.cm}^{-3}$ e quatro faixas de tamanho que foram testados sob condições de chuva simulada na escala de parcelas (4 m por 10 m), a fim de verificar a eficiência destes traçadores em rastrear o movimento do solo. Os resultados mostraram que os traçadores de tamanho 44–125 mm, apresentaram comportamento semelhante aos das partículas de minerais do solo, que foram observadas com luz ultravioleta.

Olmez e Pink (1994) apresentaram uma nova técnica traçadora através da marcação de sedimentos com ouro e prata, após imersão destas partículas em uma solução com estes elementos. A concentração dos metais foi obtida pela técnica analítica por ativação com nêutrons (AAN).

Plante, Duke e McGill (1999) desenvolveram um traçador a partir de esferas de cerâmica marcadas com disprósio (^{66}Dy) na concentração de 10 a 15% (m/m), que poderiam ser quantificadas por análise instrumental por ativação com nêutrons (AAN), com o objetivo de utilizá-los em estudos de agregação e translocação do solo.

Sharma et al. (2009) mostraram resultados preliminares de um novo traçador composto por microesferas de polímero codificadas com sequências de DNA sintético, que permite a confecção de vários traçadores com propriedades de transporte idênticas e que podem ser distinguidos uns dos outros em tempo real a partir da técnica de reações de cadeia de polimerase. Outra vantagem do método é a utilização de um polímero biodegradável que pode ser manipulado de modo a estabelecer sua duração no meio ambiente, propriedade que

pode conferir algumas vantagens em algumas condições experimentais. Esses traçadores foram desenvolvidos para aplicação direta na identificação de fontes de poluição difusa.

Uma alternativa já explorada como traçador no estudo do transporte de partículas é o uso de argilas marcadas, porém esse método foi utilizado apenas em ambientes aquáticos (YIN et al., 1993; KREZOSKI, 1988; KREZOSKI, 1989; MAHER et al., 1998). Spencer et al. (2007), Spencer et al. (2010) e Spencer et al. (2011) avaliaram a habilidade de adsorção e dessorção de elementos terras raras em diferentes argilominerais e seu potencial uso como traçadores em reservatórios. O interesse pela utilização dos elementos terras raras como “assinatura química” é justificado por apresentarem baixa concentração no solo, alta sensibilidade analítica e baixa toxicidade, características essenciais de um traçador (POLYAKOV; NEARING, 2004).

De acordo com Spencer et al. (2011) as argilas apresentam vantagens sobre alternativas sintéticas, pois exibem características físicas de transporte semelhantes aos dos sedimentos argilosos naturais. Além disso, afirmam que o efeito da alta diluição sofrida pelo traçador no contexto geoquímico de aplicação pode ser reduzido com o aumento do sinal químico do traçador a partir de uma maior incorporação de ETRs na argila. Porém, esse traçador desenvolvido apresentou baixa estabilidade em escalas de tempos maiores quando aplicados em locais de estudos com significativas alterações nos parâmetros ambientais como pH e força iônica da solução.

Guzmán et al. (2013) mencionam sobre algumas linhas de pesquisas que devem ser exploradas, tais como: a redução da incerteza associada com a conversão das taxas de concentrações dos traçadores em taxas de erosão; compreensão da distribuição do traçador ao longo do perfil do solo e sua afinidade com determinados tamanhos de agregados do solo, e o desenvolvimento de traçadores que requerem análise rápida, barata e que permita o processamento rápido de um elevado número de amostras. Os autores também destacam o papel das técnicas espectroscópicas, que no futuro podem fornecer baixo custo aos procedimentos analíticos, permitindo o processamento de um grande número de amostras de

comportamento plástico quando umedecido e rígido quando aquecido. A argila pode conter ainda matéria orgânica, óxidos, hidróxidos, além de minerais como quartzo, calcita, dolomita, feldspato entre outros, em menor quantidade (SANTOS, 1989). Outras definições são atribuídas de acordo com as áreas de aplicação (geologia, pedologia, agronomia, mineralogia, engenharia e sedimentologia), de modo a considerar as propriedades mais relevantes de cada área em sua definição (RAUTUREAU et al., 2017). É possível diferenciar os termos argila de argilomineral, sendo que o primeiro refere-se à matéria prima natural e o segundo como o constituinte mais abundante da fase cristalina da argila.

O termo argilomineral é empregado para designar silicatos hidratados de estruturas em camadas ou lamelares e fibrosas. A estrutura do argilomineral, mais especificamente dos filossilicatos é constituída por folhas tetraédricas ajustadas a folhas octaédricas cujas junções formam camadas. As folhas tetraédricas são constituídas principalmente por Si^{4+} e Al^{3+} , eventualmente Fe^{3+} e Fe^{2+} posicionado no centro com quatro oxigênios nos vértices (Figura 1a). Já as folhas octaédricas são formadas por seis grupos hidroxílicos ou oxigênios nos vértices do octaedro e por átomos de Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , ocasionalmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Li^+ situados no centro conforme demonstrado na Figura 1b. A estrutura lamelar é formada pela sobreposição das folhas tetraédricas e octaédricas através do compartilhamento de um oxigênio da estrutura tetraédrica com um octaedro Al-O/OH da folha octaédrica. As ligações químicas que envolvem a formação das lamelas são fortes, do tipo covalente, ao passo que as ligações entre as lamelas adjacentes são relativamente fracas, o que permite a separação das lamelas quando em contato água ou ambientes úmidos.

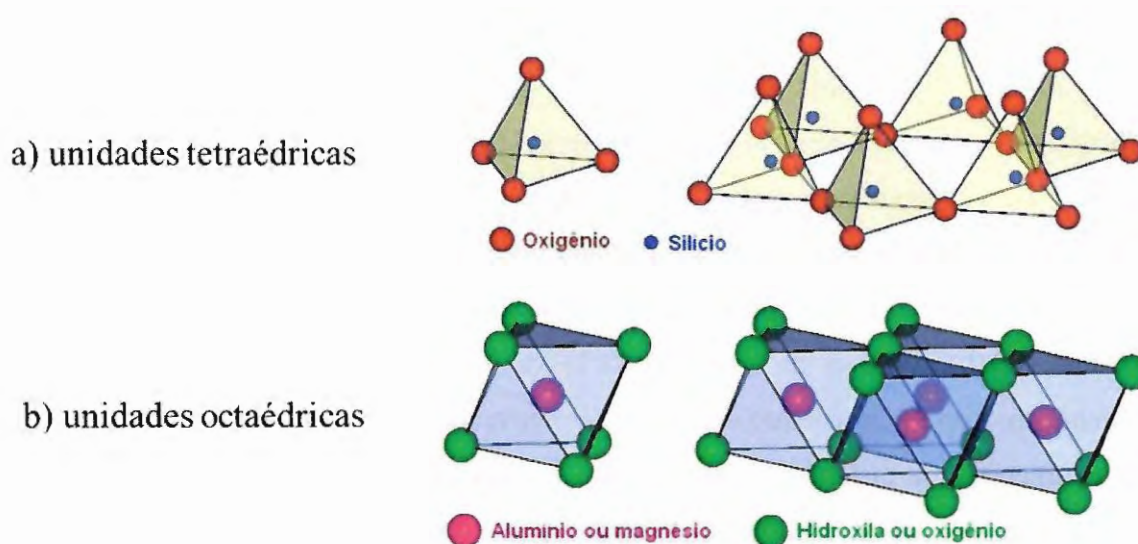


Figura 1. Diagrama esquemático de uma folha tetraédrica (a) e de uma folha octaédrica (b). Fonte: adaptado de Carastan (2007).

A estrutura lamelar é classificada a partir da razão de sobreposição de folhas tetraédricas e octaédricas. Quando a razão entre as folhas é de 1:1 estas são classificadas como difórmicas e não expansivas, e quando a razão é de 2:1 como trifórmicas e expansivas (SANTOS, 1989). Dentre os argilominerais do tipo 2:1, o grupo das esmectitas destaca-se como sendo um dos mais importantes, devido a sua marcante presença em solos e sedimentos. Este grupo é composto pelos argilominerais tais como: montmorilonita, beidelita, hectorita, nontronita e a saponita, tendo como o principal e mais comum a montmorilonita (SANTOS, 1989).

A estrutura da montmorilonita (Figura 2) é composta por uma folha octaédrica ligada entre duas folhas tetraédricas através de átomos de oxigênio de borda.

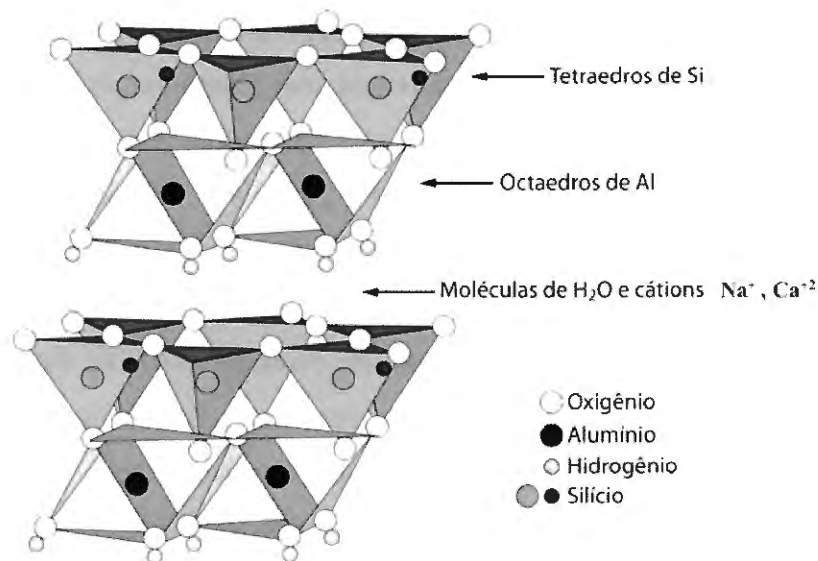


Figura 2. Diagrama esquemático da montmorilonita (2:1). Fonte: Lepsch (2011).

Os sítios octaédricos são ocupados principalmente por íons Al^{3+} que são parcialmente substituídos por cátions de menor valência como Mg^{2+} ou Fe^{2+} , e os tetraédricos são ocupados por Si^{4+} com alguma substituição de Al^{3+} . Essa substituição provoca um desequilíbrio de carga negativa na camada, que é neutralizada por íons hidratados trocáveis, como Na^+ e/ou Ca^{2+} , localizados no espaço interlamelar (SCHOLTZOVA et al., 2013; SARIER; ONDER; ERSOY, 2010). O tipo de estrutura (2:1) da montmorilonita permite a expansão ou inchamento quando em contato com água, promovendo o aumento do espaço interlamelar e, por conseguinte da distância basal referente ao plano (d_{001}). Segundo Moore e Reynolds Jr (1989) o espaço entre as lamelas é uma função do tamanho e das cargas dos cátions interlamelares presentes na estrutura.

As montmorilonitas podem ser sódicas ou cálcicas de acordo com a predominância de cada elemento na estrutura e apresentam características diferentes em relação ao processo de expansão. No caso das sódicas, estas apresentam a capacidade de inchar podendo aumentar em 20 vezes o volume da argila seca, enquanto a cálcica não apresenta esta característica (SANTOS, 1989). No processo de inchamento ocorre a hidratação dos cátions trocáveis, condição que favorece a troca de forma estequiométrica por outros cátions compensadores de cargas.

A montmorilonita assim como o quartzo, cristobatita, feldspatos, zeólitas e vários tipos de argilominerais não estão disponíveis isoladamente na natureza, sendo encontrados no mineral denominado de bentonita (PARK et al., 2016). O Brasil apresenta um total estimado em 35,7 milhões de toneladas do minério, que estão distribuídos geograficamente nas seguintes proporções: Paraná concentra 44,7% do total, o estado de São Paulo (24,2%), Paraíba (20,8%), Bahia (8,4%) e o Rio Grande do Sul (2,0%) (MEDEIROS, 2016).

Algumas propriedades como a alta capacidade de troca iônica, elevada área superficial, alta capacidade de adsorção e plasticidade, determinam as diversas aplicações da montmorilonita na indústria. Entre as aplicações estão: aditivos com finalidade de estabilizante para tintas, aditivos para concreto, adsorção e retenção de resíduos contaminantes sólidos, agentes ligantes para areias de moldagem para fundição de metais que não usam água, componentes tixotrópicos em fluidos à base de óleo para perfuração de poços de petróleo, indústrias de fundição de metais, lubrificantes, massa para vedação e moldagem, revestimentos de reservatórios de disposição de resíduos, tratamento de águas contaminadas e de efluentes (PAIVA; MORALES; VALENZUELA DÍAZ, 2008).

Além desses usos, a montmorilonita tem sido utilizada em estudos por diversas áreas, entre elas no desenvolvimento de novos materiais, seja como componente principal ou secundário.

3.4. Terras Raras

A *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) define os elementos terras raras (ETRs) como sendo os 15 elementos da série dos lantanídeos (número atômico entre $Z = 57$, lantânio e $Z = 71$, lutécio) na tabela periódica, mais os elementos escândio (Sc, $Z = 21$) e ítrio (Y, $Z = 39$). Na Tabela 1 são apresentados o número atômico, e o raio iônico dos 15 elementos que compõe a série dos lantanídeos.

Tabela 1. Nome, número atômico e raio iônico dos ETRs. Fonte: Marcus (1985);

Elemento	Nº Atômico(Z)	Raio iônico (nm)
Lantânio (La)	57	0,106
Cério (Ce)	58	0,103
Praseodímio (Pr)	59	0,101
Neodímio (Nd)	60	0,099
Promécio (Pm)	61	0,098
Samário (Sm)	62	0,096
Európio (Eu)	63	0,095
Gadolínio (Gd)	64	0,094
Térbio (Tb)	65	0,092
Disprósio (Dy)	66	0,091
Hólmio (Ho)	67	0,089
Érbio (Er)	68	0,088
Túlio (Tm)	69	0,087
Itérbio (Yb)	70	0,086
Lutécio (Lu)	71	0,085

Os ETRs são divididos com base na sua massa atômica em leves (números atômicos 57 a 64) que compreende os elementos lantânio, cério, praseodímio, neodímio, promécio, samário, európio e gadolínio e pesados (números atômicos 65 a 71) abrangendo os elementos térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio (USGS, 2014). A origem do termo terras em “terras raras” deve-se a denominação geral dada aos óxidos (assim como terras alcalinas ou metais alcalinos terrosos), forma na qual os ETRs foram isolados, a partir dos seus minerais ao longo dos séculos XVIII e XIX. Enquanto o termo “raras” explica-se pelo fato de inicialmente os elementos serem encontrados em apenas alguns minerais de uma região da Suécia, chamada Ytterby, e pela dificuldade de separá-los nesse período (ABRÃO, 1994).

Segundo Zdzislaw e Agnieszka (2015) o uso do termo “terras raras” é um equívoco já que a concentração média na crosta terrestre é relativamente alta, com cerca de 0,015%. A título de exemplo, o cério é o mais abundante com concentrações semelhantes aos elementos níquel e cobre, e os ETRs como túlio e lutécio, tidos como os mais raros, superam os valores do bismuto, prata ou platina (COTTON, 2006).

Existem mais de 200 minerais contendo quantidades variáveis de ETRs, os quais são divididos em três categorias: os que possuem quantidades traço de ETRs; os minerais que possuem quantidade mínima de ETRs mas não são seus componentes básicos; e os minérios que apresentam alta concentração de ETRs. Embora exista uma grande variedade desses minérios, apenas três deles são considerados viáveis para a extração de ETRs, sendo eles a bastnasita, xenotima e monazita (ZONGSEN; MINBO, 1995). Dentre esses três, a monazita é o principal minério encontrado no Brasil, principalmente na região litorânea dos estados do Rio de Janeiro e Espírito Santo (ROSENTAL, 2008).

Em 2017, a produção mundial de ETRs foi de aproximadamente 130.000 t, sendo a China responsável por cerca de 81% da produção, seguida por Austrália (15%), Brasil (1,5%), e o restante (2,5%) produzidos na Índia, Malásia, Rússia, Tailândia e Vietnã (USGS, 2018).

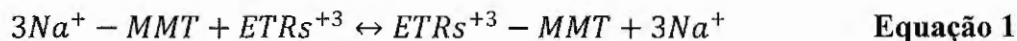
Os ETRs são amplamente utilizados nas áreas de tecnologia, devido as suas propriedades químicas, espectroscópicas e magnéticas. Dentre as principais áreas de aplicação estão: catalisadores automotivos, pedras de isqueiros, polimento de vidros, vidro, fósforo e pigmentos, metalurgia, baterias, ímãs permanentes, cerâmica, visualização de imagens em exames laboratoriais, supercondutores, repetidores laser, baterias miniaturizadas, entre outras (LAPIDO; LOUREIRO, 2013). Na área de sedimentologia os ETRs são utilizados como um método traçador para estudos de erosão, conforme apresentado no tópico 3.2.3.2 da revisão. O presente estudo propõe a utilização de ETRs para o mesmo objetivo dos trabalhos abordados no item citado, porém ao invés de dispersar os óxidos diretamente no solo, os ETRs são incorporados em uma argila.

3.4.1 Troca iônica: Montmorilonita e Terras Raras

A afinidade ou grau de troca iônica dos materiais depende da carga e do tamanho dos íons na solução utilizada. A capacidade de troca de um cátion é proporcional ao valor de sua valência, ou seja, $C^{+1} < C^{+2} < C^{+3}$ e inversamente proporcional à energia de hidratação. Portanto, íons de maior valência são mais fortemente atraídos pelo material trocador (GRIM, 1953; SANTOS, 1989; MONTE et al., 2003). Para íons que possuem a mesma valência, a seletividade de troca iônica depende do raio iônico. Neste caso, a interação eletrostática será mais forte com a superfície da argila para cátions de menor raio iônico do que para os de maior raio (JIA, 1987; MCBRIDE, 1980). Neste sentido, considerando os raios iônicos dos ETRs (Tabela 1), a preferência de troca iônica aumenta do La^{+3} para o Lu^{+3} .

Coppin et al. (2002) mostraram evidências de que o processo de adsorção de ETRs em argilas, como caulinita e Na-montmorilonita, ocorre através de dois mecanismos de sorção que são denominados de superfície de complexação e troca de cátions. O primeiro ocorre quando os íons se ligam diretamente à superfície sem moléculas de água intermediárias e exibe uma forte dependência do pH do meio. Nesse caso, quando o cátion tem uma forte atração pelos sítios da superfície podem formar uma ligação covalente com a estrutura. Já o mecanismo de troca iônica ocorre entre os cátions compensadores nas lamelas, depende da capacidade de troca catiônica da argila e não do pH. Os estudos de Miller et al. (1982), Bradbury e Baeyens (2002) e mais recentemente Tertre et al. (2006) sobre esse processo de sorção de ETRs em argila relatam que as reações de troca iônica, ou seja, $ETRs^{3+}$ deslocando M^+ , são praticamente independentes das condições de pH e temperatura para as faixas ácida ou neutra em temperaturas abaixo de 80 °C. Já no processo de complexação superficial verificaram um caráter endotérmico da reação e o favorecimento desse mecanismo em condições de pH neutro ou alcalino.

A troca iônica entre os cátions Na^+ da montmorilonita e os ETR^{+3} da solução ocorre sob uma razão estequiométrica de 3:1 (Equação 1), como já confirmado em trabalhos de seletividade de adsorção de ETRs nesse argilomineral (BONNOT-COURTOIS; JAFFREZIC-RENAULT, 1982; MAZA-RODRIGUEZ et al., 1992).



Bonnot-Courtois e Jaffrezic-Renault (1982) relatam no estudo realizado sobre os fatores que afetam à retenção de íons ETRs nas argilas que a cinética na reação de troca é rápida, quase instantânea. Outros autores como Aja (1998) estudou o processo de sorção de Nd na caulinita e verificou que um equilíbrio na troca após 15 min de reação. Em geral pode-se afirmar que o mecanismo de troca iônica é reversível, independente do pH e da temperatura, isto é, de cinética rápida, sendo assim possível esperar um comportamento semelhante para lixiviação dos cátions (MOLDOVEANU; PAPANGELAKIS, 2013). Em um estudo de lixiviação de ETRs em minérios, Tian et al. (2010) relataram que o processo de eluição ($T = 25$ a 95 °C) se aproximou do equilíbrio após 8 min.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados na preparação dos traçadores de erosão, utilizando diferentes soluções como fonte de elementos de terras raras (ETR), assim como informações sobre as técnicas de caracterização realizadas e metodologia para avaliação da estabilidade e mobilidade desses traçadores.

4.1 Materiais

A síntese do traçador foi realizada utilizando o argilomineral montmorilonita (MMT) da marca Drescon S/A – Produtos de Perfurações, com tamanho médio de partícula de 230 nm. A Tabela 2 apresenta a composição química dessa argila, determinada por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES). A análise foi realizada em duplicata após fusão da amostra com metaborato de lítio (relação amostra/fundente: 1:10) em cadinho de grafite e posteriormente realizado a leitura em um espectrômetro Perkin Elmer Optima 7300 DV no laboratório SGS Geosol (Vespasiano – MG).

Tabela 2. Composição química do argilomineral montmorilonita (MMT).

Componentes (%)	
SiO ₂	57,52 ± 1,08
Al ₂ O ₃	17,66 ± 0,19
Fe ₂ O ₃	8,02 ± 0,16
MgO	2,36 ± 0,08
Na ₂ O	2,25 ± 0,08
CaO	0,65 ± 0,01
K ₂ O	0,65 ± 0,02
MnO	0,015 ± 0,01
P ₂ O ₅	0,06 ± 0,0
TiO ₂	1,0 ± 0,04
Traço	0.189
Perda por ignição	7,18

Para a síntese dos traçadores duas fontes de ETR foram utilizadas, sendo um cloreto de lantânio (LaCl₃, 99,9%) obtido da empresa Sigma-Aldrich e uma solução de cloreto de

ETR denominada de CILa40 adquirida das Indústrias nucleares do Brasil – INB. Por tratar-se de um resíduo oriundo do processo de extração ETR do minério monazita, a solução de CILa40 foi uma alternativa economicamente viável em relação ao cloreto de lantânio comercial para a síntese do traçador. A Tabela 3 mostra a concentração dos ETR presentes na solução de CILa40 – INB, determinada por espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) no laboratório SGS Geosol.

Tabela 3. Concentração em (%) dos ETR presentes na solução de CILa40 – INB.

Elementos (%)												
Nd	La	Pr	Ce	Gd	Sm	Y	Tb	Dy	Er	Ho	Yb	Lu
9,08	7,65	2,26	0,98	0,0618	0,0349	0,0203	0,0063	0,0056	0,0015	0	0	0

4.2 Desenvolvimento da argila marcada

4.2.1 Síntese da argila marcada

Para obter as argilas marcadas com ETRs como “assinatura química” utilizou-se um resíduo industrial (ROSENTAL, 2008) denominado solução de cloreto de lantânio 40 (CILa40-INB) e um precursor comercial de lantânio ($\text{LaCl}_3 > 99\%$, Sigma Aldrich) como material de referência. A modificação química das argilas com ETRs foi realizada por um procedimento de troca iônica (cátions mono e divalente) descrito por Moore et al. (1997). O procedimento consiste em adicionar para cada 1 kg de montmorilonita natural (Na-MMT), 2,5 L da solução de $\text{LaCl}_3 (>99\%$, Sigma Aldrich) ou CILa40 (INB) a 0,1 mol/L em um béquer e deixar em contato por 24 h a temperatura de 25 °C. Após esse período a dispersão foi centrifugada por 5 min a 7000 rpm, o líquido foi retirado, e adicionou-se ao sólido uma nova solução nas mesmas condições iniciais, ficando em contato por mais 48 h a 25 °C. Ao término desse período a argila foi novamente centrifugada (7000 rpm por 5 min) para a retirada do sobrenadante. Finalmente, a argila foi lavada com água destilada até que o pH da água de lavagem fosse igual a 7. Esse procedimento foi adotado para garantir a remoção do excesso dos íons ETRs e cloreto da superfície da argila. Após a etapa de lavagem, a argila foi seca em estufa a 60 °C por 24 h e passou por um processo de moagem utilizando um moinho martelo. Ao final a argila modificada com o precursor comercial ($\text{LaCl}_3 > 99\%$, Sigma Aldrich) foi denominada de La-MMT, e a modificada com o resíduo industrial (CILa40-INB)

de La40-MMT. O esquema da Figura 3 descreve todas as etapas de síntese das argilas marcadas.

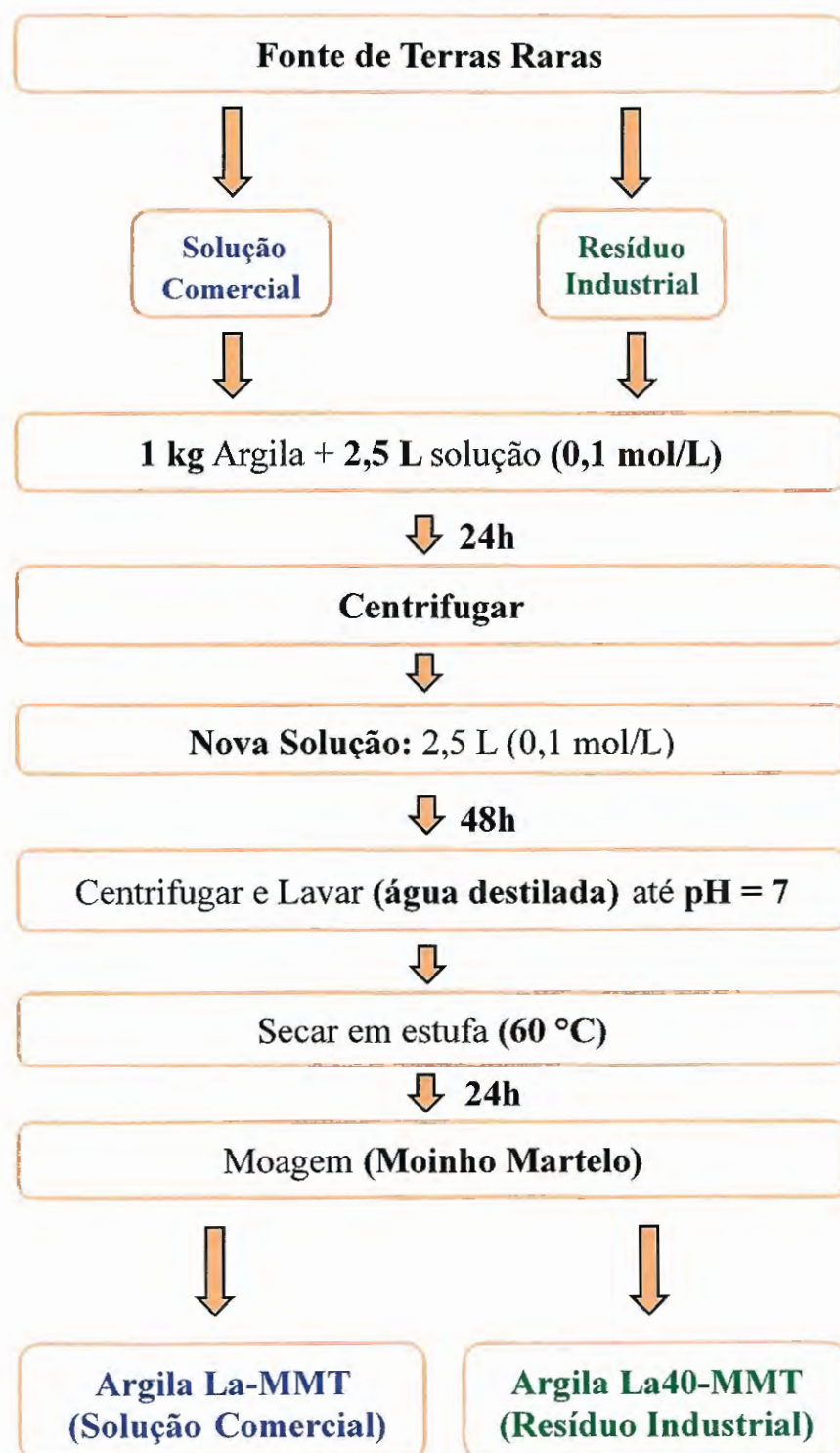


Figura 3. Resumo do procedimento realizado para a síntese das argilas marcadas.



4.2.2 Caracterização do traçador

4.2.2.1 Difratometria de raios – X

A técnica de difratometria de raios X (DRX) foi realizada para identificar alterações na estrutura cristalina das argilas marcadas (La-MMT e La40-MMT) promovido pela substituição dos cátions trocáveis (Na^+ , Ca^{2+} e K^+) da argila Na-MMT pelos ETRs³⁺ durante o processo de síntese.

Os difratogramas das argilas marcadas (La-MMT – La40-MMT) e da Na-MMT foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, com radiação Cu do $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ nm, 30 kV e 30 mA), instalado na Embrapa Instrumentação. As análises foram realizadas adotando velocidade do goniômetro de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, sendo a intensidade relativa registrada na faixa de varredura de $2^\circ < 2\theta < 80^\circ$, com passo de $0,02^\circ$ a cada 0,02 seg, utilizando o método do pó compactado no porta amostra padrão.

A difração produz um máximo de interferência de ordem “n” para ângulos que satisfaçam a Lei de Bragg. A Lei de Bragg considera apenas a distância interplanar entre planos (hkl) os quais perfazem um ângulo θ com o feixe incidente e que é igual ao ângulo do feixe refratado (CULLITY, 1967), conforme pode-se ver na Figura 4

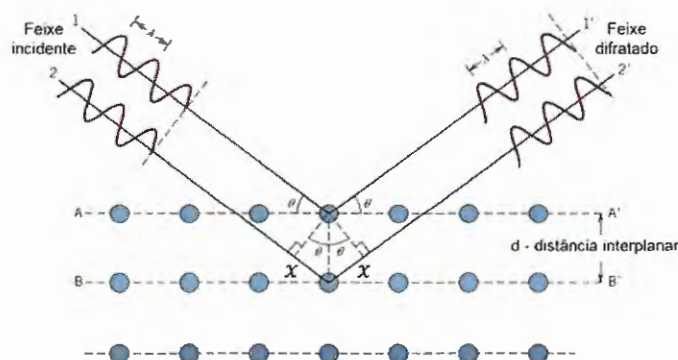


Figura 4. Representação da incidência e difração do feixe de raios-X. Fonte: Adaptado de Callister e Rethwich (2007)

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Equação 2

Onde: λ é o comprimento de onda (Cu- $\text{K}\alpha$ $\lambda = 0.15406$ nm); d é a distância interplanar (nm); θ é o ângulo de Bragg (em radianos); n é uma constante (foi adotado $n=1$).

A distância interplanar (d (nm)) da Na-MMT e das argilas (La-MMT – La40-MMT) foi calculada em nanômetros (nm) conforme a posição dos picos do plano (001), característico

da argila. O aumento da distância interplanar do plano (001), foi utilizado como indicativo da inserção da assinatura química (ETRs³⁺) na estrutura da argila. Assim, a partir da Equação 2 os valores das distâncias interplanares foram obtidos pela Equação 3.

$$d(001) = \frac{0.15406}{2 \cdot \sin \theta} \quad \text{Equação 3}$$

4.2.2.2 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para verificar as alterações nos espectros vibracionais da Na-MMT devido à coordenação com os ETRs após o processo de síntese das argilas marcadas (La-MMT e La40-MMT). As análises foram realizadas na Embrapa Instrumentação, utilizando um espectrofotômetro PerkinElmer Spectrum 1000 acoplado a um microcomputador com registros na faixa espectral de 4000 a 400 cm⁻¹, com 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹. A preparação das amostras foi feita pela técnica da pastilha, misturando brometo de potássio em pó (KBr) à amostra finamente pulverizada e, a seguir, a mistura foi prensada até a obtenção de uma pastilha fina em formato de disco.

4.2.2.3 Fisissorção de N₂

A caracterização textural das argilas marcadas (La-MMT e La40-MMT) e da Na-MMT teve por finalidade verificar se houve variação na área superficial específica (A_{BET}) e do volume específico de poros (V_p) decorrente do processo de inserção dos ETRs na estrutura da argila. As análises foram realizadas em um equipamento Micromeritics ASAP-2020 instalado na Embrapa Instrumentação-São Carlos-SP. As argilas foram pré-tratadas (desgaseificação) por aquecimento a 70 °C sob vácuo até alcançar a pressão de desgaseificação inferior a 20 mmHg. As áreas superficiais específicas calculadas pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e volume dos poros foi obtido considerando o volume máximo de nitrogênio adsorvido na pressão relativa (p/p₀) igual a 0,98.

4.2.2.4 Picnometria de He

A densidade real foi determinada pela técnica de picnometria de gás hélio a fim de compor a caracterização física da Na-MMT e das argilas marcadas sintetizadas (La-MMT e La40-MMT), para que fosse possível comparar os valores obtidos após a Na-MMT ter sido

submetida aos dois tratamentos com ETRs. As análises foram realizadas no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) na UFSCar São Carlos - SP, utilizando um picnômetro de gás hélio da Micromeritics, modelo Accupyo 1330, operado com pressão do gás de 19,5 Psi.

4.2.2.5 Microscopia eletrônica por varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS)

A microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e a espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) foram realizadas para avaliar as alterações na morfologia e a composição química da Na-MMT após o processo de síntese das argilas marcadas (La-MMT e La40-MMT). As análises foram realizadas utilizando um microscópio de varredura eletrônica JEOL Microscopic, modelo JSM 651 acoplado a um sistema de análise de energia dispersiva de raios X (Thermo Scientific NSS), instalados na Embrapa Instrumentação - São Carlos-SP. As amostras foram preparadas dispersando uma pequena quantidade sobre uma fita de carbono aderida sobre um porta amostra metálico (*stub*) e revestidas com ouro (PEREIRA et al., 2012). Após a preparação dos porta amostras estes foram submetidos a uma câmara de evaporação (Leica EM SCD 050) para serem analisados.

4.2.2.6 Espectroscopia de fluorescência de raios – X

A técnica de espectroscopia de fluorescência de raios-X foi empregada para a análise química semi-quantitativa dos elementos presentes na Na-MMT e nas argilas marcadas (La-MMT e La40-MMT).

As análises foram realizadas utilizando um espectrômetro da marca PANalytical, modelo MiniPal 4 com tubos de raios – X com ânodo de ródio (Rh), na central de análises químicas instrumentais (CAQI) USP- São Carlos. As amostras foram analisadas à 25 °C sob atmosfera de hélio com tempo de análise de 420 seg e identificadas e quantificadas quimicamente pelo *software* de operação do equipamento Omnian, fornecendo as concentrações em porcentagem massa/massa (% m/m).

4.3 Teste de estabilidade

Os testes de estabilidade das argilas marcadas (La-MMT e La40-MMT) foram realizados para verificar se o teor de ETR contido nelas mantém-se estável em condições de

pH ácido, neutro ou básico, permitindo avaliar a faixa de interesse de pH do solo ($4,75 \pm 0,07$) utilizado neste estudo (neossolo quartzarênico).

Para realização desses testes em meio aquoso utilizou-se as metodologias adaptadas de Pereira et al., (2012) aplicados em estudos de liberação controlada de fertilizantes. Os testes foram realizados em triplicata, conduzidos em béqueres de 500 ml, usando 300 ml de soluções de NaOH ou HCl, que foram preparadas para cinco valores de pH (1, 4, 7, 9 e 12). Um grama de cada argila marcada (La-MMT ou La40-MMT) foi colocado em membranas de diálise (Sigma-Aldrich, Dialysis Tubing, Benzoylated, ≤ 1.200 daltons) e adicionado nas soluções com os pH pré-estabelecidos. Manteve-se o sistema sob agitação constante por 7 dias à temperatura ambiente. Após este período as argilas marcadas foram centrifugadas por 5 min a 7000 rpm, secas a 60°C por 24h e submetidos à análise química por fluorescência de raios – X para determinar a concentração de ETR após o tratamento em diferentes valores de pH. As análises de espectroscopia de fluorescência de raios-X foram realizadas nas mesmas condições apresentadas no item 4.2.2.6.

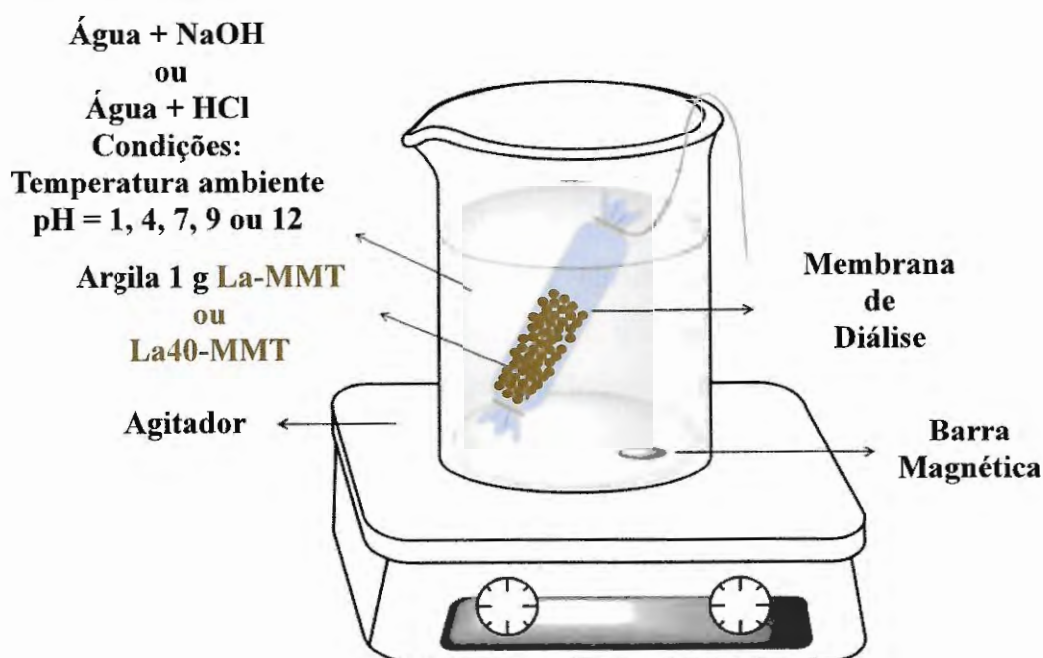


Figura 5. Esquema representando a metodologia para o teste de estabilidade. Fonte: Adaptado de Pereira et al., (2012).

4.4 Avaliação da mobilidade da argila marcada La40-MMT

Neste item serão apresentados os materiais e os procedimentos metodológicos utilizados para avaliar: a mobilidade vertical da argila marcada (La40-MMT) através de experimentos de lixiviação em colunas de solo; a mobilidade horizontal a partir de testes em

parcelas de erosão nas dimensões: 1 x 0,5 x 0,3 m sob condições de chuva simulada, e 20 x 5m (instaladas no campo) sob condições de chuva natural.

O solo utilizado no estudo para avaliar a mobilidade vertical e horizontal da argila marcada foi o Neossolo Quartzarênico. Essa escolha ocorreu devido a sua representatividade na região Oeste do estado de São Paulo e no bioma Cerrado (15%). Além disso, esse solo está presente nas parcelas de erosão com solo exposto instaladas no Instituto Arruda Botelho (Itirapina – SP) que permitiram os testes de mobilidade da argila marcada nesta escala. O sistema de monitoramento das parcelas de erosão será melhor detalhado no item 4.4.4.

4.4.1 Caracterização do solo e sedimentos erodidos coletados nos testes de mobilidade

4.4.1.1 Granulometria

A análise foi utilizada para determinar a granulometria do solo (Neossolo Quartzarênico) e dos sedimentos erodidos coletados durante o teste de mobilidade horizontal da argila marcada (La40-MMT) nas parcelas de erosão no campo (item 4.4.4). As análises foram realizadas em um analisador granulométrico automático, desenvolvido pelo método de Vaz et al., (1992) que encontra-se disponível na Embrapa Instrumentação - São Carlos - SP.

O método é baseado na atenuação de um feixe de raios gama (Lei de Beer-Lambert) e no princípio da sedimentação de partículas em um meio líquido (Lei de Stokes). A atenuação de raios gama é utilizada para calcular a concentração relativa C/C_0 ao longo da amostra, a partir de uma modificação na Lei de Beer-Lambert, conforme mostra a Equação 4.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\ln\left(\frac{I_0}{I}\right)}{x \left(\mu_\rho - \frac{\mu_\rho D_w}{D_\rho}\right)} * 100 \text{ [%]} \quad \text{Equação 4}$$

onde: C_0 [g/L] é a concentração total, x [cm] é a espessura interna do recipiente, I_0 [cps] corresponde ao número de fótons que atravessam o recipiente preenchido apenas com água e I [cps] quando o recipiente está preenchido com a solução (água e partículas), μ_ρ e μ_w [cm²/g] são os coeficientes de atenuação em massa do solo e da água, respectivamente, D_ρ [g/cm³] é a densidade das partículas de solo; e D_w [g/cm³] é a densidade de água.

A velocidade de queda das partículas em meio líquido é calculada pela lei de Stokes a partir da Equação 5.

$$t = \frac{18h\eta}{d^2 g (D_p - D_w)}$$

Equação 5

Em que: η [poise] é a viscosidade da água e g [cm/s²] é a aceleração da gravidade. O tempo t [s] e a altura h [cm] determinam quando e onde as medidas de atenuação devem ser feitas para calcular o menor diâmetro d [μm], de tal modo que todas as partículas maiores já sedimentaram abaixo da altura h . Assim, a concentração obtida nesse nível está correlacionada com os tamanhos de partículas maiores ou iguais a d .

Para realizar a análise granulométrica com o analisador automático, primeiramente é preciso obter o parâmetro I_0 , através da calibração de branco utilizando um recipiente de formato cúbico (cubeta de policarbonato) contendo água destilada. Após este procedimento realizou-se a determinação do coeficiente de atenuação. Para isso, recipientes de formato cúbico de 4 centímetros de aresta interna foram preenchidos com o solo seco e destorroado, e submetidos a uma rotina de medida estabelecida pelo *software* do analisador, com duração de 5 min por amostra. Depois de calibrar o equipamento e obter os coeficientes de atenuação das amostras, iniciou-se o procedimento de preparo das amostras para a análise granulométrica. No preparo, o solo foi seco em estufa, destorroado e peneirado em malha de 2 mm. Na sequência, as partículas de solo foram dispersas em uma solução de hidróxido de sódio e submetidas a agitação durante 24h. Ao término desse procedimento, aproximadamente 40 g da amostra de solo foi diluída até a concentração de 100 g.L⁻¹, totalizando um volume próximo de 400 cm³, em cerca de 16 cm de altura no recipiente. O recipiente contendo a solução diluída foi colocado no analisador e deu-se início a análise através do *software* do equipamento (*Particle Size Analyze*). O *software* do analisador realiza todos os cálculos necessários para a análise e ao término deste procedimento efetua o ajuste dos dados obtidos à uma curva sigmoide a partir da equação logística (Equação 6).

$$\frac{C_1^* - C_2^*}{1 + \left(\frac{d}{d_0}\right)^\rho} + C_2^*$$

Equação 6

onde: d_0 é o ponto central da escala de diâmetros, C_1^* (C_1/C_0) é o valor inicial, C_2^* (C_2/C_0) é o valor final e ρ é um parâmetro de regressão.

Como a relação C/C_0 e d tem formato sigmoide para qualquer tipo de solo, o melhor ajuste é obtido a partir da equação logística (Equação 6).

O equipamento permite a determinação da curva detalhada do tamanho de partículas.

4.4.1.2 pH e a capacidade de troca catiônica do solo (CTC)

O pH foi determinado pelo método de análise descrito em Embrapa (1997) no laboratório de análises químicas da Embrapa Pecuária Sudeste-São Carlos-SP. Para aferir o pH do solo colocou-se 10 ml de solo em béquer plástico de 100 ml. Em seguida adicionou-se 25 ml de água e agitou-se a amostra e depois deixou em repouso por 1h. Após este tempo, agitou-se a amostra novamente e aferiu-se o pH com pHmetro devidamente calibrado (marca Analion, do modelo PM608.).

A capacidade de adsorver ou reter cátions básicos, cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), potássio (K^+) e ácidos, hidrogênio (H^+) e alumínio (Al^{+3}) pelos constituintes da fração argila (< 0,002 mm) é definida como a capacidade de troca catiônica (CTC), sendo expressa em centimol de carga por decímetro cúbico ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$) de solo (CATANI; GALLO, 1955).

A CTC (T) do solo a pH= 7 foi calculada somando-se os teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ (SB = soma das bases), H^+ e Al^{+3} (Equação 7), conforme metodologia descrita por Raij et al., (2001) para análises químicas em solos tropicais.

Os teores das bases Ca^{+2} , Mg^{+2} e K^+ foram obtidos pelo método de extração com resina trocadora de íons. Após a extração, o potássio foi quantificado pela técnica de fotometria de chama (Fotômetro de chama, marca Micronal, modelo B262), enquanto o cálcio e o magnésio por espectrometria de absorção atômica de chama (espectrômetro de absorção atômica de chama, marca Varian, modelo AAS 800). O valor da acidez total ($\text{H}^+ + \text{Al}^{+3}$) foi obtido indiretamente utilizando o método da solução tampão, o qual permite determinar a concentração do somatório dos íons H^+ e Al^{+3} a partir dos valores do pH da solução. O resultado da CTC a pH=7 foi expresso em $\text{mmol}_c.\text{dm}^{-3}$

$$T = SB + H^+ + Al^{3+} \qquad \text{Equação 7}$$

A capacidade de troca catiônica do solo (CTC) foi realizada para verificar a habilidade do solo (neossolo quartzarênico) em reter e trocar íons positivamente carregados na superfície coloidal. Esta informação foi importante para o processo de síntese dos traçadores, principalmente na escolha das espécies químicas que foram utilizadas como assinatura química.

4.4.1.3 Espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

A concentração dos ETRs nas amostras coletadas durante ou após os experimentos de mobilidade (coluna, miniparcela e parcela de erosão) e também do neossolo quartzarênico foi determinada pela técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). As análises foram realizadas no laboratório SGSGeosol localizado em Vespasiano-MG, utilizando o método de análise denominado pelo laboratório como IMS95R, que é capaz de determinar concentrações de ETRs com teores em partes por milhão (ppm).

O procedimento consiste em fundir as amostras em mufla a 950 °C com metaborato de lítio na proporção amostra fundente de 1:10 em cadinho de grafite. Em seguida foi feita a diluição padrão de 1000 vezes (0,1 g para 100 mL) e após diluídas as amostras foram submetidas à digestão ácida. Para essa digestão ácida utilizou-se ácido nítrico (HNO₃) e tartárico (C₄H₆O₆) com volumes 10% e 2%, respectivamente. Após esse preparo, as amostras foram analisadas em duplicata em um espectrômetro PerkinElmer DRC II Elan. Esta metodologia de análise dos ETRs foi a mesma utilizada por Costa et al. (2016) em estudos geoquímicos na região norte do Brasil.

4.4.2 Experimentos em colunas de solo

O experimento em colunas de solo foi realizado para determinar o alcance da argila marcada La40-MMT ao longo do perfil vertical do solo (neossolo quartzarênico), a partir do método adaptado de Stevens e Quinton (2008). Para isso, utilizou-se uma coluna de acrílico bipartida (Figura 6a) de 18 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro interno.

Para a montagem da coluna uniu-se as duas partes com silicone para vedação e colocado em sua base uma manta de fibra de vidro permeável para reter o solo dentro da coluna (Figura 6b e Figura 6c). Em seguida, ela foi preenchida com aproximadamente 480 g de solo seco e peneirado (2 mm) até alcançar a altura de 14 cm. Na camada superior foi adicionado 50 g da mistura solo moído e argila marcada (La40-MMT), sendo que 10% desta massa total é de La40-MMT, formando uma camada de aproximadamente 1,5 cm de espessura. A Figura 4b representa a coluna montada e a Figura 4c uma foto do experimento com a coluna presa no suporte.



Figura 6. a) Ilustração da coluna bipartida; b) Ilustração do experimento destacando a mistura (solo moído + argila La40-MMT) inserida no topo da coluna preenchida com solo retido pela manta de fibra de vidro posicionada na extremidade inferior da coluna; c) experimento sendo realizado.

Fonte: Autor

Após este procedimento, a coluna foi fixada em um suporte e acoplada a um reservatório, no qual foi adicionado 500 mL de água destilada sendo lixiviada durante 48 h. Na parte inferior da coluna um béquer de 500 mL foi utilizado para a coleta do fluido lixiviado (Figura 7a). Ao término deste período a coluna foi aberta (Figura 7b e Figura 7c) e realizou-se amostragem nas profundidades de 0 - 0,5 cm, 0,5 - 1,5 cm, 4 - 5 cm, 8 - 9 cm e 13 - 14 cm (Figura 7a e Figura 7c). Posteriormente, as amostras foram secas na estufa a 60 °C durante 24 h e então analisadas por ICP-MS (conforme descrito no item 4.4.1.3) para determinar a concentração de ETR em cada uma das faixas de amostragem.

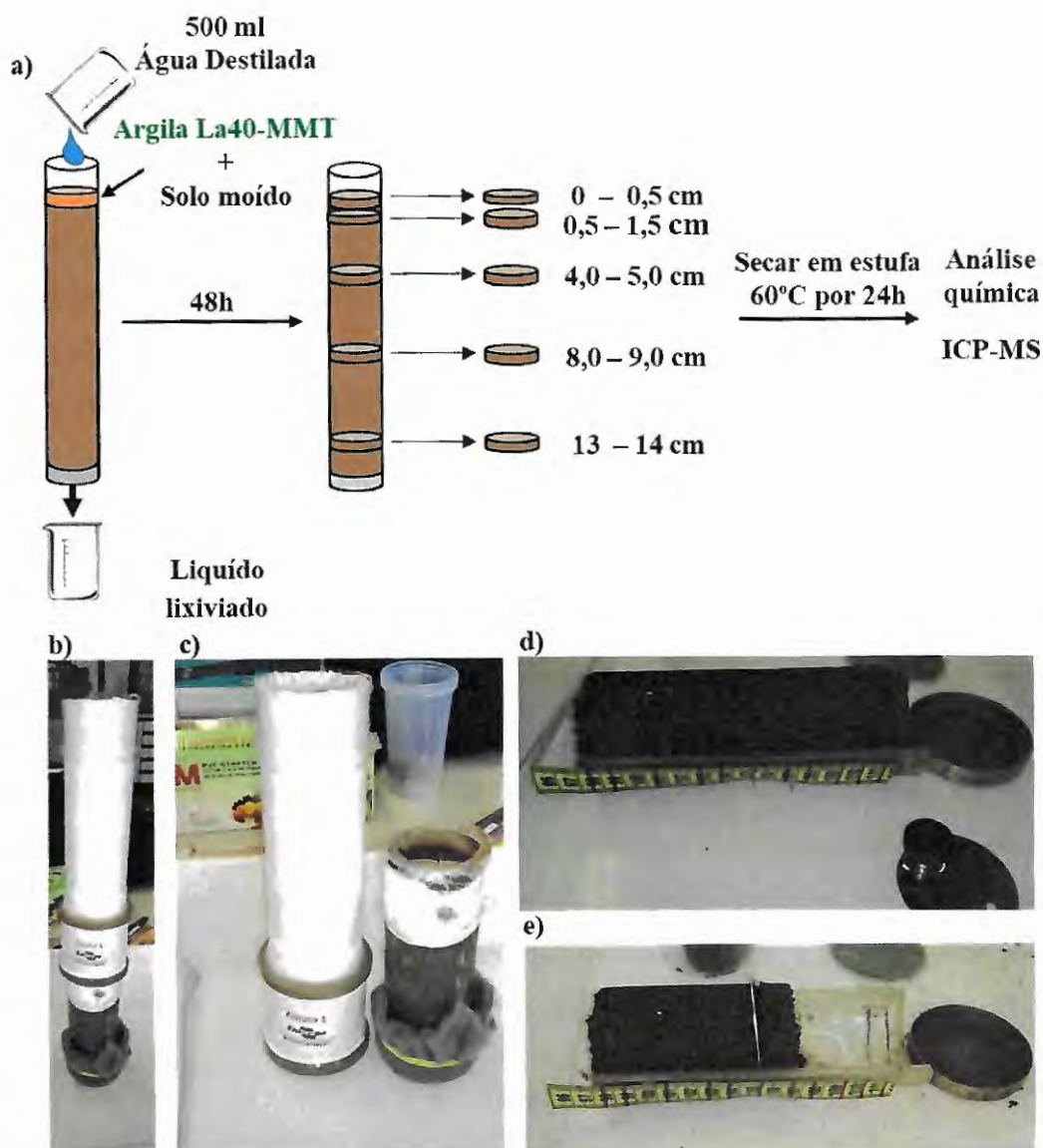


Figura 7. a) Ilustração esquemática do experimento de mobilidade vertical em colunas destacando a posição de amostragem de solo ao longo do perfil da coluna; b) Coluna acoplada ao reservatório; c) coluna após a remoção do reservatório; d) coluna aberta; e) procedimento de amostragem na coluna.

Fonte: Autor

4.4.3 Experimento em miniparcela

Os experimentos de mobilidade em miniparcela foram realizados com o objetivo de avaliar a capacidade da argila La40-MMT se mover com o solo e se este pode ser recuperado para a quantificação nesta escala. Os testes foram realizados em triplicata utilizando um simulador de chuvas e uma miniparcela preenchida com o Neossolo Quartzarênico. Todos os detalhes da montagem do simulador de chuva e da miniparcela, como as condições que o experimento foi realizado são detalhados nos subitens 4.4.3.1, 4.4.3.2 e 4.4.3.3.

4.4.3.1 Montagem e calibração do simulador de chuva

O simulador de chuva foi montado considerando os seguintes requisitos estabelecidos por Meyer e Harmon (1979) e Tossel et al. (1987) para projetos de simuladores: produzir gotas com diâmetro médio similar ao da chuva natural; aplicar água de forma uniforme em uma parcela útil medindo de 0,5 a 1,0 m², apresentando coeficiente de uniformidade Christiansen (Equação 8) superior a 80% e que aplique chuvas sobre a parcela de forma não intermitente. Seguindo estes critérios o simulador foi montado no laboratório de hidráulica do departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC-USP – São Carlos, utilizando a metodologia adaptada de Mahdi et al., (2017).

O sistema é composto por uma estrutura metálica que sustenta uma haste de 1,8 m de comprimento que serve de suporte para os bicos, posicionada a 3,85 m de altura da área de aplicação (Figura 8a). Foram utilizados dois bicos pulverizadores da marca MagnoJet, modelo CH-6 do tipo cone cheio fixos à haste com espaçamento de 1 m entre eles. Uma bomba (Thebe Tp-60 1/2cv) foi instalada e acoplada a um reservatório de 1000 L posicionado no chão. A água desse reservatório foi bombeada até os bicos por uma tubulação de PVC (1") de 1,5 m de comprimento até chegar a um ponto de redução, a partir do qual foi transportada por uma mangueira (de meia polegada) até alcançar a altura dos bicos (3,85 m). Para auxiliar na calibração do simulador, um manômetro capaz de aferir pressões de até 3 bar foi instalado a uma distância de 0,5 m do primeiro bico e a 1,5m do segundo (Figura 8b).

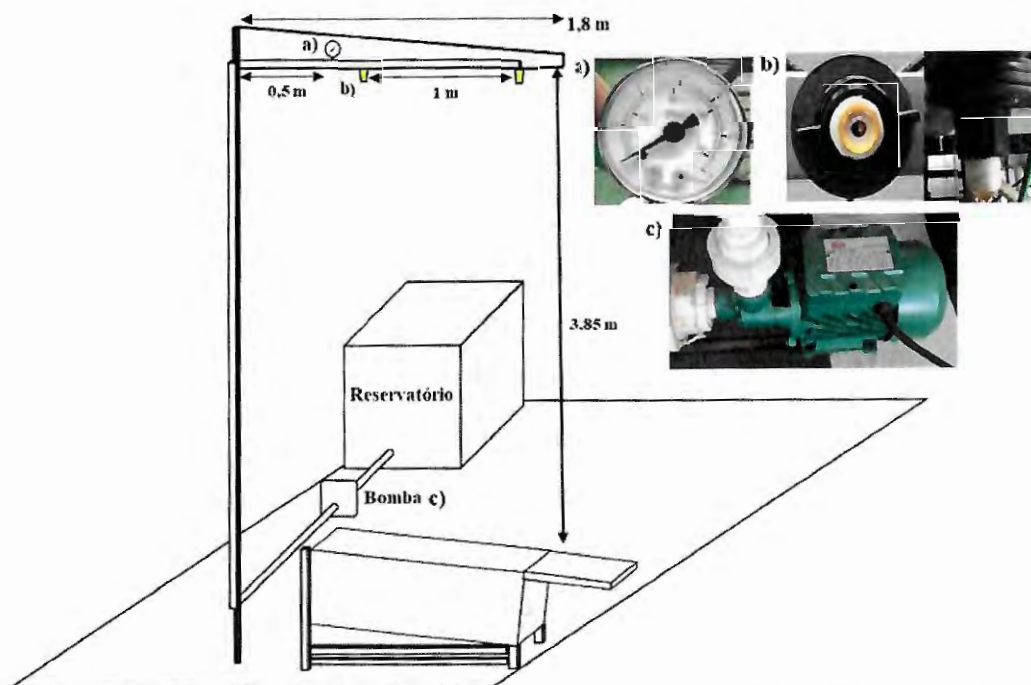


Figura 8. a) Manômetro; b) Vista frontal e lateral dos bicos; c) Bomba. Fonte: Autor.

Para a calibração do simulador utilizou-se o método modificado de Spohr et al., (2015), na intensidade de 60 mm.h⁻¹. A intensidade e a uniformidade de distribuição da chuva simulada (depende da quantidade de bicos e distância entre eles) foram ajustadas por meio da aplicação de água durante 10 minutos em 72 coletores distribuídos sobre a miniparcela. A partir dos dados de calibração obtidos em triplicata para a intensidade de 60 mm.h⁻¹, gerou-se um mapa da intensidade média da precipitação, utilizando o método interpolador *Inverse Distance Weighted* (IDW), disponível no *software* Arcgis. Este método atribui um valor para um local não medido, baseado em valores de pontos amostrados ao seu redor, sendo que quanto maior a distância, menor será a influência para a determinação do ponto não medido (JAKOB; YOUNG, 2006). Esse procedimento foi crucial para definir a pressão de operação do sistema na intensidade requerida (60 mm.h⁻¹) e a melhor posição dos bicos para obter-se a melhor uniformidade da chuva simulada sobre a miniparcela. Para avaliar o grau de uniformidade de distribuição da chuva simulada utilizou-se o coeficiente de uniformidade de Christiansen (CUC), conforme Equação 8 (MONTEBELLER, 2001), aplicando-o em três eventos testes.

$$CUC = \left(1 - \frac{\sum_{i=1}^n |QI - QM|}{n QM} \right) * 100 \quad \text{Equação 8}$$

em que, CUC: coeficiente de uniformidade de Christiansen (%); QI: - precipitação no coletor de ordem i, mm; QM: média aritmética das precipitações, mm ; n: número de coletores.

Para definir a quantidade de bicos e o espaçamento entre eles realizou-se alguns testes de calibração, que podem ser verificados no Apêndice B com todos os valores do coeficiente CUC calculados.

4.4.3.2 Montagem da miniparcela

A miniparcela foi construída em aço galvanizado seguindo o mesmo modelo utilizado por Mahdi et al. (2017), nas dimensões 1 m x 0,5 m x 0,3 m, com uma calha coletora fixa em uma estrutura de aço que permite sua inclinação (Figura 9a), sendo adotado uma declividade de 10%.

A base da miniparcela (Figura 9b) possui 4 drenos cobertos por uma malha fina de nylon para impedir que o solo saia pelo fundo quando estiver saturado. Na parte inferior da miniparcela os drenos possuem adaptadores internos com redução e rosca externa nos quais

foram conectados a um reservatório elevado por meio de mangueiras para realizar o procedimento de saturação do solo. O procedimento ocorreu por efeito de capilaridade através do fluxo ascendente de água mantido pelo reservatório instalado ao lado da miniparcela.

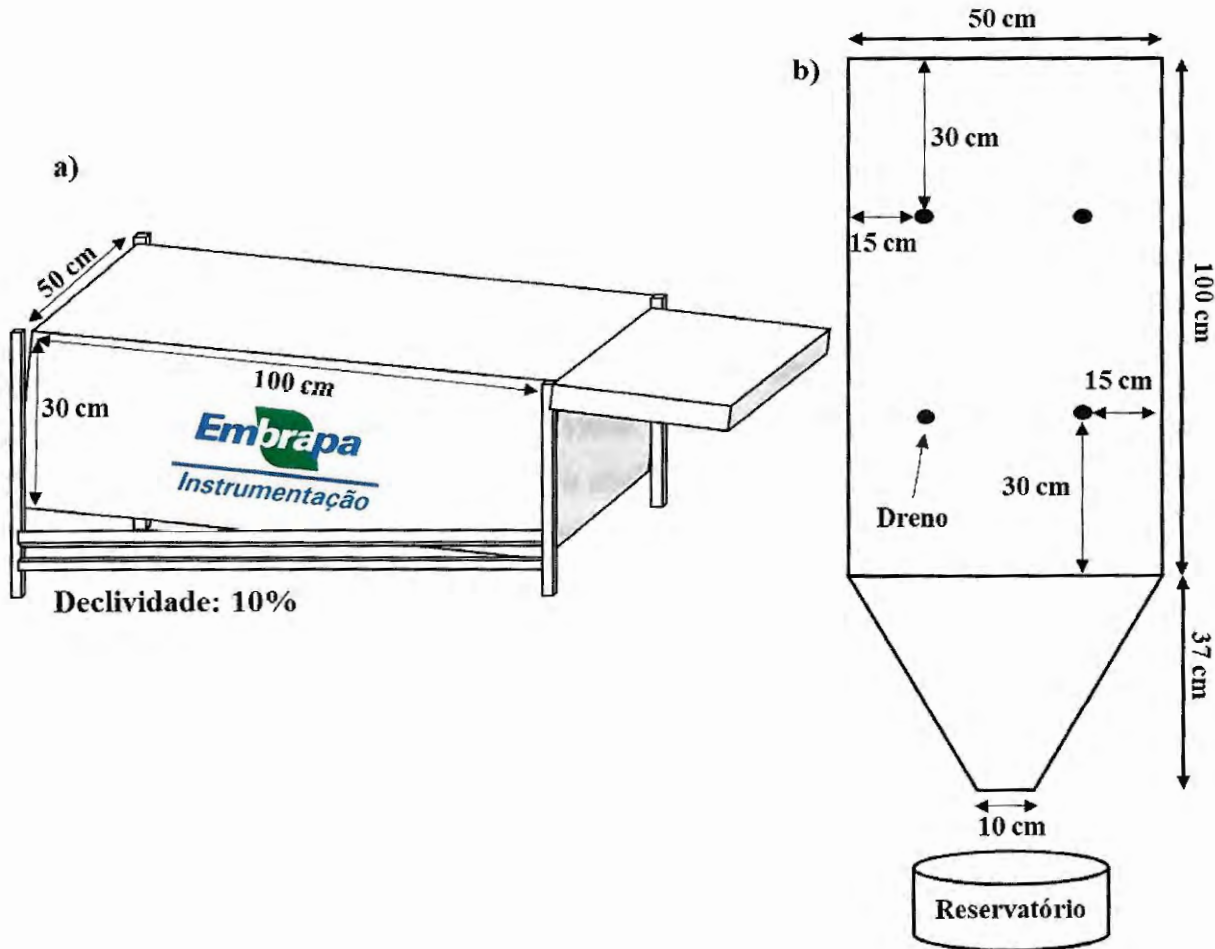


Figura 9. a) Esquema ilustrativo da miniparcela, b) vista superior da miniparcela. Fonte: Autor

A miniparcela possui ainda aberturas laterais com diâmetro de 0,5 cm onde foram instalados os 9 sensores de umidade (5TE Small - Decagon), para monitorar o nível de saturação do solo. A Figura 10 mostra a posição em que os sensores foram instalados na miniparcela. Os dados foram coletados a cada 2 minutos e armazenados em dois *datalogers* (EM – 50 - Decagon).

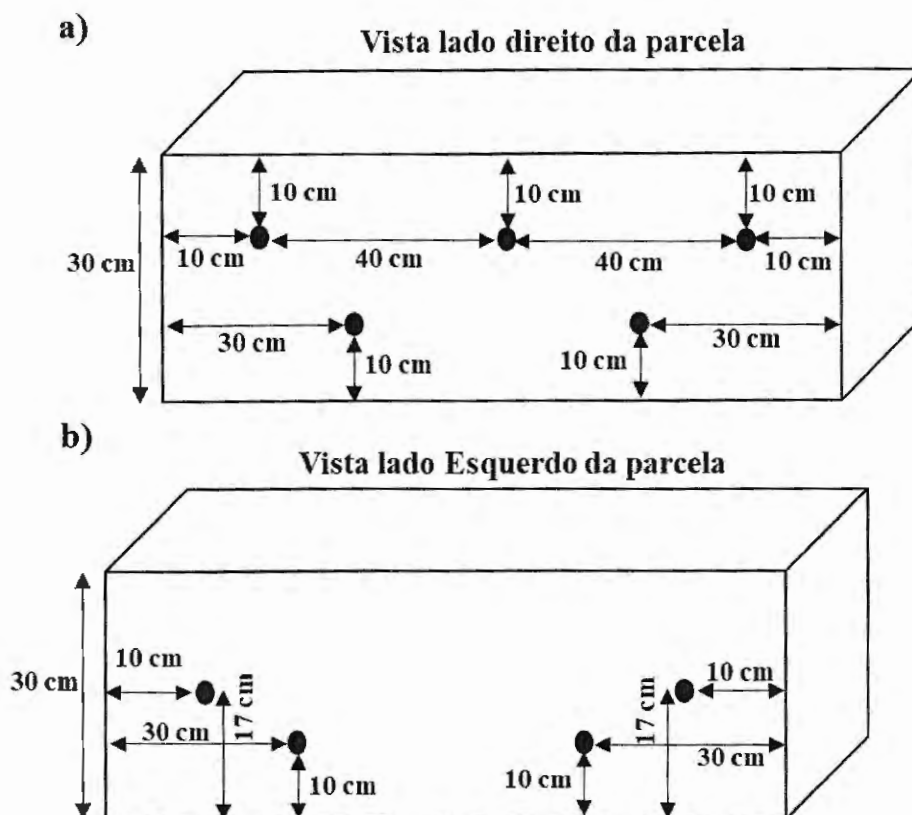


Figura 10. a) Vista do posicionamento dos sensores do lado direito da miniparcela; b) Vista do posicionamento dos sensores do lado esquerdo da miniparcela. Fonte: Autor

A estrutura da miniparcela foi preenchida com pequenas camadas de solo distribuídas de forma homogênea até alcançar a altura máxima de 0,3 m, para isso foram necessários aproximadamente 240 kg do neossolo quartzarênico já seco e peneirado.

Após a estrutura ter sido preenchida e saturada, retirou-se cuidadosamente uma faixa de solo com dimensões de 20 cm x 50 cm x 2 cm a uma distância de 20 cm da extremidade superior da miniparcela. Nessa posição onde foi retirada a faixa de solo saturado, adicionou-se 3,3 kg da mistura contendo solo moído e argila marcada (La40-MMT), sendo que 10% dessa massa total (0,330 kg) é de argila marcada (Figura 11a) e (Figura 11b). Depois de adicionar a mistura seca (La40-MMT + solo), esperou-se 15 minutos até que houvesse um equilíbrio com a condição de umidade do solo saturado.

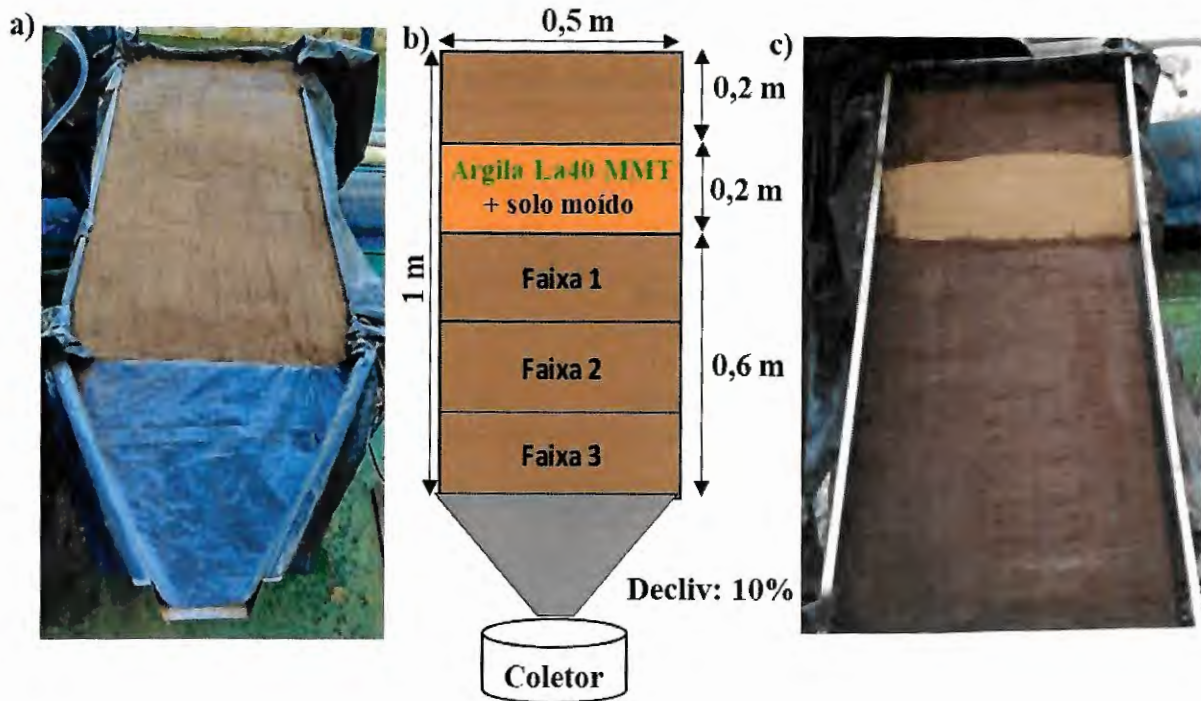


Figura 11. a) Miniparcela preenchida com solo; b) Ilustração esquemática da miniparcela após inserir a mistura de solo moído e argila La40-MMT; b) miniparcela após inserir a mistura de solo moído e argila La40-MMT. Fonte. Autor.

Finalizada a etapa de saturação do solo e da inserção da mistura (solo moído + argila La40-MMT) na posição citada (Figura 11b), deu-se início ao evento que contempla 4 episódios de chuva simulada com duração de 15 min cada sob uma intensidade de 60 mm.h^{-1} com intervalo de 30 min entre cada episódio. (Figura 12a,b). Durante cada episódio, o escoamento juntamente com os sedimentos erodidos foram coletados em recipientes de 20 L e posteriormente filtrados. O volume de escoamento em cada evento foi determinado e os sedimentos retidos nos filtros foram secos na estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24h. A massa dos sedimentos secos referentes a cada episódio também foi aferida para posterior comparação. Realizou-se após o término do quarto episódio, a amostragem em 3 faixas nas dimensões $20 \text{ cm} \times 50 \text{ cm}$ localizadas na região entre o limite inferior da faixa onde foi adicionado a mistura (La40-MMT + solo) até o coletor (Faixa 1, Faixa 2 e Faixa 3 na Figura 12c). Em cada faixa, retirou-se de forma aleatória 25 amostras de aproximadamente 20 g cada, que foram misturadas compondo uma única amostra de cada faixa (Figura 12c).

Os sedimentos coletados e secos foram macerados em almofariz, peneirados (150 mesh) e submetidos à análise de espectroscopia de massa com plasma acoplado

indutivamente (ICP-MS), como citado no item 4.4.1.3, para verificar a presença e a quantidade da argila marcada (La40-MMT) nos episódios de cada um dos eventos.

Os experimentos de mobilidade na miniparcela foram realizados em triplicata com os eventos sendo denominados de “E1, E2 e E3” e os episódios de “Episódio 1, 2, 3 e 4” na seção dos resultados (5.4.3). Ao término de cada evento uma camada de 20 cm de solo era retirada da parcela e adicionada uma nova camada de mesma espessura para realização de um novo evento.

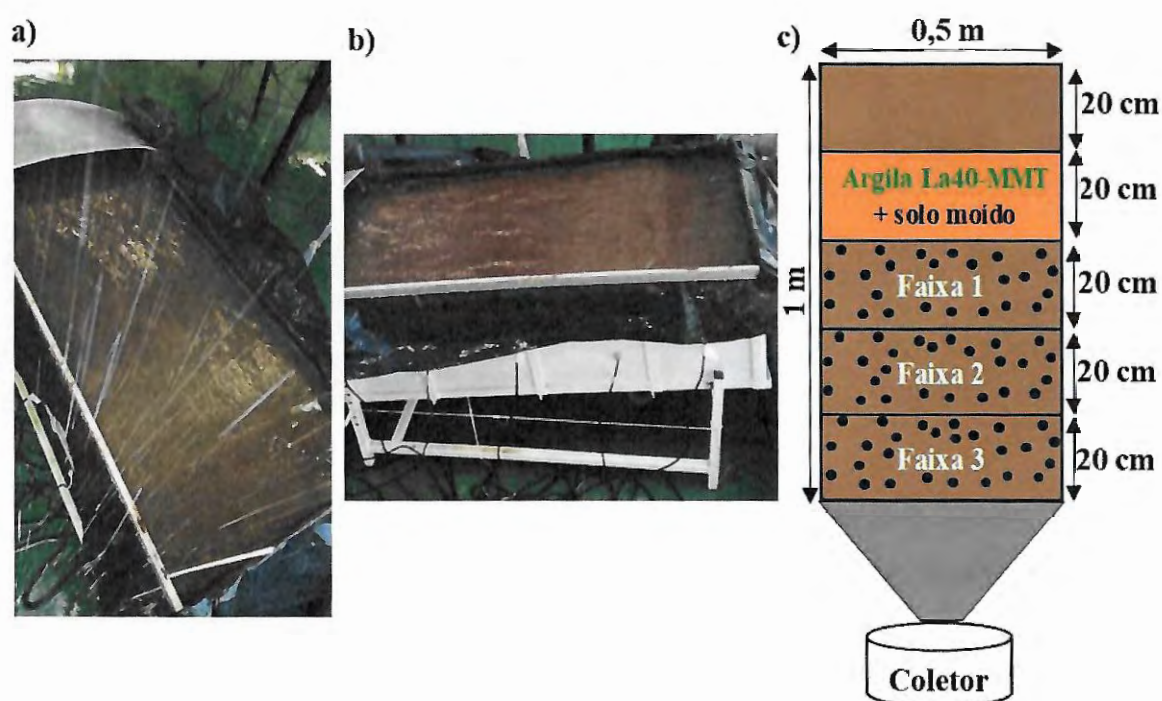


Figura 12. a) Experimento em funcionamento; b) vista lateral do experimento em funcionamento c) ilustração esquemática do procedimento de amostragem nas faixas da miniparcela; Fonte: Autor.

4.4.4. Experimento em parcelas de erosão

Após a realização dos testes de mobilidade na escala de miniparcela sob condições de chuva simulada, a etapa seguinte foi realizar o mesmo teste ampliando a escala para uma parcela de dimensões (20 m x 5 m) instalada no campo em condições de chuva natural.

Os testes em campo foram realizados na fazenda São José, sede do Instituto Arruda Botelho, localizada no município de Itirapina – SP (Figura 13a). Desde 2011, o local tem sido utilizado para estudos relacionados as alterações no balanço hídrico em função da mudança de uso do solo (pastagem para cana-de-açúcar) no bioma Cerrado (ANACHE et al., 2019; ANACHE et al., 2018; YOULTON et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2015). A área utilizada

para monitoramento possui 9 parcelas (20 m x 5 m) experimentais ocupadas por diferentes tipos de uso, como: cana-de-açúcar, pastagem e solo exposto (Figura 13b).

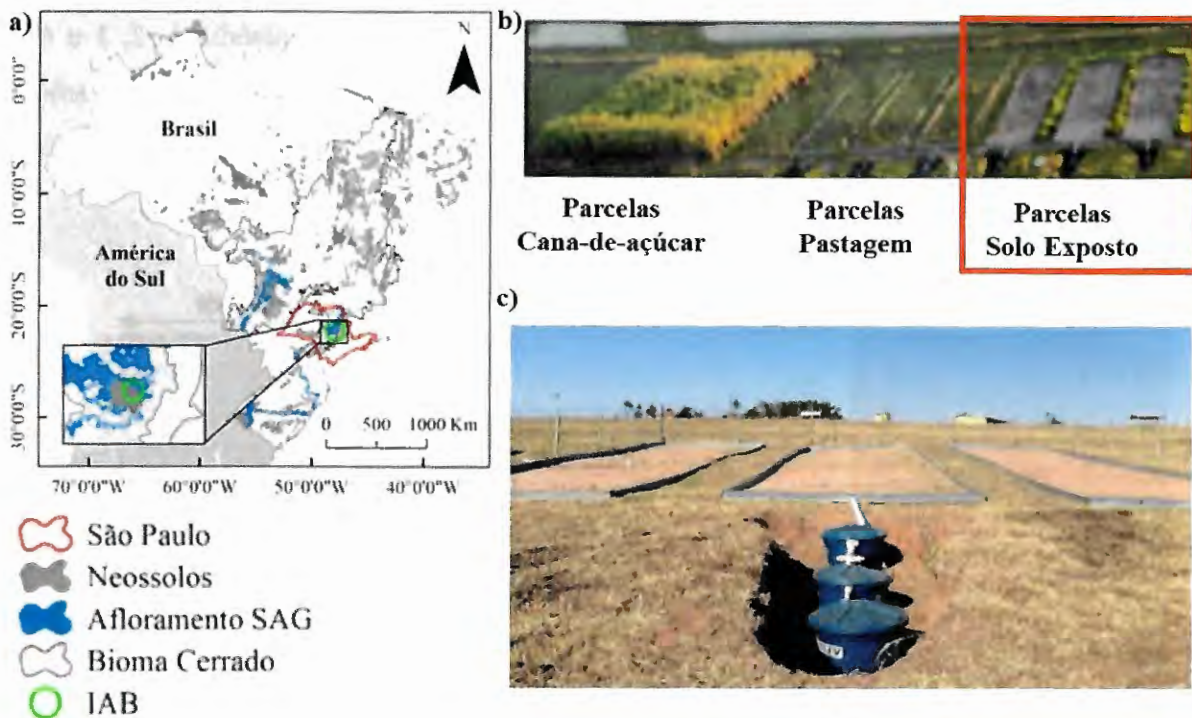


Figura 13. a) Mapa de localização da área de estudo situada na fazenda São José, Itirapina - SP; b) vista superior das 9 parcelas instaladas na área; c) parcelas de solo exposto. Fonte: adaptado de adaptado Anache (2017).

As parcelas estão instaladas em uma vertente de aproximadamente 9% de declividade e inseridas em um neossolo quartzarênico. Para cada uso é realizado o monitoramento em triplicata do escoamento superficial e da produção de sedimentos para os eventos de precipitação que ocorrem na área. Os eventos são registrados por uma estação meteorológica instalada ao lado das parcelas, programada para coletar os dados a cada 10 minutos.

Para os testes de mobilidade com a argila La40-MMT foram utilizadas as três parcelas com solo exposto. Utilizou-se nesses testes aproximadamente 43 kg da mistura solo moído e argila La40-MMT em cada parcela, sendo que aproximadamente 38,75 kg corresponde à massa de solo moído e cerca de 4,3 Kg, ou seja, 10% desta massa total é composta pela argila La40-MMT. Esta quantidade foi distribuída em uma faixa de dimensões 1 m x 5 m x 0,005 m, a 3 m da extremidade superior de cada parcela (Figura 14a) e (Figura 14b).

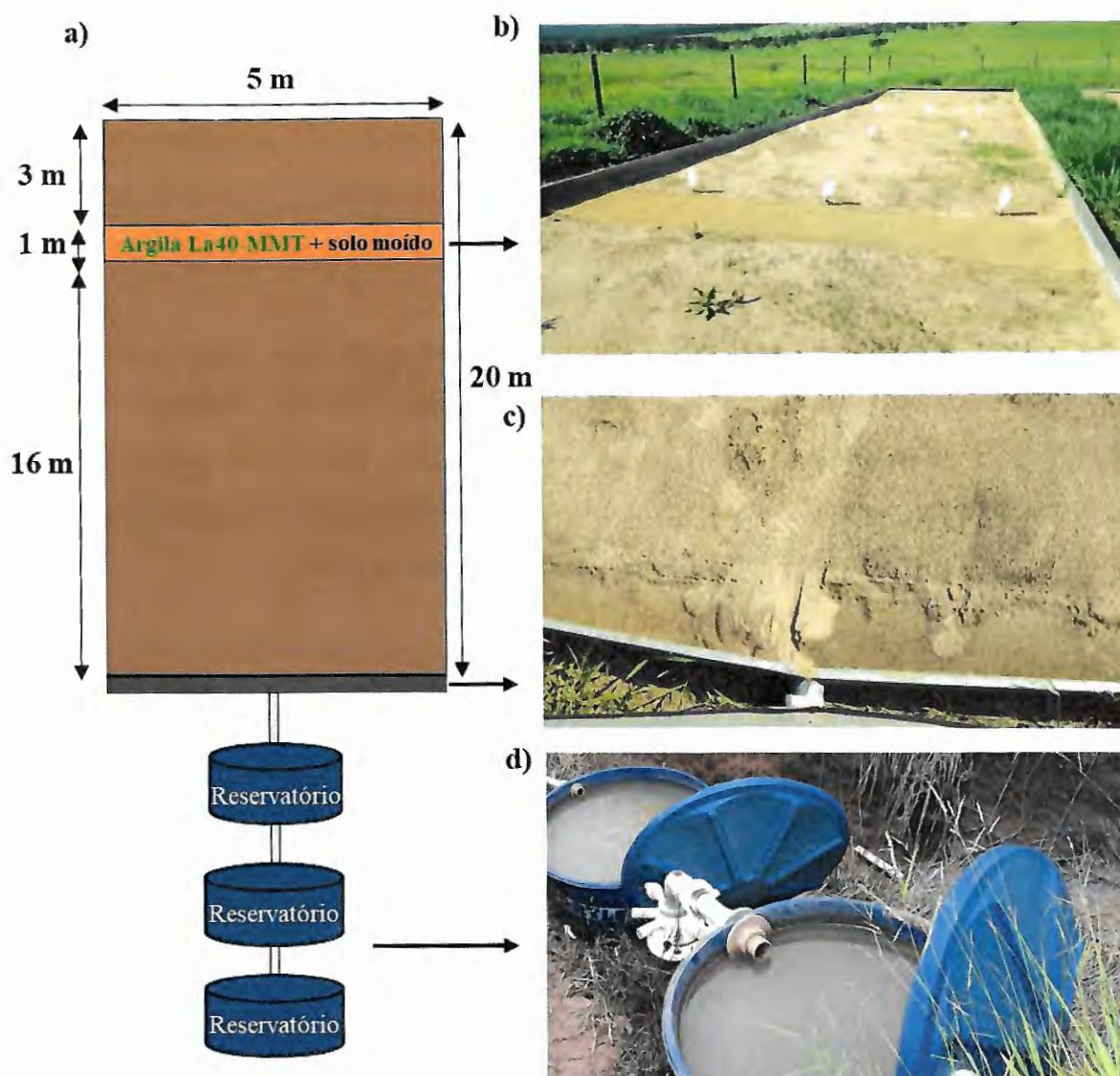


Figura 14. a) Ilustração esquemática da parcela após inserir a mistura de solo moído e argila La40-MMT; b) parcela após inserir a mistura de solo moído e argila La40 MMT; c) calha coletora de sedimentos; d) reservatórios do escoamento. Fonte: Autor.

Ao todo foram registrados dois eventos de precipitação que ocorreram no dia 21/03/2018, sendo que o primeiro iniciou às 2h30 com término às 5h50 e o segundo teve início às 18h20 e terminou às 23h30. O monitoramento do sistema (escoamento superficial e produção de sedimentos) foi realizado no dia 21/03/2018 para o primeiro evento e no dia 22/03/2018 para o segundo evento.

O escoamento em cada parcela foi monitorado através da quantificação do volume de água conduzido pela estrutura metálica até alcançar o sistema de armazenamento composto por três reservatórios (Figura 14d). Ao término de cada evento os volumes contidos nos

reservatórios foram registrados. As amostras de sedimentos retiradas dos reservatórios (SR) representam o acumulado dos dois eventos ocorridos no dia 21/03/2018.

Os sedimentos foram recolhidos na calha coletora (SC) (Figura 14c) para cada um dos eventos. O volume de escoamento em cada evento foi determinado e os sedimentos coletados (SC e SR) em cada evento nas 3 parcelas foram secos em estufa a 60 °C por 24h. A massa dos sedimentos secos referentes a cada evento e parcela também foi aferida para posterior comparação.

Além desses locais de coleta, realizou-se amostragens em 4 faixas nas dimensões 4 m x 5 m localizadas entre o limite inferior da faixa onde foi adicionado a mistura (La40-MMT + solo moído) e a calha coletora (Figura 15a). Após os dois eventos coletou-se de forma aleatória em cada faixa 25 amostras de aproximadamente 100g cada, (Figura 15b), que posteriormente foram misturadas compondo uma única amostra.

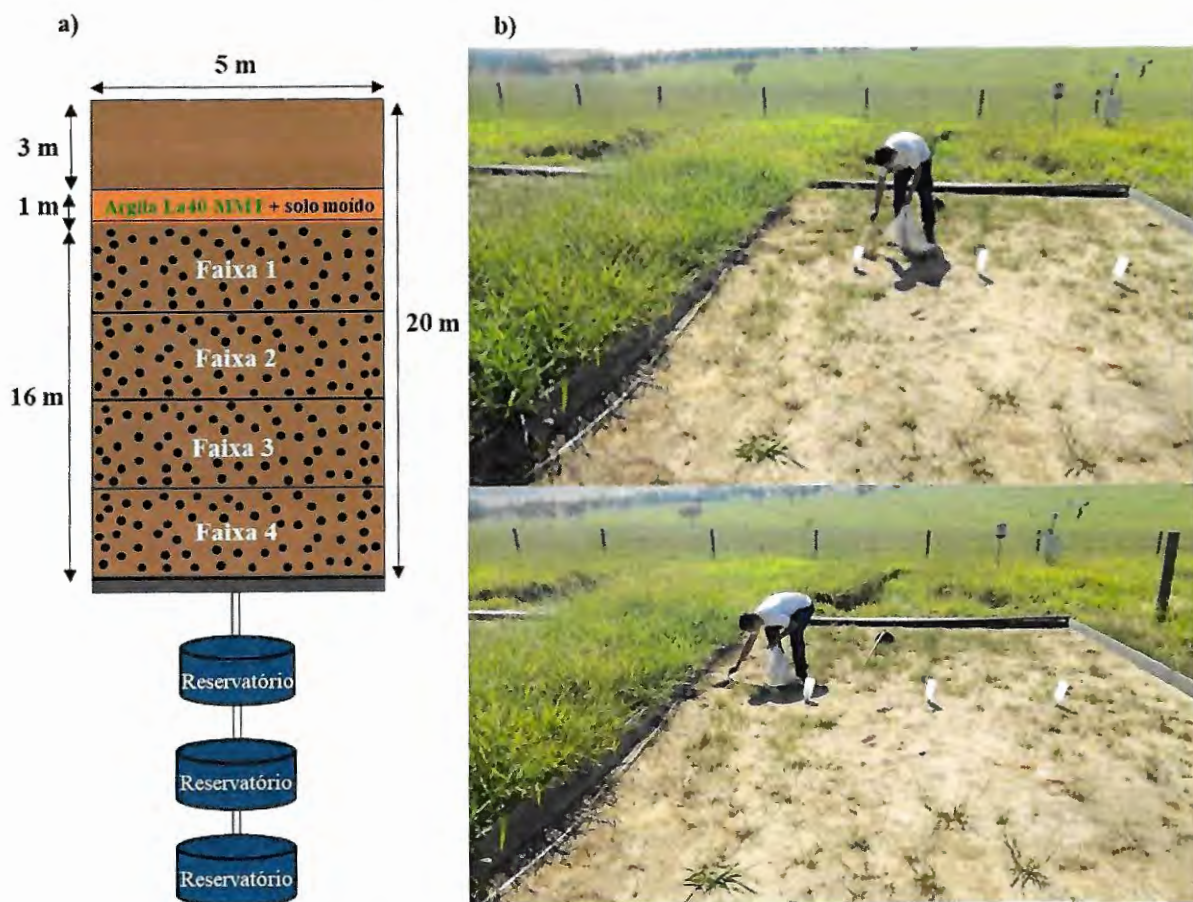


Figura 15. a) Ilustração esquemática do procedimento de amostragem do solo coletado nas faixas das parcelas de campo; b) Coleta das amostras de solo realizada nas faixas das parcelas de campo. Fonte:

Autor

Após os dois eventos as amostras de solo de cada faixa e os sedimentos coletados (calha e reservatório) foram macerados em almofariz, peneirados (150 mesh) e submetidos à

análise de espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) para detectar e quantificar a La40-MMT.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados e discutidos todos os resultados obtidos: caracterização do neossolo quartzarênico (NQ); síntese e caracterização das argilas marcadas (La-MMT e La40-MMT) com as diferentes fontes de ETRs; testes de estabilidade química das argilas marcadas; testes de mobilidade vertical e horizontal da argila marcada La40-MMT.

5.1 Caracterização do Neossolo Quartzarênico (NQ)

Na Tabela 4 são apresentados os resultados das análises granulométrica e químicas (pH e capacidade de troca catiônica (CTC)) do solo escolhido para esse estudo com traçador.

Tabela 4. Análise granulométrica e químicas (pH e capacidade de troca catiônica (CTC)) do solo.

Areia	Fração areia* (%)							pH em água	CTC mmolc.dm ⁻³
	Muito Grossa	Grossa	Média	Fina	Muito Fina	Silte	Argila		
86	5	31	40	6	1	3	14	4,75 ± 0,07	40,5 ± 0,21

*Classe de diâmetro (mm) USDA com 5 frações de areia: muito Grossa = 2 a 1; Grossa = 1 a 0,5; média = 0,5 a 0,25; fina = 0,25 a 0,10; muito fina = 0,10 a 0,05; areia total = 2 a 0,05; silte = 0,05 a 0,002; argila < 0,002.

A partir dos resultados da análise granulométrica verificou-se que o neossolo quartzarênico (NQ) possui textura arenosa com 86% de areia, 3% de silte e 14% de argila. A fração areia apresenta o predomínio das frações areia média e areia grossa representando 40% e 31%, respectivamente. As frações areia muito grossa e areia fina apresentam pequena diferença em seus percentuais (5 e 6%) e a fração de areia muito fina representa apenas 1% da fração total. Os resultados da análise granulométrica obtida pelo analisador granulométrico automático estão de acordo com os valores obtidos por Youlton (2013) (85% areia, 12% argila e 3% de silte) pelo método do densímetro para o mesmo tipo de solo e local de estudo.

O valor do pH obtido para o NQ foi de 4,75 e se enquadra na classificação de química dos solos como sendo de acidez elevada, o que sugere a presença de alumínio trocável (ALVAREZ et al., 1999). O resultado mostra-se similar aos obtidos por Donagemma et al., (2016) que caracterizaram NQ sob vegetação natural (Cerrado) nos municípios de Chapada gaúcha-MG (pH = 4,5 – 4,9), Guarai-TO (pH = 4,0 – 4,9) e Campo Verde-MT (pH = 4,1 – 4,5).

Em relação a CTC, também apresentado na Tabela 4, o valor obtido foi de 40,5 mmolc.dm⁻³ e pode ser classificado como baixo quando analisado do ponto de vista de fertilidade (ALVAREZ et al., 1999). Esse valor também é similar aos valores de CTC

encontrados por Donagemma et al. (2016), para o mesmo tipo de solo situado nos municípios de Campo Verde (9 – 39 mmolc.dm⁻³) e Guarai (21 – 39 mmolc.dm⁻³).

Segundo Frazão et al. (2008) a elevada acidez, o baixo teor de nutrientes e a predominância de argilas de baixa atividade (caulinita e óxi-hidróxidos de Fe e Al) são características marcantes para este tipo de solo.

A Tabela 5 apresenta a concentração de ETRs (excluindo os elementos escândio (Sc) e promécio (Pm) no Neossolo Quartzarênico, que foi determinada por ICP-MS, em triplicata, conforme o método descrito no item 4.2.9.

Tabela 5. Concentração em mg.kg⁻¹ dos ETR presentes no neossolo quartzarênico.

ETR*	Média (mg.kg ⁻¹)	Desvio Padrão
La	10,36	0,70
Ce	15,00	0,53
Pr	0,57	0,03
Nd	3,53	0,06
Sm	0,53	0,06
Eu	0,07	0,01
Gd	0,54	0,01
Tb	0,06	0,01
Dy	0,63	0,02
Ho	0,12	0,00
Er	0,47	0,03
Tm	0,06	0,00
Yb	0,63	0,06
Lu	0,06	0,00
Y	4,54	0,2

* A análise não incluiu os elementos escândio (Sc) e promécio (Pm).

Observa-se na Tabela 5 uma baixa concentração dos ETRs no neossolo quartzarênico. Dentre os elementos quantificados, o cério (Ce) encontra-se em maior concentração (15 ppm), seguido por lantânio (La), ítrio (Y) e neodímio (Nd) com 10,36, 4,54 e 3,53 ppm, respectivamente. Os demais ETRs classificados como leves (praseodímio, samário, európio e gadolínio) e os ETRs pesados (térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio) apresentaram concentrações inferior a 1 ppm.

Nota-se também que os valores obtidos obedecem a regra de Oddo-Harkins, a qual define que elementos com número atômico (Z) par são mais abundantes do que os de número atômico ímpar (GERASIMOVSKII, 1959). Além disso, pode-se verificar também que a abundância dos ETRs diminui com o aumento do peso atômico, tanto para os pares como para os ímpares, ou seja, diminui do Lantânio (57) para o Lutécio (71) (GOTOH; YOSHINO, 1990).

5.1 Síntese e caracterização das argilas marcadas

As argilas marcadas La-MMT e La40-MMT foram sintetizadas conforme descrito no item 4.2.1. Na Figura 16 é mostrado uma representação esquemática do processo de síntese das argilas marcadas, envolvendo troca iônica entre os cátions Na^+ , K^+ e Ca^{2+} da montmorilonita e os ETR^{3+} contidos nas soluções de LaCl_3 comercial e do resíduo industrial CILa40 – INB.

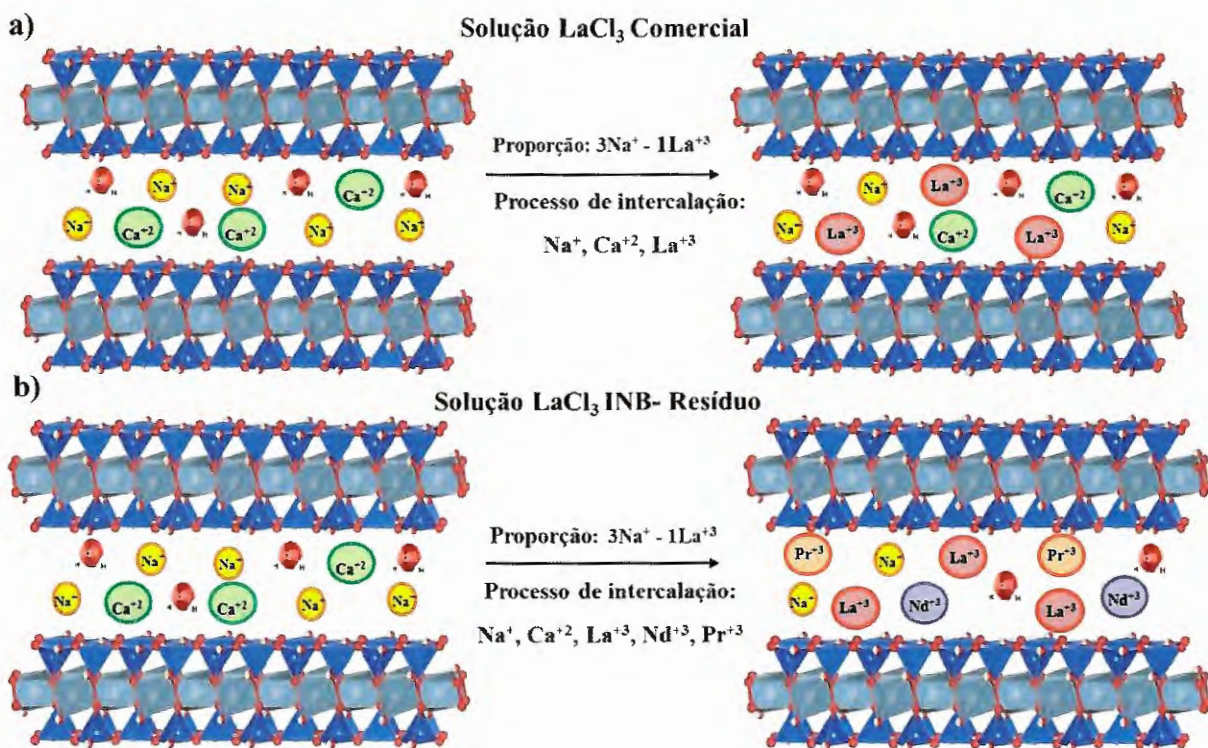


Figura 16. Ilustração esquemática da troca iônica realizada com a argila montmorilonita e as soluções: a) LaCl_3 comercial e b) LaCl_3 da INB- resíduo. Fonte: Autor

Nota-se na Figura 16a o processo de troca iônica utilizando a solução comercial de lantânio no qual ocorre a substituição entre os cátions presentes na montmorilonita (Na^+ e Ca^{2+}) pelo La^{3+} ,

enquanto na Figura 16b observa-se a troca iônica com ETRs Nd^{3+} , La^{3+} e Pr^{3+} presentes no resíduo industrial CILa40 – INB.

Os difratogramas de raios-X das argilas Na-MMT, La-MMT e La40-MMT são apresentados na Figura 17, e os valores de distância interplanar calculadas utilizando a Equação 3 foram apresentadas na Tabela 6.

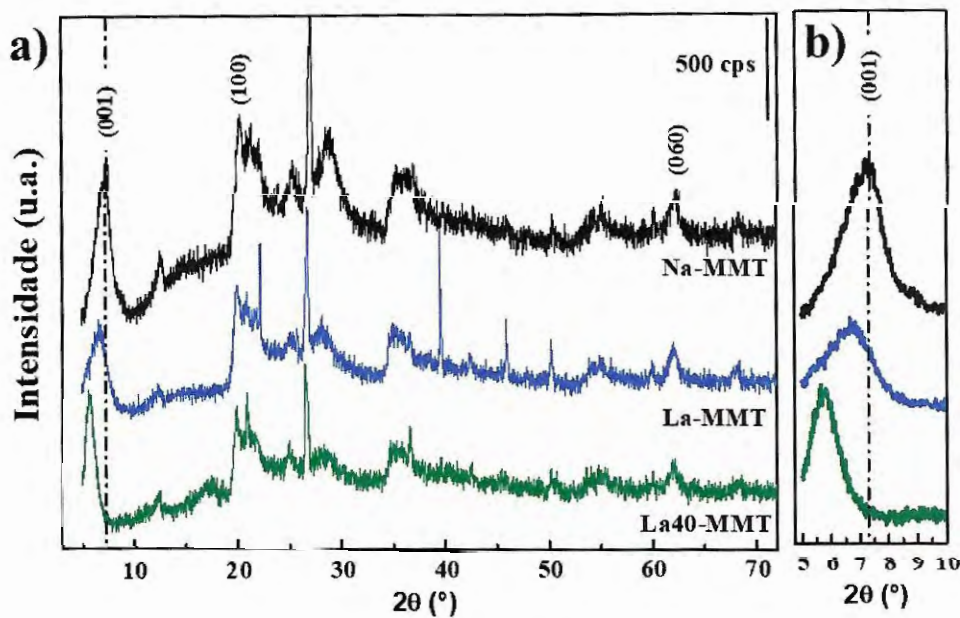


Figura 17. a) Difratograma de raios-X da argila sódica (Na-MMT), modificada com LaCl_3 (La-MMT) e La40 (La40-MMT); b) Vista ampliada do deslocamento do pico (001) para ângulos 2θ menores.

Nota-se na Figura 17a que o procedimento de troca iônica com ETRs não levou ao colapso da estrutura lamelar da montmorilonita, visto que os picos referentes aos planos característicos da argila permaneceram nos difratogramas da La-MMT e La40-MMT. Observa-se também nesses difratogramas que apenas houve a diminuição da intensidade do pico principal e o deslocamento desse pico para ângulos menores (Figura 17 b), indicando a expansão das lamelas. A Tabela 6 mostra a diminuição dos valores 2θ referente ao plano (001) das argilas La-MMT e La40-MMT, de $6,24^\circ$ e $5,64^\circ$ respectivamente, em relação a argila sódica Na-MMT ($7,14^\circ$). O deslocamento do pico principal (001) para ângulos menores resultou no aumento da distância interplanar das argilas marcadas em relação à Na-MMT (1,24 nm), verificando-se para La-MMT um valor de 1,41 nm e para La40-MMT 1,56 nm. Esse aumento pode ser um indício de que em ambas argilas houve a incorporação dos ETRs na estrutura, assim como verificado nos trabalhos de Stefani et al., (2014), Kovács et al., (2017) e Fida et al., (2017) envolvendo troca iônica.

Tabela 6 –Distância interplanar (001) calculadas para as argilas a partir dos resultados de DRX.

Argilas	2 θ (°)	2 θ (rad)	d ₍₀₀₁₎ (nm)
Na-MMT	7,14	0,1246	1,24
La-MMT	6,24	0,1089	1,41
La40-MMT	5,64	0,0984	1,56

A Figura 18 mostra os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da argila sódica (Na-MMT) e das argilas marcadas com ETRs (La40-MMT e La-MMT).

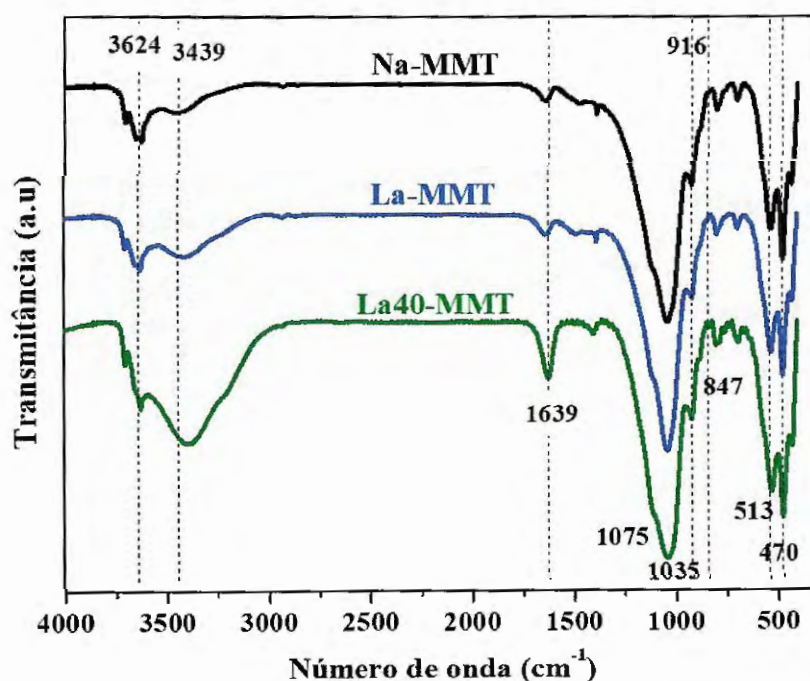


Figura 18. Espectroscopia na região do infravermelho da argila sódica (Na-MMT) e após a troca iônica com as soluções contendo ETRs (La40-MMT e La-MMT). Fonte: Autor.

Os espectros na região do infravermelho das argilas apresentam duas bandas em aproximadamente 3439 e 3624 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo OH, de hidroxilas Al_2OH e dos grupos hidroxila envolvendo ligação de hidrogênio em água-água, respectivamente (MADEJOVA et al. 2002; BODOARDO et al., 1994). Os picos em aproximadamente 1639 cm^{-1} são característicos das vibrações de estiramento e flexão da água sorvida.

O pico em cerca de 1035 cm^{-1} é o resultado das vibrações de estiramento de Si-O-Si e os dois picos a 916 e 847 cm^{-1} são atribuídos às vibrações de flexão de Al_2OH e AlMgOH

(XU et al., 2009). O pico a 513 e 470 cm^{-1} , corresponde às vibrações Si-O-Si e Al-O-Si, respectivamente.

Após a modificação, observa-se um deslocamento da banda em 1035 a 1045 cm^{-1} . Essa mudança pode ser atribuída à alteração na simetria da vibração das espécies de superfície de Si-O-Si que pode estar associada à modificação no campo elétrico próximo ao Si devido à incorporação do lantânio na estrutura. Além disso, observa-se um aumento na amplitude da banda 3439 cm^{-1} nas argilas modificadas. Isso pode ter ocorrido devido à presença de mais grupos OH na estrutura da argila, que é um dos efeitos que evidenciam a ocorrência do processo de troca iônica (HUANG et al., 2014). Observa-se que estas alterações foram mais pronunciadas para a La40-MMT, que além da banda 3439 cm^{-1} verificou-se a mesma alteração para a banda 1639 cm^{-1} .

A mudança nos espectros vibracionais fornece mais um indicativo de que o processo de modificação química das argilas a partir da troca de cátions interlamelares presentes na Na-MMT pelos ETRs foi satisfatória.

A Figura 19 mostra as micrografias das argilas Na-MMT, La40-MMT e La-MMT, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme a metodologia descrita no item 4.2.2.5. Ao analisar as micrografias observa-se que as argilas apresentam partículas aglomeradas com tamanho e forma irregular. Observa-se também que as micrografias das Na-MMT e La40-MMT são bem semelhantes, indicando que o processo de síntese utilizando a solução CILa40 não promoveu alterações significativas em sua morfologia. Para a La-MMT verificou-se uma maior diferença em relação as outras duas argilas, observando-se a presença mais pronunciada de nanofolhas entre as partículas, que pode ter ocorrido devido ao processo de esfoliação da argila. Mesmo apresentando um certo grau de esfoliação, verificou-se pelos resultados obtidos do difratograma (Figura 17) e do espectrograma (Figura 18), que a estrutura da La-MMT se mantém após o processo de síntese com o LaCl_3 comercial.

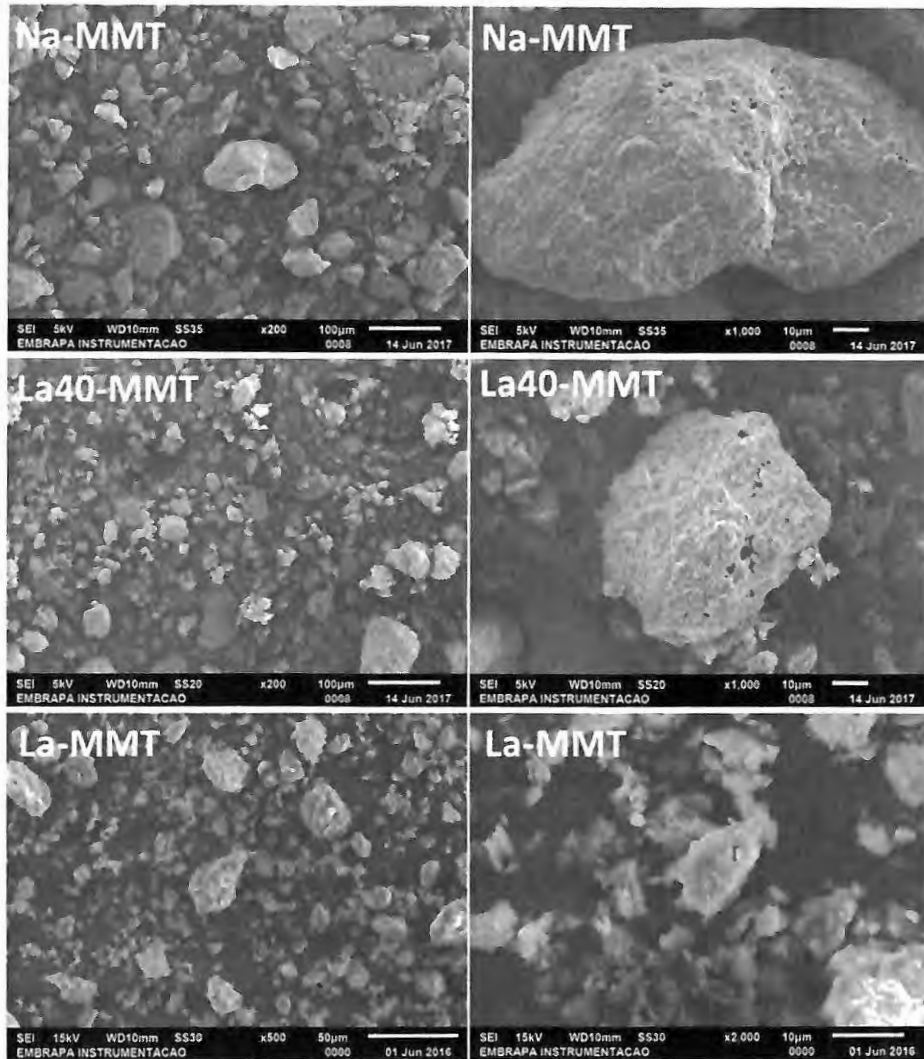


Figura 19. Micrografias eletrônicas de varredura das argilas: Na-MMT, La40-MMT e La-MMT.

Fonte: Autor.

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu observar a morfologia da Na-MMT e das La40-MMT e La-MMT após o processo de modificação química. Junto com as micrografias realizou-se o mapeamento dos elementos por dispersão de raios X (EDS) das argilas que é mostrado na Figura 20. A Figura 20a mostra uma distribuição homogênea dos elementos constituintes da estrutura da montmorilonita, como silício (azul claro), alumínio (vermelho), cálcio e sódio (lilás) e ferro (verde). Após a troca iônica com os ETRs observa-se no mapeamento da La-MMT (Figura 20c) que houve a substituição do elemento sódio (Na^+) pelo lantânio (La^{+3} azul escuro), e que os demais elementos (Si, Al, Ca e Fe) estão presentes na argila. Para a La40-MMT (Figura 20b) verificou-se que o sódio (Na^+) foi substituído pelos elementos lantânio (La^{+3} azul escuro) e neodímio (Nd^{+3} lilás), e que de

maneira similar ao observado para a La-MMT, os elementos (Si, Al, Ca e Fe) também estão presentes na estrutura.

A identificação do neodímio na estrutura da La40-MMT ocorre devido à presença do elemento na solução CILa40 (Tabela 3), onde esses cátions podem ter sido incorporados na estrutura da rede pelo mesmo mecanismo de troca iônica do lantânio.

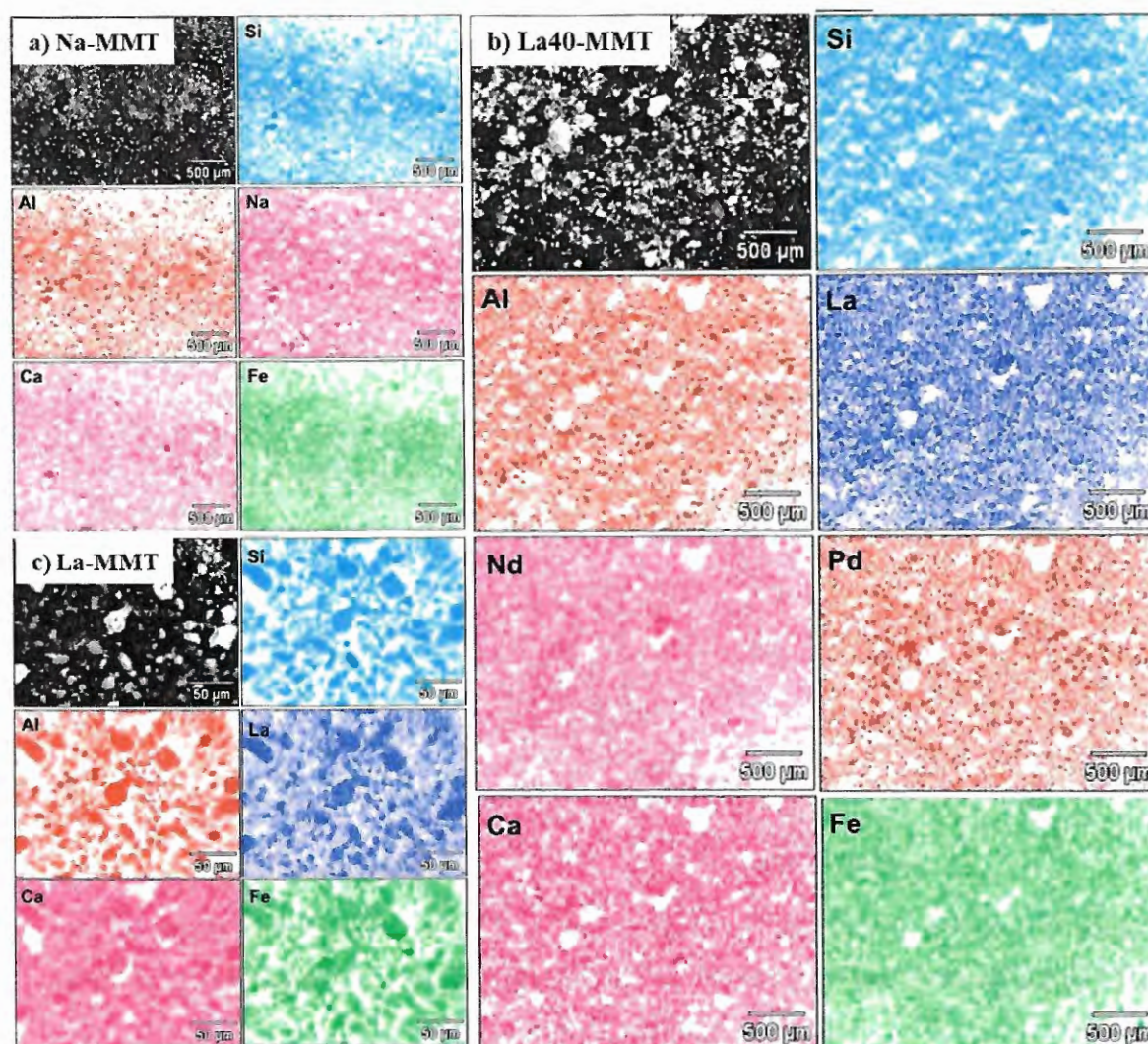


Figura 20. Micrografia eletrônica de varredura e o correspondente mapa de distribuição dos elementos silício (azul claro), alumínio (vermelho), sódio (lilás), cálcio (lilás) e ferro (verde) das argilas: a) Na-MMT; b) La40-MMT e c) La-MMT. Fonte: Autor.

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 da montmorilonita sódica e das argilas após a troca iônica estão apresentadas na Figura 21, incluindo os respectivos gráficos de distribuição do volume de poros (método BJH).

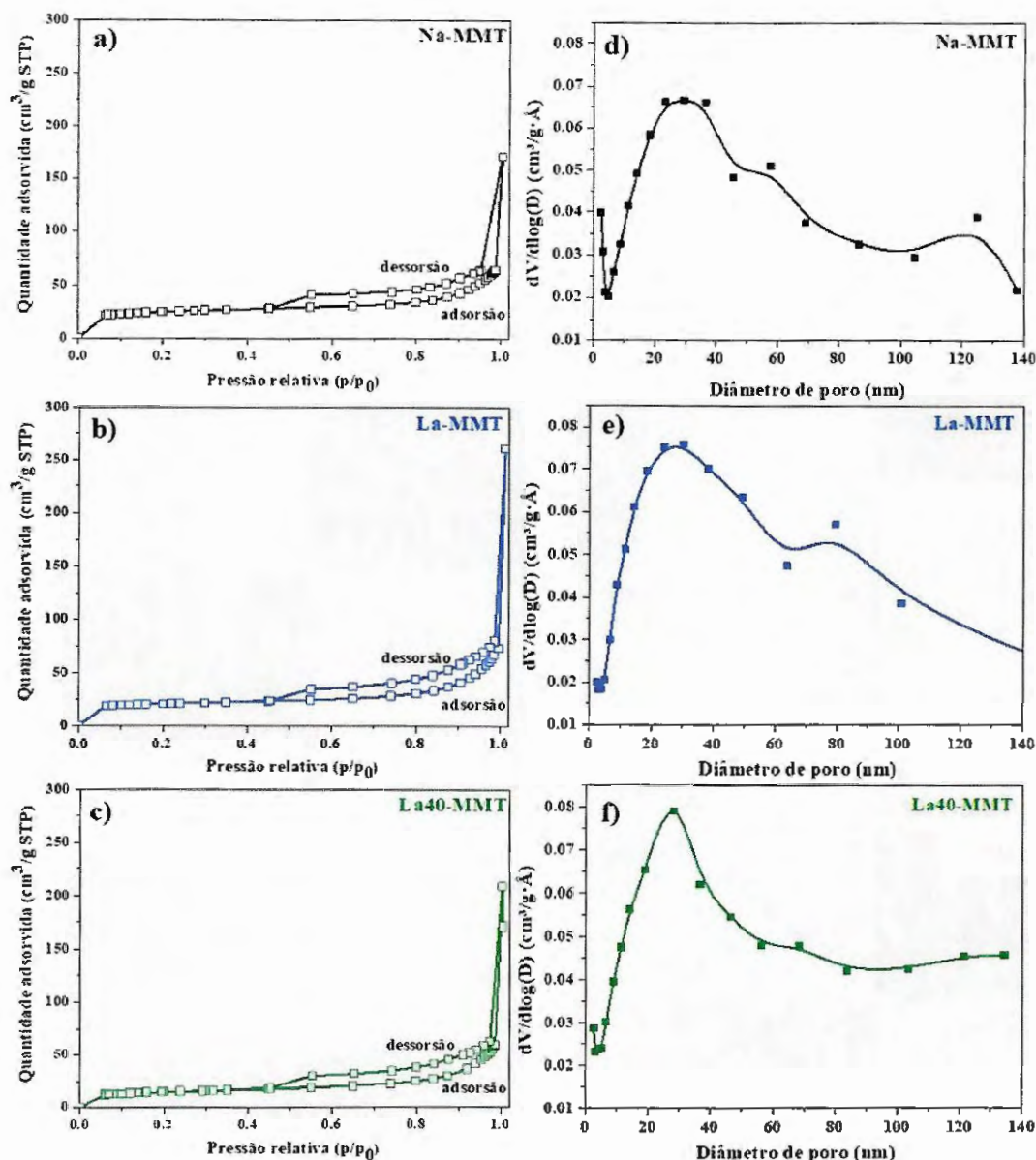


Figura 21. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e distribuição de diâmetro de poros (método BJH) da argila sódica (Na-MMT) e após a troca iônica com as soluções contendo ETR's (La40-MMT e La-MMT). Fonte: Autor

As isotermas podem ser classificadas como do tipo IV (Classificação IUPAC), que correspondem a materiais com poros principalmente na faixa dos mesoporos (2 a 50 nm), no qual o formato da histerese é típico de materiais lamelares com poros do tipo fenda, não apresentando traços paralelos nas etapas de adsorção e dessorção (THOMMES et al., 2015). Nota-se nas isotermas da Figura 21 que a troca do sódio com cátions de maior raio iônico resultou em um pequeno aumento do volume máximo de nitrogênio adsorvido. Uma possível explicação para esses resultados seria o aumento do diâmetro dos poros das argilas, como observa-se na distribuição de diâmetro de poros (Figura 21d, Figura 21e, Figura 21f). A

distribuição foi calculada a partir das isotermas de adsorção de N₂ e observa-se na Figura 21d, Figura 21e e Figura 21f que as argilas têm uma distribuição larga de diâmetro de poros e com valores máximos médios (Dp) entre 28,25 e 29,9 nm. Além dos valores médios de Dp, a Tabela 7 apresenta o cálculo da área específica BET (A_{BET}) obtida por fisissorção de N₂ das argilas.

Tabela 7. Características texturas das argilas obtidas com a técnica de Fisissorção de N₂.

Argilas	A_{BET} (m ² /g)*	Dp (nm)**
Na-MMT	85,23	29,25
La-MMT	71,63	29,90
La40-MMT	51,98	28,25

* A_{BET} : calculado na região até $p/p_0 = 0,2$; ** Dp (nm): método BJH na adsorção.

Como pode-se observar na Tabela 7, houve a redução da área superficial (A_{BET}) após a troca iônica utilizando as soluções com ETRs. A área superficial específica após a modificação da La-MMT e La40-MMT diminuiu para 71,63 e 51,98 m²/g, respectivamente, em relação ao Na-MMT, que apresentou área superficial específica de 85,23 m²/g. Essa diminuição pode estar relacionada à incorporação de óxidos na rede porosa de argila, conforme relatado por Kurian e Babu (2013).

Outra característica física avaliada para as argilas Na-MMT, La-MMT e La40-MMT foi a densidade real (g.cm³). Os resultados foram obtidos através de medidas utilizando a técnica de picnometria de hélio realizadas em quintuplicata para cada uma das argilas e são apresentados Tabela 8.

Tabela 8. Determinação da densidade real por picnometria de gás hélio, valores médios e desvio.

Densidade real (g.cm ³)			
Amostras	Na-MMT	La40-MMT	La-MMT
1	2,4063	2,5321	2,4015
2	2,4070	2,5299	2,4029
3	2,4055	2,5247	2,4059
4	2,4054	2,5256	2,4081
5	2,4052	2,5239	2,4115
Média	2,4059	2,5272	2,4060
Desvio médio	0,8 x 10 ⁻³	3,6 x 10 ⁻³	4,0 x 10 ⁻³

Nota-se na Tabela 8 que os valores médios de densidade real (g.cm^3) da argila La-MMT for praticamente idênticos ao da argila sódica (Na-MMT), enquanto a e La40-MMT apresentou um valor superior a estas.

A Tabela 9 apresenta a composição química da argila sódica (Na-MMT) e das argilas marcadas (La-MMT e La40-MMT), obtidas por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado Indutivamente (ICP-OES) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

Tabela 9. Composição química da Na-MMT e das argilas modificadas La-MMT e La40-MMT.

Composição química (% m/m)			
	Na-MMT	La-MMT	La40-MMT
SiO₂	57,52 ± 1,08	55,36 ± 0,14	49,13 ± 0,17
Al₂O₃	17,66 ± 0,19	14,75 ± 0,20	13,14 ± 0,08
Fe₂O₃	8,02 ± 0,16	7,47 ± 0,03	6,62 ± 0,11
MgO	2,36 ± 0,08	2,0 ± 0,01	2,06 ± 0,0
Na₂O	2,25 ± 0,08	0,60 ± 0,01	1,48 ± 0,01
CaO	0,65 ± 0,01	0,31 ± 0,01	0,89 ± 0,02
K₂O	0,65 ± 0,02	0,65 ± 0,01	0,53 ± 0,01
MnO	0,015 ± 0,01	0,04 ± 0,0	0,01 ± 0,0
P₂O₅	0,06 ± 0,0	0,06 ± 0,01	0,04 ± 0,01
TiO₂	1,0 ± 0,04	0,92 ± 0,02	0,83 ± 0,01
La	0	4,2 ± 0,064	3,56 ± 0,06
Nd	0	0	4,06 ± 0,06
Pr	0	0	1,04 ± 0,05

Nota-se que houve a incorporação de La (4,2%) na argila La-MMT, e uma redução significativa de 73,3% e 52,3% nos teores de Na₂O e CaO respectivamente, indicando que a adsorção do La ocorreu principalmente pela troca iônica com esses cátions. Para a argila La40-MMT houve uma redução de aproximadamente 34,2% de Na₂O e de 18,5% de K₂O, enquanto o CaO registrou um aumento de 37%, devido à presença desse cátion na solução de CILa40-INB (Tabela 3). Verificou-se também a incorporação de La na argila La40-MMT, além de outros ETRs como Nd e Pr na seguinte ordem Nd > La > Pr. Além de estar em maior concentração na solução, a troca do Nd também pode ter sido favorecida por apresentar um menor raio iônico (0,099 nm) em relação ao La (0,106 nm) e Pr (0,101 nm). De acordo com

Bruque et al., (1980) íons ETRs com raios iônicos menores apresentam maior grau de adsorção em montmorilonita. Esta tendência também foi observada por Coppin et al., (2002) no estudo de sorção de lantanídeos em esmectitas e caolinitas. Desta forma, a análise de ICP-MS confirma de forma quantitativa a hipótese de incorporação dos ETRs, “assinatura química” na estrutura da argila (La-MMT e La40-MMT) conforme sugerido pelas técnicas de DRX, FTIR, Fisissorção N_2 e EDX. A “assinatura química” composta formada pelos elementos Nd, La e Pr na La40-MMT, permite ampliar as possibilidades de detecção da argila marcada no ambiente.

Observa-se também que houve a perda de cátions da estrutura de ambas argilas (La-MMT e La40-MMT), como o alumínio, silício, ferro e magnésio, assim como verificado por Sirox et al., (2018), Amram e Ganor, (2005) devido a acidez das soluções de troca iônica. Essa perda foi mais acentuada na La40-MMT (14,6% para SiO_2 e 25.6% para Al_2O_3), devido a maior acidez da solução de CILa40 (resíduo industrial, $pH \cong 1$). Os cátions sódio, cálcio e potássio também sofrem o processo de dissolução devido a acidez da solução de troca, porém de acordo com Baeyens and Bradbury, (1997) em uma menor taxa, comparado aos processos de sorção e dessorção.

5.3 Teste de Estabilidade

A Figura 22 mostra a composição química das La-MMT e La40-MMT após os testes de estabilidade química sob diferentes condições de pH, obtidos por fluorescência de raios X.

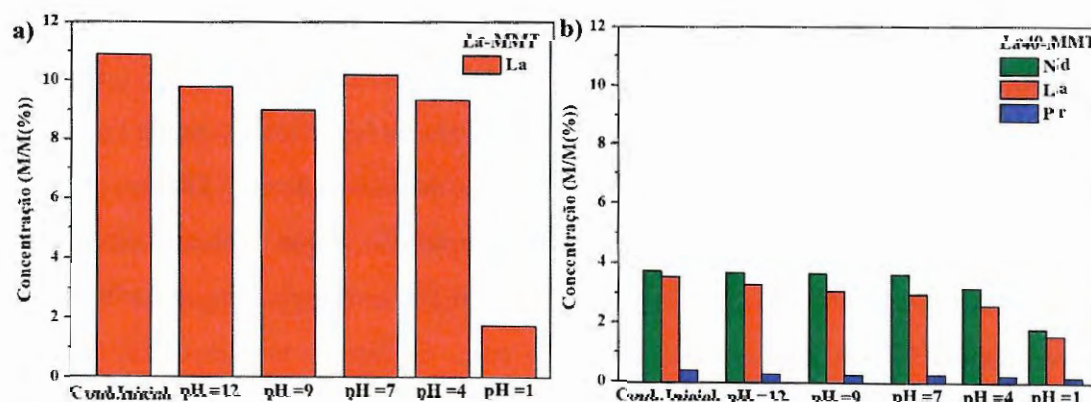


Figura 22. Concentração de ETRs nas argilas (a) La-MMT e (b) La40-MMT após os testes de estabilidade química sob diferentes condições de pH, obtida por fluorescência de raios X. Fonte: autor

A La-MMT (Figura 22a) apresentou em meio básico (pH = 9 e 12) uma redução na concentração de lantânio em torno de 17% e 10%, respectivamente. Para a condição ácida de pH = 4, essa argila apresentou uma redução de cerca de 14%, e na condição extrema de acidez de pH = 1 verificou-se o maior decréscimo da concentração de lantânio, com cerca de 84%. Para essa argila, a menor perda de lantânio foi registrada no pH neutro, com aproximadamente 6%. De modo geral, os ETRs nas argilas La-MMT (Figura 22a) e La40-MMT (Figura 22b) apresentaram uma maior lixiviação na condição de extrema acidez (pH=1). Para essa condição de pH avaliado no teste de estabilidade, a La-MMT registrou uma maior redução no teor de lantânio do que o La40-MMT (55% para La). Além disso, os demais ETRs incorporados na argila La40-MMT também apresentaram menores percentagens de lixiviação (53% para Nd e 63% para o Pr) do que o La na argila La-MMT no pH=1. De acordo com Lai et al. (2018a) os íons H^+ podem desorver íons ETRs de argilominerais via troca iônica, dessa forma quanto menor o pH maior a concentração de H^+ e maior será a lixiviação dos cátions ETRs. Esse comportamento foi verificado em outros estudos relacionados a extração de ETRs em meio ácido (LAI et al., 2018b; XIAO et al., 2015; HE et al., 2016).

Em pH neutro a La40-MMT apresentou uma menor lixiviação do Nd (3%) em relação ao La (7%) para a La-MMT, enquanto a lixiviação do La e Pr na La40-MMT foi superior à do La na La-MMT, com respectivamente 15 e 37%. Para as condições de pH básico (9 ou 12), observa-se uma similaridade entre a redução dos teores de lantânio (Figura 22a e Figura 22b).

Observa-se que para um mesmo valor de pH, a argila La40-MMT (Figure 8b) apresentaram taxas de lixiviação diferentes para cada um dos ETRs (neodímio (Nd), lantânio (La) e praseudímio (Pr)). Para o Nd e La sugere-se que a diferença pode estar relacionada ao mesmo fator verificado por Bruque et al., (1980) e Coppin et al. (2002) no processo de sorção de ETRs, atribuindo a preferência ao cátion de menor raio iônico. Moldoveanu e Papangelakis (2012) inferiram no estudo realizado sobre mecanismos de desorção de ETRs em argilas, que a mesma tendência na sorção deve ser válida para a desorção, o que explica a menor taxa de lixiviação do Nd ($r = 0,099$ nm) em relação ao La ($r = 0,106$ nm) para a argila La40-MMT.

Na Tabela 10 são apresentados a relação entre os cátions trocados (La, Nd e Pr) e silício e alumínio da estrutura cristalina para as La-MMT e La40-MMT antes e após o teste de estabilidade.

Tabela 10. Relação entre os cátions trocados para La-MMT e La40-MMT após o teste de estabilidade.

pH	La40-MMT				La-MMT	
	La/Al	La/Si	Nd/La	Pr/La	La/Al	La/Si
Cond. Inicial	0,46	0,13	1,08	0,13	1,90	0,46
12	0,61	0,15	1,17	0,09	1,73	0,38
9	0,50	0,12	1,18	0,09	1,94	0,39
7	0,66	0,12	1,20	0,09	1,69	0,39
4	0,51	0,13	1,20	0,11	1,69	0,38
1	0,27	0,06	1,16	0,11	0,57	0,13

Os valores das relações La/Al e La/Si para a argila La-MMT na condição inicial e para os diferentes pH foram superiores aos da argila La40-MMT. Isto pode ser explicado pela presença de outros cátions, como o Nd e Pr, que estão compensando as cargas na rede cristalina da argila La40-MMT, enquanto a La-MMT possui apenas o La.

A relação entre íon de troca e o cátion da rede cristalina (La/Si e La/Al) mostra a quantidade efetiva de La na argila modificada, pois o Si e Al são parte constituinte da rede da argila. Nota-se na Tabela 10 que houve uma variação da concentração relativa de La/Al e La/Si para ambos traçadores nos pH de 12 até 4, mas que essa não foi significativa. Esse resultado também indica a estabilidade da troca dos cátions ETRs, ou seja, o La^{+3} , Nd^{+3} e o Pr^{+3} são mais estáveis na estrutura do que os cátions da argila natural (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , entre outros) por serem mais eletronegativos e, portanto, adsorvidos mais fortemente na estrutura. Essa pequena variação em relação a condição inicial pode ser devido a lixiviação ou lavagem dos ETRs em excesso da superfície externa das partículas da argila e que não foram trocados efetivamente nas lamelas.

Observa-se também na Tabela 10 que apenas no pH mais ácido (pH = 1), a razão La/Al e La/Si para a La-MMT e na La40-MMT foram menores e mostram que houve maior lixiviação de ETRs da estrutura da argila, o que não inviabiliza o uso dessas argilas marcadas no solo de interesse.

A relação Nd/La e Pr/La na La40-MMT foi significativamente estável em todas as condições, indicando que não houve troca preferencial influenciada pela variação de pH. Isso é outro indicador de estabilidade do sistema, uma vez que não há tendência a perda específica de um cátion de troca. Ainda, a preservação da relação entre os ETRs permite que nos experimentos para avaliar a mobilidade da argila marcada, esta seja utilizada como

“assinatura química”, diminuindo possíveis dúvidas se o cátion terra-rara é de fato proveniente da argila marcada ou de processos de troca de cátion no ambiente.

Sabendo-se que os valores do pH do solo escolhido para este estudo estejam situados na faixa de pH entre 4 e 6, pode-se afirmar que ambas argilas marcadas (La-MMT e La40-MMT) são apropriadas para monitorar a redistribuição do solo na paisagem em testes de mobilidade. Visto a baixa taxa de lixiviação da assinatura química do La e Nd (3 a 18%) dessas argilas no pH de interesse.

Após o teste de estabilidade sob diferentes condições de pH e análise química, as argilas modificadas La-MMT e La40-MMT também foram caracterizadas por difratometria de raios X, para verificar se as argilas marcadas são estáveis estruturalmente (Figura 23).

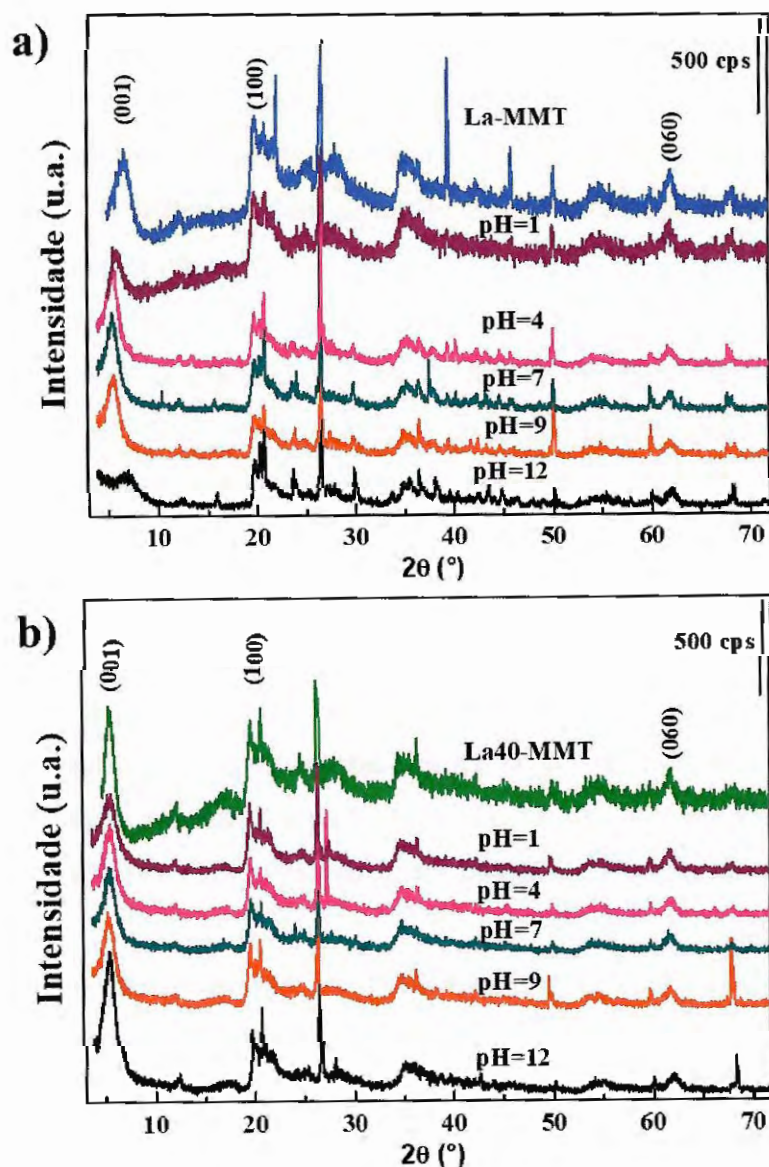


Figura 23. Difratogramas das argilas marcadas após o teste de estabilidade química sob diferentes condições de pH: (a) La-MMT e (b) La40-MMT.

Observa-se na Figura 23 que a estrutura da La-MMT e La40-MMT se mantém após os tratamentos em diferentes pH. Nota-se que as estruturas apresentam todos os picos referentes aos planos característicos da estrutura da argila, ou seja, a estrutura das argilas trocadas com ETRs é estável principalmente no pH de interesse do solo ($\text{pH} \cong 4 - 6$).

Verificada a eficiência do método alternativo para a produção da argila marcada La40-MMT a partir do resíduo industrial, e confirmada a sua estabilidade química, a próxima etapa de testes será a avaliação da mobilidade vertical e horizontal da argila marcada que serão apresentados no item 5.4.

5.4 Avaliação da mobilidade da argila marcada La40-MMT

Nesta seção serão apresentados os resultados e discussões referente à avaliação da mobilidade da argila La40-MMT, que incluem experimentos em colunas de solo, parcelas de erosão sob chuva simulada (miniparcela: 1 x 0,5 x 0,3 m) e em condições de chuva natural (parcela campo: 20 x 5 m).

A detecção da argila marcada La40-MMT nos testes de mobilidade foi realizada a partir do monitoramento dos elementos Nd, La e Pr, que compõe a “assinatura química” composta da La40-MMT que foram detectados utilizando a técnica de ICP-MS.

A Tabela 11 apresenta a concentração em mg.kg^{-1} dos ETRs que compõe a “assinatura química” da argila La40-MMT.

Tabela 11. Concentração dos elementos ETRs (mg.kg^{-1}) que foram utilizados como assinatura química.

Argila	Elementos (mg.kg^{-1})		
	Nd	La	Pr
La40-MMT	$40.552,58 \pm 0,06$	$35.641,83 \pm 0,06$	$10.449,65 \pm 0,04$

5.4.1 Experimentos em colunas de solo

Os resultados dos experimentos de mobilidade vertical foram realizados em triplicata, utilizando colunas de solo, conforme descrito no item 4.4.2. A tabela 12 são apresentados os valores relativos a dosagem (g) da mistura (solo moído + argila La40 MMT), bem como a concentração (mg.kg^{-1}) de ETRs contidos na mistura inserida no topo da coluna.

Tabela 12. Dosagem e concentração (mg.kg^{-1}) de ETRs na mistura de solo moído e argila La40-MMT adicionada no topo da coluna.

Componentes mistura	Massa (g)	Elementos (mg.kg^{-1})		
		Nd	La	Pr
Solo moído	45,00	3,18	8,4	0,46
Argila La40-MMT	5,00	4043,01	3553,41	1041,81
Mistura **	50,00	4039,83	3545,01	1041,35

** Concentração de ETRs na mistura: ((La40 MMT (mg.kg^{-1}) - Solo moído (mg.kg^{-1}))

Na Figura 24 são apresentados os teores dos elementos Nd, La e Pr da argila marcada La40-MMT obtidos nas cinco profundidades amostradas ao longo da coluna.

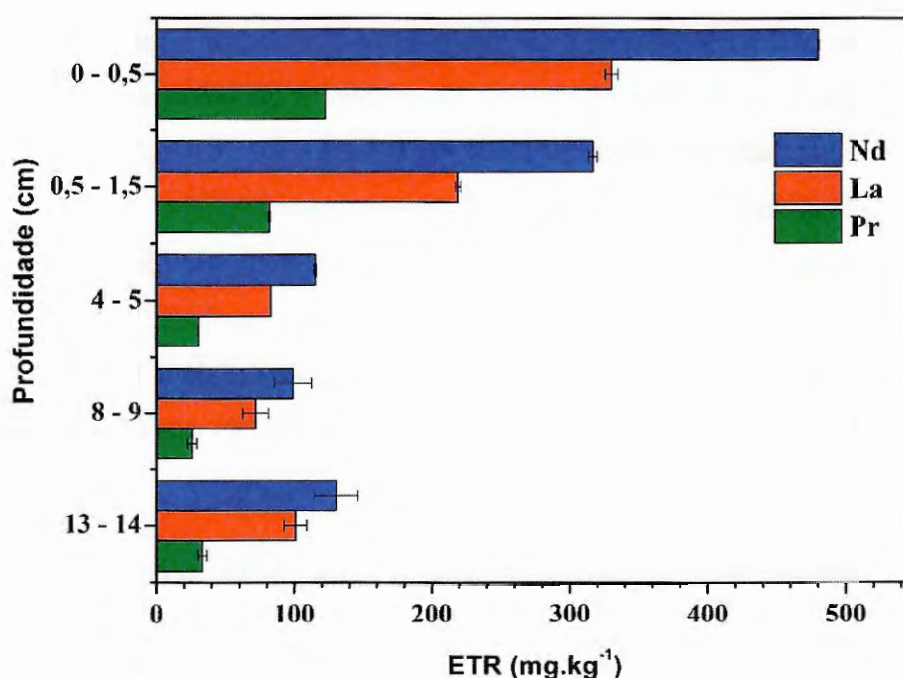


Figura 24. Concentrações dos elementos Nd, La e Pr da argila marcada La40-MMT obtidas para cada camada de solo amostrada da coluna 1. Fonte: Autor

Observa-se na Figura 24 maior concentração de argila marcada La40-MMT foi encontrada na profundidade de 0 a 0,5 cm, logo abaixo da camada onde foi inserida. Conforme mostra a Tabela 31 (Apêndice A), os valores obtidos nesta profundidade foram de $479,17 \text{ mg.kg}^{-1}$ de neodímio, $329,63 \text{ mg.kg}^{-1}$ de lantânio e $122,52 \text{ mg.kg}^{-1}$ de praseodímio. Nota-se uma diferença significativa entre as concentrações registradas nesta posição em relação as demais profundidades, podendo ser explicada pela sua proximidade com a camada superior onde a argila La40-MMT foi inserida.

Na camada correspondente à profundidade de 0,5 a 1,5 cm é possível observar uma diminuição da concentração do traçador, verificando-se um decréscimo médio da “assinatura química” (Nd, La e Pr) de aproximadamente 34% em relação a camada superior (0 - 0,5 cm). Para a camada situada na profundidade de 4 a 5 cm registrou-se uma redução média de cerca de 63% em relação a camada anterior (0,5 - 1,5 cm).

Na profundidade de 8 e 9 cm é possível observar que a concentração da argila La40-MMT diminui de forma menos expressiva, quando comparado as camadas superiores. A redução média para essa profundidade em relação à camada anterior (4 - 5 cm) foi em torno de 14%. Nota-se que a camada de 8 a 9 cm representa praticamente o intermédio da coluna, onde verificou-se uma significativa redução na concentração da argila La40-MMT em mais ou menos 76% quando comparado à primeira camada amostrada (0 a 0,5 cm).

Diferente do observado nas demais camadas onde verificou-se o decréscimo da concentração da argila La40-MMT, a última camada (13 - 14 cm) apresentou um aumento médio da concentração de cerca de 34% em relação à camada anterior amostrada (8 a 9 cm). O aumento pode estar associado ao efeito de retenção promovido pela manta de fibra de vidro situada abaixo dessa camada, resultando no acúmulo da La40-MMT lixiviada das camadas anteriores.

A Figura 25 apresenta a concentração da argila La40-MMT encontrada para cada uma das cinco camadas amostradas na coluna 2.

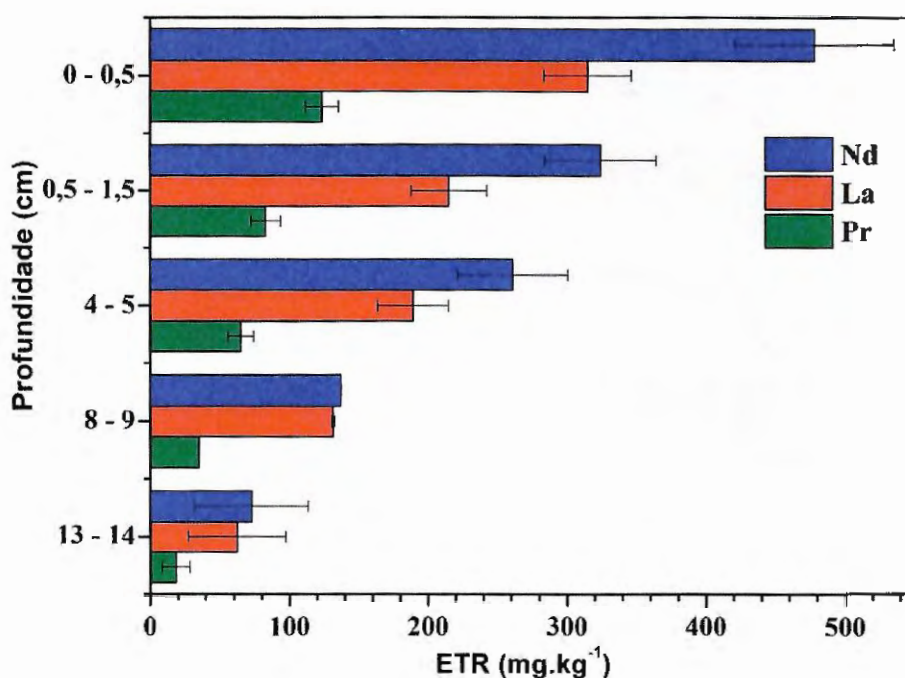


Figura 25. Concentrações dos elementos Nd, La e Pr da argila marcada La40-MMT obtidas para cada camada de solo amostrada da coluna 2. Fonte: Autor

Nota-se que de modo similar ao verificado na coluna 1, observa-se na Figura 25 que a coluna 2 também apresentou a maior concentração da argila La40-MMT na primeira camada amostrada (0 - 0,5 cm). Além disso, os teores dos elementos Nd, La e Pr obtidos para esta profundidade foram praticamente iguais para ambas as colunas (Apêndice A: Tabela 31, Tabela 32 e Tabela 33).

Ao analisar a Figura 25 observa-se que houve uma redução média na concentração da argila La40-MMT próxima de 32% na camada 0,5 - 1,5 cm em relação à camada superior (0 - 0,5). A redução no teor da La40-MMT entre as camadas 0,5 - 1,5 cm e 4 - 5 cm foi menos intensa, registrando um percentual médio próximo de 18%. Entre as camadas 4 - 5 cm e 8 - 9 cm o decréscimo foi mais acentuado com cerca de 41%, enquanto a redução registrada entre as camadas 8 - 9 cm e 13 - 14 cm foi próxima de 49%. Verifica-se que a redução na concentração da argila La40-MMT na camada de 8 - 9 cm, próxima à porção central da coluna, em relação a primeira camada amostrada (0 a 0,5 cm) foi de cerca de 71%. O decréscimo registrado entre a primeira (0 a 0,5 cm) e a última (13 - 14 cm) camada amostrada foi de aproximadamente 85%.

Na Figura 26 são apresentados os teores dos elementos Nd, La e Pr da argila marcada La40-MMT obtidos nas cinco camadas amostradas para a coluna 3.

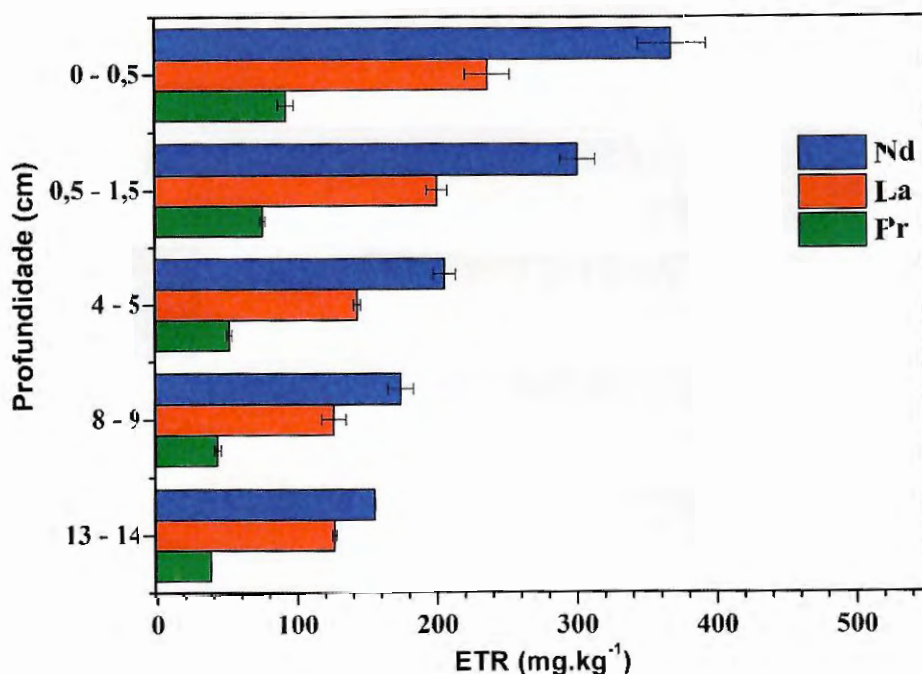


Figura 26. Concentrações dos elementos Nd, La e Pr da argila marcada La40-MMT obtidas para cada camada de solo amostrada da coluna 3. Fonte: Autor

Na Figura 26 verifica-se a mesma correlação negativa entre a concentração da argila La40-MMT e a profundidade da coluna, conforme observado também nas outras duas colunas analisadas. O decréscimo registrado no teor da La40-MMT (Apêndice A, Tabela 33) entre as camadas 0 - 0,5 cm e 0,5 - 1,5 cm foi de aproximadamente 17%, praticamente metade do valor médio encontrado para as colunas 1 e 2 (34,5%).

A diferença da concentração da argila La40-MMT entre as camadas 0,5 - 1,5 cm e 4 - 5 cm apresentou uma redução de cerca de 30%, valor superior ao encontrado para a coluna 2 de (17%) e inferior ao obtido pela coluna 1 de 63%. Entre as camadas 4 - 5 cm e 8 - 9 cm o decréscimo no teor da argila La40-MMT foi de aproximadamente 14%, valor igual ao obtido para esta camada na coluna 1 e inferior ao registrado pela coluna 2 (41%). Verifica-se que a redução na concentração da La40-MMT entre as camadas 8 - 9 cm e 13 - 14 cm apresentou um percentual em torno de 11%. O decréscimo na concentração da La40-MMT registrado entre as camadas de 0 - 0,5 cm e 8 - 9 cm foi de aproximadamente 52%, e de 58% entre a primeira (0 - 0,5) e a última (13 - 14 cm) camada amostrada.

Ao comparar a redução na concentração da La40-MMT entre as camadas (0 - 0,5 cm) e (8 - 9 cm) para as três colunas, verifica-se que a coluna 1 apresentou a maior redução (76%) seguida pela coluna 2 com 71% e pela coluna 3 (52%) com o menor percentual. Comparando-se o decréscimo na concentração da La40-MMT entre as camadas 0 - 0,5 cm e 13 - 14 cm para as três colunas, nota-se que a coluna 2 apresentou o maior percentual de redução (85%), enquanto a coluna 3 o menor percentual (57%).

A Figura 27 apresenta a média das concentrações dos elementos Nd, La e Pr da argila marcada La40-MMT obtidos nas cinco camadas amostradas para as três colunas.

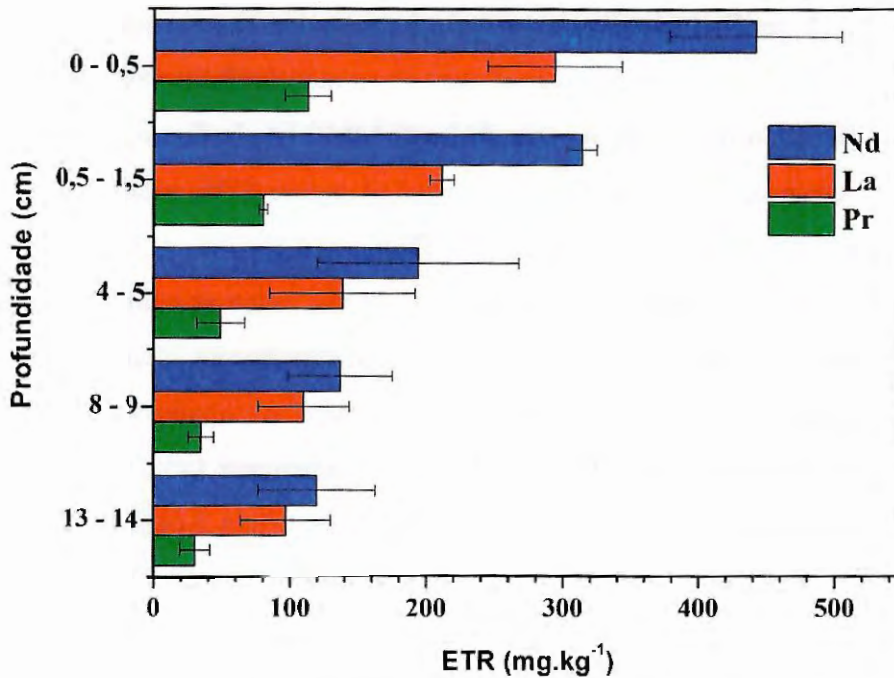


Figura 27. Concentrações médias dos elementos Nd, La e Pr da argila marcada La40-MMT obtidas para cada camada de solo amostrada das três colunas. Fonte: Autor

A camada superior (0 a 0,5) apresentou a maior concentração da argila La40-MMT verificando-se teores em torno de 442,07 mg.kg⁻¹ de neodímio, 294,17 mg.kg⁻¹ e 113,27 mg.kg⁻¹ de praseodímio. O maior valor encontrado nesta camada deve-se à proximidade com a camada onde a argila foi inserida.

Na Figura 27 (valores no Apêndice A), verifica-se um decréscimo na concentração da argila La40-MMT entre as camadas 0 - 0,5 cm e 0,5 - 1,5 cm de aproximadamente 29%. Para as camadas entre 0,5 - 1,5 cm e 4 - 5 cm a redução da concentração alcançou valores próximos de 37%. Entre as camadas 4 - 5 cm e 8 - 9 cm que abrange a região central da coluna, nota-se uma diminuição no teor da argila La40-MMT de aproximadamente 26%. A redução entre os teores da argila La40-MMT nas camadas 8-9 cm e 13-14 cm foi de cerca de 12%. Houve um o decréscimo médio da concentração da argila La40-MMT entre a primeira camada amostrada (0 - 0,5 cm) e a última (13 - 14 cm) foi próximo de 73%.

Comparando-se os resultados obtidos nesse experimento com os de Kimoto et al., (2006), Stevens e Quinton (2008) e mais recentemente Liu et al., (2016), que avaliaram o alcance de óxidos de terras raras ao longo do perfil do solo utilizando colunas de lixiviação, verifica-se a mesma tendência de decréscimo na concentração com o aumento da profundidade. No entanto, a argila La40-MMT apresentou um maior alcance quando comparado aos outros estudos mencionados, que registraram um maior decréscimo da

concentração logo nos primeiros 4 cm de profundidade da coluna. Sugere-se que essa diferença pode estar associada ao tipo de material utilizado nos experimentos, sendo que neste estudo utilizou-se uma argila marcada e nos trabalhos citados os óxidos de terras raras misturado com solo. Outro fator que pode ter influenciado no maior alcance da argila La40-MMT foi a maior dosagem utilizada para o experimento.

Assim, os resultados obtidos mostraram que há uma significativa redução da concentração da La40-MMT ao longo do perfil do solo. Dependendo da dosagem utilizada na aplicação, a concentração dos ETRs presentes na La40-MMT deve igualar a concentração de fundo desses elementos no solo em poucos centímetros.

5.4.2 Simulador de Chuva

A Tabela 13 apresenta os valores do Coeficiente de Uniformidade de Christiansen (CUC, Equação 8) para as três repetições realizadas no processo de calibração do simulador de chuvas (Apêndice B). Os dados na Tabela 13 mostram que o simulador atendeu o percentual mínimo aceitável de 80% do CUC, conforme sugerido por Montebeller et al., (2001), para todos os testes realizados. Entre eles, o teste 2 e 3 apresentaram uma melhor performance em relação ao teste 1.

Tabela 13. Valores do Coeficiente de Uniformidade de Christiansen (CUC) utilizados na calibração do simulador de chuvas.

Testes	CUC (%)
1	85,24
2	87,83
3	87,20
Média	86,75

A Figura 28 apresenta o mapa de distribuição espacial da intensidade de precipitação obtida através da média dos três testes realizados.

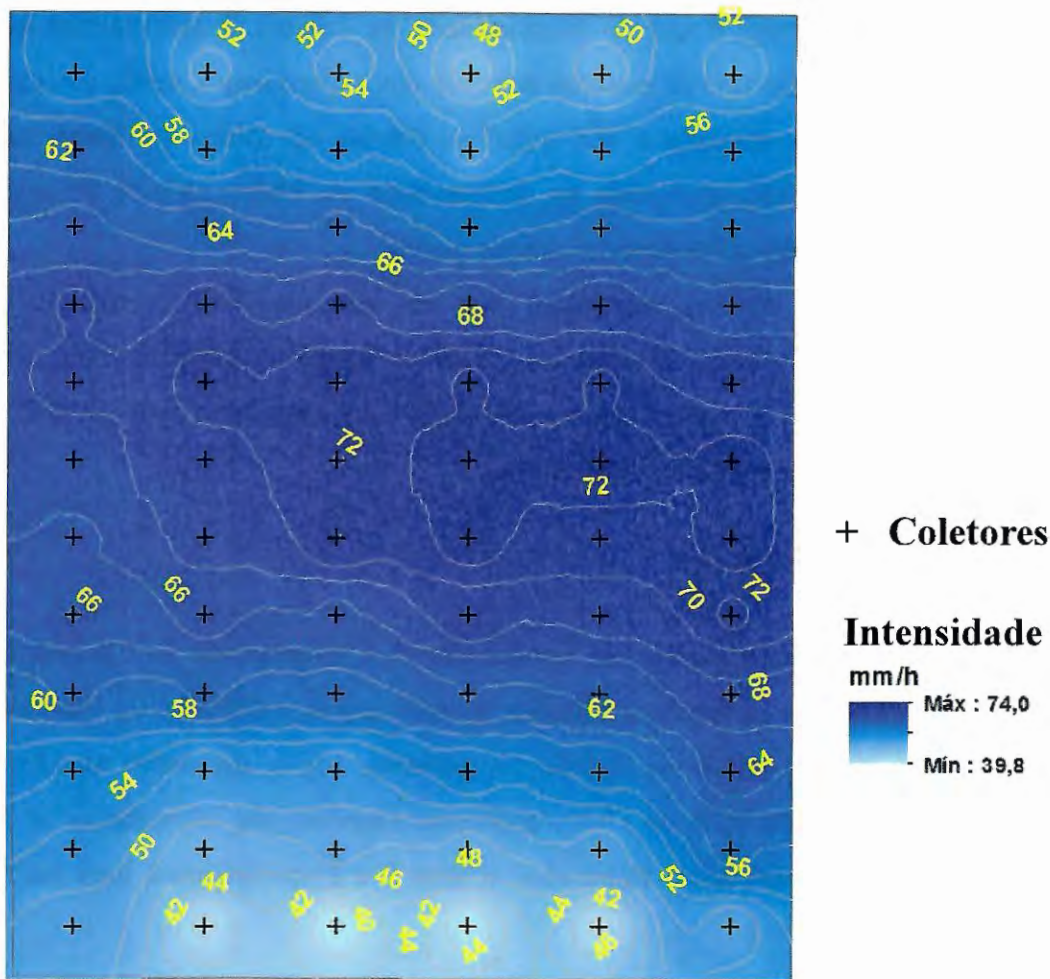


Figura 28. Distribuição espacial da intensidade de precipitação em mm/h. Fonte: (Autor)

5.4.3 Experimento em miniparcela

Após avaliar a mobilidade vertical da argila marcada La40-MM, na sequência são apresentados os resultados do experimento de mobilidade horizontal realizado em uma miniparcela de erosão (1 x 0,5 m) utilizando um simulador de chuvas, conforme metodologia descrita no item 4.4.3. Como mencionado nesse item, o experimento foi realizado em triplicata, portanto, para facilitar a apresentação desta seção os eventos foram denominados de evento 1 (E1), 2 (E2) e 3 (E3).

Na Tabela 14 são apresentados os valores relativos a dosagem da mistura (solo moído + argila La40-MMT), bem como a concentração (mg.kg^{-1}) de ETRs contidos na faixa da mistura (20 cm x 50 cm x 2 cm) inserida a 20 cm da extremidade superior da miniparcela.

Tabela 14. Dosagem e concentração (mg.kg^{-1}) de ETRs na mistura de solo moído e traçador para a miniparcela.

Componentes mistura	Massa (kg)	Elementos (mg.kg^{-1})		
		Nd	La	Pr
Solo moído	2,98	3,18	8,4	0,46
Argila La40-MMT	0,33	4043,01	3553,41	1041,81
Mistura **	3,31	4039,83	3545,01	1041,35

** Concentração de ETRs na mistura: ((La40-MMT (mg.kg^{-1}) - Solo moído (mg.kg^{-1})).

Para preencher a faixa de traçador com dimensões de 20 cm x 50 cm x 2 cm utilizou-se aproximadamente 3,31 kg da mistura (solo moído + argila La40-MMT), sendo que deste total 2,98 kg corresponde a solo moído e o restante, 0,33 kg é de traçador.

Na Tabela 15 são apresentados os valores do volume escoado (L), produção de sedimentos (g) e o teor médio de umidade do solo (média de 9 sensores, Apêndice C) obtidos através do monitoramento dos quatro episódios que compreendem o E1.

Tabela 15. Escoamento superficial (mm) e perda de solo (g) obtidos nos quatro episódios do E1.

Episódios de chuva simulada	E1			
	1°	2°	3°	4°
Escoamento (L)	7,18	6,95	6,83	6,55
P. Sedimentos (g)	162,67	198,74	214,15	341,15
Teor de umidade (%)	$37,0 \pm 0,022$	$36,8 \pm 0,022$	$36,6 \pm 0,023$	$36,3 \pm 0,024$

Verificou-se na Tabela 15 uma diminuição sucessiva no volume escoado desde o primeiro episódio até o quarto. Ao contrário do escoamento, a perda de solo registrou aumentos sucessivos em torno de 18% entre o primeiro e o segundo episódio, cerca de 7% entre o segundo e terceiro, e um mais acentuado com aproximadamente 37%, entre o terceiro e quarto episódio. O aumento entre cada evento pode ser explicado pelo desgaste da camada superficial de solo, decorrente da precipitação incidente que resultou na formação de microrravinas que concentraram o fluxo de água e favoreceram o transporte do solo ao longo dos episódios. A Figura 29 ilustra esse processo mostrando um comparativo entre a superfície do solo após o término do primeiro episódio e do quarto episódio do evento 1.

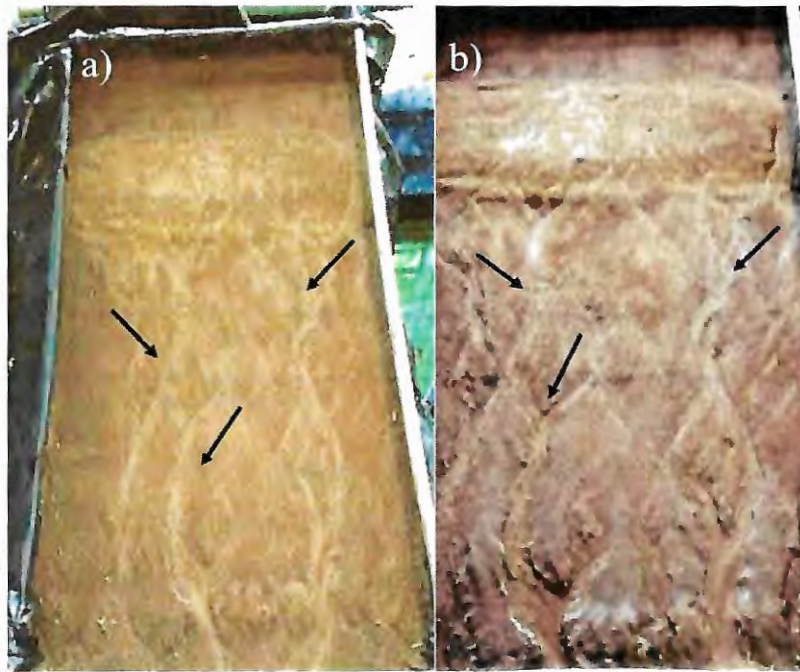


Figura 29. a) Formação de microrravinas na superfície do solo do E1 após o primeiro episódio; b) Formação de microrravinas mais pronunciadas após o término do E1. Fonte: Autor.

Nota-se que logo após o primeiro episódio (Figura 29a) é possível verificar a formação das primeiras microrravinas e na Figura 29b após o quarto episódio, a evolução destas feições, onde verifica-se o aumento na largura e profundidade e o surgimento de outras microrravinas. Em relação ao teor de umidade verifica-se uma pequena variação entre os quatro episódios e que o valor médio registrado foi de 36,6 %.

A Tabela 16 apresenta os resultados da concentração dos elementos Nd, La e Pr da argila La40-MMT que chegou até o coletor com os sedimentos e escoamento, para os quatro episódios do E1.

Tabela 16. Teores dos elementos Nd, La e Pr da argila La40-MMT coletados nos quatro episódios do E1.

Episódios	ETR (mg.kg ⁻¹)		
	Nd	La	Pr
Episódio 1	1113,37 ± 65,00	889,18 ± 48,75	281,15 ± 13,76
Episódio 2	429,52 ± 141,15	364,13 ± 117,5	107,43 ± 33,17
Episódio 3	331,37 ± 51,6	255,83 ± 39,8	83,99 ± 13,02
Episódio 4	284,92 ± 13,45	235,74 ± 7,6	74,65 ± 2,7

Nota-se que a maior concentração foi verificada no episódio 1 e que esta diminuiu ao longo dos outros três episódios. Verifica-se que entre o primeiro e segundo episódio a redução na concentração da argila La40-MMT foi próxima de 61,5%, enquanto o decréscimo entre o segundo e terceiro episódio foi menor, registrando um percentual em torno de 23%.

A redução na concentração da argila La40-MMT entre o terceiro e quarto episódio foi um pouco maior, registrando cerca de 31%. A partir da análise dos quatro episódios verifica-se um pico na concentração do primeiro, seguido por um considerável decréscimo no segundo e um percentual de redução relativamente próximo entre o segundo, terceiro e quarto episódio.

A Tabela 17 mostra os dados do volume escoado (L), produção de sedimentos (g) e a média do teor de umidade no solo (média 9 sensores) para os quatro episódios do evento 2 (E2).

Tabela 17. Volume escoado (L), produção de sedimentos (g) e teor de umidade do solo (%) obtidos nos quatro episódios do E2.

Episódios de chuva simulada	E2			
	1º	2º	3º	4º
Escoamento (L)	7,16	7,00	6,93	7,15
P. Sedimento (g)	71,62	127,85	133,27	166,34
Teor de umidade (%)	36,4 ± 0,022	36,4 ± 0,023	36,2 ± 0,023	36,2 ± 0,024

Nota-se na Tabela 17 que o maior volume escoado foi verificado no primeiro episódio, diminuindo no segundo e terceiro episódio, até aumentar no quarto para um volume bem próximo ao observado no primeiro episódio. A média do escoamento obtida para o E2 considerando os quatro episódios foi de 7,06 L. Observa-se que o teor de umidade no solo variou pouco entre os quatro episódios, apresentando um valor médio de 36,3%.

A perda de solo (Tabela 17) apresentou a mesma tendência de aumento observada nos episódios do evento 1 (E1), variando apenas a intensidade. Observa-se um aumento próximo de 44% entre as perdas de solo registradas no primeiro e segundo episódio. Entre o segundo e terceiro episódio verificou-se um sensível aumento em torno de 4%, e um mais pronunciado de cerca de 20% do terceiro para o quarto episódio. A perda total de solo registrada nos quatro episódios do E2 foi de aproximadamente 500 g.

Na Tabela 18 são apresentados os teores dos elementos Nd, La e Pr da argila La40-MMT coletados no E2 para os quatro episódios.

Tabela 18. Teores dos elementos Nd, La e Pr da argila La40-MMT coletados nos quatro episódios do E2.

Faixas e episódios	Teor ETR (mg.kg ⁻¹)		
	Nd	La	Pr
Episódio 1	861,27 ± 20,3	845,93 ± 26,7	224,00 ± 8,58
Episódio 2	100,22 ± 0,75	75,88 ± 0,05	25,98 ± 0,11
Episódio 3	80,47 ± 9,1	63,28 ± 11,15	21,23 ± 2,32
Episódio 4	75,37 ± 3,3	55,13 ± 2,6	19,55 ± 0,83

De forma similar ao observado no E1 (Tabela 17), verificou-se uma maior concentração da argila La40-MMT no primeiro episódio (Tabela 18). A partir do segundo episódio verificou um decréscimo na concentração obtida nos sedimentos coletados até o quarto episódio. Entre o primeiro e segundo episódio a redução na concentração foi significativa, registrando um percentual em torno de 88,4%. Ao comparar o segundo e terceiro episódio, verificou-se um decréscimo bem inferior ao encontrado entre o primeiro e segundo episódio, com cerca de 19,7%. A variação entre a concentração do terceiro e quarto episódio foi menor ainda, observando-se um percentual próximo de 6,34%.

A Tabela 19 apresenta os valores obtidos para o volume escoado (L), produção de sedimentos (g) e o teor de umidade do solo (média 9 sensores) registrados nos quatro episódios do evento 3 (E3).

Tabela 19. Valores do escoamento (L), produção de sedimentos (g) e teor de umidade (%) obtidos nos quatro episódios do E3.

Episódios de chuva simulada	E3			
	1°	2°	3°	4°
Escoamento (L)	6,95	6,75	7,01	6,60
P. Sedimento (g)	199,86	246,08	229,61	321,33
Teor de umidade (%)	36,3 ± 0,021	36,4 ± 0,021	36,3 ± 0,021	36,2 ± 0,021

Nota-se a partir dos dados de escoamento do E3 (Tabela 19) que o maior volume escoado foi obtido no terceiro episódio, seguido pelo primeiro e segundo episódio, sendo o menor volume registrado para o último episódio. Em relação as perdas de solo, verificou-se um aumento em torno de 19% entre o primeiro e segundo episódio e depois um decréscimo próximo de 7% entre o segundo e terceiro episódio. Comparando-se as perdas de solo do terceiro e quarto episódio, nota-se um considerável aumento de cerca de 29%. Entre os três

eventos realizados, o evento 3 (E3) foi o que registrou a maior perda de solo, com aproximadamente 996 g, seguido pelo E1 com 917 g e pelo E2 com o menor valor observado (500 g). Nota-se que o teor de umidade do solo foi similar para os quatro episódios, registrando um valor médio de 36,3 %.

A Tabela 20 apresenta os teores de ETRs da argila La40-MMT coletados nos quatro episódios do E3.

Tabela 20. Teores dos elementos Nd, La e Pr da argila La40-MMT coletados nos quatro episódios do E3.

Faixas e episódios	Teor ETR (mg.kg ⁻¹)		
	Nd	La	Pr
Episódio 1	243,62 ± 0,25	238,83 ± 8,20	63,77 ± 0,23
Episódio 2	166,12 ± 8,55	137,88 ± 9,05	43,36 ± 2,36
Episódio 3	194,17 ± 12,90	153,03 ± 10,10	50,57 ± 3,74
Episódio 4	135,52 ± 7,55	112,13 ± 4,8	35,85 ± 1,64

Diferente dos eventos 1 e 2, o evento 3 (E3) apresentou uma menor concentração no episódio 1 (Tabela 20), porém esta foi superior aos valores obtidos para os outros episódios deste evento. O decréscimo no teor da argila La40-MMT observado no primeiro episódio do E3 em relação aos dos E1 e E2 foi de 78,1% e 71,7 %, respectivamente. Tal diferença não significa que uma menor massa de argila La40-MMT tenha alcançado o coletor no episódio 1 do evento 3, pois deve-se considerar a concentração obtida em relação a perda de solo registrada.

Na Tabela 20 nota-se também que houve um decréscimo em torno de 32% na concentração do segundo episódio em relação ao primeiro. A mesma tendência de redução foi observada nos outros dois eventos (E1 e E2), porém com uma intensidade maior. Diferente dos eventos E1 e E2, o E3 apresentou um aumento próximo de 17% entre o segundo e terceiro episódio, que pode estar associado ao maior volume escoado (7,0 L) em relação ao segundo episódio (6,75 L). No quarto episódio verificou-se uma redução de aproximadamente 30% em relação ao terceiro, que pode estar relacionado com a redução no volume escoado de 7,0 L para 6,6 L.

A Tabela 21 apresenta os valores médios do volume escoado (L), produção de sedimentos (g) e teor de umidade (%) para os três eventos.

Tabela 21. Média e desvio padrão do volume escoado (L), produção de sedimentos (g) e teor de umidade (%) para os três eventos.

Episódios	Média Eventos			
	1º	2º	3º	4º
Escoamento (L)	7,10 ± 0,11	6,90 ± 0,13	6,92 ± 0,07	6,77 ± 0,27
P. Sedimento (g)	144,72 ± 48,73	190,89 ± 42,03	192,34 ± 39,38	276,27 ± 73,29
Teor de umidade (%)	36,5 ± 0,003	36,5 ± 0,002	36,3 ± 0,002	36,2 ± 0,001

Nota-se pelo baixo valor dos desvios padrão verificado nos quatro episódios que o escoamento teve uma pequena variação entre os três eventos, confirmando a precisão do simulador de chuvas em fornecer volumes constantes. Observa-se que o maior volume escoado foi obtido no primeiro episódio, seguido pelo terceiro depois pelo segundo e por último o quarto episódio. O segundo episódio apresentou um decréscimo de aproximadamente 3% em relação ao primeiro e o terceiro episódio um sensível aumento em torno de 0,3% em relação ao segundo, enquanto o quarto episódio registrou uma redução em torno de 2,2% se comparado ao terceiro episódio.

Observa-se que a perda de solo aumenta ao longo dos quatro episódios, e que excetuando o quarto episódio que apresentou um desvio mais acentuado, os demais episódios apresentam desvios em uma faixa razoavelmente próximas. Nota-se que entre o primeiro e segundo episódio registrou-se um significativo aumento de cerca de 32% e do segundo para o terceiro episódio um sutil aumento próximo de 0,76%. Entre o terceiro e quarto episódio verificou-se um acentuado aumento de cerca de 44%. Tal aumento pode ser explicado pelos caminhos preferenciais formados na parcela durante os episódios anteriores que favoreceram o transporte de um aporte maior de sedimentos para o coletor.

Nota-se que o teor de umidade do solo variou pouco entre os episódios dos três eventos, o que indica a eficiência do processo de saturação do solo adotado. Verifica-se que a média geral do teor de umidade do solo, considerando os quatro episódios de cada um dos três eventos foi de 36,4%.

A Tabela 22 apresenta os valores médios dos teores de traçador coletado nos quatro episódios dos três eventos realizados na miniparcela.

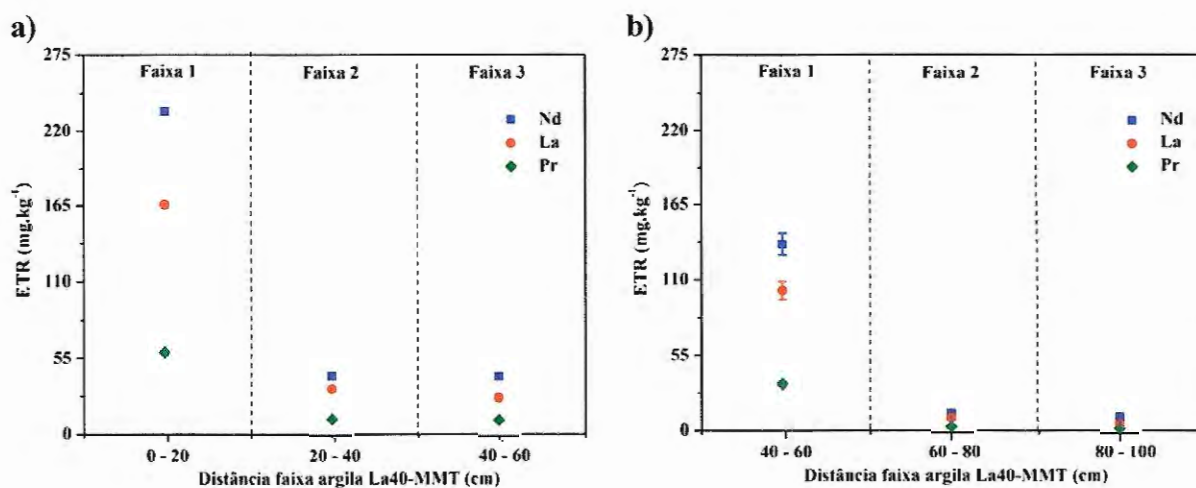
Tabela 22. Média dos teores de Nd, La e Pr da argila La40-MMT coletados nos quatro episódios para os três eventos.

Episódios	Teor ETR (mg.kg ⁻¹)		
	Nd	La	Pr
Episódio 1	987,32 ± 178,26	867,56 ± 30,58	252,57 ± 40,41
Episódio 2	231,95 ± 174,24	192,63 ± 151,72	58,92 ± 42,90
Episódio 3	202,00 ± 125,63	157,38 ± 96,35	51,93 ± 31,40
Episódio 4	216,98 ± 21,18	175,01 ± 24,93	55,42 ± 4,95

Observa-se que a maior concentração de La40-MMT foi registrada no primeiro episódio, verificando-se no segundo episódio um decréscimo de cerca de 76,5% em relação ao primeiro. Nota-se uma redução entre o segundo e terceiro episódio de aproximadamente 13% e entre o terceiro e o quarto episódio verifica-se um aumento próximo de 7%.

Os resultados obtidos nos três eventos comprovaram que a argila marcada La40-MMT avaliada chegou até o coletor e manteve a proporção inicial da concentração de neodímio, lantânio e praseodímio, resultado esse que corrobora com os obtidos no teste de estabilidade química.

A Figura 30 apresenta a concentração de La40-MMT que ficou retida nas faixas amostradas ao término de cada evento e o valor médio para os 3 eventos (Apêndice D).



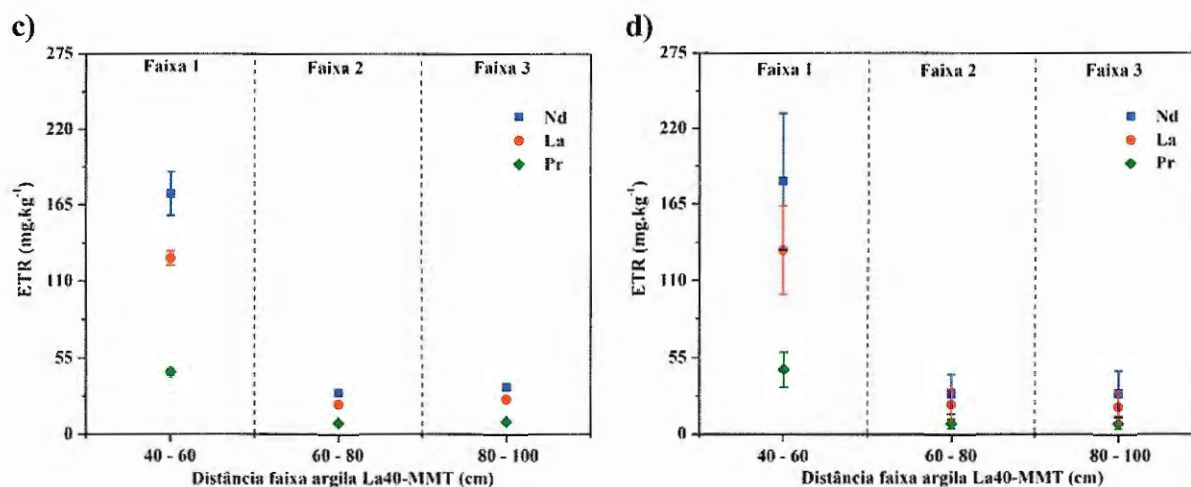


Figura 30. Concentração de La40-MMT que ficou retida nas faixas amostradas ao término de cada evento a) Evento 1; b) Evento 2; c) Evento 3 e d) Média Eventos.

Nota-se na Figura 30 que para os três eventos o teor de La40-MMT nas faixas exibiu uma tendência de decréscimo exponencial, diminuindo à medida que se afasta da faixa onde a mistura (solo moído + La40-MMT) foi adicionada. Observa-se que a maior concentração de La40-MMT ficou retida na faixa 1 e que os eventos 1 e 3 apresentaram respectivamente os maiores teores. Comparando-se os teores de La40-MMT das faixas 1 e 2 (Anexo 1) verifica-se que a faixa 2 registrou um significativo decréscimo em relação a faixa 1 para os três eventos. Dentre eles o maior decréscimo foi verificado no evento 2, registrando um percentual próximo de 90%. Já os eventos 1 e 3 apresentaram percentuais bem próximos e inferiores ao do evento 1 com cerca de 82 e 83% respectivamente. Nota-se para os três eventos que não houve variação significativa entre o teor de La40-MMT das faixas 2 e 3.

O padrão de distribuição da La40-MMT verificado nas faixas para os três eventos sugere que na faixa 1 o processo de distribuição seja uniforme e à medida que alcança as faixas 2 e 3 o transporte seja favorecido através dos caminhos preferenciais formados durante os eventos, o que implica na menor retenção da La40-MMT nesta região da parcela.

5.4.4 Experimento em parcelas na fazenda em Itirapina-SP

Neste item serão apresentados os resultados do experimento em parcelas de erosão (20 x 5 m) realizado na fazenda Conquista – Itirapina – SP, conforme metodologia descrita no item 4.4.4. A Tabela 23 mostra alguns parâmetros como o volume, duração e intensidade da precipitação para os dois eventos registrados no dia 21/03/2018.

Tabela 23. Volume precipitado, duração e intensidade, para os dois eventos registrado no dia 21/03/2018.

Evento 21/03/2018	Precipitação (mm)	Duração (h)	Energia Cinética I30 (MJ.mm/h.hr)	Intensidade (mm/h)		
				Máx.	Média	Min.
1º	23	3,33	161,55	57,91	6,69	3,05
2º	26	5,16	95,37	39,52	4,98	3,04

Comparando-se o primeiro evento com o segundo observa-se que o volume precipitado e a duração do primeiro foram inferiores ao do segundo. Porém, em relação à intensidade média e máxima o primeiro superou o segundo em cerca de 45% e 37%, respectivamente. Quanto à intensidade mínima verifica-se que os dois eventos apresentaram o mesmo valor. Em relação aos valores de energia cinética, verificou-se que o primeiro evento foi bem superior ao segundo.

A Figura 31 apresenta os valores do volume precipitado e intensidade aferidos em um intervalo de 5 min para os dois eventos (Apêndice E). Nota-se no primeiro evento (Figura 31a) um elevado volume precipitado nos primeiros 20 min do evento (2h35 a 2h55), registrando um acumulado próximo de 15 mm com uma intensidade média neste período de aproximadamente 45 mm.h⁻¹. Após este período houve uma redução no volume precipitado acumulando entre 3h00 e 4h30 cerca de 6 mm. A precipitação cessou durante 50 min (4h35 até 5h25), e iniciou novamente às 5h30 perdurando por mais 20 min (5h50), acumulando um volume em torno de 2 mm. No segundo evento (Figura 30b), verificou-se nos primeiros 40 min (18h20 a 19h00) um acumulado de 10 mm, sendo observado as maiores intensidades entre o período de 18h25 e 18h40. A precipitação foi interrompida durante uma hora e meia (19h05 a 20h35), iniciando-se novamente a partir de 20h40 em baixa intensidade até às 23h30, acumulando um total precipitado de 16 mm.



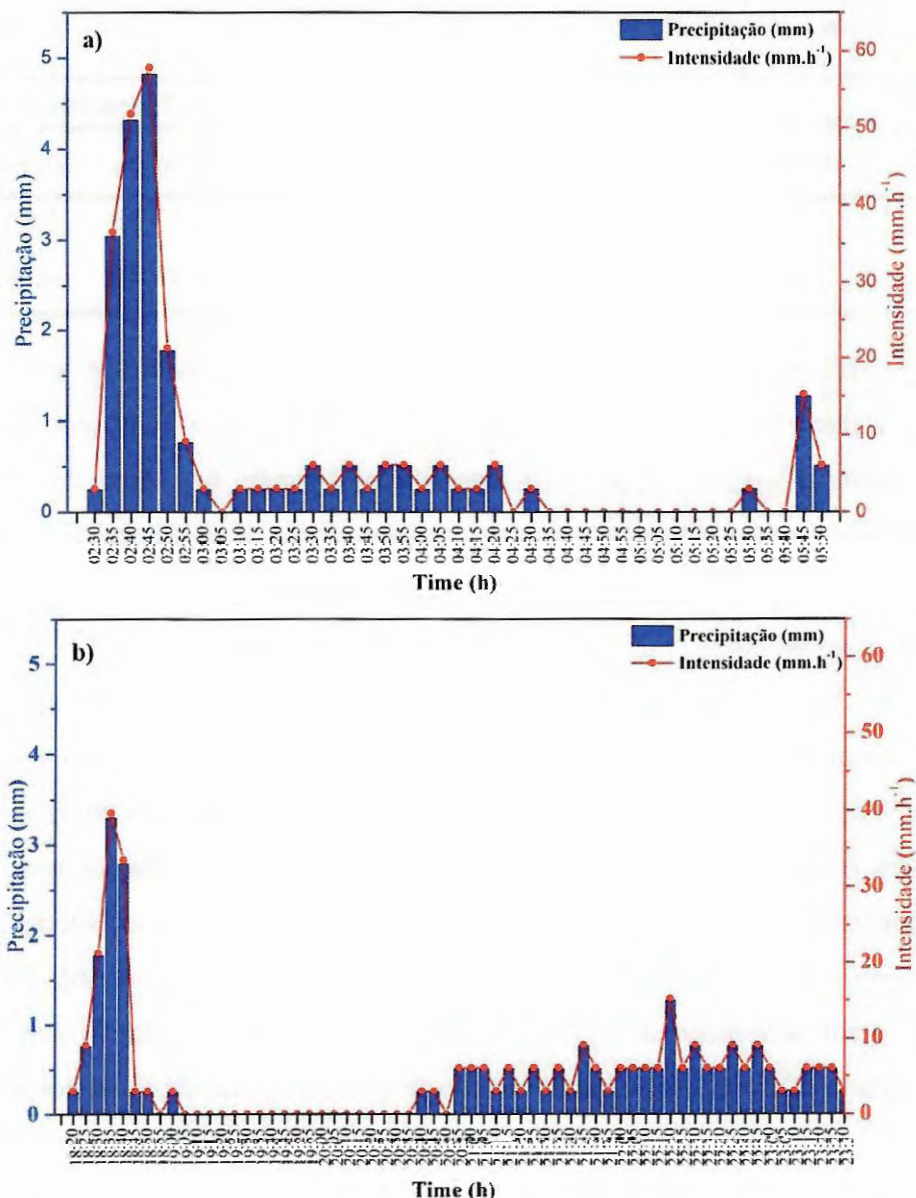


Figura 31. Volume precipitado e intensidade aferidos em um intervalo de 5 min para os dois eventos registrados no dia 21/03/2018: a) 1º evento; b) 2º evento.

A Tabela 24 apresenta os valores do escoamento superficial (mm) e da perda de solo (t.ha⁻¹) dos dois eventos registrados no dia 21/03/2018 monitorados nas três parcelas de erosão sob solo exposto.

Verifica-se para o primeiro evento que o maior volume escoado foi observado na parcela 1 seguido pela parcela 3 e o menor registrado na parcela 2. Para a perda de solo verificou-se o mesmo padrão observado nas parcelas para o escoamento. Nota-se que a perda de solo registrada na parcela 2 é bem inferior as perdas nas outras duas parcelas, e que essa não apresenta uma correlação positiva com o volume escoado, conforme verificado nas

parcelas 1 e 3. Os valores médios obtidos para o escoamento superficial e perda de solo das três parcelas foi de respectivamente 2,47 mm e 1,41 t.ha⁻¹.

Tabela 24. Valores do escoamento superficial (mm) e da perda de solo (t.ha⁻¹) e em kg (área da parcela: 100 m²) monitorados nas parcelas para os dois eventos registrados no dia 21/03/2018.

Eventos	Parcelas	Escoamento superficial (mm)	Perda de solo (t.ha ⁻¹)	Perda de solo kg (área: 100 m ²)
1°	1	2,56	1,83	18,3
	2	2,39	0,79	7,9
	3	2,46	1,63	16,3
	Média	2,47	1,41	14,1
2°	1	2,06	1,76	17,6
	2	2,12	0,81	8,1
	3	2,11	0,91	9,1
	Média	2,09	1,16	11,6

Nota-se no segundo evento que embora tenha-se registrado um total precipitado (26 mm) superior ao do primeiro evento (23 mm), essa diferença não refletiu nos valores de escoamento e de perda de solo. Essa condição pode estar diretamente relacionada a intensidade da precipitação, pois conforme mostrado anteriormente na Tabela 24 o valor médio da intensidade do segundo evento (4,9 mm.h⁻¹) foi inferior ao registrado no primeiro evento (6,7 mm.h⁻¹).

Observa-se no segundo evento que as parcelas apresentaram uma pequena diferença entre os volumes escoados. Em relação à perda de solo o maior valor foi registrado na parcela 1 (1,76 t.ha⁻¹) enquanto para as parcelas 2 e 3 os valores obtidos foram razoavelmente próximos (0,81 e 0,91 respectivamente) e bem abaixo dos valores registrados na parcela 1. Nota-se que mesmo registrando volumes escoados bem próximos entre as parcelas, a parcela 1 apresentou uma perda de solo muito superior as outras. Isto pode ser explicado pela diferença existente entre as parcelas que ao longo dos anos de monitoramento acabaram adquirindo diferentes características que relacionam o microrrelevo (formação de caminhos preferenciais) entre outras variáveis físico-hídricas do solo. Verifica-se que o primeiro evento apresentou um valor médio de perda de solo superior ao do segundo evento, fato que pode estar relacionado com a maior intensidade pluviométrica e energia cinética registrada para esse evento.

A Tabela 25 apresenta os valores relativos à dosagem da mistura (solo moído + argila La40-MMT), bem como a concentração (mg.kg^{-1}) de ETRs contidos na faixa da mistura (1 m x 5 m x 0,005 m) inserida a 3 m da extremidade superior da parcela (20 x 5 m).

Tabela 25. Dosagem e concentração (mg.kg^{-1}) de ETRs na mistura de solo moído e argila La40-MMT.

Componentes mistura	Massa (kg)	Elementos (mg.kg^{-1})		
		Nd	La	Pr
Solo moído	38,75	3,18	8,4	0,46
Argila La40-MMT	4,31	4043,01	3553,41	1041,81
Mistura **	43,06	4039,83	3545,01	1041,35

** Concentração de ETRs na mistura: ((La40 MMT (mg.kg^{-1}) - Solo moído (mg.kg^{-1}))

A Tabela 26 apresenta os teores de de Nd, La e Pr (mg.kg^{-1}) da La40-MMT obtidos nos sedimentos coletados na calha das parcelas para os dois eventos monitorados.

Tabela 26. Teores de Nd, La e Pr da argila La40-MMT nos sedimentos coletados na calha das parcelas para os dois eventos.

Eventos	Parcela	REE (mg.kg^{-1})		
		Nd	La	Pr
1º	1	387,91 ± 10,15	340,58 ± 4,85	102,19 ± 0,84
	2	323,21 ± 0,25	289,00 ± 0,75	85,71 ± 0,695
	3	402,21 ± 2,85	337,94 ± 7,3	104,98 ± 1,35
	Média	371,11 ± 42,09	322,5 ± 29,05	97,63 ± 10,41
2º	1	239,31 ± 2,45	206,18 ± 3,65	62,53 ± 0,69
	2	285,36 ± 1,5	255,83 ± 0,00	74,56 ± 0,095
	3	308,46 ± 4,8	262,48 ± 5,25	80,94 ± 1,93
	Média	277,71 ± 35,20	241,5 ± 30,76	72,68 ± 9,35

Os dados da Tabela 26 mostram que nos dois eventos a La40-MMT alcançou a calha coletora nas três parcelas. Nota-se no primeiro evento que a maior concentração da La40-MMT foi registrada na parcela 3, seguida pela parcela 1 e a menor verificada na parcela 2. Observa-se que os valores obtidos nas parcelas 1 e 3 são relativamente próximos, assim como os valores do escoamento e de perda de solo.

No segundo evento, de forma análoga ao verificado no primeiro evento, a parcela 3 apresentou a maior concentração de La40-MMT. Nota-se que a parcela 3 apresentou uma

condição mais favorável para o transporte da La40-MMT em relação as outras duas parcelas, considerando os valores obtidos para os dois eventos. Diferente do primeiro evento a parcela 2 apresentou um maior teor de La40-MMT se comparado com a parcela 1, embora esta tenha apresentado uma maior perda de solo. A maior concentração de La40-MMT verificada na parcela 2 pode estar associada ao transporte de uma maior concentração de La40-MMT que ficou retida ao longo da parcela, oriundo do primeiro evento.

A Tabela 27 apresenta os teores de de Nd, La e Pr (mg.kg^{-1}) da La40-MMT nos sedimentos coletados nos reservatórios de escoamento para o acumulado dos dois eventos monitorados.

Tabela 27. Teores de Nd, La e Pr (mg.kg^{-1}) da argila La40-MMT obtidos dos sedimentos coletados nos reservatórios de escoamento para os dois eventos.

Eventos	Parcela	Nd	La	Pr
mg.kg^{-1}				
1º e 2º	1	$1133,57 \pm 28,6$	$932,53 \pm 40,60$	$294,43 \pm 13,95$
	2	$1474,16 \pm 50,9$	$1200,53 \pm 25,8$	$379,89 \pm 7,77$
	3	$1135,41 \pm 43,65$	$901,03 \pm 29,5$	$290,7 \pm 13,23$

Na Tabela 27 verifica-se que a parcela 2 apresentou a maior concentração de La40-MMT no reservatório e que as parcelas 1 e 3 apresentaram concentrações bem parecidas.

Nota-se que embora a parcela 2 tenha apresentado uma menor contribuição na calha em relação as outras duas parcelas, o valor obtido no reservatório foi bem superior. Devido à ausência dos dados da quantidade de massa de sedimentos que alcançaram o reservatório de escoamento, não foi possível estimar a massa de La40-MMT que alcançou este local de amostragem. Assim, os valores da concentração de La40-MMT obtidos pela análise dos sedimentos coletados nos reservatórios fornecem apenas um indicativo da presença do traçador neste local.

A Figura 32 mostra os teores de Nd, La e Pr (mg.kg^{-1}) da argila La40-MMT que ficou retido nas faixas para as três parcelas após os dois eventos (Apêndice F).

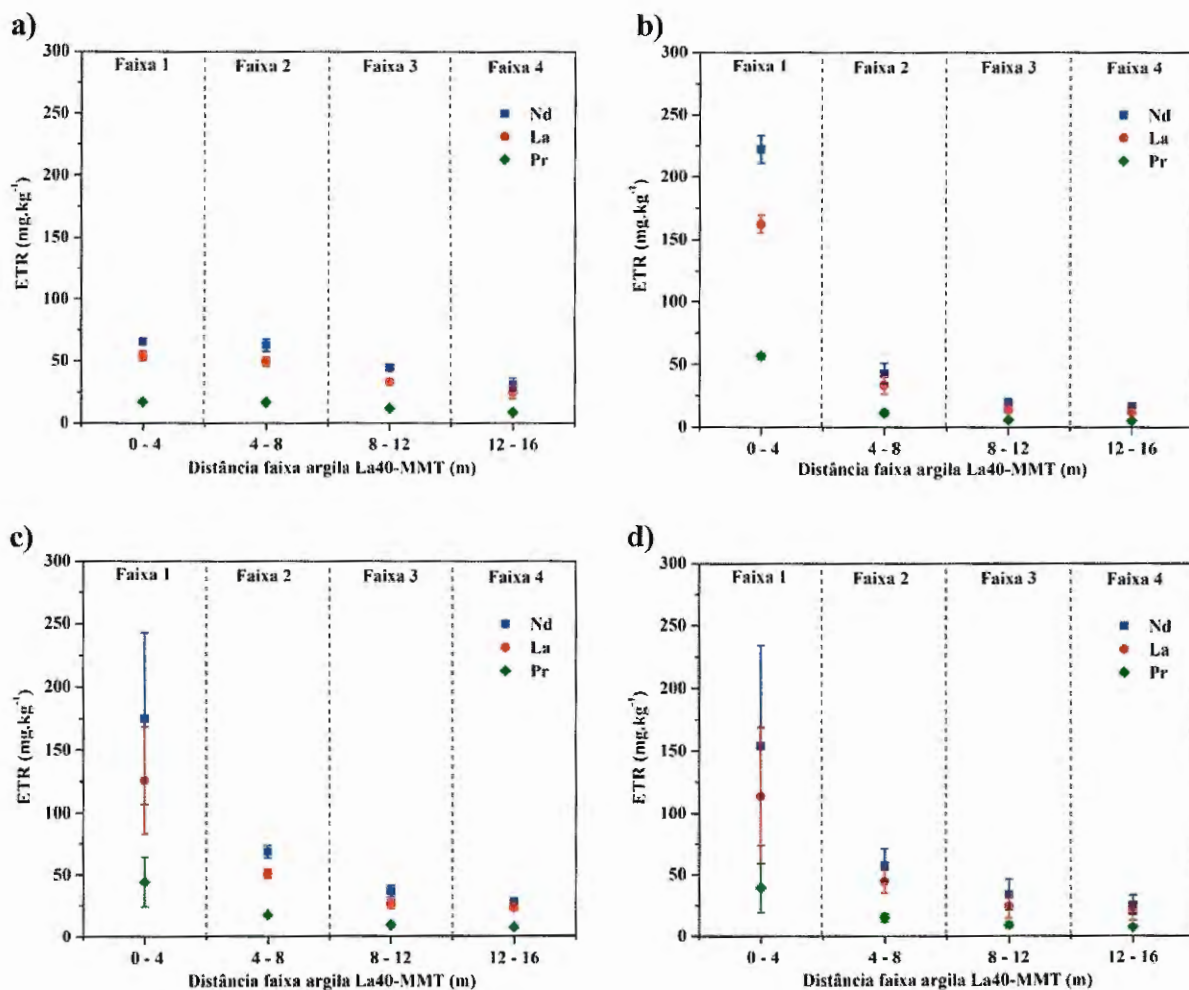


Figura 32. Concentração (mg.kg^{-1}) de Nd, La e Pr da argila La40-MMT que ficaram retidos nas faixas após os dois eventos para: a) Parcela 1; b) Parcela 2; c) Parcela 3; d) Média das parcelas. Fonte: Autor.

Verifica-se na Figura 32 que a concentração de La40-MMT diminui nas três parcelas à medida que se afasta da faixa do traçador, apresentando o mesmo padrão de distribuição observado no experimento com miniparcela.

Observa-se na Figura 32 que a concentração de La40-MMT para as três parcelas apresenta a mesma tendência exponencial de decréscimo verificada no experimento realizado na miniparcela. Nota-se que as parcelas 2 e 3 apresentaram maior concentração de La40-MMT na faixa 1, enquanto na faixa 2 a parcela 1 e 3 apresentaram teores praticamente iguais e superiores ao da parcela 2. Para a faixa 3 a parcela 1 apresentou a maior concentração de La40-MMT, seguida pela parcela 3. Nota-se na faixa 4 que a parcela 1 e 3 apresentaram teores bem próximos e superiores ao encontrado na parcela 2.

5.4.4.1 Dados da análise granulométrica

A Tabela 28 apresenta os resultados da análise das frações granulométricas realizada para os locais amostrados (faixas, calha e reservatório) na parcela 1.

Tabela 28. Análise das frações granulométricas realizada para a parcela 1 (faixas, calha e reservatório).

Amostragem	Areia (%)*	Fração areia (%)**					Silte (%)*	Argila (%)*
		Muito Grossa	Grossa	Média	Fina	Muito Fina		
Faixa 1 (0 - 4 m)	85,4	0,6	1,8	20,3	55,0	10,8	2,0	12,7
Faixa 2 (4 - 8 m)	90,2	0,5	1,4	16,8	62,5	9,5	3,3	6,5
Faixa 3 (8 - 12 m)	89,7	0,5	2,1	19,3	57,6	10,8	3,5	6,8
Faixa 4 (12 - 16 m)	90,5	0,5	2,2	23,3	57,9	8,3	5,9	3,5
Calha 1º Evento	89,2	1,6	6,7	39,6	40,1	4,6	3,9	6,9
Calha 2º Evento	93,3	1,3	4,9	33,2	48,9	5,5	2,4	4,4
Sedimento da caixa (1º e 2º Evento)	60,1	2,1	8,0	28,2	24,6	5,3	4,9	35,0

* areia total = 2 a 0,05 mm; silte = 0,05 a 0,002 mm; argila < 0,002 mm; **Classe de diâmetro (mm) USDA com 5 frações de areia: muito Grossa = 2 a 1 mm; Grossa = 1 a 0,5 mm; média = 0,5 a 0,25 mm; fina = 0,25 a 0,10 mm; muito fina = 0,10 a 0,05 mm.

Nota-se na Tabela 28 que as faixas 2, 3 e 4 apresentaram aproximadamente 90% da fração areia (2 – 0,05 mm), enquanto a faixa 1 apresentou menor percentual. Observa-se também uma pequena variação nos percentuais das subclasses da fração areia (muito grossa a muito fina), verificando-se uma maior variabilidade nas frações média, fina e muito fina. Para a fração silte, verifica-se que a faixa 1 apresentou o menor percentual (2%) e que as demais faixas registraram um aumento em relação à faixa 1, sendo este maior na faixa 4 (5,9 %). Nota-se a mesma tendência exponencial de decréscimo para o percentual de argila da faixa 1 até a 4, o que também foi verificada para a concentração de La40-MMT nas faixas (Figura 29). O valor do coeficiente de correlação de Pearson (r) para o percentual de argila e a concentração de ETRs nas faixas foi de 0,85, que indica uma correlação positiva forte segundo os valores de referência propostos por Schober, Boer e Schwarte (2018). A forte correlação verificada permite que essa fração granulométrica também possa ser utilizada como um indicativo qualitativo na detecção da La40-MMT.

Em relação ao sedimento coletado na calha para o primeiro evento, verifica-se que o percentual da fração areia (89,2%) não variou significativamente em relação ao percentual registrado nas faixas (~90%) acima desse ponto de amostragem. Nota-se um aumento no percentual das subclasses areia muito grossa (1,6%), grossa (6,7%) e média (39,6%) quando

comparado aos percentuais verificados nas faixas. Entretanto, observa-se que há um decréscimo no percentual das frações fina e muito fina que podem ter sido transportadas junto com as frações de silte e argila para o reservatório de escoamento. Os percentuais registrados para as frações silte e argila na calha foram bem próximos dos valores médios verificados para estas frações entre as quatro faixas de amostragem. No segundo evento verifica-se um pequeno aumento no percentual de areia em relação ao evento anterior. Houve uma redução do percentual das frações de areia muito grossa, grossa e média e um aumento das frações fina (49%) e muito fina (5,5%). A diferença entre as frações das subclasses da areia entre os dois eventos pode estar associada à intensidade da precipitação que foi maior para o primeiro evento. Assim, o transporte da fração mais grossa foi favorecido no primeiro evento e a menor intensidade do segundo favoreceu o transporte da fração mais fina. Em relação as frações silte (2,4%) e argila (4,4%) do segundo evento, verifica-se que houve um decréscimo em relação ao primeiro evento. Essa diminuição pode estar associada a menor intensidade média da precipitação ($4,9 \text{ mm.h}^{-1}$) verificada nesse evento em relação ao primeiro ($6,7 \text{ mm.h}^{-1}$). Comparando-se os percentuais de argila e a concentração de La40-MMT entre os dois eventos (Tabela 26), verifica-se que é possível estabelecer a mesma tendência de correlação positiva verificada nas faixas.

A análise granulométrica dos sedimentos coletados no reservatório mostrou uma expressiva diferença em relação aos outros locais amostrados. Observa-se um decréscimo significativo no teor de areia (60%) e de suas subclasses (exceto na fração muito grossa), e um aumento no percentual da fração silte e argila, sendo mais pronunciado nesse último (de 4,4 na calha para 35%). A mesma tendência de correlação positiva entre o teor de La40-MMT e o percentual de argila também foi verificado para os sedimentos amostrados no reservatório. O aumento da quantidade da fração argila no sedimento coletado da caixa pode ser utilizado com um indício que a La40-MMT foi transportada em fase com o solo. No entanto, vale destacar que esse indicativo é apenas qualitativo, pois a argila presente nos sedimentos pode ser proveniente do próprio solo e não somente do La40-MMT. A combinação dos resultados das frações granulométricas e da análise química foram fundamentais para a conclusão sobre o transporte da La40-MMT nos testes de mobilidade.

A Tabela 29 apresenta os resultados da análise das frações granulométricas realizada para os locais amostrados (faixas, calha e reservatório) na parcela 2.

Tabela 29. Análise das frações granulométricas realizada para a parcela 2 (faixas, calha e reservatório).

Amostragem	Areia (%)*	Fração areia (%)**					Silte (%)*	Argila (%)*
		Muito Grossa	Grossa	Média	Fina	Muito Fina		
Faixa 1 (0 - 4 m)	89,6	0,5	2,6	22,3	56,8	8,9	3,5	6,9
Faixa 2 (4 - 8 m)	88,9	0,7	2,3	20,9	56,5	10,3	6,1	5,0
Faixa 3 (8 - 12 m)	89,7	0,5	2,2	22,0	56,0	10,1	5,3	5,0
Faixa 4 (12 - 16 m)	90,0	1,1	3,6	27,1	52,1	7,5	4,8	5,2
Calha 1º Evento	90,0	2,1	9,0	40,9	34,5	4,5	1,6	8,4
Calha 2º Evento	84,6	4,0	13,7	41,2	25,7	3,6	1,2	14,2
Sedimento caixa (1º e 2º Evento)	67,4	2,4	7,7	31,1	26,7	4,7	4,3	28,3

* areia total = 2 a 0,05 mm; silte = 0,05 a 0,002 mm; argila < 0,002 mm; **Classe de diâmetro (mm) USDA com 5 frações de areia: muito Grossa = 2 a 1 mm; Grossa = 1 a 0,5 mm; média = 0,5 a 0,25 mm; fina = 0,25 a 0,10 mm; muito fina = 0,10 a 0,05 mm.

Observa-se na Tabela 29 que os percentuais de areia entre as faixas apresentaram uma pequena diferença, variando de 89 a 90%. Assim como em todas as frações de areia nas três primeiras faixas. Entre as faixas, apenas na 4 houve um aumento nesses percentuais entre 2 e 0,25 mm (faixa entre muito grossa e média). Verificou-se um decréscimo de aproximadamente 4% no percentual da fração de areia fina e de 2,5% no de areia muito fina entre as faixas 3 e 4. A fração silte (Tabela 29) tiveram um aumento do percentual entre as faixas 1 e 2 (de 3,5 para 6,1%) e um decréscimo entre as faixas 2 e 4 (de 6,1 para 4,8%). Em relação a fração argila verificou-se que a faixa 1 registrou o maior percentual, assim como para a parcela 1, e que para as demais faixas se manteve constante em aproximadamente 5%.

Nota-se que o percentual de areia dos sedimentos coletados na calha referente ao primeiro evento foi praticamente igual as frações de areia observadas nas faixas. De modo similar ao observado na parcela, verifica-se um aumento do percentual das subclasses da areia muito grossa, grossa e média e um decréscimo das frações muito fina e fina quando comparado ao percentual verificado nas faixas. Em relação ao percentual de silte observa-se um decréscimo em relação às faixas, enquanto para o percentual de argila verificou-se um aumento de aproximadamente 3%.

Para o segundo evento verifica-se um decréscimo em relação ao evento anterior para os percentuais da fração areia e das subclasses muito grossa, grossa, fina e muito fina. Verifica-se que o percentual de areia média se manteve praticamente inalterado em relação ao evento anterior, enquanto o percentual de silte apresentou um pequeno decréscimo (de 1,6 para 1,2%). Um aumento significativo da fração argila foi observado ao comparar-se os

valores do evento anterior. De forma análoga ao apresentado na parcela 1, os sedimentos do reservatório apresentaram um decréscimo na fração areia e de suas subclasses muito grossa, grossa e média. Para as frações fina e muito fina observou-se um aumento de aproximadamente 1%, enquanto para a parcela 1 verificou-se o oposto. Sugere-se que essa diferença pode estar associada às características inerentes às próprias parcelas, já que são monitoradas há um tempo e adquiriram características diferentes ao longo desse período. Um fato que evidencia isso são as diferenças entre os valores de perda de solo em cada parcela (Tabela 25).

A Tabela 30 apresenta os resultados da análise das frações granulométricas realizada nos locais de amostragem (faixas, calha e reservatório) para a parcela 3.

Tabela 30. Análise das frações granulométricas realizada para a parcela 3 (faixas, calha e reservatório).

Amostragem	Areia (%) [*]	Fração areia (%) ^{**}					Silte (%) [*]	Argila (%) [*]
		Muito Grossa	Grossa	Média	Fina	Muito Fina		
Faixa 1 (0 - 4 m)	88,7	0,6	1,8	22,6	52,6	9,9	2,4	8,9
Faixa 2 (4 - 8 m)	91,5	0,5	1,6	20,4	53,3	12,3	2,5	6,0
Faixa 3 (8 - 12 m)	90,3	0,2	2,7	15,2	57,0	11,6	2,5	7,2
Faixa 4 (12 - 16 m)	92,7	0,7	3,5	29,7	50,6	7,3	1,7	5,7
Calha 1º Evento	89,7	2,2	9,8	41,1	35,0	3,9	1,1	9,2
Calha 2º Evento	93,2	1,8	7,5	42,5	38,1	3,6	1,4	5,4
Sedimento caixa (1º e 2º Evento)	78,5	1,3	5,8	33,3	39,7	4,3	4,8	16,6

* areia total = 2 a 0,05 mm; silte = 0,05 a 0,002 mm; argila < 0,002 mm; **Classe de diâmetro (mm) USDA com 5 frações de areia: muito Grossa = 2 a 1 mm; Grossa = 1 a 0,5 mm; média = 0,5 a 0,25 mm; fina = 0,25 a 0,10 mm; muito fina = 0,10 a 0,05 mm.

Nota-se na Tabela 30 que o percentual de areia variou de 89 a 93% para as faixas, conforme o comportamento verificado para as parcelas 1 e 2. De modo similar ao obtido nas parcelas 1 e 2 houve um aumento no percentual das frações muito grossa, grossa e média e uma redução no percentual das frações fina e muito fina entre as faixas 1 e 4. Referente à fração silte, verifica-se que o percentual de aproximadamente 2,5% se mantém para as faixas 1, 2 e 3 e na faixa 4 observa-se que há uma diminuição para 1,7%. Para a fração argila verifica-se a mesma tendência observada nas parcelas 1 e 2, com o maior percentual sendo registrado na faixa 1 e uma redução do percentual para as demais faixas. O maior percentual verificado para a faixa 1 pode estar associado à proximidade dessa faixa com o local onde a

mistura solo moído e a La40-MMT foi aplicado. Outra evidência é o maior teor de La40-MMT verificado nessa faixa para as três parcelas já discutido nos resultados da análise química.

Verifica-se também a mesma tendência notada nas parcelas 1 e 2 em relação aos sedimentos coletados na calha para o primeiro evento, com uma baixa variação no percentual de areia em relação às faixas e um aumento das frações de areia muito grossa, grossa e média e a diminuição do percentual das frações finas e muito finas. Sugere-se que o aumento das frações mais grossas deve-se ao efeito de retenção promovido pela calha que reduz a velocidade do escoamento, favorecendo a deposição dessas frações. A redução das frações mais finas pode estar associada à baixa densidade das partículas que tem seu transporte favorecido pelo escoamento até o reservatório. Para o silte, observou-se a diminuição do percentual em relação aos valores obtidos nas faixas. Em relação ao percentual de argila verifica-se a mesma tendência de aumento em relação ao percentual das faixas observada na parcela 2.

Para o segundo evento nota-se resultados bem similares aos obtidos para essa região de amostragem na parcela 1 (Tabela 28) em relação a fração areia (93%), ou seja, também apresentou um aumento em relação ao evento anterior. Observa-se que a percentagem da fração de areia grossa diminuiu de 9,8 para 7,5%. A tendência de aumento para as frações fina e muito fina também foi verificada na parcela 3. A fração silte não teve alterações significativas em relação ao evento anterior, permaneceu em torno de 1,4%. Para a fração argila verifica-se um decréscimo de aproximadamente 4% quando comparada ao primeiro evento.

Observa-se que para o sedimento coletado na caixa, dentre as três parcelas (Tabela 28, Tabela 29 e Tabela 30), o maior percentual de areia foi verificado na parcela 3 com 78,5% contra 67,4 e 60% das parcelas 2 e 1, respectivamente. Em relação às frações de areia muito grossa e grossa nesse local de amostragem, verifica-se que a parcela 3 exibiu os menores percentuais, enquanto para a fração média fina e muito fina os maiores, quando comparado às parcelas 1 e 2. Já o percentual de silte foram praticamente iguais (4,9, 4,3 e 4,8% respectivamente) para as três parcelas. Em relação à fração argila, a parcela 3 apresentou o menor valor dentre as três parcelas, mas em todas as parcelas a tendência foi de aumento da percentagem de argila em relação aos demais pontos de amostragem. Isso pode estar associado às diferenças inerentes às parcelas. Por fim, vale ressaltar que houve uma alta similaridade das classes granulométricas entre as parcelas 1 e 3, e esta similaridade é observada também quanto à produção de sedimentos (Tabela 24), concentração de La40-MMT

na calha (Tabela 26) e na caixa (Tabela 27) para o primeiro evento e para o acumulado dos dois eventos.

5.5 Análise de estabilidade do traçador após os experimentos

A Figura 33 apresenta a média da proporção dos teores de Nd, La e Pr em relação a somatória dos três elementos nos experimentos de mobilidade (coluna, miniparcela e parcela campo) realizados e a média geral envolvendo os três experimentos. Para o experimento em coluna (Figura 33a) a proporção foi calculada com base em 15 amostras, enquanto a dos experimentos em miniparcela (Figura 33b) e parcela em campo (Figura 33c) foi calculada com base em 21 amostras de cada experimento. A média geral (Figura 33d) foi calculada a partir da soma das amostras dos três experimentos totalizando 57 amostras (Apêndice G).

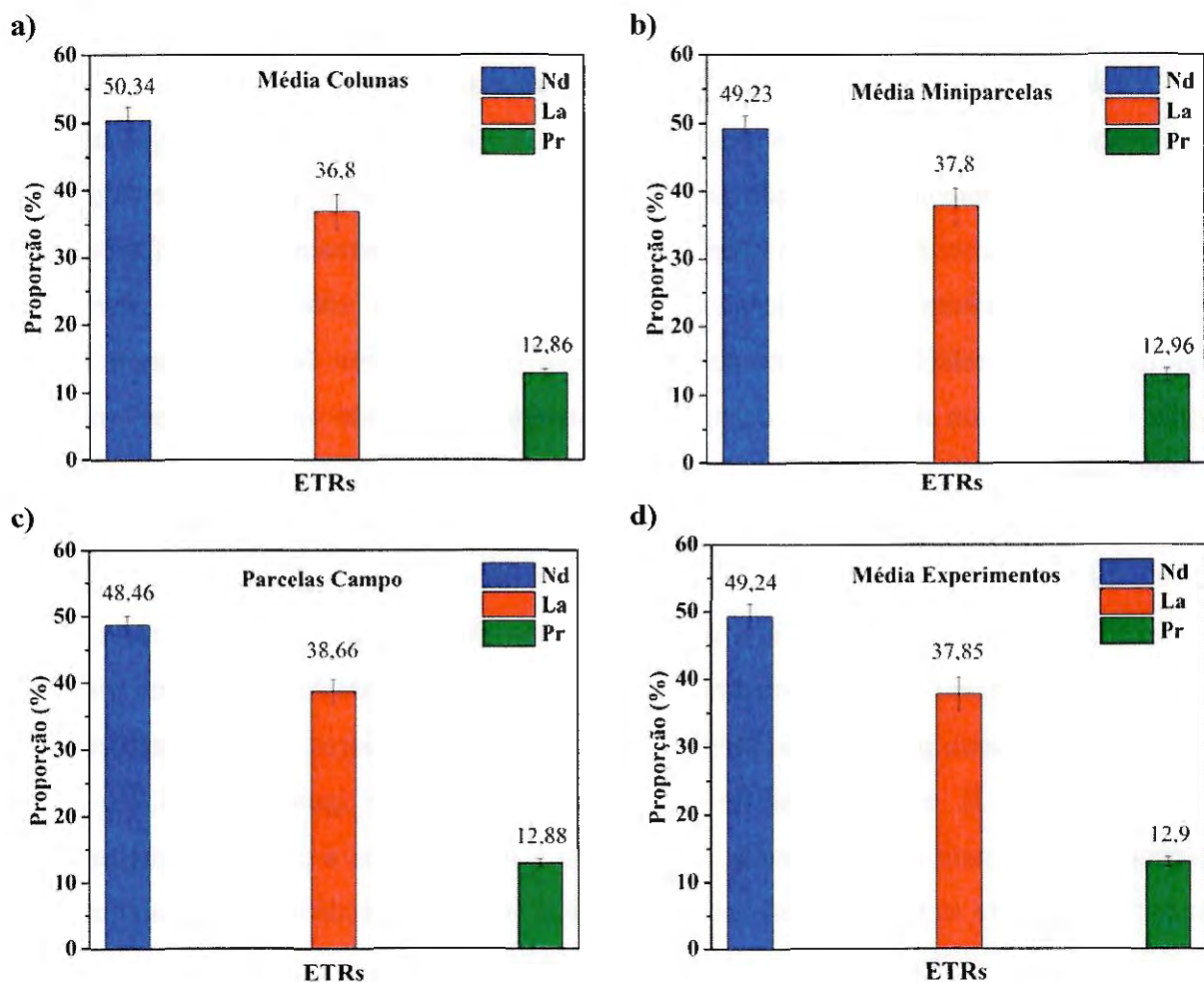


Figura 33. Proporção ETRs: a) experimento em colunas; b) experimento miniparcela; c) experimento parcela de campo; d) média experimentos.

A proporção do teor de Nd, La e Pr em relação à somatória dos três elementos verificada na argila La40-MMT (Tabela 9) foi de respectivamente 46,88%, 41,10% e 12%. Observa-se que as proporções dos elementos verificada nos três experimentos e da média geral (Figura 33) são bem próximos a esses valores. Nota-se que os valores obtidos no experimento realizado nas parcelas em campo (Figura 33c) apresentaram o menor percentual de variação em relação as proporções verificadas na argila La40-MMT. Neste caso, para Nd o valor foi superior em aproximadamente 1,6% e para o Pr 0,9%, enquanto o Pr foi 2,44% inferior em relação às proporções da argila La40-MMT. O experimento realizado em miniparcela (Figura 33b) apresentou a mesma tendência, observando que os valores para o Nd e Pr foram respectivamente 2,4% e 0,96% e 3,3% inferior para o La quando comparado aos valores da La40-MMT. A maior variabilidade entre as proporções dos elementos em relação aos valores da La40-MMT foi verificada no experimento em colunas (Figura 33a). Embora tenha apresentado uma maior variabilidade, observou-se a mesma tendência verificada nos experimentos com miniparcela e parcela em campo, com os valores de Nd e Pr superiores respectivamente 3,5% e 4,3% inferior para o La. Comparando-se os valores obtidos na média geral dos experimentos (Figura 33d) com as proporções da La40-MMT verifica-se que os valores para o Nd e Pr foram respectivamente superiores em 2,36% e 0,9% e inferior 3,25% para o La.

Nota-se que as proporções dos elementos exibidas no experimento com a miniparcela foram praticamente iguais aos valores da média geral dos experimentos e os valores da parcela de campo apresentou uma sutil diferença em relação à média geral. Observa-se que os valores do experimento em colunas foi o que mais destoou em relação à média geral, ainda assim apresentou uma pequena diferença.

Observa-se que os experimentos de mobilidade apresentaram a mesma tendência de decréscimo do elemento La verificada nos testes de estabilidade realizados (Item 5.3). A redução na proporção do elemento verificada nos experimentos pode ser explicada pela mesma justificativa mencionada no processo de dessorção nos testes de estabilidade, que atribui a maior lixiviação do elemento ao seu maior raio iônico ($r = 0,106$ nm) em relação ao Nd (0,099 nm) e Pr (0,101 nm). Segundo Moldoveanu e Papangelakis (2012), ETRs com maior raio iônico exibem uma maior facilidade em serem lixiviados do que os ETRs de menor raio devido à menor força de atração com os cátions da estrutura da argila, sendo esta inversamente proporcional ao tamanho do raio. Embora o La tenha apresentado uma maior taxa de perda durante a dinâmica dos experimentos, ele ainda pode ser utilizado na detecção da La40-MMT pois exibe uma baixa taxa de perda.

Diante da análise dos resultados de proporção dos elementos para os três experimentos, pode-se concluir que a La40-MMT apresentou um alto grau de estabilidade da “assinatura química”. Verificou-se a similaridade das proporções de ETRs nos testes sob condições controladas (colunas de solo e miniparcela), e em condição real de aplicação (parcelas em campo) que expôs a La40-MMT a uma maior gama de variáveis.

6. CONCLUSÕES

O presente estudo abordou a problemática existente em compreender o processo de mobilização dos sedimentos e identificar a sua origem dentro da paisagem, propondo o desenvolvimento de um novo traçador composto por montmorilonita com elementos terras raras (ETRs) adsorvido na sua estrutura como “assinatura química”. Uma nova rota de desenvolvimento do traçador foi realizada utilizando um resíduo industrial como precursor de ETRs a fim de viabilizar o seu uso em escala de campo. A dinâmica de incorporação dos ETRs no argilomineral e a estabilidade química do traçador sob diferentes condições de pH foram avaliadas mediante ao comparativo de um outro traçador sintetizado a partir de um precursor comercial de ETRs. A mobilidade vertical e horizontal do traçador também foi avaliada em um solo típico do bioma Cerrado com a finalidade de verificar o alcance vertical do traçador no perfil do solo, se o traçador se movia em fase com o solo e se era possível identificá-lo nos sedimentos coletados. Para avaliar a mobilidade vertical e horizontal do traçador utilizou-se um experimento de lixiviação em colunas de solo e parcelas de erosão nas escalas de 1,0 x 0,5 x 0,3 m sob condições de chuva simulada e 20 x 5 m sob chuva natural.

Diante dos resultados obtidos e discutidos neste trabalho pode-se concluir que o método sugerido para a síntese do traçador permitiu a produção de traçadores com ambas fontes de ETRs (LaCl₃ comercial e resíduo industrial CILa40). A etapa de caracterização permitiu confirmar a incorporação da assinatura química (ETRs) nos traçadores (La-MMT e La40-MMT) e a eficiência do método em sintetizá-los. O traçador La40-MMT sintetizado com o resíduo industrial apresentou um maior grau de incorporação de ETRs em relação ao sintetizado com o precursor de ETRs comercial (La-MMT). Esse aspecto confere uma melhoria em termos de detecção do traçador La40-MMT. Além disso, a “assinatura química” composta formada pelos elementos Nd, La e Pr na La40-MMT permite ampliar as possibilidades de detecção do traçador no ambiente.

Ambos traçadores (La-MMT e La40-MMT) mostraram-se quimicamente estáveis no pH de interesse do solo estudado (entre 4 e 6). As similaridades entre os traçadores, a melhorias na incorporação de ETRs, a “assinatura química” composta, além do menor custo de produção, viabilizaram a realização dos experimentos de mobilidade com o traçador La40-MMT.

O teste de mobilidade vertical permitiu determinar o alcance do traçador ao longo do perfil do solo, verificando-se que a concentração do traçador apresenta uma tendência de decréscimo exponencial.

O simulador de chuva desenvolvido para o desenvolvimento desse trabalho mostrou-se eficiente. Forneceu intensidades constantes e com distribuição uniforme, conforme verificado pela avaliação de um coeficiente de uniformidade e pela baixa variabilidade no volume de escoamento obtido para os três eventos realizados na escala de miniparcela.

Os testes de mobilidade horizontal em parcelas de erosão sob chuva simulada (miniparcela: 1 x 0,5 m) e sob chuva natural (parcela: 20 x 5 m), confirmaram o transporte do traçador La40-MMT, sendo possível detectá-lo nos sedimentos coletados. Além disso, os resultados dos testes de mobilidade vertical e horizontal permitiram também confirmar a estabilidade química do traçador, verificando-se uma baixíssima variabilidade das proporções dos elementos terras raras neodímio, lantânio e praseodímio nas amostras coletadas nos três experimentos de cada teste.

Portanto, conclui-se que o estudo proporcionou o desenvolvimento de um novo traçador contendo “assinatura química” composta (Nd, La e Pr) sintetizado a partir de um resíduo industrial, que pode viabilizar economicamente a aplicação do traçador em escala de campo. O traçador foi avaliado sob os aspectos de estabilidade química, mobilidades vertical e horizontal e mostrou-se como uma potencial ferramenta para monitorar a redistribuição dos sedimentos e identificar suas fontes dentro da paisagem.

7. RECOMENDAÇÕES

Após a conclusão desta tese, sugere-se as seguintes recomendações para os próximos trabalhos:

- O traçador poderá ser testado em outros tipos de solos, abrangendo texturas médias e argilosas; além de explorar outras condições de declividade e intensidades de precipitações no experimento em miniparcelas;
- O traçador poderá ser avaliado em parcelas para outros usos do solo (cana, pastagem, entre outros), a fim de realizar a comparação da influência da cobertura do solo no transporte do traçador em escala de campo;
- Os testes de mobilidade poderão ser realizados com uma menor quantidade de traçador, pois a assinatura composta aumenta o nível de detecção do La40-MMT no solo.
- Para viabilizar ainda mais o uso do traçador recomenda-se esforços na etapa de análise química quantitativa do traçador, explorando técnicas de espectroscopia relativamente mais baratas como a *Laser-induced breakdown spectroscopy* (LIBS).

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRÃO, A.; Química e Tecnologia das Terras-Raras, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, 1994.

AJA, S.U., The sorption of the rare earth element, Nd, onto Kaolinite at 25°C. *Clays Clay Miner.* 46 (1), 103–109, 1998.

ALVAREZ, V. V. H.; NOVAES, R. F.; BARROS, N. F.; CANTARUTTI, R. B.; LOPES, A.S. Interpretação dos resultados das análises de solos. In: RIBEIRO, A.C.; GUIMARAES, P.T.G.; ALVAREZ V., V.H. (Ed.). *Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5º Aproximação*. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, p. 25-32., 1999.

AMRAM, K.; GANOR, J., The combined effect of pH and temperature on smectite dissolution rate under acidic conditions *Geochem. Cosmochim. Acta.* 69, 2535-2546, 2005.

ANACHE, J. A. A.; FLANAGAN, D. C.; SRIVASTAVA, A.; WENDLAND, E. C. Land use and climate change impacts on runoff and soil erosion at the hillslope scale in the Brazilian Cerrado. *Science of the Total Environment*, v. 622-623, p. 140-151, 2018.

ANACHE, J.A.A.; WENDLAND, E.; ROSALEM, L. M. P.; YOULTON, C.; OLIVEIRA, P. T. S. Hydrological trade-offs due to different land covers and land uses in the Brazilian Cerrado. *Hydrology and Earth System Sciences*, v. 23, p. 1263-1279, 2019.

ANDRELLO, A. C.; APPOLONI, C. R.; GUIMARÃES, M. F. Uso do céσιο-137 para avaliar taxas de erosão em cultura de soja, café e pastagem. *R. Bras. Ci. Solo*, 27, 223-229, 2003.

BAEYENS, B.; BRADBURY, M.H., A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Namontmorillonite. Part I: Titration and sorption measurements. *J. Cont. Hydrol.* 27, 199-222, 1997.

BEN SLIMANE, A.; RACLOT, D.; EVRARD, O.; SANAA, M.; LEFÈVRE, I.; AHMADI, M.; TOUNSI, M.; RUMPEL, C.; BEN MAMMOU, A.; LE BISSONNAIS, Y.: Fingerprinting sediment sources in the outlet reservoir of a hilly cultivated catchment in Tunisia, *J. Soils Sediments*, 13, 801–815, 2013.

BODOARDO, S.; FIGUERAS, F.; GARRONE, E. IR Study of Bronsted acidity of Al-Pillared Montmorillonite. *J. Catal.* 147, 223-230, 1994.

BONNOT-COURTOIS, C.; JAFFREZIC-RENAULT, N., Etude des échanges entre terres rares et cations interfoliaires de deux argiles. *Clay Miner.* 17, 409–420, 1982.

BORDAS, M.P.; SEMMELMANN, F.R.; Elementos de Engenharia de Sedimentos. In: TUCCI, C. M.R. *Hidrologia: ciência e aplicação*. Porto Alegre: A BRH, p.915-943, 2001.

BRADBURY, M.H.; BAEYENS, B., Sorption of Eu on Na- and Ca- montmorillonites: experimental investigations and modeling with cation exchange and surface complexation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66 (13), 2325–2334, 2002.

BRUQUE, S.; MOZAS, T.; RODRIGUEZ, A., Factors influencing retention of lanthanide ions by montmorillonite. *Clay Miner.* 15, 413-420, 1980.

CAITCHEON, G. G.. The significance of various sediment magnetic mineral fractions for tracing sediment sources in Killimicat Creek. *Catena*, Amsterdam, v. 32, p.131-142. 1998.

CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. *Materials science and engineering: an introduction*, 7a. New York: John Wiley & Sons, 2007.

CARASTAN, D.J. Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos, p. 117. Tese de Doutorado, USP, Escola Politécnica, São Paulo, 2007.

CATANI, R. A.; GALLO, J. R. Avaliação da Exigência em Calcário dos Solos do Estado de São Paulo, Mediante Correlação entre o pH e a Porcentagem da Saturação de Bases, *Revista de Agricultura*, Piracicaba, SP. v: 30, p.49-60, 1955.

CLARK, R. L. Pollen as a chronometer and sediment tracer, Burrinjuck Reservoir, Australia. *Hydrobiologia*, v. 143, n. 1, p. 63–69, 1986.

COLLINS, A. L.; WALLING, D. E. Documenting catchment suspended sediment sources: problems, approaches and prospects. *Progress in Physical Geography* 28, 2, pp. 159–196, 2004.

COLLINS, A. L.; WALLING, D. E.; LEEKS, G. J. L. Source type ascription for fluvial suspended sediment based on a quantitative composite fingerprinting technique. *Catena*, v. 29, p. 1-27, 1997.

COLLINS, A. L.; ZHANG, Y.; WALLING, D. E.; GRENFELL, S. E.; SMITH, P. Tracing sediment loss from eroding farm tracks using a geochemical fingerprinting procedure combining local and genetic algorithm optimization. *Science of the Total Environment*, v. 408, p. 5461-5471, 2010a.

COLLINS, A.L.; WALLING, D.E.; WEBB, L.; KING, P., 2010. Apportioning catchment scale sediment sources using a modified composite fingerprinting technique incorporating property weightings and prior information. *Geoderma* 155, 249-261, 2010b.

COOPER, M.; MENDES, L.M.S.; SILVA, W.L.C.; SPAROVEK, G., 2005. A national soil profile database for brazil available to international scientists. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 69,649–652, 2005.

COPPIN, F.; BERGER, G.; BAUER, A.; CASTET, S.; LOUBET, M. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chemical Geology* 182 (1), 57-68, 2002.

COTTON, S., *Lanthanide and Actinide Chemistry*, Wiley: Chichester, 2006.

CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley, 3rd Edition, p. 514, 1967.

DAVIS, C. M.; FOX, J.F. Sediment fingerprinting: review of the method and future improvements for allocating nonpoint source pollution. *Journal of Environmental Engineering* 135, 490–504, 2009.

DE BOER, D. H.; CROSBY, G. Evaluating the potential of SEM/EDS analysis for fingerprinting suspended sediment derived from two contrasting topsoils. *Catena*, 24, 243-258, 1995.

DEASY, C.; QUINTON, J. N. Use of rare earth oxides as tracers to identify sediment source areas for agricultural hillslopes. *Solid Earth*, v. 1, n. 1, p. 111–118, 26 nov. 2010.

DONAGEMMA, G.; DE FREITAS, P.; BALIEIRO, F.; FONTANA, A.; SPERA, S.; LUMBRERAS, J.; VIANA, J.; DE ARAUJO, J.; DOS SANTOS, F.; DE ALBUQUERQUE,

M.; MACEDO, M.; TEIXEIRA, P.; AMARAL, A.; BORTOLON, E.; BORTOLON, L., Characterization, agricultural potential, and perspectives for management of light soils in Brazil. *Pesq. Agropec. Bras.* 51 (9),1003–1020, 2016.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). Manual de métodos de análise de solo. 2.ed.rev.atual. Rio de Janeiro, 212p. 1997.

FIDA, H.; ZHANG, G.; GUO, S.; NAEEM, A., Heterogeneous Fenton degradation of organic dyes in batch and fixed bed using La-Fe montmorillonite as catalyst. *J. Colloid Interface Sci.* 490, 859-868, 2017.

FOSTER, G.R. Modelling the erosion process. In: HAAN, C.T.; JOHNSON, H.D. & BRAKENSIEK, D.L., eds. *Hydrologic modeling of small watersheds*. St. Joseph, ASAE, p.297-380, 1982.

FRAZÃO, L.A.; PICCOLO, M.C.; FEIGL, B.J.; CERRI, C.C. & CERRI, C.E.P. Propriedades químicas de um Neossolo Quartzarênico sob diferentes sistemas de manejo no Cerrado mato-grossense. *Pesq. Agropec. Bras.*, 43:641- 648, 2008.

GERASIMOVSKII, V.I. Geochemistry of the Rare-Earth elements. In: *ACADEMY OF SCIENCES (USSR). Rare-earth elements*. Moscow, p.29-43, 1959.

GOTOH, S.; YOSHINO, A. Abundance and distribution of rare-earth elements in some soil profiles in Japan. In: *INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 14.*, 1990, Kyoto. *Transactions. Kyoto: ISSS, v.2, p.96-101, 1990.*

GRIM R. E., *Clay Mineralogy*. New York, London:McGraw-Hill, p.55- 69, 1953.

GRIMSHAW, D. L.; LEWIN, J. Source identification for suspended sediment. *Journal of Hydrology*, 47, 151 -162, 1980.

GUIMARÃES, M. F. ¹³⁷Cs da Precipitação radioativa (“fallout”) no estudo da erosão e sedimentação de solo, Tese de Doutorado apresentada à Escola Superior de Agronomia Luiz de Queiroz da Universidade de São Paulo, 1988.

GUIMARÃES, M. F. ANDRELO, A.C. Integração do Césio 137 na metodologia de avaliação de processos erosivos superficiais. In: *VII Simpósio Nacional de Controle de Erosão*. Goiânia (GO), 03 a 06 de maio de 2001.

GUZMÁN G.; BARRÓN V.; GÓMEZ J. A. Evaluation of magnetic iron oxides as sediment tracers in water erosion experiments. *Catena*, 82:126–133, 2010.

GUZMÁN, G.; QUINTON, J. N.; NEARING, M. A.; MABIT, L.; GÓMEZ, J.A. Sediment tracers in water erosion studies: current approaches and challenges. *Journal of Soils and Sediments* 13, 816–833, 2013.

HE, Z.Y.; ZHANG, Z.Y.; YU, J.X.; CHI, R.A., Process optimization of rare earth and aluminum leaching from weathered crust elution-deposited rare earth ore with compound ammonium salts. *J. Rare Earth.*, 34 (4), 413, 2016.

HOROWITZ, A. J. (2003). An evaluation of sediment rating curves for estimating suspended sediment concentrations for subsequent flux calculations. *Hydrol. Process.* 17, pp. 3387–3409.

HU G.Q.; DONG Y. J.; WANG H.; QIU X. K.; WANG Y. H. Laboratory testing of magnetic tracers for soil erosion measurement. *Pedosphere*, 21:328–338, 2011.

HUANG, Z.; WU, P.; LI, H.; LI, W.; ZHU, Y.; ZHU, N., Synthesis and catalytic properties of La or Ce doped hydroxy-FeAl intercalated montmorillonite used as heterogeneous photo Fenton catalysts under sunlight irradiation. *RSC Adv.* 4 (13), 6500–6507, 2014.

JAKOB, A. A. E.; YOUNG, A. F. O uso do método de interpolação espacial das análises sociodemográficas. IN: *Anais do XV Encontro Nacional de Estudos Populacionais*, Caxambu-MG: ABEP, p. 1-22, 2006.

JIA, Y.-Q., Quantum chemical studies on the hydrated ions of the rare earths. *Inorg. Chim. Acta* 133, 331–336, 1987.

KIMOTO A.; NEARING M. A.; ZHANG X. C.; POWELL D. M. Applicability of rare earth element oxides as sediment tracers for coarse textured soils. *Catena* 65:214–221, 2006.

KOITER, A. J.; OWENS, P.N.; PETTICREW, E.L.; LOBB, D.A., The behavioural characteristics of sediment properties and their implications for sediment fingerprinting as an approach for identifying sediment sources in river basins. *Earth Sci. Rev.* 125, 24-42, 2013.

KOVÁCS, E.M.; BARADÁCS, E.E.; KÓNYA, P.; KOVÁCS-PÁLFFY, P.; HARANGI, S.; KÓNYA, J.; NAGY, N.M. Preparation and structure's analyses of lanthanide (Ln) – exchanged bentonites. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 522, 287-294, 2017.

KRAMER, L. A.; L. D. MEYER. Small amounts of surface mulch reduce soil erosion and runoff velocity. *TRANSACTIONS of the ASAE* 12(5):638-641, 645, 1969.

KREZOSKI, J.R. Particle reworking in Great Lakes sediments: in-situ tracer studies using rare earth elements. *Oceans* 88, 437-441, 1988.

KREZOSKI, J.R., 1989. Sediment reworking and transport in eastern Lake Superior: in situ rare earth element tracer studies. *Journal of Great Lakes Research* 15 (1), 26-33, 1989.

KURIAN, M.; BABU, R., Iron aluminium mixed pillared montmorillonite and the rare earth exchanged analogues as efficient catalysts for phenol oxidation. *J. Environ. Chem. Eng.* 1, 86-91, 2013.

LAI, F.; GAO, G.; HUANG, L.; XIAO, Y.; YANG, R.; LI, K., Compound leaching of rare earth from the ion-adsorption type rare earth ore with magnesium sulfate and ascorbic acid. *Hydrometallurgy* 179, 25-35, 2018a.

LAI, F.; HUANG, L.; GAO, G.; YANG, R.; XIAO, Y., Recovery of rare earths from the ion-absorbed rare earths ore with MgSO₄-ascorbic acid compound leaching agent. *J. Rare Earths*, V. 36, 5, 521-527, 2018b.

LAND, M.; OHLANDER, B.; INGRI, J.; THUNBERG, J. Solid speciation and fractionation of rare earth elements in a spodosol profile from northern Sweden as revealed by sequential extraction. *Chemical Geology*, 160, 121-138, 1999.

LAPIDO-LOUREIRO, F.E. O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras. ISBN 978-85-8261-001-5 Rio de Janeiro: CETEM/ MCTI, 2013.

LEI, T. W.; ZHANG, Q. W.; ZHAO, J.; NEARING, M. A. Tracing sediment dynamics and sources in eroding rills with rare Earth elements. *European Journal of Soil Science*, 57, 287-294, 2006.

LEPSCH, I.F. 19 lições de pedologia. São Paulo: Oficina de Textos, 456p, 2011.

LIU, Q., ROBERTS, A.P., LARRASOÑANA, J.C., BANERJEE, S.K., GUYODO, Y., TAUXE, L., E OLDFIELD, K. Environmental Magnetism: Principles and Applications: Reviews of Geophysics, 50, RG4002. 2012.

LIU, G.; XIAO, H.; LIU, P.L.; ZHANG, Q.; ZHANG, J.Q., An improved method for tracing soil erosion using rare earth elements. *J. Soils Sediments* 16, 1670–1679, 2016.

LIU, S.; ZHANG, W.; HE, Q.; LI, D.; LIU, H.; YU, L. Magnetic properties of East China Sea shelf sediments off the Yangtze Estuary: Influence of provenance and particle size. *Geomorphology*, v. 119, n. 3-4, p. 212–220, jul. 2010.

MABIT, L.; BENMANSOUR, M.; WALLING, D. E. Comparative advantages and limitations of fallout radionuclides (^{137}Cs , ^{210}Pb and ^7Be) to assess soil erosion and sedimentation. *J. Environ. Radioactiv.* 99:1799–1807, 2008.

MADEJOVA, J.; JANEK, M.; KOMADEL, P.; HERBERT, H.J.; MOOG, H.C., FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems. *Appl. Clay Sci.* 20, 255–271, 2002.

MAHDI, K.N.M.; COMMELIN, M.; PETERS, R.J.B.; BAARTMAN, J.E.M.; RITSEMA, C.J.; GEISSEN V., Transport of silver nanoparticles by runoff and erosion – A flume experiment. *Science of the Total Environment* 601–602:1418-1426, 2017.

MAHER B. A.; WATKINS S. J.; BRUNSKILL G.; ALEXANDER J.; FIELDING C. R. Sediment provenance in a tropical fluvial and marine context by magnetic 'fingerprinting' of transportable sand fractions. *Sedimentology*, 56:841–861, 2009.

MAHLER, B.J.; BENNETT, P.C., ZIMMERMAN, M. Lanthanide-labeled clay: a new method for tracing sediment transport in karst. *Ground Water* 36 (5), 835– 843, 1998.

MARCUS, Y., *Ion Solvation*. John Wiley & Sons Ltd., New York, NY, USA, 1985.

MARTÍNEZ-CARRERAS, N.; UDELHOVEN, T.; KREIN, A.; GALLART, F.; IFFLY, J. F.; ZIEBEL, J.; HOFFMANN, L.; PFISTER, L.; WALLING, D. E. The use of sediment colour measured by diffuse reflectance spectrometry to determine sediment sources: Application to the Attert River catchment (Luxembourg). *J. Hydrol* 382:49–63, 2010.

- MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova* (28): 111-117, 2005.
- MAZA-RODRIGUEZ, J., OLIVERA-PASTOR, P., BRUQUE, S., JIMENEZ-LOPEZ, A., Exchange se-lectivity of lanthanide ions in montmorillonite. *Clay Miner.* 27, 81–89, 1992.
- MCBRIDE, M.B., 1980. Interpretation of the variability of selectivity coefficients for exchange between ions of unequal charge on smectites. *Clays Clay Miner.* 28 (4),255–261, 1980.
- MCKINLEY R. A.; RADCLIFFE, D. E.; MUKUNDAN, R. A Streamlined Approach for Sediment Source Fingerprinting in a Southern Piedmont Watershed, USA. *Journal of Soils and Sediments* 13:1754-1769, 2013.
- MEDEIROS, K.A, Sumário Mineral 2016: Bentonita, Departamento Nacional de produção mineral (DNPM), 2016.
- MEYER, L. D.; HARMON, W. C. Multiple intensity rainfall simulator for erosion research on row sideslopes. *Transactions of the ASAE, St. Joseph*, v. 22, p. 100- 103, 1979.
- MICHAELIDES K., IBRAIM I., NORD G., ESTEVES M. Tracing sediment redistribution across a break in slope using rare earth elements. *Earth Surf Process Landforms* 35:575–587, 2010.
- MIGUEL, P.; DALMOLIN, R. S. D.; PEDRON, F. A.; BUENO, J. M. M.; TIECHER, T. Identificação de fontes de produção de sedimentos em uma bacia hidrográfica de encosta. *R. Bras. Ci. Solo*, 38:585-598, 2014.
- MILLER, S.E., HEATH, G.R., GONZALEZ, R.D., Effects of temperature on the sorption oflanthanides by montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 30 (2), 111–122, 1982.
- MINELLA, J. P. G. Identificação de fontes de produção de sedimentos em uma pequena bacia rural. 2003. 80 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- MINELLA, J. P. G.; MERTEN, G. H.; WALLING, D. E.; REICHERT, J. M. Changing sediment yield as an indicator of improved soil management practices in southern Brazil. *Catena*, v.79, p.228-236, 2009.

MINELLA, J. P. G.; WALLING, D. E.; MERTEN, G. H. Combining sediment source tracing techniques with traditional monitoring to assess the impact of improved land management on catchment sediment yields. *Journal of Hydrology*, v.348, p.546-563, 2008.

MINELLA, J.P.G.; MERTEN, G.H. Monitoramento de bacias hidrográficas para identificar fontes de sedimentos em suspensão. *Ciência Rural* 41, pp. 424 -432, 2011.

MOLDOVEANU, G. A.; PAPANGELAKIS, V. G. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: II. Leaching with ammonium sulfate. *Hydrometallurgy* 131–132: 158–166, 2013.

MOLDOVEANU, G.A.; PAPANGELAKIS, V.G., Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism. *Hydrometallurgy* 117–118, 71–78, 2012.

MONTE, M.B.M.; PAIVA, P.R.P.; TRIGUEIRO F.E., Técnicas alternativas para a modificação do caulim. *Série rochas e minerais industriais*. 8 :50, 2003.

MONTEBELLER, C. A.; CARVALHO, D. F.; ALVES SOBRINHO, T.; NUNES, A. C. S.; RUBIO, E., Avaliação hidráulica de um simulador de chuva pendular. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.5, n.1, p.1-5, 2001.

MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C. J., *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, 2ed., Oxford University Press: Oxford, New York; pp. 378, 1997.

MOORE, D.M.; REYNOLDS JR., R.C., *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, Oxford, 179-201, 1989.

MORGAN, R.P.C. *Soil erosion and conservation*. 3.ed. Oxford, Blackwells, 304p, 2005.

NOSRATI, K, GOVERS G, AHMADI H, SHARIFI F, AMOOZEGAR MA, MERCKX R, VANMAERCKE M. An exploratory study on the use of enzyme activities as sediment tracers: biochemical fingerprints? *Int. J. Sediment Res.* 26:136–151, 2011.

OLIVEIRA, P. T. S.; WENDLAND, E.; NEARING, M. A.; SCOTT, R. L.; ROSOLEM, R.; ROCHA, H. R., The water balance components of undisturbed tropical woodlands in the Brazilian cerrado. *Hydrology and Earth System Sciences*, v. 19, p. 2899-2910, 2015.

- OLLEY, J.; BURTON, J.; SMOLDERS, K.; PANTUS, F.; PIETSCH, T. The application of fallout radionuclides to determine the dominant erosion process in water supply catchments of subtropical South-east Queensland, Australia. *Hydrological Processes*, v. 27, n. 6, p. 885–895, 2013.
- OLMEZ, I.; PINK, F. X. New particle-labeling technique for use in biological and physical sediment transport studies. *Eviron. Sci. Technol.* 28:1487–1490, 1994.
- OUILLO, S., Erosion and sediment transport: width and stakes, *La Houille Blanche*, 53, 52–58, 1998.
- PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V., Organoclays: properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, 42, 8–24, 2008.
- PARK, J.H.; SHIN, H.J.; KIM, M.H.; KIM, J.S.; KANG, N.; LEE, J.Y.; KIM, K.T.; LEE, J.I.; KIM, D.D., Application of montmorillonite in bentonite as a pharmaceutical excipient in drug delivery systems. *J. Pharm. Investig.* 46, 363–375, 2016.
- PARSONS A. J.; WAINWRIGHT J.; ABRAHAM A. D. Tracing sediment movement in interrill overland flow on a semi-arid grassland hillslope using magnetic susceptibility. *Earth Surf Process Landforms* 18:721–732, 1993.
- PEART, M.R.; WALLING, D.E., Fingerprinting sediment sources: the example of a small drainage basin in Devon, UK. In: HADLEY, R.F. (ed.), *Drainage Basin Sediment Delivery*, IAHS Publ. 159, p. 41-55, 1986.
- PEREIRA, E. I.; MINUSSI, F. B.; CRUZ, C. C. T.; BERNARDI, A. C. C.; RIBEIRO, C., Urea-montmorillonite-extruded nanocomposites: A novel slow-release material, *J. Agr. Food Chem*, 60, 5267-5272, 2012.
- PIMENTEL, D. Soil Erosion: A Food and Environmental Threat. *Environment, Development and Sustainability*, v. 8, n. 1, p. 119–137, fev. 2006.
- PLANTE A. F.; DUKE M. J. M.; MCGILL W. B. A tracer sphere detectable by neutron activation for soil aggregation and translocation studies. *Soil Sci Soc Am J* 63:1284–1290, 1999.

POLYAKOV, V.O.; NEARING, M.A., 2004. Rare earth element oxides for tracing sediment movement. *Catena* 55, 255-276, 2004.

RAIJ, B. V.; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas Instituto Agrônômico, 285p, 2001.

RAUTUREAU, M.; GOMES, C.F.; LIEWIG, N.; KATOUZIAN-SAFADI, M., *Clays and Health: Properties and Therapeutic Uses*. Springer international publishing AG, library of congress, Switzerland, 2017.

RITCHIE, J. C.; MCHENRY, J. R. Application of radiation fallout ¹³⁷Cs for measuring soil erosion and sediment accumulation rates and patterns: a review. *J. Environ. Qual.* 19:215–233, 1990.

RITCHIE, J.C.; NEARING, M.A.; RHOTON, F.E., Sediment budgets and source determinations using fallout Cesium-137 in a semiarid rangeland watershed, Arizona, USA. *J. Environ. Radioact*, 100(8):637–43, 2009.

ROSENTAL, S., Terras Raras. In: Luz, A.B, Lins, F, A, F. (2ª Eds); *Rochas e Minerais Industriais – Usos e Especificações*, Rio de Janeiro, CETEM pp. 817-840 (Chapter 36), 2008.

SANTOS, C. N. El Niño e La Niña e a Erosividade das chuvas no Estado do Rio Grande do Sul. 138p. 2008. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2008.

SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, v. 1, 2ª Ed., Ed. Edgard Blücher Ltda, 1989.

SANTOS, P.S., *Tecnologia de Argilas*. 2 ed. São Paulo, Editora Nacional., 1989.

SARIER N.; ONDER E.; ERSOY S. The modification of Na-montmorillonite by salts of fatty acids: an easy intercalation process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 371, p. 40-49, 2010

SCHOBER, P.; BOER, C.; SCHWARTE, L. A., Correlation coefficients: appropriate use and interpretation. *Anesthesia & Analgesia*, 126(5), 1763–1768, 2018.

SCHOLTZOVÁ, E.; TUNEGA, D.; MADEJOVÁ, J.; PÁLKOVÁ, H.; KOMADEL, P. Theoretical and experimental study of montmorillonite intercalated with tetramethylammonium cation. *Vibrational Spectroscopy*, 66, 123–131, 2013.

SCHULLER, P.; WALLING, D.E.; IROUMÉ, A.; QUILODRÁN, C.; CASTILLO, A.; NAVAS, A. Using ^{137}Cs and ^{210}Pb and other sediment source fingerprints to document suspended sediment sources in small forested catchments in south-central Chile. *J. Environ. Radioact.* ;124:147–159, 2013.

SHARMA D., MEYER D., LUO D., REGAN D., WALTER D. Using nanobiotechnology to circumvent the “Nonpoint” problem in nonpoint source pollution: Possibilities, challenges, and progress to date. *Geophysical Res Abstracts*, Vol. 11, EGU2009–12657. EGU General Assembly, 2009.

SHI, H., TIAN, J. L., LIU, P. L., ZHOU, P. H. A study on sediment sources in a small watershed by using ree tracer method, *Sci China E.*, 40(1), pp. 12-20, 1997.

SIMÕES, S. J. C.; COIADO, E. V. Processos erosivos. In: Paiva, J. B. D. de.; Paiva, E. M. C. Dias de, ed. *Hidrologia Aplicada a Gestão de Pequenas Bacias Hidrográficas*. Porto Alegre: ABRH, p. 283-293, 2001.

SINGH, P.K.; BHUNYA, P.K.; MISHRA, S.K.; CHAUBE, U.C. A sediment graph model based on SCS-CN method. *Journal of Hydrology*, v.349, p.244-255, 2008.

SIROUX, B.; WISSOCQ, A.; BEAUCAIRE, C.; LATRILLE, C.; PETCUT, C.; CALVAIRE, J.; TABARANT, M.; BENEDETTI, M. F.; REILLER, P. E. Adsorption of strontium and caesium onto an Na-illite and Na-illite/Na-smectite mixtures: Implementation and application of a multi-site ion-exchange model. *Applied Geochemistry*, v. 99, pp. 65-74, 2018.

SPENCER, K.L., SUZUKI, K., HILLIER, S. The development of rare earth element-labelled potassium-depleted clays for use as cohesive sediment tracers in aquatic environments. *Journal of Soils and Sediments* vol. 11, (6) 1052-1061, 2011a.

SPENCER, K.L.; DROPPA, I.G.; HE, C.; GRAPENTINE, L.; EXALL, K., A novel tracer technique for the assessment of fine sediment dynamics in urban water management systems. *Water Res.* 45, 2595-2606. 2011b.

SPENCER, K.L.; JAMES, S.L.; TAYLOR, J.A.; KEARTON-GEE, T., Sorption of La^{3+} onto clay minerals: a potential tracer for fine sediment transport in the coastal marine environment?. *British Geological Society, Special Publication 274*, 17-24, 2007.

SPENCER, K.L.; MANNING, A.; DROPO, I.; LEPPARD, G.G.; BENSON, T., Dynamic interactions of cohesive sediment tracers and natural mud. *Journal of Soils and Sediments* 10 (7), 1401-1414, 2010.

SPOHR, R.B.; CORCINI, A.L.M.; PELLEGRIN, J.; BONFANTI, J.B.; SOTO, M.F.D.; CARDOSO, T., Desenvolvimento e validação de um simulador de chuvas portátil. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 20, n. 2, 2015.

STEFANI, V. F.; CONCEIÇÃO, R. V.; CARNIEL, L.C.; BALZARETTI, N. M., Stability of lanthanum saturated montmorillonite under high pressure and high temperature conditions. *Applied Clay Science*, 102, 51-59, 2014.

STEVENS, C.J., QUINTON, J.N., Investigating source areas of eroded sediments transported in concentrated Overland flow using rare earth element tracers. *Catena*74, 31–36, 2008.

TAMURA, T. Consequences of activity release: selective sorption reactions of cesium with soil minerals. *Nuclear Safety*, 5, 262-268, 1964.

TERTRE, E., BERGER, G., SIMONI, E., CASTET, S., GIFFAUT, E., LOUBET, M., CATALETTE, H., Europium retention onto clay minerals from 25 to 150°C: experimental measurements, spectroscopic features and sorption modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta*70, 4563–4578, 2006.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.V.; OLIVIER, J.P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87, 1051-1069, 2015.

TIAN, J., YIN, J., RAO, G., JIANG, M., CHI, R., OUYANG, K., Kinetics on leaching rare earths from the weathered crust elution-deposited rare earth ores with ammonium sulphate solution. *Hydrometallurgy* 101, 166–170, 2010.

TIECHER, T.; MINELLA, J. P. G.; MIGUEL, P.; ALVAREZ, J. W. R.; PELLEGRINI, A.; CAPOANE, V.; CIOTTI, L. H.; SCHAEFER, G. L.; SANTOS, D. R. D. Contribuição das fontes de sedimentos em uma bacia hidrográfica agrícola sob plantio direto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 38, n. 2, p. 639–649, abr. 2014.

TOMASZEWSKA, M.; JAROSIEWICZ, A., Use of polysulfone in controlled-release NPK fertilize formulations, *J. Agric. Food Chem.*, 50, 4634, 2002.

TOSSELL, R.W.; DICKINSON, W.T.; RUDRA, R.P.; WALL, G.J. A portable rainfall simulator. *Canadian Agricultural Engineering*, Guelph, v.29, n.2, p.155-162, 1987.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY, Mineral commodity summaries 2018: U.S. Geological Survey, 200 p., 2018.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. The Rare-Earth Elements-Vital to Modern Technologies and Lifestyles, 2014. Available online: <https://pubs.usgs.gov/fs/2014/3078/pdf/fs2014-3078.pdf>

VAZ, C. M. P.; OLIVEIRA, J.C. M.; REICHARDT, K.; CRESTANA, S.; CRUVINEL, P. E.; BACCHI, O. O. S. Soil mechanical analysis through gamma ray attenuation. *Soil Technology*, Cremlingen, v.5, p.319-325, 1992.

VENTURA E., NEARING M. A., AMORE E., NORTON L. D. The study of detachment and deposition on a hillslope using a magnetic tracer. *Catena* 48:149–161, 2002.

VERSTRAETEN, G.; VAN ROMPAEY, A.; POESEN, J.; VAN OOST, K.; GOVERS, G., Evaluating the impact of watershed management scenarios on changes in sediment delivery to rivers? *Hydro-biologia* 494 (1–3), 153–158, 2003.

WALDEN, J., SLATTERY, M. C.; BURT, T.P. Use of mineral magnetic measurements to fingerprint suspended sediment sources: approaches and techniques for data analysis, *Journal of Hydrology*, 202, 353-372, 1997.

WALL, G. J., WILDING, L.P. Mineralogy and related parameters of fluvial suspended sediments in northwestern Ohio. *J. Environ. Qual.*, 5:168-173, 1976.

WALLING, D. E. Beryllium-7: The Cinderella of fallout radionuclide sediment tracers? *Hydrological Processes*, v. 27, n. 6, p. 830–844, 15 mar. 2013.

WALLING, D. E.; WOODWARD, J. C.; NICHOLAS, A. R. A multi-parameter approach to fingerprinting suspended-sediment sources, In. *Tracers in hydrology*, IAHS Publication no. 215, p. 329–338, 1993.

WALLING, D.E. Linking the field to the river: sediment delivery from agricultural land. In: WALLING, D.E. Linking land use, erosion and sediment yields in river basins. *Hydrobiologia*, Dordrecht, v.410, p.223-240, 1999.

WALLING, D.E. Linking the field to the river: sediment delivery from agricultural land. In: *Soil Erosion on Agricultural Land*. Ed.: BOARDMAN, J.; FOSTER, I.D.L.; DEARING, J.A. Wiley, Chichester. pp. 129-152, 1990.

WALLING, D.E., *Integrated assessment of catchment sediment budgets: a technical manual*. Exeter: University of Exeter, p. 168, 2000.

WENDLAND, E. C.; OLIVEIRA, P. T. S.; FLANAGAN, D.; NEARING, M. Runoff and soil erosion plot-scale studies under natural rainfall: A meta-analysis of the Brazilian experience. *Catena* (Cremlingen), v. 152, p. 29-39, 2017.

WILLIAMS, G.P. Sediment concentration versus water discharge during single hydrologic events in rivers. *J. Hydrol.* 111 (1-4), pp. 89-106, 1989.

WU, H.; XIE, H.; HE, G.; GUAN, Y.; ZHANG, Y., Effects of the pH and anions on the adsorption of tetracycline on iron-montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 119, 161-169, 2016.

XAVIER, F. V. Contribuições metodológicas ao estudo da produção e distribuição espacial de sedimentos na bacia hidrográfica do Rio Manso utilizando o modelo AVSWAT 2009. Campo Grande: UFMT, 148p. Dissertação Mestrado, 2009.

XIAO, Y. F.; FENG, Z. Y.; HUANG, X. W.; HUANG, L.; CHEN, Y. Y.; WANG, L. S.; LONG, Z. Q., Recovery of rare earths from weathered crust elution-deposited rare earth ore without ammonia-nitrogen pollution: I. leaching with magnesium sulfate. *Hydrometallurgy*, 153, 58-65, 2015.

XU, X. F.; DING, Y. F.; QIAN, Z. Z.; WANG, F.; WEN, B.; ZHOU, H.; ZHANG, S. M.; YANG, M.S., Degradation of poly (ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: effect of clay catalysis and chain extension. *Polym. Degrad. Stabil.* 94, 113-123, 2009.

YANG, D.; KANAE, S.; OKI, T.; KOIKE, T.; MUSIAKE, K. Global potential soil erosion with reference to land use and climate changes. *Hydrological Processes*, v. 17, n. 14, p. 2913–2928, 2003.

YIN, Y.; CHANG, N.; ZHONG, W.; SUN, S.; ZHANG, Y.; CUI, H.; CHEN, S.; FENG, Y.; SUN, L., A study of neutron activation tracer sediment technique. *Sci. China Ser. A* 36, 243–248, 1993.

YOULTON C., Quantificação experimental da alteração no balanço hídrico e erosão em um neossolo quartzarênico devido à substituição de pastagem por cana-de-açúcar. Ph.D. Thesis, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil, 2013.

YOULTON, C. P. M.; WENDLAND, E. C.; ANACHE, J. A. A.; POBLETE-ECHEVERRIA, C.; DABNEY, S. . Changes in Erosion and Runoff due to Replacement of Pasture Land with Sugarcane Crops. *Sustainability (Basel)*, v. 8, p. 685, 2016.

YOUNG, R. A.; HOLT, R. F. Tracing soil movement with fluorescent glass particles. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 32:600–602, 1968.

ZDZISLAW, M.M.; AGNIESZKA, G., The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 45, p. 429–471, 2015.

ZEBRACKI, M.; EYROLLE-BOYERA, F.; EVRARD, O.; CLAVAL, D.; MOURIER, B.; GAIROARDE, S.; CAGNAT, X.; ANTONELLIA, C. Tracing the origin of suspended sediment in a large Mediterranean river by combining continuous river monitoring and measurement of artificial and natural radionuclides. *The Science of the Total Environment*, v. 502, p. 122–32, 1 jan. 2015.

ZHANG X. C., FRIEDRICH J. M., NEARING M. A., NORTON L. D. Potential use of rare earth oxides as tracers for soil erosion and aggregation studies. *Soil Sci Soc Am J* 65:1508–1515, 2001.

ZHU, M. Y., TAN, S. D., LIU, W. Z., ZHANG Q. F. A Review of REE Tracer Method Used in Soil Erosion Studies. *Agricultural Sciences in China*, 9(8): 1167-1174, August 2010.

ZONGSEN, Y.; MINBO, C., Rare Earth Elements and their Applications, Metallurgical Industry Press, Beijing, 1995

Apêndice A - Dados Concentração coluna

Apêndice A – Tabelas análises químicas experimentos de mobilidade vertical

Tabela 31. Teor (mg.kg^{-1}) de Nd, La e Pr nas amostras coletadas entre as cinco camadas da coluna 1.

Profundidade (cm)	Elementos (mg.kg^{-1})		
	Nd	La	Pr
0 - 0,5	479,17 ($\pm 0,42$)	329,63 ($\pm 4,67$)	122,52 ($\pm 0,16$)
0,5 - 1,5	316,27 ($\pm 3,11$)	218,53 ($\pm 1,84$)	81,72 ($\pm 0,64$)
4 - 5	115,02 ($\pm 1,06$)	82,63 ($\pm 0,28$)	30,10 ($\pm 0,37$)
8 - 9	98,97 ($\pm 13,58$)	71,78 ($\pm 9,40$)	25,59 ($\pm 3,42$)
13 - 14	130,27 ($\pm 15,70$)	100,78 ($\pm 8,41$)	33,11 ($\pm 3,25$)

Tabela 32. Teor (mg.kg^{-1}) de Nd, La e Pr nas amostras coletadas entre as cinco camadas da coluna 2.

Profundidade (cm)	Elementos (mg.kg^{-1})		
	Nd	La	Pr
0 - 0,5	478,02 ($\pm 57,20$)	314,93 ($\pm 31,54$)	123,31 ($\pm 12,12$)
0,5 - 1,5	324,02 ($\pm 40,09$)	214,98 ($\pm 27,22$)	82,80 ($\pm 10,65$)
4 - 5	260,87 ($\pm 39,60$)	189,08 ($\pm 25,53$)	64,86 ($\pm 9,30$)
8 - 9	137,02 ($\pm 0,35$)	131,48 ($\pm 1,06$)	34,91 ($\pm 0,21$)
13 - 14	72,67 ($\pm 40,87$)	62,33 ($\pm 34,93$)	18,45 ($\pm 10,00$)

Tabela 33. Teor (mg.kg^{-1}) de Nd, La e Pr nas amostras coletadas entre as cinco camadas da coluna 3.

Profundidade (cm)	Elementos (mg.kg^{-1})		
	Nd	La	Pr
0 - 0,5	369,02 ($\pm 23,41$)	237,93 ($\pm 16,12$)	93,98 ($\pm 5,73$)
0,5 - 1,5	302,32 ($\pm 12,52$)	201,68 ($\pm 7,42$)	77,01 ($\pm 1,91$)
4 - 5	206,92 ($\pm 8,13$)	144,48 ($\pm 2,47$)	52,89 ($\pm 2,07$)
8 - 9	175,57 ($\pm 9,19$)	127,68 ($\pm 8,70$)	44,52 ($\pm 2,40$)
13 - 14	156,77 ($\pm 0,42$)	128,03 ($\pm 1,56$)	39,59 ($\pm 0,47$)

Tabela 34. Teor médio (mg.kg^{-1}) de Nd, La e Pr nas amostras coletadas entre as cinco camadas das colunas.

Profundidade (cm)	Elementos (mg.kg^{-1})		
	Nd	La	Pr
0 - 0,5	442,07 ($\pm 63,27$)	294,17 ($\pm 49,25$)	113,27 ($\pm 16,71$)
0,5 - 1,5	314,20 ($\pm 11,00$)	211,73 ($\pm 8,88$)	80,51 ($\pm 3,08$)
4 - 5	194,27 ($\pm 73,74$)	138,73 ($\pm 53,46$)	49,28 ($\pm 17,66$)
8 - 9	137,18 ($\pm 38,30$)	110,32 ($\pm 33,42$)	35,00 ($\pm 9,47$)
13 - 14	119,90 ($\pm 43,00$)	97,05 ($\pm 33,01$)	30,38 ($\pm 10,83$)

Apêndice B – Dados calibração do simulador de chuva

Apêndice B – Tabelas contendo os dados de calibração do simulador de chuva.

Teste	CUV (%)
1	87,83
2	87,20
3	85,24
Média	86,76

		Teste 1																	
Cálculos CUV	(mL/coletor)	xi-xmedia						xi-xmedia											
	57,30	52,52	52,52	50,13	52,52	48,94	-5,02	-9,80	-9,80	-12,19	-9,80	-13,38	5,02	9,80	9,80	12,19	9,80	13,38	
	64,46	57,30	56,10	52,52	56,10	58,49	2,14	-5,02	-6,22	-9,80	-6,22	-3,83	2,14	5,02	6,22	9,80	6,22	3,83	
	62,07	63,26	64,46	62,07	62,07	63,26	-0,25	0,94	2,14	-0,25	-0,25	0,94	0,25	0,94	2,14	0,25	0,25	0,94	
	69,23	69,23	69,23	66,85	68,04	62,07	6,91	6,91	6,91	4,53	5,72	-0,25	6,91	6,91	6,91	4,53	5,72	0,25	
	68,04	71,62	71,62	71,62	72,81	71,62	5,72	9,30	9,30	9,30	10,49	9,30	5,72	9,30	9,30	9,30	10,49	9,30	
	66,85	68,04	74,01	74,01	76,40	75,20	4,53	5,72	11,69	11,69	14,08	12,88	4,53	5,72	11,69	11,69	14,08	12,88	
	65,65	68,04	71,62	74,01	74,01	76,40	3,33	5,72	9,30	11,69	11,69	14,08	3,33	5,72	9,30	11,69	11,69	14,08	
	66,85	66,85	66,85	71,62	70,43	74,01	4,53	4,53	4,53	9,30	8,11	11,69	4,53	4,53	4,53	9,30	8,11	11,69	
	64,46	63,26	62,07	64,46	65,65	70,43	2,14	0,94	-0,25	2,14	3,33	8,11	2,14	0,94	0,25	2,14	3,33	8,11	
	59,68	54,91	54,91	56,10	59,68	68,04	-2,64	-7,41	-7,41	-6,22	-2,64	5,72	2,64	7,41	7,41	6,22	2,64	5,72	
54,91	50,13	58,49	50,13	52,52	63,26	-7,41	-12,19	-3,83	-12,19	-9,80	0,94	7,41	12,19	3,83	12,19	9,80	0,94		
51,33	41,78	38,20	39,39	41,78	52,52	-10,99	-20,54	-24,12	-22,93	-20,54	-9,80	10,99	20,54	24,12	22,93	20,54	9,80		
Média	62,57	60,58	61,67	61,08	62,67	65,35	CUV (%)						87,83						
Média Total	62,32						CUV (%)						87,83						

Teste 2																				
Cálculos CUV	(mL/coletor)						xi-xmedia						xi-xmedia							
	58,49	52,52	50,13	47,75	48,94	56,10	-2,50	-8,47	-10,86	-13,25	-12,05	-4,89	2,50	8,47	10,86	13,25	12,05	4,89		
	64,46	57,30	57,30	52,52	56,10	58,49	3,46	-3,70	-3,70	-8,47	-4,89	-2,50	3,46	3,70	3,70	8,47	4,89	2,50		
	66,85	65,65	64,46	60,88	62,07	62,07	5,85	4,66	3,46	-0,12	1,08	1,08	5,85	4,66	3,46	0,12	1,08	1,08		
	69,23	71,62	70,43	71,62	72,81	70,43	8,24	10,63	9,43	10,63	11,82	9,43	8,24	10,63	9,43	10,63	11,82	9,43		
	68,04	71,62	72,81	76,40	76,40	75,20	7,05	10,63	11,82	15,40	15,40	14,21	7,05	10,63	11,82	15,40	15,40	14,21		
	64,46	69,23	71,62	74,01	74,01	76,40	3,46	8,24	10,63	13,01	13,01	15,40	3,46	8,24	10,63	13,01	13,01	15,40		
	60,88	66,85	70,43	71,62	68,04	70,43	-0,12	5,85	9,43	10,63	7,05	9,43	0,12	5,85	9,43	10,63	7,05	9,43		
	60,88	63,26	59,68	62,07	60,88	69,23	-0,12	2,27	-1,31	1,08	-0,12	8,24	0,12	2,27	1,31	1,08	0,12	8,24		
	58,49	60,88	59,68	62,07	62,07	62,07	-2,50	-0,12	-1,31	1,08	1,08	1,08	2,50	0,12	1,31	1,08	1,08	1,08		
	48,94	47,75	50,13	57,30	57,30	65,65	-12,05	-13,25	-10,86	-3,70	-3,70	4,66	12,05	13,25	10,86	3,70	3,70	4,66		
	53,72	47,75	46,55	48,94	51,33	62,07	-7,28	-13,25	-14,44	-12,05	-9,67	1,08	7,28	13,25	14,44	12,05	9,67	1,08		
	51,33	40,58	40,58	40,58	40,58	52,52	-9,67	-20,41	-20,41	-20,41	-20,41	-8,47	9,67	20,41	20,41	20,41	20,41	8,47		
Média	60,48	59,58	59,48	60,48	60,88	65,06						87,20								
Média Total	60,99						CUV (%)													

Teste 3																			
Cálculos CUV	(mL/coletor)						xi-xmedia						xi-xmedia						
	52,52	47,75	50,13	42,97	44,17	46,55	-7,69	-12,47	-10,08	-17,24	-16,05	-13,66	7,69	12,47	10,08	17,24	16,05	13,66	
	56,10	51,33	52,52	48,94	50,13	51,33	-4,11	-8,89	-7,69	-11,27	-10,08	-8,89	4,11	8,89	7,69	11,27	10,08	8,89	
	64,46	59,68	58,49	52,52	58,49	56,10	4,24	-0,53	-1,72	-7,69	-1,72	-4,11	4,24	0,53	1,72	7,69	1,72	4,11	
	66,85	65,65	65,65	63,26	62,07	60,88	6,63	5,44	5,44	3,05	1,86	0,66	6,63	5,44	5,44	3,05	1,86	0,66	
	70,43	70,43	71,62	69,23	68,04	62,07	10,21	10,21	11,41	9,02	7,83	1,86	10,21	10,21	11,41	9,02	7,83	1,86	
	68,04	71,62	70,43	71,62	71,62	68,04	7,83	11,41	10,21	11,41	11,41	7,83	7,83	11,41	10,21	11,41	11,41	7,83	
	70,43	71,62	74,01	75,20	71,62	71,62	10,21	11,41	13,79	14,99	11,41	11,41	10,21	11,41	13,79	14,99	11,41	11,41	
	70,43	71,62	70,43	75,20	74,01	74,01	10,21	11,41	10,21	14,99	13,79	13,79	10,21	11,41	10,21	14,99	13,79	13,79	
	64,46	63,26	62,07	65,65	65,65	71,62	4,24	3,05	1,86	5,44	5,44	11,41	4,24	3,05	1,86	5,44	5,44	11,41	
	58,49	54,91	53,72	58,49	58,49	63,26	-1,72	-5,31	-6,50	-1,72	-1,72	3,05	1,72	5,31	6,50	1,72	1,72	3,05	
	52,52	47,75	46,55	48,94	48,94	57,30	-7,69	-12,47	-13,66	-11,27	-11,27	-2,92	7,69	12,47	13,66	11,27	11,27	2,92	
	50,13	41,78	40,58	40,58	41,78	46,55	-10,08	-18,44	-19,63	-19,63	-18,44	-13,66	10,08	18,44	19,63	19,63	18,44	13,66	
Média	62,07	59,78	59,68	59,39	59,58	60,78						85,24							
Média Total	60,21						CUV (%)					85,24							

Apêndice C – Dados de Sensores de umidade

Apêndice C- Tabelas com os dados dos sensores de umidade instalados na miniparcela:

Sensores: Parte superior						
Eventos- Episódios	Número de medidas	Port 2	Port 1	Port 5	Port 4	Port 3
		5TE	5TE	5TE	5TE	5TE
		Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC
E1- 1º episódio	1	0,329	0,357	0,343	0,378	0,361
	2	0,331	0,358	0,344	0,391	0,357
	3	0,331	0,357	0,345	0,385	0,359
	4	0,328	0,357	0,342	0,376	0,357
	5	0,330	0,357	0,342	0,369	0,358
	6	0,335	0,359	0,343	0,372	0,364
	7	0,335	0,359	0,343	0,365	0,364
	8	0,336	0,359	0,343	0,357	0,365
	9	0,336	0,359	0,343	0,354	0,365
Média		0,332	0,358	0,343	0,372	0,361
Sensores: Parte Inferior						
Eventos- Episódios	Número de medidas	Port 2	Port 4	Port 3	Port 5	
		5TE	5TE	5TE	5TE	
		Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	
E1- 1º episódio	1	0,383	0,377	0,398	0,392	
	2	0,383	0,377	0,398	0,392	
	3	0,382	0,380	0,398	0,392	
	4	0,381	0,383	0,397	0,392	
	5	0,381	0,381	0,397	0,392	
	6	0,383	0,377	0,397	0,394	
	7	0,383	0,373	0,397	0,394	
	8	0,384	0,373	0,398	0,393	
	9	0,383	0,374	0,398	0,394	
Média		0,383	0,377	0,398	0,393	
E1						
1_E_1 Superior	P1	P4	P3	P5	P2	
	0,358	0,372	0,361	0,343	0,332	
1_E_1 Inferior	P2	P3	P4	P5		
	0,383	0,398	0,377	0,393		
Média Sensores Superior +Inferior						0,369
Desvio. P Sensores Superior +Inferior						0,022

Sensores: Parte superior						
Eventos- Episódios	Número de medidas	Port 2	Port 1	Port 5	Port 4	Port 3
		5TE	5TE	5TE	5TE	5TE
		Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC
E1- 2º episódio	1	0,333	0,357	0,341	0,360	0,361
	2	0,332	0,357	0,341	0,366	0,361
	3	0,330	0,357	0,341	0,370	0,361
	4	0,331	0,357	0,341	0,364	0,362
	5	0,332	0,357	0,341	0,361	0,362
	6	0,335	0,356	0,342	0,363	0,357
	7	0,334	0,356	0,343	0,364	0,359
	8	0,334	0,355	0,342	0,365	0,361
	9	0,334	0,355	0,343	0,365	0,360
Média		0,333	0,356	0,342	0,364	0,360
Sensores: Parte Inferior						
Eventos- Episódios	Número de medidas	Port 2	Port 4	Port 3	Port 5	
		5TE	5TE	5TE	5TE	Moisture
		Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	m ³ /m ³ VWC
E1- 2º episódio	1	0,382	0,378	0,397		0,393
	2	0,382	0,379	0,396		0,392
	3	0,382	0,378	0,396		0,392
	4	0,383	0,376	0,397		0,393
	5	0,384	0,377	0,396		0,394
	6	0,383	0,381	0,397		0,394
	7	0,384	0,381	0,397		0,394
	8	0,383	0,381	0,397		0,394
	9	0,384	0,382	0,398		0,394
Média		0,383	0,379	0,397		0,393
E1						
1_E_2	P1	P4	P3	P5	P2	
Superior	0,356	0,364	0,360	0,342	0,333	
1_E_2	P2	P3	P4	P5		
Inferior	0,383	0,397	0,379	0,393		
Média Sensores Superior +Inferior						0,368
Desvio. P Sensores Superior +Inferior						0,022

		Sensores: Parte superior				
Eventos- Episódios	Número de medidas	Port 2	Port 1	Port 5	Port 4	Port 3
		5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC
E1- 3º episódio	1	0,331	0,352	0,340	0,364	0,357
	2	0,333	0,352	0,339	0,362	0,359
	3	0,333	0,351	0,339	0,361	0,361
	4	0,334	0,351	0,339	0,361	0,362
	5	0,334	0,350	0,338	0,363	0,362
	6	0,334	0,349	0,338	0,362	0,362
	7	0,334	0,349	0,338	0,361	0,362
	8	0,334	0,348	0,337	0,360	0,362
	9	0,334	0,347	0,337	0,359	0,363
Média		0,333	0,350	0,338	0,362	0,361

		Sensores: Parte Inferior			
Eventos- Episódios	Número de medidas	Port 2	Port 4	Port 3	Port 5
		5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC
E1- 3º episódio	1	0,383	0,375	0,397	0,391
	2	0,384	0,374	0,397	0,391
	3	0,384	0,375	0,397	0,392
	4	0,383	0,377	0,397	0,392
	5	0,383	0,376	0,396	0,391
	6	0,383	0,377	0,395	0,391
	7	0,383	0,376	0,396	0,391
	8	0,383	0,377	0,395	0,391
	9	0,383	0,377	0,394	0,391
Média		0,383	0,376	0,396	0,391

E1					
1_E_3	P1	P4	P3	P5	P2
Superior	0.350	0.362	0.361	0.338	0.333
1_E_3	P2	P3	P4	P5	
Inferior	0.383	0.396	0.376	0.391	
Média Sensores Superior +Inferior					0,366
Desvio. P Sensores Superior +Inferior					0,023

Sensores: Parte superior						
Eventos- Episódios	Número de medidas	Port 2	Port 1	Port 5	Port 4	Port 3
		5TE	5TE	5TE	5TE	5TE
		Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC
E1- 4º episódio	1	0,333	0,344	0,335	0,359	0,361
	2	0,334	0,343	0,335	0,360	0,362
	3	0,334	0,343	0,335	0,359	0,362
	4	0,333	0,342	0,335	0,359	0,361
	5	0,333	0,342	0,334	0,358	0,361
	6	0,333	0,341	0,334	0,357	0,360
	7	0,333	0,340	0,333	0,357	0,358
	8	0,333	0,340	0,333	0,357	0,358
	9	0,333	0,340	0,333	0,357	0,357
Média		0,333	0,342	0,334	0,358	0,360
Sensores: Parte Inferior						
Eventos- Episódios	Número de medidas	Port 2	Port 4	Port 3	Port 5	
		5TE	5TE	5TE	5TE	Moisture
		Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	m ³ /m ³ VWC
E1- 4º episódio	1	0,383	0,375	0,395		0,391
	2	0,383	0,375	0,395		0,391
	3	0,383	0,375	0,394		0,391
	4	0,383	0,373	0,394		0,391
	5	0,383	0,373	0,394		0,391
	6	0,383	0,371	0,395		0,390
	7	0,383	0,369	0,395		0,391
	8	0,383	0,368	0,395		0,390
	9	0,382	0,368	0,395		0,390
Média		0,383	0,372	0,395		0,391
E1						
1_E_4	P1	P4	P3	P5	P2	
Superior	0,342	0,358	0,360	0,334	0,391	
1_E_4	P2	P3	P4	P5		
Inferior	0,383	0,395	0,372	0,333		
Média Sensores Superior +Inferior						0,363
Desvio. P Sensores Superior +Inferior						0,024

Sensores: Parte superior						
Eventos- Episódios	Número de medidas	Port 2	Port 1	Port 5	Port 4	Port 3
		5TE	5TE	5TE	5TE	5TE
		Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC
E2- 1º episódio	1	0,330	0,357	0,338	0,353	0,352
	2	0,331	0,358	0,338	0,367	0,352
	3	0,330	0,358	0,338	0,369	0,352
	4	0,329	0,358	0,338	0,371	0,352
	5	0,330	0,358	0,337	0,371	0,352
	6	0,331	0,358	0,338	0,371	0,352
	7	0,331	0,357	0,339	0,371	0,352
	8	0,330	0,357	0,338	0,361	0,352
	9	0,329	0,357	0,337	0,370	0,349
Média		0,330	0,358	0,338	0,367	0,352
Sensores: Parte Inferior						
Eventos- Episódios	Número de medidas	Port 2	Port 4	Port 3	Port 5	
		5TE	5TE	5TE	5TE Moisture	
		Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	m ³ /m ³ VWC	
E2- 1º episódio	1	0,380	0,371	0,392	0,387	
	2	0,380	0,372	0,392	0,387	
	3	0,381	0,371	0,393	0,388	
	4	0,381	0,368	0,393	0,388	
	5	0,381	0,365	0,392	0,388	
	6	0,381	0,372	0,393	0,388	
	7	0,381	0,381	0,393	0,388	
	8	0,381	0,382	0,393	0,388	
	9	0,381	0,381	0,392	0,388	
Média		0,381	0,374	0,393	0,388	
E2						
2_E_1	P1	P4	P3	P5	P2	
Superior	0,358	0,367	0,352	0,338	0,330	
2_E_1	P2	P3	P4	P5		
Inferior	0,381	0,393	0,374	0,388		
Média Sensores Superior +Inferior						0,364
Desvio. P Sensores Superior +Inferior						0,022

Sensores: Parte superior						
Eventos- Episódios	Número de medidas	Port 2	Port 1	Port 5	Port 4	Port 3
		5TE	5TE	5TE	5TE	5TE
		Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC
E2- 2º episódio	1	0,329	0,357	0,335	0,372	0,352
	2	0,331	0,357	0,335	0,372	0,352
	3	0,331	0,357	0,334	0,371	0,353
	4	0,331	0,357	0,334	0,364	0,353
	5	0,331	0,357	0,333	0,364	0,352
	6	0,330	0,357	0,333	0,369	0,353
	7	0,329	0,356	0,332	0,370	0,351
	8	0,328	0,356	0,332	0,369	0,350
	9	0,328	0,356	0,332	0,369	0,350
Média		0,330	0,357	0,333	0,369	0,352
Sensores: Parte Inferior						
Eventos- Episódios	Número de medidas	Port 2	Port 4	Port 3	Port 5	
		5TE	5TE	5TE	5TE Moisture	
		Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	Moisture m ³ /m ³ VWC	m ³ /m ³	VWC
E2- 2º episódio	1	0,381	0,380	0,393	0,387	
	2	0,381	0,380	0,393	0,387	
	3	0,381	0,380	0,393	0,387	
	4	0,380	0,378	0,393	0,387	
	5	0,380	0,377	0,393	0,387	
	6	0,380	0,377	0,391	0,387	
	7	0,381	0,379	0,392	0,387	
	8	0,380	0,378	0,392	0,386	
	9	0,381	0,378	0,392	0,386	
Média		0,381	0,379	0,392	0,387	
E2						
2_E_2	P1	P4	P3	P5	P2	
Superior	0,357	0,369	0,352	0,333	0,330	
2_E_2	P2	P3	P4	P5		
Inferior	0,381	0,392	0,379	0,387		
Média Sensores Superior +Inferior						0,364
Desvio. P Sensores Superior +Inferior						0.021

Sensores: Parte superior						
Eventos- Episódios	Número de medidas	Port 2	Port 1	Port 5	Port 4	Port 3
		5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC
E2- 3º episódio	1	0,331	0,356	0,330	0,367	0,352
	2	0,331	0,356	0,330	0,357	0,351
	3	0,331	0,356	0,329	0,348	0,350
	4	0,330	0,356	0,329	0,352	0,351
	5	0,331	0,356	0,328	0,363	0,351
	6	0,331	0,356	0,328	0,370	0,351
	7	0,330	0,355	0,328	0,370	0,351
	8	0,331	0,355	0,328	0,369	0,351
	9	0,330	0,355	0,328	0,371	0,350
Média		0,331	0,356	0,329	0,363	0,351
Sensores: Parte Inferior						
Eventos- Episódios	Número de medidas	Port 2	Port 4	Port 3	Port 5	
		5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	
E2- 3º episódio	1	0,381	0,371	0,391	0,387	
	2	0,380	0,366	0,391	0,387	
	3	0,380	0,364	0,391	0,387	
	4	0,379	0,367	0,390	0,386	
	5	0,381	0,370	0,391	0,386	
	6	0,381	0,372	0,391	0,386	
	7	0,380	0,371	0,391	0,385	
	8	0,380	0,371	0,391	0,385	
	9	0,380	0,371	0,391	0,385	
Média		0,380	0,369	0,391	0,386	
E2						
2_E_3	P1	P4	P3	P5	P2	
Superior	0,356	0,363	0,351	0,329	0,331	
2_E_3	P2	P3	P4	P5		
Inferior	0,380	0,391	0,369	0,386		
Média Sensores Superior +Inferior						0,362
Desvio. P Sensores Superior +Inferior						0,023

Sensores: Parte superior						
Eventos- Episódios	Número de medidas	Port 2	Port 1	Port 5	Port 4	Port 3
		5TE Moisture m³/m³ VWC	5TE Moisture m³/m³ VWC	5TE Moisture m³/m³ VWC	5TE Moisture m³/m³ VWC	5TE Moisture m³/m³ VWC
E2- 4º episódio	1	0,330	0,355	0,324	0,369	0,352
	2	0,329	0,355	0,324	0,372	0,352
	3	0,328	0,354	0,324	0,372	0,352
	4	0,328	0,354	0,323	0,372	0,352
	5	0,328	0,354	0,323	0,372	0,352
	6	0,328	0,354	0,323	0,370	0,352
	7	0,328	0,354	0,323	0,370	0,351
	8	0,328	0,354	0,323	0,370	0,351
	9	0,328	0,354	0,323	0,370	0,351
Média		0,328	0,354	0,323	0,371	0,352
Sensores: Parte Inferior						
Eventos- Episódios	Número de medidas	Port 2	Port 4	Port 3	Port 5	
		5TE Moisture m³/m³ VWC	5TE Moisture m³/m³ VWC	5TE Moisture m³/m³ VWC	5TE Moisture m³/m³ VWC	
E2- 4º episódio	1	0,381	0,371	0,390		0,385
	2	0,380	0,376	0,391		0,385
	3	0,380	0,380	0,390		0,385
	4	0,380	0,379	0,390		0,384
	5	0,380	0,380	0,390		0,384
	6	0,380	0,380	0,390		0,384
	7	0,380	0,380	0,389		0,384
	8	0,380	0,379	0,389		0,384
	9	0,380	0,379	0,389		0,384
Média		0,380	0,378	0,390		0,384
E2						
2_E_4 Superior	P1	P4	P3	P5	P2	
	0,354	0,371	0,352	0,323	0,328	
2_E_4 Inferior	P2	P3	P4	P5		
	0,380	0,390	0,378	0,384		
Média Sensores Superior +Inferior						0,362
Desvio. P Sensores Superior +Inferior						0,024

Sensores: Parte superior						
Eventos- Episódios	Número de medidas	Port 2	Port 1	Port 5	Port 4	Port 3
		5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC
E3- 1º episódio	1	0,329	0,356	0,337	0,364	0,344
	2	0,330	0,356	0,338	0,363	0,344
	3	0,330	0,357	0,338	0,365	0,344
	4	0,330	0,357	0,339	0,365	0,344
	5	0,330	0,357	0,340	0,365	0,345
	6	0,330	0,357	0,340	0,365	0,345
	7	0,330	0,357	0,340	0,365	0,345
	8	0,330	0,357	0,341	0,365	0,346
	9	0,330	0,357	0,341	0,365	0,346
Média		0,330	0,357	0,339	0,365	0,345
Sensores: Parte Inferior						
Eventos- Episódios	Número de medidas	Port 2	Port 4	Port 3	Port 5	
		5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	
E3- 1º episódio	1	0,380	0,373	0,388	0,383	
	2	0,380	0,375	0,388	0,384	
	3	0,380	0,375	0,389	0,384	
	4	0,380	0,374	0,389	0,384	
	5	0,380	0,375	0,389	0,385	
	6	0,381	0,375	0,389	0,385	
	7	0,381	0,375	0,390	0,385	
	8	0,381	0,374	0,390	0,386	
	9	0,380	0,373	0,390	0,387	
Média		0,380	0,374	0,389	0,385	
E3						
3_E_1	P1	P4	P3	P5	P2	
Superior	0,357	0,365	0,345	0,339	0,330	
3_E_1	P2	P3	P4	P5		
Inferior	0,380	0,389	0,374	0,385		
Média Sensores Superior +Inferior						0,362
Desvio. P Sensores Superior +Inferior						0,021

Sensores: Parte superior						
Eventos- Episódios	Número de medidas	Port 2	Port 1	Port 5	Port 4	Port 3
		5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC
E3- 3º episódio	1	0,330	0,357	0,338	0,361	0,350
	2	0,329	0,357	0,338	0,361	0,350
	3	0,329	0,357	0,339	0,359	0,350
	4	0,329	0,357	0,340	0,357	0,350
	5	0,329	0,357	0,340	0,366	0,350
	6	0,329	0,357	0,339	0,366	0,350
	7	0,330	0,357	0,339	0,361	0,350
	8	0,327	0,357	0,340	0,364	0,351
	9	0,330	0,357	0,338	0,360	0,351
Média		0,329	0,357	0,339	0,361	0,350
Sensores: Parte Inferior						
Eventos- Episódios	Número de medidas	Port 2	Port 4	Port 3	Port 5	
		5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	
E3- 3º episódio	1	0,381	0,377	0,388		0,386
	2	0,381	0,377	0,388		0,386
	3	0,381	0,373	0,388		0,386
	4	0,381	0,371	0,388		0,386
	5	0,381	0,373	0,388		0,387
	6	0,383	0,372	0,389		0,387
	7	0,382	0,372	0,388		0,387
	8	0,382	0,363	0,388		0,387
	9	0,382	0,371	0,388		0,387
Média		0,381	0,372	0,388		0,387
E3						
3_E_3	P1	P4	P3	P5	P2	
Superior	0,357	0,361	0,350	0,339	0,329	
3_E_3	P2	P3	P4	P5		
Inferior	0,381	0,388	0,372	0,387		
Média Sensores Superior +Inferior						0,363
Desvio. P Sensores Superior +Inferior						0,021

Sensores: Parte superior						
Eventos- Episódios	Número de medidas	Port 2	Port 1	Port 5	Port 4	Port 3
		5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC
E3- 4º episódio	1	0,329	0,356	0,338	0,363	0,350
	2	0,329	0,356	0,338	0,362	0,351
	3	0,328	0,356	0,338	0,362	0,351
	4	0,328	0,356	0,338	0,362	0,352
	5	0,330	0,355	0,337	0,360	0,351
	6	0,330	0,355	0,337	0,362	0,352
	7	0,329	0,355	0,336	0,359	0,351
	8	0,329	0,355	0,336	0,358	0,351
	9	0,329	0,355	0,336	0,358	0,350
Média		0,329	0,355	0,337	0,361	0,351
Sensores: Parte Inferior						
Eventos- Episódios	Número de medidas	Port 2	Port 4	Port 3	Port 5	
		5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	5TE Moisture m ³ /m ³ VWC	
E3- 4º episódio	1	0,380	0,376	0,386	0,386	
	2	0,381	0,369	0,386	0,386	
	3	0,381	0,357	0,387	0,386	
	4	0,381	0,353	0,386	0,387	
	5	0,381	0,375	0,385	0,386	
	6	0,381	0,374	0,385	0,387	
	7	0,381	0,371	0,385	0,387	
	8	0,381	0,372	0,385	0,386	
	9	0,382	0,372	0,384	0,387	
Média		0,381	0,369	0,385	0,386	
E3						
3_E_4 Superior	P1	P4	P3	P5	P2	
	0,355	0,361	0,351	0,337	0,329	
3_E_4 Inferior	P2	P3	P4	P5		
	0,381	0,385	0,369	0,386		
Média Sensores Superior +Inferior						0,362
Desvio. P Sensores Superior +Inferior						0,021



Apêndice D – Dados Faixas na Miniparcela

Apêndice D – Tabelas análises químicas experimentos de mobilidade horizontal miniparcela

Evento 1			
Faixas	ETR (mg.kg⁻¹)		
	Nd	La	Pr
Faixa 1: 40 - 60 cm	234,82 ± 2,95	166,28 ± 1,25	59,85 ± 0,54
Faixa 2: 60 - 80 cm	42,36 ± 0,20	32,88 ± 0,45	11,19 ± 0,20
Faixa 3: 80 - 100 cm	42,62 ± 0,75	27,38 ± 0,65	11,27 ± 0,27

Evento 2			
Faixas	ETR (mg.kg⁻¹)		
	Nd	La	Pr
Faixa 1: 40 - 60 cm	137,07 ± 7,8	103,33 ± 6,40	35,57 ± 1,81
Faixa 2: 60 - 80 cm	13,97 ± 1,60	10,73 ± 1,70	4,17 ± 0,40
Faixa 3: 80 - 100 cm	11,52 ± 1,35	6,73 ± 1,1	3,43 ± 0,325

Evento 3			
Faixas	ETR (mg.kg⁻¹)		
	Nd	La	Pr
Faixa 1: 40 - 60 cm	173,07 ± 15,54	126,73 ± 4,95	45,13 ± 2,21
Faixa 2: 60 - 80 cm	29,97 ± 0,20	21,58 ± 0,75	8,25 ± 0,09
Faixa 3: 80 - 100 cm	33,57 ± 1,20	25,18 ± 0,95	9,26 ± 0,37

Média Eventos			
Faixas	ETR (mg.kg⁻¹)		
	Nd	La	Pr
Faixa 1: 40 - 60 cm	181,65 ± 49,5	132,12 ± 31,82	46,85 ± 12,23
Faixa 2: 60 - 80 cm	28,76 ± 14,24	21,73 ± 11,08	7,86 ± 3,53
Faixa 3: 80 - 100 cm	29,23 ± 16,0	19,77 ± 11,34	7,98 ± 4,07

Apêndice E - Dados Pluviométricos

Apêndice E- Tabela com os dados pluviométricos dos eventos 1 e 2.

Dados Pluviométricos - Evento 1		
21/03/2018		
Horário	mm	Intensidade (mm/h)
02:30:00	0,254	3,05
02:35:00	3,048	36,58
02:40:00	4,318	51,82
02:45:00	4,826	57,91
02:50:00	1,778	21,34
02:55:00	0,762	9,14
03:00:00	0,254	3,05
03:05:00	0	0,00
03:10:00	0,254	3,05
03:15:00	0,254	3,05
03:20:00	0,254	3,05
03:25:00	0,254	3,05
03:30:00	0,508	6,10
03:35:00	0,254	3,05
03:40:00	0,508	6,10
03:45:00	0,254	3,05
03:50:00	0,508	6,10
03:55:00	0,508	6,10
04:00:00	0,254	3,05
04:05:00	0,508	6,10
04:10:00	0,254	3,05
04:15:00	0,254	3,05
04:20:00	0,508	6,10
04:25:00	0	0,00
04:30:00	0,254	3,05
04:35:00	0	0,00
04:40:00	0	0,00
04:45:00	0	0,00
04:50:00	0	0,00
04:55:00	0	0,00
05:00:00	0	0,00
05:05:00	0	0,00
05:10:00	0	0,00
05:15:00	0	0,00
05:20:00	0	0,00
05:25:00	0	0,00

05:30:00	0,254	3,05
05:35:00	0	0,00
05:40:00	0	0,00
05:45:00	1,27	15,24
05:50:00	0,508	6,10

Volume total (mm) 23,00

Dados Pluviométricos - Evento 2
21/03/2018

Horário	mm	Intensidade (mm/h)
18:20:00	0,254	3,048
18:25:00	0,762	9,144
18:30:00	1,778	21,336
18:35:00	3,302	39,624
18:40:00	2,794	33,528
18:45:00	0,254	3,048
18:50:00	0,254	3,048
18:55:00	0	0
19:00:00	0,254	3,048
19:05:00	0	0
19:10:00	0	0
19:15:00	0	0
19:20:00	0	0
19:25:00	0	0
19:30:00	0	0
19:35:00	0	0
19:40:00	0	0
19:45:00	0	0
19:50:00	0	0
19:55:00	0	0
20:00:00	0	0
20:05:00	0	0
20:10:00	0	0
20:15:00	0	0
20:20:00	0	0
20:25:00	0	0
20:30:00	0	0
20:35:00	0	0
20:40:00	0,254	3,048
20:45:00	0,254	3,048
20:50:00	0	0
20:55:00	0,508	6,096

21:00:00	0,508	6,096
21:05:00	0,508	6,096
21:10:00	0,254	3,048
21:15:00	0,508	6,096
21:20:00	0,254	3,048
21:25:00	0,508	6,096
21:30:00	0,254	3,048
21:35:00	0,508	6,096
21:40:00	0,254	3,048
21:45:00	0,762	9,144
21:50:00	0,508	6,096
21:55:00	0,254	3,048
22:00:00	0,508	6,096
22:05:00	0,508	6,096
22:10:00	0,508	6,096
22:15:00	0,508	6,096
22:20:00	1,27	15,24
22:25:00	0,508	6,096
22:30:00	0,762	9,144
22:35:00	0,508	6,096
22:40:00	0,508	6,096
22:45:00	0,762	9,144
22:50:00	0,508	6,096
22:55:00	0,762	9,144
23:00:00	0,508	6,096
23:05:00	0,254	3,048
23:10:00	0,254	3,048
23:15:00	0,508	6,096
23:20:00	0,508	6,096
23:25:00	0,508	6,096
23:30:00	0,254	3,048
23:35:00	0	0
23:40:00	0	0
23:45:00	0	0
23:50:00	0	0
23:55:00	0	0

Volume total (mm)	26,00
--------------------------	--------------

Apêndice F - Dados Faixas Parcelas

Apêndice F – Tabelas das análises químicas para os experimentos de mobilidade horizontal em miniparcela

Parcela 1			
Faixas	ETR (mg.kg⁻¹)		
	Nd	La	Pr
Faixa 1: 0 - 4 m	65,31 ± 2,55	53,98 ± 3,75	17,04 ± 0,76
Faixa 2: 4 - 8 m	62,26 ± 5,0	49,18 ± 3,85	16,55 ± 1,32
Faixa 3: 8 - 12 m	44,51 ± 2,25	33,13 ± 1,80	11,82 ± 0,60
Faixa 4: 12 - 16 m	31,06 ± 5,0	24,58 ± 5,05	8,57 ± 1,40

Parcela 2			
Faixas	ETR (mg.kg⁻¹)		
	Nd	La	Pr
Faixa 1: 0 - 4 m	222,26 ± 11,0	162,43 ± 7,0	56,66 ± 2,64
Faixa 2: 4 - 8 m	42,91 ± 8,05	33,73 ± 7,3	11,55 ± 2,05
Faixa 3: 8 - 12 m	20,11 ± 0,55	14,08 ± 1,75	5,75 ± 0,22
Faixa 4: 12 - 16 m	16,46 ± 0,7	12,28 ± 0,85	4,9 ± 0,29

Parcela 3			
Faixas	ETR (mg.kg⁻¹)		
	Nd	La	Pr
Faixa 1: 0 - 4 m	174,91 ± 67,85	125,68 ± 42,65	44,05 ± 20,88
Faixa 2: 4 - 8 m	68,21 ± 5,05	50,73 ± 3,80	17,65 ± 1,14
Faixa 3: 8 - 12 m	36,41 ± 4,55	26,33 ± 3,40	9,81 ± 0,75
Faixa 4: 12 - 16 m	28,16 ± 0,10	23,48 ± 0,15	7,81 ± 0,16

Média Parcelas			
Faixas	ETR (mg.kg⁻¹)		
	Nd	La	Pr
Faixa 1: 0 - 4 m	154,16 ± 80,50	114,03 ± 55,15	39,25 ± 20,24
Faixa 2: 4 - 8 m	57,80 ± 13,22	44,55 ± 9,39	15,25 ± 3,25
Faixa 3: 8 - 12 m	33,68 ± 12,42	24,51 ± 9,65	9,12 ± 3,09
Faixa 4: 12 - 16 m	25,23 ± 7,72	20,11 ± 6,80	7,09 ± 1,93

Apêndice G - Dados Estatísticos

Apêndice G - Tabelas contendo os dados estatísticos dos experimentos de mobilidade vertical e horizontal.

Locais amostrados		Experimento - Coluna					
		Teor (mg.kg ⁻¹)			Proporção (%)		
		Nd	La	Pr	Nd	La	Pr
Coluna 1	0 - 0,5	479,17	329,63	122,52	51,45	35,39	13,16
	0,5 - 1,5	316,27	218,53	81,72	51,30	35,45	13,26
	4 - 5	115,02	82,63	30,10	50,50	36,28	13,22
	8 - 9	98,97	71,78	25,59	50,41	36,56	13,03
	13 - 14	130,27	100,78	33,11	49,31	38,15	12,53
Coluna 2	0 - 0,5	478,02	314,93	123,31	52,17	34,37	13,46
	0,5 - 1,5	324,02	214,98	82,80	52,11	34,57	13,32
	4 - 5	260,87	189,08	64,86	50,67	36,73	12,60
	8 - 9	137,02	131,48	34,91	45,16	43,33	11,51
	13 - 14	72,67	62,33	18,45	47,36	40,62	12,02
Coluna 3	0 - 0,5	369,02	237,93	93,98	52,65	33,94	13,41
	0,5 - 1,5	302,32	201,68	77,01	52,03	34,71	13,25
	4 - 5	206,92	144,48	52,89	51,18	35,74	13,08
	8 - 9	175,57	127,68	44,52	50,48	36,71	12,80
	13 - 14	156,77	128,03	39,59	48,33	39,47	12,20
Média (%)				50,34	36,80	12,86	
Desvio P. (%)				2,04	2,60	0,57	

Experimento - Miniparcela							
Locais amostrados	Teor (mg.kg⁻¹)			Proporção (%)			
	Nd	La	Pr	Nd	La	Pr	
Evento 1	Faixa 1: 40 - 60 cm	234,82	166,28	59,85	50,94	36,07	12,98
	Faixa 2: 60 - 80 cm	42,37	32,88	11,19	49,02	38,04	12,94
	Faixa 3: 80 - 100 cm	42,62	27,38	11,27	52,44	33,69	13,87
	Episódio 1	1113,37	889,18	281,15	48,75	38,94	12,31
	Episódio 2	429,52	364,13	107,43	47,67	40,41	11,92
	Episódio 3	331,37	255,83	83,99	49,37	38,12	12,51
	Episódio 4	229,63	188,77	59,70	48,03	39,48	12,49
	Evento 2	Faixa 1: 40 - 60 cm	137,07	103,33	35,57	49,67	37,44
Faixa 2: 60 - 80 cm		13,97	10,73	4,17	48,39	37,18	14,43
Faixa 3: 80 - 100 cm		11,52	6,73	3,43	53,13	31,06	15,80
Episódio 1		861,27	845,93	224,00	44,60	43,80	11,60
Episódio 2		100,22	75,88	25,98	49,59	37,55	12,86
Episódio 3		80,47	63,28	21,23	48,78	38,36	12,87
Episódio 4		75,37	55,13	19,55	50,23	36,74	13,03
Evento 3		Faixa 1: 40 - 60 cm	181,65	132,12	46,85	50,37	36,64
	Faixa 2: 60 - 80 cm	28,77	21,73	7,87	49,29	37,24	13,48
	Faixa 3: 80 - 100 cm	29,23	19,77	7,99	51,30	34,69	14,01
	Episódio 1	987,32	867,56	252,57	46,85	41,17	11,98
	Episódio 2	231,95	192,63	58,92	47,97	39,84	12,19
	Episódio 3	202,00	157,38	51,93	49,11	38,26	12,62
	Episódio 4	216,98	175,01	55,42	48,50	39,12	12,39
	Média (%)				49,23	37,80	12,96
Desvio P. (%)				1,87	2,68	0,95	

Experimento - Parcela Campo							
Locais amostrados	Teor (mg.kg ⁻¹)			Proporção (%)			
	Nd	La	Pr	Nd	La	Pr	
Parcela 1	Faixa 1: 16 - 12 m	65,32	53,98	17,04	47,91	39,59	12,50
	Faixa 2: 12 - 8 m	62,27	49,18	16,56	48,64	38,42	12,93
	Faixa 3: 8 - 4 m	44,52	33,13	11,82	49,76	37,03	13,21
	Faixa 4: 4 - 0 m	31,07	24,58	8,57	48,38	38,28	13,34
	Calha 21/03	387,92	340,58	102,19	46,70	41,00	12,30
	Calha 22/03	239,32	206,18	62,53	47,11	40,58	12,31
	Coleta 21 ou 22/03/2018	1133,57	932,53	294,43	48,02	39,51	12,47
Parcela 2	Faixa 1: 16 - 12 m	222,27	162,43	56,67	50,36	36,80	12,84
	Faixa 2: 12 - 8 m	42,92	33,73	11,56	48,66	38,24	13,10
	Faixa 3: 8 - 4 m	20,12	14,08	5,75	50,35	35,25	14,39
	Faixa 4: 4 - 0 m	16,47	12,28	4,90	48,94	36,50	14,56
	Calha 21/03	323,22	288,98	85,72	46,31	41,41	12,28
	Calha 22/03	285,37	255,83	74,57	46,34	41,55	12,11
	Coleta 21 ou 22/03/2018	1474,17	1200,53	379,89	48,26	39,30	12,44
Parcela 3	Faixa 1: 16 - 12 m	174,92	125,68	44,07	50,75	36,47	12,78
	Faixa 2: 12 - 8 m	68,22	50,73	17,66	49,94	37,14	12,92
	Faixa 3: 8 - 4 m	36,42	26,33	9,82	50,18	36,29	13,53
	Faixa 4: 4 - 0 m	28,17	23,48	7,82	47,37	39,49	13,14
	Calha 21/03	402,22	337,93	104,99	47,59	39,99	12,42
	Calha 22/03	308,47	262,48	80,95	47,32	40,26	12,42
	Coleta 21 ou 22/03/2018	1135,42	901,03	290,70	48,79	38,72	12,49
Média (%)				48,46	38,66	12,88	
Desvio P. (%)				1,37	1,84	0,66	

Média Geral - Experimentos								
Experimento		Teor (mg.kg ⁻¹)			Proporção (%)			
		Nd	La	Pr	Nd	La	Pr	
Colunas	1	0 - 0,5 cm	479,17	329,63	122,52	51,45	35,39	13,16
		0,5 - 1,5 cm	316,27	218,53	81,72	51,30	35,45	13,26
		4 - 5cm	115,02	82,63	30,10	50,50	36,28	13,22
		8 - 9 cm	98,97	71,78	25,59	50,41	36,56	13,03
		13 - 14 cm	130,27	100,78	33,11	49,31	38,15	12,53
	2	0 - 0,5 cm	478,02	314,93	123,31	52,17	34,37	13,46
		0,5 - 1,5 cm	324,02	214,98	82,80	52,11	34,57	13,32
		4 - 5cm	260,87	189,08	64,86	50,67	36,73	12,60
		8 - 9 cm	137,02	131,48	34,91	45,16	43,33	11,51
		13 - 14 cm	72,67	62,33	18,45	47,36	40,62	12,02
	3	0 - 0,5 cm	369,02	237,93	93,98	52,65	33,94	13,41
		0,5 - 1,5 cm	302,32	201,68	77,01	52,03	34,71	13,25
		4 - 5cm	206,92	144,48	52,89	51,18	35,74	13,08
		8 - 9 cm	175,57	127,68	44,52	50,48	36,71	12,80
		13 - 14 cm	156,77	128,03	39,59	48,33	39,47	12,20
Miniparcela	Evento 1	Faixa 1: 40 - 60 cm	234,82	166,28	59,85	50,94	36,07	12,98
		Faixa 2: 60 - 80 cm	42,37	32,88	11,19	49,02	38,04	12,94
		Faixa 3: 80 - 100 cm	42,62	27,38	11,27	52,44	33,69	13,87
		Episódio 1	1113,37	889,18	281,15	48,75	38,94	12,31
		Episódio 2	429,52	364,13	107,43	47,67	40,41	11,92
		Episódio 3	331,37	255,83	83,99	49,37	38,12	12,51
		Episódio 4	229,63	188,77	59,70	48,03	39,48	12,49
		Evento 2	Faixa 1: 40 - 60 cm	137,07	103,33	35,57	49,67	37,44
	Faixa 2: 60 - 80 cm		13,97	10,73	4,17	48,39	37,18	14,43
	Faixa 3: 80 - 100 cm		11,52	6,73	3,43	53,13	31,06	15,80
	Episódio 1		861,27	845,93	224,00	44,60	43,80	11,60
	Episódio 2		100,22	75,88	25,98	49,59	37,55	12,86
	Episódio 3		80,47	63,28	21,23	48,78	38,36	12,87
	Episódio 4		75,37	55,13	19,55	50,23	36,74	13,03
	Evento 3	Faixa 1: 40 - 60 cm	181,65	132,12	46,85	50,37	36,64	12,99
Faixa 2: 60 - 80 cm		28,77	21,73	7,87	49,29	37,24	13,48	
Faixa 3: 80 - 100 cm		29,23	19,77	7,99	51,30	34,69	14,01	
Episódio 1		987,32	867,56	252,57	46,85	41,17	11,98	
Episódio 2		231,95	192,63	58,92	47,97	39,84	12,19	
Episódio 3		202,00	157,38	51,93	49,11	38,26	12,62	
Episódio 4		216,98	175,01	55,42	48,50	39,12	12,39	
Parcelas Campo	1	Faixa 1: 16 - 12 m	65,32	53,98	17,04	47,91	39,59	12,50
		Faixa 2 : 12 - 8 m	62,27	49,18	16,56	48,64	38,42	12,93
		Faixa 3: 8 - 4 m	44,52	33,13	11,82	49,76	37,03	13,21
		Faixa 4: 4 - 0 m	31,07	24,58	8,57	48,38	38,28	13,34

	Calha 21/03	387,92	340,58	102,19	46,70	41,00	12,30
	Calha 22/03	239,32	206,18	62,53	47,11	40,58	12,31
	Coleta 21/22/03/2018	1133,57	932,53	294,43	48,02	39,51	12,47
2	Faixa 1: 16 - 12 m	222,27	162,43	56,67	50,36	36,80	12,84
	Faixa 2 : 12 - 8 m	42,92	33,73	11,56	48,66	38,24	13,10
	Faixa 3: 8 - 4 m	20,12	14,08	5,75	50,35	35,25	14,39
	Faixa 4: 4 - 0 m	16,47	12,28	4,90	48,94	36,50	14,56
	Calha 21/03	323,22	288,98	85,72	46,31	41,41	12,28
	Calha 22/03	285,37	255,83	74,57	46,34	41,55	12,11
	Coleta 21/22/03/2018	1474,17	1200,53	379,89	48,26	39,30	12,44
	3	Faixa 1: 16 - 12 m	174,92	125,68	44,07	50,75	36,47
Faixa 2 : 12 - 8 m		68,22	50,73	17,66	49,94	37,14	12,92
Faixa 3: 8 - 4 m		36,42	26,33	9,82	50,18	36,29	13,53
Faixa 4: 4 - 0 m		28,17	23,48	7,82	47,37	39,49	13,14
Calha 21/03		402,22	337,93	104,99	47,59	39,99	12,42
Calha 22/03		308,47	262,48	80,95	47,32	40,26	12,42
Coleta 21/22/03/2018		1135,42	901,03	290,70	48,79	38,72	12,49
Média Geral (%)					49,24	37,85	12,90
Desvio P. (%)					1,87	2,45	0,75

Anexo 1 – Análises Químicas ICP



SGS GEOSOL LABORATÓRIOS LTDA.

CERTIFICADO DE ANÁLISES
GQ1802056

Dados do Cliente

Nome: EODON CEZAR WENDLAND
 Attn.: João Marcos Villela
 Endereço: TRABALHADOR SANCARLENSE 400 PARQUE ARNOLD SCHMIDT 13.566-590 SP SAO CARLOS


 Marcos Filipe Gonçalves Silva
 CRQ II 02202046
 Responsável Técnico

Os ensaios foram realizados na SGS GEOSOL Laboratórios Ltda. - Rodovia MG 010, Km 24,5 - Bairro Argêz - Viçosa - MG - Brasil - CEP 35.230-000
 Telefone +55 31 3245-0244 Fax +55 31 3645-0222 www.sgsgeosol.com.br
 Certificados ISO 9001:2008 e ISO 14001:2004 (ABR 32982 e ABR 33911)

Os resultados expressos neste Certificado se referem somente ao material recebido. Proibida a reprodução parcial deste documento.

Os valores expressos abaixo não desconsideram os teores de Nd (3,53), La (10,36) e Pr (0,57) presentes no solo (Tabela 5).

Coluna 1**Profundidade 0 - 0,5 cm**

Type	Sample ID	IMS95R	IMS95R	IMS95R
		La (mg.kg ⁻¹)	Nd (mg.kg ⁻¹)	Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	CL4_0-0,5 cm	336,70	482,4	123,20
SMP	CL1_0-0,5 cm	343,30	483,0	122,98
	média	340,00	482,7	123,09

Profundidade 0,5 - 1,5 cm

Type	Sample ID	IMS95R	IMS95R	IMS95R
		La (mg.kg ⁻¹)	Nd (mg.kg ⁻¹)	Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	CL1_0,5-1,5 cm	230,2	317,6	81,83
SMP	CL4_0,5-1,5 cm	227,6	322	82,74
	média	228,9	319,8	82,285

Profundidade 4 - 5 cm

Type	Sample ID	IMS95R	IMS95R	IMS95R
		La (mg.kg ⁻¹)	Nd (mg.kg ⁻¹)	Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	CL4_4-5 cm	92,8	119,3	30,93
SMP	CL1_4-5 cm	93,2	117,8	30,41
	média	93	118,55	30,67

Profundidade 8 - 9 cm

Type	Sample ID	IMS95R	IMS95R	IMS95R
		La (mg.kg ⁻¹)	Nd (mg.kg ⁻¹)	Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	CL1_8-9 cm	75,5	92,9	23,74
SMP	CL4_8-9 cm	88,8	112,1	28,57

média		82,15	102,5	26,155
Profundidade 13 - 14 cm				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	CL4_13-14 cm	117,1	144,9	35,97
SMP	CL1_13-14 cm	105,2	122,7	31,38
média		111,15	133,8	33,675
Coluna 2				
Profundidade 0 - 0,5 cm				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	CL2_0-0,5 cm	303	441,1	115,31
SMP	CL5_0-0,5 cm	347,6	522	132,45
média		325,3	481,55	123,88
Profundidade 0,5 - 1,5 cm				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	CL2_0,5-1,5 cm	244,6	355,9	90,9
SMP	CL5_0,5-1,5 cm	206,1	299,2	75,84
média		225,35	327,55	83,37
Profundidade 4 - 5 cm				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	CL2_4-5 cm	181,4	236,4	58,85
SMP	CL5_4-5 cm	217,5	292,4	72
média		199,45	264,4	65,425
Profundidade 8 - 9 cm				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	CL2_8-9 cm	141,1	140,3	35,33
SMP	CL5_8-9 cm	142,6	140,8	35,62
média		141,85	140,55	35,475
Profundidade 13 - 14 cm				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	CL2_13-14 cm	48	47,3	11,95
SMP	CL5_13-14 cm	97,4	105,1	26,09
média		111,15	72,7	76,2
Coluna 3				
Profundidade 0 - 0,5 cm				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	CL3_0-0,5 cm	236,9	356	90,5
SMP	CL6_0-0,5 cm	259,7	389,1	98,6
média		248,3	372,55	94,55
Profundidade 0,5 - 1,5 cm				

Type	Sample ID	IMS95R	IMS95R	IMS95R
		La (mg.kg ⁻¹)	Nd (mg.kg ⁻¹)	Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	CL3_0,5-1,5 cm	217,3	314,7	78,93
SMP	CL6_0,5-1,5 cm	206,8	297	76,23
	média	212,05	305,85	77,58
Profundidade 4 - 5 cm				
Type	Sample ID	IMS95R	IMS95R	IMS95R
		La (mg.kg ⁻¹)	Nd (mg.kg ⁻¹)	Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	CL3_4-5 cm	153,1	204,7	51,99
SMP	CL6_4-5 cm	156,6	216,2	54,92
	média	154,85	210,45	53,455
Profundidade 8 - 9 cm				
Type	Sample ID	IMS95R	IMS95R	IMS95R
		La (mg.kg ⁻¹)	Nd (mg.kg ⁻¹)	Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	CL3_8-9 cm	131,9	172,6	43,39
SMP	CL6_8-9 cm	144,2	185,6	46,79
	média	138,05	179,1	45,09
Profundidade 13 - 14 cm				
Type	Sample ID	IMS95R	IMS95R	IMS95R
		La (mg.kg ⁻¹)	Nd (mg.kg ⁻¹)	Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	CL6_13-14 cm	139,5	160,6	40,49
REP	CL6_13-14 cm	137,3	160	39,82
	média	138,4	160,3	40,155

Dados – Miniparcela

<u>Evento 1</u>				
Faixa 1: 40 - 60 cm				
Type	Sample ID	IMS95R	IMS95R	IMS95R
		La (mg.kg ⁻¹)	Nd (mg.kg ⁻¹)	Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	MF1P1	175,4	235,4	59,88
SMP	MF1P4	177,9	241,3	60,96
	média	176,65	238,35	60,42
Faixa 2: 60 - 80 cm				
Type	Sample ID	IMS95R	IMS95R	IMS95R
		La (mg.kg ⁻¹)	Nd (mg.kg ⁻¹)	Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	MF2P1	42,8	45,7	11,55
SMP	MF2P4	43,7	46,1	11,96
	média	43,25	45,9	11,755
Faixa 3: 80 - 100 cm				
Type	Sample ID	IMS95R	IMS95R	IMS95R
		La (mg.kg ⁻¹)	Nd (mg.kg ⁻¹)	Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	MF3P1	37,1	45,4	11,57
SMP	MF3P4	38,4	46,9	12,11

média		37,75	46,15	11,84
Evento 2				
Faixa 1 40 - 60 cm				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg⁻¹)
SMP	MF1P2	120,1	148,4	37,95
SMP	MF1P5	107,3	132,8	34,33
média		113,7	140,6	36,14
Faixa 2 60 - 80 cm				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg⁻¹)
SMP	MF2P2	22,8	19,1	5,14
SMP	MF2P5	19,4	15,9	4,33
média		21,1	17,5	4,735
Faixa 3 80 - 100 cm				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg⁻¹)
SMP	MF3P2	18,2	16,4	4,32
SMP	MF3P5	16	13,7	3,67
média		17,1	15,05	3,995
Evento 3				
Faixa 1: 40 - 60 cm				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg⁻¹)
SMP	MF1P3	190,1	258,3	65,08
SMP	MF1P6	84,1	94,9	25,18
média		137,1	176,6	45,13
Faixa 2: 60 - 80 cm				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg⁻¹)
SMP	MF2P3	31,2	33,7	8,73
SMP	MF2P6	32,7	33,3	8,9
média		31,95	33,5	8,815
Faixa 3: 80 - 100 cm				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg⁻¹)
SMP	MF3P3	36,5	38,3	10,2
SMP	MF3P6	34,6	35,9	9,46
média		35,55	37,1	9,83
Evento 1: Coleta Sedimento				
Episódio 1				

Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	1ME1	948,3	1181,9	295,48
SMP	1ME5	850,8	1051,9	267,95
	média	899,55	1116,9	281,715
Episódio 2				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	1ME2	492	574,2	141,17
SMP	1ME6	257	291,9	74,82
	média	374,5	433,05	107,995
Episódio 3				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	1ME3	306	386,5	97,58
SMP	1ME7	226,4	283,3	71,53
	média	266,2	334,9	84,555
Episódio 4				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	1ME4	253,7	301,9	77,92
SMP	1ME8	238,5	275	72,52
	média	246,1	288,45	75,22
Evento 2 Coleta Sedimento				
Episódio 1				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	2ME1	829,6	844,5	215,98
SMP	2ME5	883	885,1	233,15
	média	856,3	864,8	224,565
Episódio 2				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	2ME2	86,2	104,5	26,66
SMP	2ME6	86,3	103	26,44
	média	86,25	103,75	26,55
Episódio 3				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	2ME3	84,8	93,1	24,12
SMP	2ME7	62,5	74,9	19,47

média		73,65	84	21,795
Episódio 4				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	2ME4	62,9	75,6	19,28
SMP	2ME8	68,1	82,2	20,95
média		65,5	78,9	20,115
Evento 3 Coleta Sedimento				
Episódio 1				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	3ME1	241	247,4	64,11
SMP	3ME5	257,4	246,9	64,56
média		249,2	247,15	64,335
Episódio 2				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	3ME2	157,3	178,2	46,28
SMP	3ME6	139,2	161,1	41,57
média		148,25	169,65	43,925
Episódio 3				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	3ME3	173,5	210,6	54,87
SMP	3ME7	153,3	184,8	47,4
média		163,4	197,7	51,135
Episódio 4				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	3ME4	117,7	131,5	34,78
SMP	3ME8	127,3	146,6	38,06
média		122,5	139,05	36,42

Dados Parcela – Campo

Faixa 1 (12 - 8 m)				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	F1P1	68,1	71,4	18,37
SMP	F1P4	60,6	66,3	16,85
média		64,35	68,85	17,61

Parcela 2				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg⁻¹)
SMP	F1P2	165,8	214,8	54,59
SMP	F1P5	179,8	236,8	59,88
	média	172,8	225,8	57,235
Parcela 3				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg⁻¹)
SMP	F1P3	93,4	110,6	28,06
SMP	F1P6	178,7	246,3	61,21
	média	136,05	178,45	44,635
Faixa 2 (12 - 8 m)				
Parcela1				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg⁻¹)
SMP	F2P1	55,7	60,8	15,8
SMP	F2P4	63,4	70,8	18,45
	média	59,55	65,8	17,125
Parcela 2				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg⁻¹)
SMP	F2P2	36,8	38,4	10,07
SMP	F2P5	51,4	54,5	14,18
	média	44,1	46,45	12,125
Parcela 3				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg⁻¹)
SMP	F2P3	57,3	66,7	17,08
SMP	F2P6	64,9	76,8	19,37
	média	61,1	71,75	18,225
Faixa 3 (8 - 4 m)				
Parcela1				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg⁻¹)
SMP	F3P1	45,3	50,3	12,99
SMP	F3P4	41,7	45,8	11,79
	média	43,5	48,05	12,39
Parcela 2				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg⁻¹)

SMP	F3P2	26,2	24,2	6,54
SMP	F3P5	22,7	23,1	6,1
	media	24,45	23,65	6,32
Parcela 3				
Type	Sample ID	IMS95R	IMS95R	IMS95R
		La (mg.kg⁻¹)	Nd (mg.kg⁻¹)	Pr (mg.kg⁻¹)
SMP	F3P3	40,1	44,5	11,14
SMP	F3P6	33,3	35,4	9,63
	média	36,7	39,95	10,385
Faixa 4 (4 - 0 m)				
Parcela 1				
Type	Sample ID	IMS95R	IMS95R	IMS95R
		La (mg.kg⁻¹)	Nd (mg.kg⁻¹)	Pr (mg.kg⁻¹)
SMP	F4P1	40	39,6	10,54
SMP	F4P4	29,9	29,6	7,74
	média	34,95	34,6	9,14
Parcela 2				
Type	Sample ID	IMS95R	IMS95R	IMS95R
		La (mg.kg⁻¹)	Nd (mg.kg⁻¹)	Pr (mg.kg⁻¹)
SMP	F4P2	23,5	20,7	5,76
SMP	F4P5	21,8	19,3	5,18
	média	22,65	20	5,47
Parcela 3				
Type	Sample ID	IMS95R	IMS95R	IMS95R
		La (mg.kg⁻¹)	Nd (mg.kg⁻¹)	Pr (mg.kg⁻¹)
SMP	F4P3	34	31,8	8,55
SMP	F4P6	33,7	31,6	8,22
	média	33,85	31,7	8,385
Coleta Calha 21/03/2018				
Calha parcela 1 coleta 21/03				
Type	Sample ID	IMS95R	IMS95R	IMS95R
		La (mg.kg⁻¹)	Nd (mg.kg⁻¹)	Pr (mg.kg⁻¹)
SMP	C21P1	355,8	401,6	103,6
SMP	C21P4	346,1	381,3	101,92
	média	350,95	391,45	102,76
Calha parcela 2 coleta 21/03				
Type	Sample ID	IMS95R	IMS95R	IMS95R
		La (mg.kg⁻¹)	Nd (mg.kg⁻¹)	Pr (mg.kg⁻¹)
SMP	C21P2	300,1	326,5	86,98
SMP	C21P5	298,6	327	85,59
	média	299,35	326,75	86,285

Calha parcela 3 coleta 21/03				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	C21P3	341	402,9	104,2
SMP	C21P6	355,6	408,6	106,91
	média	348,3	405,75	105,555
Coleta Calha 22/03/2018				
Calha parcela 1 coleta 22/03				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	C22P1	212,9	240,4	62,41
SMP	C22P4	220,2	245,3	63,79
	media	216,55	242,85	63,1
Calha parcela 2 coleta 22/03				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	C22P2	266,2	290,4	75,04
SMP	C22P5	266,2	287,4	75,23
	media	266,2	288,9	75,135
Calha parcela 3 coleta 22/03				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	C22P3	278,1	316,8	83,45
SMP	C22P6	267,6	307,2	79,58
	media	272,85	312	81,515
Coleta Sedimento Caixa 21_22/03/2018				
Coleta Sedimento Caixa Parcela 1_21_22/03/2018				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	CCP1	902,3	1108,5	281,04
SMP	CCP4	983,5	1165,7	308,95
	média	942,9	1137,1	294,995
Coleta Sedimento Caixa Parcela 2_21_22/03/2018				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg ⁻¹)
SMP	CCP2	1185,1	1426,8	372,69
SMP	CCP5	1236,7	1528,6	388,23
	média	1210,9	1477,7	380,46
Coleta Sedimento Caixa Parcela 3_21 e 22/03/2018				
Type	Sample ID	IMS95R La (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Nd (mg.kg ⁻¹)	IMS95R Pr (mg.kg ⁻¹)

SMP	CCP3	940,9	1182,6	304,5
SMP	CCP6	881,9	1095,3	278,04
	média	911,4	1138,95	291,27

Anexo 2 – Análises de Fluorescência de raios-X

Resultados de fluorescência de raios-X para os traçadores La-MMT e La40-MMT:

Traçador	pH	Teor (% m/m)				
		Si	Al	Nd	La	Pr
La-MMT	-	23,70	5,75	0	10,90	0
	12	25,75	5,66	0	9,81	0
	9	23,18	4,65	0	9,04	0
	7	26,40	6,07	0	10,23	0
	4	24,87	5,56	0	9,39	0
	1	20,57	4,60	0	2,63	0
	La40-MMT	-	25,75	7,69	4,09	3,78
12		22,57	5,41	3,99	3,40	0,32
9		24,70	6,09	3,80	3,22	0,29
7		23,74	5,88	3,77	3,15	0,29
4		21,65	3,92	3,74	3,12	0,33
1		25,04	5,79	1,92	1,66	0,18