

## DESENVOLVIMENTO DE TRAÇADORES PARA IDENTIFICAÇÃO DE FONTES DE SEDIMENTOS

João Marcos Villela<sup>1</sup>, André Esteves Nogueira<sup>2</sup>, Caue Ribeiro de Oliveira<sup>2</sup>, Silvio Crestana<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Ambiental, São Carlos-SP, <sup>2</sup> Embrapa Instrumentação, São Carlos-SP. e-mail: jomarville@usp.br

**Classificação:** Novos materiais e processos em nanotecnologia e suas aplicações no agronegócio

### Resumo

A principal causa da degradação dos solos em ambientes tropicais e subtropicais é a erosão hídrica. Embora existam metodologias para monitorar a quantidade e qualidade dos sedimentos, em relação à identificação das fontes, esses métodos ainda não são adequados para serem utilizados como uma ferramenta de gestão aplicável. Como alternativa a essa problemática, a pesquisa em andamento propõe o desenvolvimento de traçadores de erosão hídrica que permita identificar a origem dos sedimentos. A etapa inicial para o desenvolvimento do traçador foi selecionar alternativas de alguns materiais e técnicas de síntese que atendessem os critérios de um bom traçador. Os elementos de Terras Raras (ETR) foram selecionados para compor a assinatura química. A síntese e caracterizações do traçador foram realizadas e confirmaram a incorporação do La<sup>3+</sup> na estrutura da argila. Outras caracterizações químicas e físicas serão realizadas com o objetivo de se obter parâmetros suficientes para os experimentos que avaliarão o seu transporte, e o processo de modelagem.

**Palavras-chave:** Erosão hídrica; Traçadores; Sedimentos.

### TRACERS DEVELOPMENT FOR IDENTIFICATION OF SEDIMENTS SOURCES

#### Abstract

The main cause of soil degradation in tropical and subtropical environments is water erosion. Although there are methodologies for monitoring the quantity and quality of sediments in relation to the identification of sources, these methods are not yet suitable for use as an applicable management tool. As an alternative to this problem, the ongoing research proposes the development of tracers of water erosion to identify the origin of the sediments. The first step for tracer development was to select alternatives of some materials and synthesis techniques that met the criteria of a good tracer. Rare Earth elements (ETR) were selected to compose the chemical signature. The synthesis and characterization of the tracer were performed and confirmed the incorporation of La<sup>3+</sup> in the clay structure. Other chemical and physical characterizations will be performed with the objective of obtaining sufficient parameters for the experiments that will evaluate its transport, and the modeling process.

**Keywords:** Water erosion; Tracers; Sediments.

### 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 seja induzida pela atividade humana, e que o avanço das áreas agrícolas no século passado tenha aumentado o potencial de erosão em cerca de 17% (YANG et al., 2003; PIMENTEL, 2006). Além da perda de áreas cultiváveis, a erosão pode incorrer elevados custos sobre a produção agrícola com a perda de fertilidade do solo, e ainda gerar grandes impactos ambientais e econômicos como a diminuição da qualidade da água pelo aporte de contaminantes, eutrofização, perda da biodiversidade aquática, assoreamento de canais e reservatórios (CARVALHO, 2008). A dimensão dos impactos apresentados evidencia a necessidade de realizar o monitoramento dos processos hidrossedimentológicos de forma qualitativa e quantitativa, além de identificar e quantificar as fontes potenciais de sedimentos existentes na bacia. Segundo Walling (1990), a realização de um manejo eficiente do controle dos sedimentos erodidos em uma bacia requer a obtenção de informações de vários processos que afetam a emissão de sedimentos, dentre estes a

identificação da contribuição de fontes primárias de sedimentos. No entanto, existe uma grande complexidade envolvendo os mecanismos de conectividade que controlam o regime hidrossedimentológico entre as vertentes e os rios, que dificulta a obtenção destas informações de forma confiável.

Existem vários métodos para a identificação de fontes de sedimentos, sendo estes classificados como indiretos e diretos. Segundo Collins e Walling (2004), o método indireto utiliza técnicas como fotogrametria, sensoriamento remoto, mapeamento, topografia e modelos hidrológicos e geomorfológicos para avaliar a importância relativa de cada fonte. Os métodos diretos utilizam substâncias ou elementos como traçadores, podendo estes serem artificiais (propriedades ativas) ou naturais (propriedades passivas), no processo de identificação (MINELLA, 2003). Segundo Zhang et al. (2001), um traçador ideal deve apresentar as seguintes características: propriedades físicas semelhantes à da partícula que se deseja imitar, elevada sensibilidade analítica, ser ausente ou ter baixa concentração no solo, baixo custo, fácil quantificação e não ser maligno ao ambiente. Entre as principais substâncias e elementos naturais ou artificiais que vem sendo utilizados como traçadores estão: susceptibilidade magnética (LIU et al., 2010); mineralogia (WALL; WILDING, 1976); carbono orgânico (BEN SLIMANE et al., 2013); radionuclídeos naturais  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$ ; e radionuclídeos  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ , e  $^7\text{Be}$  (WALLING, 2013). De modo geral, as limitações mais comuns apresentadas por estas abordagens são: comportamento não conservador, 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.

Diante da abrangência dos problemas relacionados à erosão hídrica, a importância da identificação das fontes de sedimentos e a necessidade do aperfeiçoamento das técnicas o presente estudo propõe o desenvolvimento de um traçador para a identificação da origem dos sedimentos. O traçador foi sintetizado a partir de uma argila montmorilonita, utilizando como marcador químico o lantânio ( $\text{La}^{3+}$ ). Após a etapa de síntese do traçador, eles foram caracterizados por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com sistema de dispersão de energia (EDS), que permitiram comprovar a incorporação do marcador químico.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Para a síntese da argila marcada (traçador) utilizou o método descrito por Kaloidas et al. (1995), sendo que 1g de montmorilonita foram separados e saturados com 25ml de uma solução de 0,1mol/L de  $\text{LaCl}_3$ , em um béquer. Após permanecer 24h sem agitação, o material foi centrifugado por 5min a 7000rpm para a retirada do sobrenadante. Feito isso, uma nova solução de  $\text{LaCl}_3$  (25ml) na mesma concentração foi deixada em contato com a argila por mais 72h. A argila trocada foi recuperada após a etapa de centrifugação (5min a 7000rpm). Para remoção dos cloretos, foram feitas inúmeras lavagens com álcool etílico ou água, seguido de centrifugações, até que o resultado negativo do teste de  $\text{AgNO}_3$ . Para a realização do teste de  $\text{AgNO}_3$ , algumas gotas do  $\text{AgNO}_3$  foram adicionadas no álcool utilizado para a lavagem e recuperação após a centrifugação.

Os difratogramas das argilas foram obtidos no difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6000 com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$ , variando o ângulo de difração ( $2\theta$ ) de 2 a  $50^\circ$ , em intervalos de  $0,02^\circ$ . As distâncias basais foram calculadas a partir da Lei de Bragg, utilizando a Equação 1.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

Sendo:  $n$  um  $n^\circ$  inteiro,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  a distância entre planos e  $\theta$  o ângulo de incidência em relação ao plano considerado.

A montmorilonita com  $\text{Na}^+$  e  $\text{La}^{3+}$  também foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com sistema de dispersão de energia (EDS), utilizando o equipamento da marca Thermo Scientific, modelo JSM-6510 marca JEOL com EDS modelo 6742A e voltagem de 15kV.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas da Figura 1 evidenciam a incorporação dos cátions de  $\text{La}^{3+}$  no espaço interlamelar com o deslocamento do pico principal para  $2\theta$  menores e conseqüentemente o aumento da

distância interplanar ( $d_{001}$ ), devido ao aumento do raio do cátion de compensação da estrutura. Esse comportamento entre a montmorilonita com  $\text{Na}^+$  e  $\text{La}^{3+}$  foi semelhante à obtida por Kovács et al. (2017) utilizando essa mesma argila com  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{La}^{3+}$ .

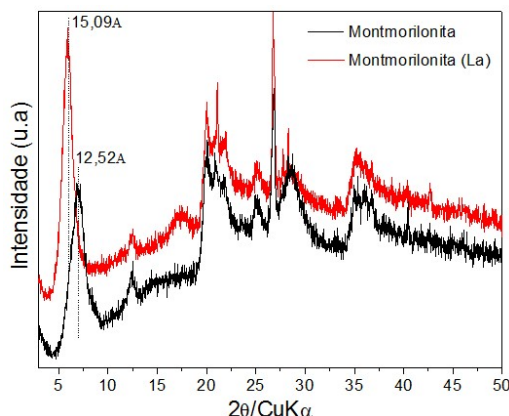


Figura 2. Difratomogramas de Raios-X da montmorilonita ( $\text{Na}^+$ ) e após a troca catiônica com  $\text{La}^{3+}$ .

A montmorilonita ( $\text{Na}^+$ ) e a obtida após a realização da troca iônica com a solução de cloreto de lantânio também foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com sistema de dispersão de energia (EDS), para a análise química semi-quantitativa. Observa-se nas micrografias (Figura 2a e Figura 2b) uma menor aglomeração das partículas a montmorilonita  $\text{La}^{3+}$  em relação à morfologia da montmorilonita sódica.

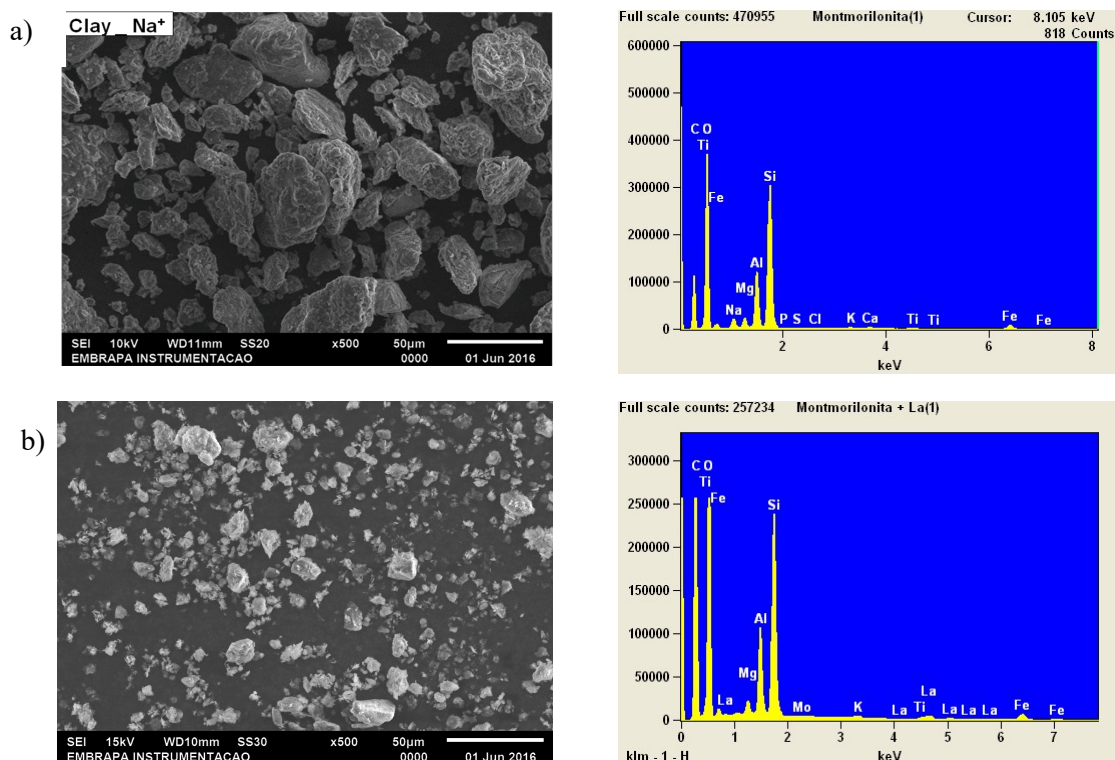


Figura 2. Micrografias eletrônicas de varredura e análise química (MEV-EDS) das argilas com: a)  $\text{Na}^+$  e b)  $\text{La}^{3+}$ .

A análise química semi-quantitativa de EDS confirmou o observado por difratometria de raios-X. Nota-se nos gráficos da Figura 2b que a argila após a etapa de troca iônica não apresenta o pico referente aos cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  existentes na argila sódica (Figura 2a), além disso, houve a identificação de cátions  $\text{La}^{3+}$  na estrutura.

#### 4. CONCLUSÃO

Pelos resultados das técnicas de difratometria de raios-X, MEV- EDS foi possível comprovar a troca dos cátions  $\text{Na}^+$  na estrutura da argila montmorilonita pela assinatura química desejada no traçador desenvolvido. Após o processo de caracterização, o traçador será submetido a testes de mobilidade vertical, (utilizando colunas de solo) e, horizontal, utilizando parcelas de erosão, representando as escalas de laboratório e intermediária (sob chuva simulada), e na escala de campo, a partir de uma parcela de 100 m<sup>2</sup>.

#### AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos a CAPES pela bolsa de doutorado concedida, ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA/Embrapa Instrumentação/São Carlos-SP) pela parceria no desenvolvimento do traçador, pela infraestrutura e apoio financeiro.

#### REFERÊNCIAS

- BEN SLIMANE, A. et al. Fingerprinting sediment sources in the outlet reservoir of a hilly cultivated catchment in Tunisia, *J. Soils Sediments*, 13, p. 801–815, 2013
- LIU, S. et al. 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, 2010.
- CARVALHO, N.O. *Hidrossedimentologia Prática*. Rio de Janeiro: Interciência. p. 599, 2008.
- COLLINS, A. L.; WALLING, D. E. Documenting catchment suspended sediment sources: problems, approaches and prospects. *Progress in Physical Geography* 28, 2, p. 159–196, 2004.
- MINELLA, J. P. G. Identificação de fontes de produção de sedimentos em uma pequena bacia rural. 2003. 80 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- PIMENTEL, D. Soil Erosion: A Food and Environmental Threat. *Environment, Development and Sustainability*, v. 8, n. 1, p. 119–137, 2006.
- WALL, G. J., WILDING, L.P. Mineralogy and related parameters of fluvial suspended sediments in northwestern Ohio. *J. Environ. Qual.*, 5, p.168-173, 1976.
- 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. Beryllium-7: The Cinderella of fallout radionuclide sediment tracers? *Hydrological Processes*, v. 27, n. 6, p. 830–844, 2013.
- YANG, D. et al. Global potential soil erosion with reference to land use and climate changes. *Hydrological Processes*, v. 17, n. 14, p. 2913–2928, 2003.
- ZHANG, X. C., et al. Potential use of rare earth oxides as tracers for soil erosion and aggregation studies. *Soil Sci Soc Am J* 65:1508–1515, 2001.
- KOVÁCS, E. M. et al. Preparation and structure's analyses of lanthanide (Ln) –exchanged bentonites *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 522, p. 287–294, 2017.
- KALOIDAS, V. et al. Scale-up studies for the preparation of pillared layered clays at 1 kg per batch level. *Microporous Materials*, v. 5, p. 97-106, 1995.