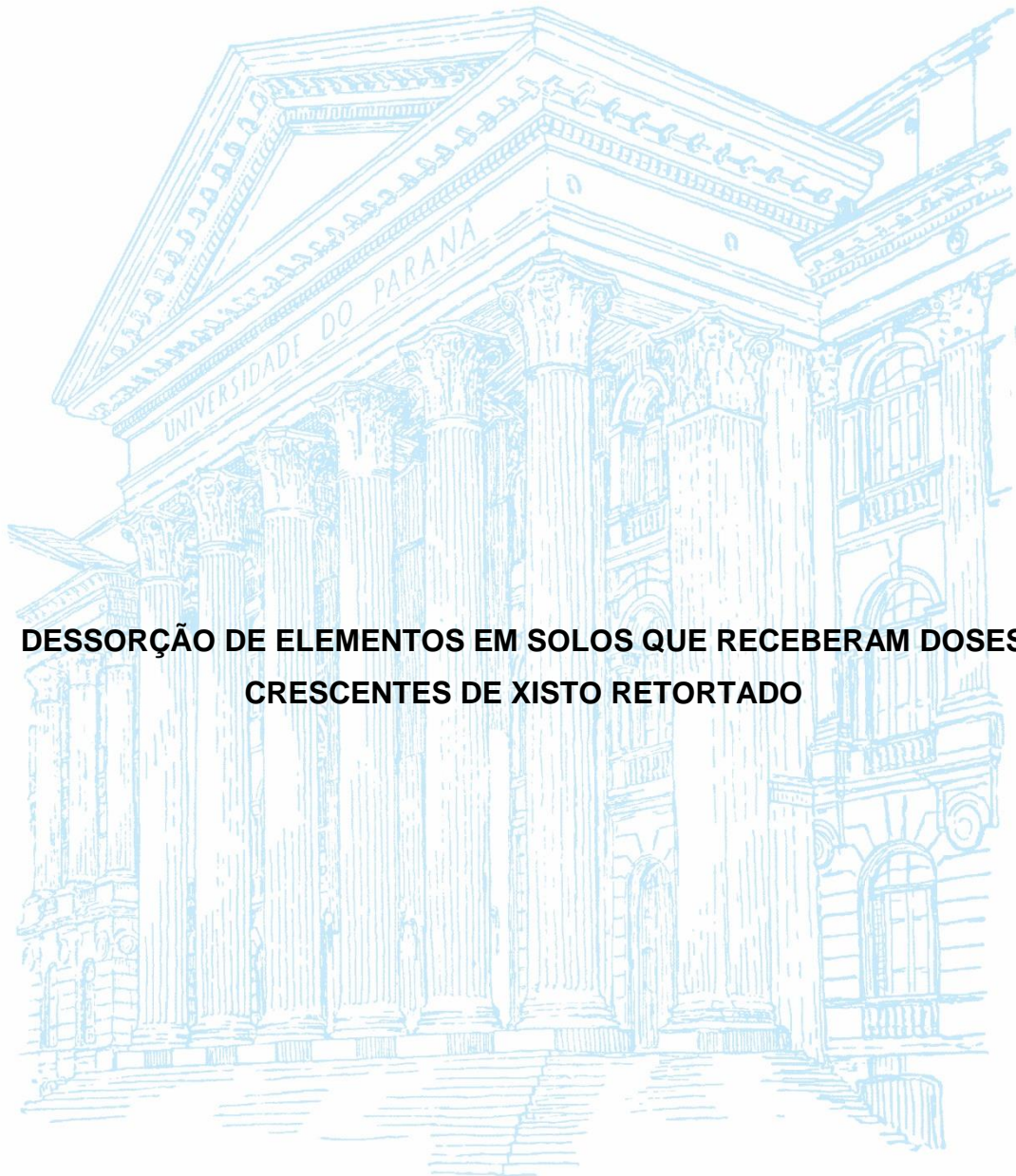


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JENIFFER VANELLE DOS SANTOS



**DESSORÇÃO DE ELEMENTOS EM SOLOS QUE RECEBERAM DOSES
CRESCENTES DE XISTO RETORTADO**

CURITIBA

2015

JENIFFER VANELLE DOS SANTOS

**DESSORÇÃO DE ELEMENTOS EM SOLOS QUE RECEBERAM DOSES
CRESCENTES DE XISTO RETORTADO**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutora em Química, Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Abate

Co-orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi

CURITIBA

2015

S237d

Santos, Jeniffer Vanelle dos

Dessorção de elementos em solos que receberam doses crescentes de xisto retortado / Jeniffer Vanelle dos Santos. – Curitiba, 2017.

131 f. : il. color ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.

Orientador: Gilberto Abate – Coorientador: Marco Tadeu Grassi

Bibliografia: p. 123-131.

1. Elementos traços - Análise. 2. Solos – Teor de elementos traços. 3. Água – Teor de elementos traços. 4. Xisto retortado. I. Universidade Federal do Paraná. II. Abate, Gilberto. III. Grassi, Marco Tadeu. IV. Título.

CDD: 543

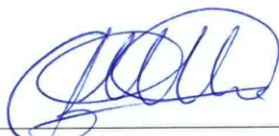
TERMO DE APROVAÇÃO

**DESSORÇÃO DE ELEMENTOS EM SOLOS QUE RECEBERAM DOSES
CRESCENTES DE XISTO RETORTADO**

por

JENIFFER VANELLE DOS SANTOS

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



Prof. Dr. Gilberto Abate
Orientador
Dep. de Química – UFPR



Prof.ª Dr.ª Sueli Pércio Quináia
Dep. de Química – UNICENTRO



Prof. Dr. Volnei Pauletti
Dep. de Solos - UFPR



Prof.ª Dr.ª Iara Messerschmidt
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Lauro Camargo Dias Júnior
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 26 de novembro de 2015.

*Dedico este trabalho às pessoas que
sempre acreditaram em mim e jamais
duvidaram do meu potencial.*

Dedico aos meus pais, Edinorá e Marcos, pelo incentivo sempre

Ao meu esposo Thiago, pelo amor e paciência

À minha irmã Lisiane, pelos momentos de descontração

À minha amiga Cenira, pelas palavras de carinho a todo momento

Aos amigos de todas as horas.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, fonte de toda energia e luz do universo!

Aos meus pais, Edinorá e Marcos, que sempre me ensinaram que o conhecimento é a maior riqueza desse mundo.

À minha irmã, Lisiane, pelas palavras de consolo nos momentos mais difíceis.

Ao meu esposo, Thiago, pelo apoio, amor e paciência em todos os momentos.

Aos amigos e familiares que sempre torceram por mim.

Às amigas queridas, Dra. Betânia Fraga Pereira e Dra. Iara Messerschmidt pela confiança, apoio e conhecimento compartilhado.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Gilberto Abate e Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi pelo conhecimento compartilhado e pela companhia e incentivo em todos os momentos.

Aos membros da banca examinadora, Prof. Dra. Sueli Pércio Quinária, Prof. Dra. Iara Messerschmidt, Prof. Dr. Volnei Pauletti e Prof. Dr. Lauro Camargo Dias Júnior, por gentilmente aceitarem avaliar este trabalho e contribuir com seu conhecimento.

Ao Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta-Zamora pelas contribuições na banca de Qualificação.

À amiga Vanessa C. G. dos Santos, pela grande amizade e por toda ajuda com as determinações por ICP OES.

À Dra. Mônica Soares de Campos, pela ajuda e esclarecimento nas determinações por ICP OES.

Ao colega Rafael De Presbiteris por ter realizado grande parte dos experimentos em batelada e colaborado com várias análises durante sua iniciação científica no âmbito do Projeto Xisto Agrícola.

A todos os colegas do Laboratório de Química Analítica Ambiental (LQAA) e do Grupo de Química Ambiental (GQA) pela ótima convivência.

Aos colegas do Laboratório de Projetos e Processos Ambientais pela acolhida.

Ao Departamento de Solos da Universidade Federal do Paraná pelas análises realizadas.

Ao LAMIR – Laboratório de Análise de Minerais e Rochas, pelas análises por Fluorescência de Raios X.

A todos os professores que durante a minha caminhada compartilharam sua sabedoria, sem eles eu não chegaria tão longe.

A todos mais que estiveram direta ou indiretamente envolvidos no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química.

À Dra. Rosane Martinazzo, ao Dr. Augusto P. Silveira e Dr. Clênio N. Pillon (Embrapa Clima Temperado – RS), pelas contribuições e esclarecimentos durante todo o trabalho.

À Embrapa Clima Temperado e à Petrobras pelas bolsas concedidas e pela oportunidade de participar do Projeto Xisto Agrícola.

À FAPEG pelo apoio financeiro.

Não importa quão longa pareça a jornada,

Nunca haverá mais do que isto:

Um passo,

Um sopro,

Um momento...

Agora.

Ekhart Tolle

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1. Solo – características e composição	23
2.2. Nutrientes e elementos tóxicos presentes no solo	30
2.3. Processos de sorção e dessorção em solos	35
2.4. Condicionadores de solos	39
2.5. Subprodutos da indústria do Xisto e riscos ambientais	40
2.6. Legislação Ambiental	44
2.7. Projeto Xisto Agrícola.....	45
3. OBJETIVOS	47
3.1. Objetivo geral.....	47
3.2. Etapas	47
4. MATERIAL E MÉTODOS	48
4.1. Xisto Retortado.....	48
4.2. Amostragem dos solos.....	48
4.3. Equipamentos, soluções e reagentes	52
4.4. Digestão do xisto retortado	53
4.5. Experimentos de dessorção em batelada	54
4.6. Experimentos em colunas de lixiviação	55
4.7. Quantificação dos elementos nos extratos dos experimentos de dessorção e em colunas de lixiviação	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1. Caracterização dos solos e do xisto retortado.....	59
5.1.1. Difractometria de raios X – XRD	59
5.1.2. Fluorescência de raios X – XRF.....	60
5.1.3. Determinação dos parâmetros físico-químicos.....	61
5.2. Determinação dos parâmetros de mérito para as análises por ICP OES.....	64
5.3. Experimentos em batelada.....	66
5.3.1. Determinação de pH e condutividade elétrica dos extratos de solo	66
5.3.2. Determinação dos teores dos elementos dessorvidos em batelada por ICP OES.....	68
5.3.2.1. Análise dos extratos de xisto retortado.....	68
5.3.2.2. Análise dos extratos dos solos.....	70
5.3.3. Determinação dos elementos Na e K dessorvidos do solo por Fotometria de Chama.....	98
5.3.4. Conclusões Parciais – Batelada.....	101
5.4. Experimentos em colunas de lixiviação.....	102

5.4.1. Determinação de pH e condutividade elétrica (CE).....	102
5.4.2. Determinação dos teores dos elementos dessorvidos por ICP OES..	106
5.4.3. Determinação de Na e K por Fotometria de Chama.....	117
5.4.4. Conclusões Parciais – Colunas de Lixiviação	119
6. CONCLUSÕES	121
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	123

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Representação da matéria orgânica ligada a argilominerais no solo e complexação de íons metálicos, representados pela letra M (Adaptado de STEVENSON, 1994).25
- Figura 2** – Representações das estruturas de (a) silicatos e (b) aluminossilicatos presentes em argilominerais do solo (OSMAN, 2013).26
- Figura 3** – Representação da substituição isomórfica nas estruturas (a) de sílica tetraédrica e (b) alumina octaédrica (OSMAN, 2013).27
- Figura 4** – Perfil hipotético do solo com os diferentes horizontes (O, A, B e C) e a rocha de origem (R) (adaptada de OSMAN, 2013).29
- Figura 5** – Mapa representando a extensão da Formação Irati, no sul do Brasil (TESSARO, 1998).42
- Figura 6** – Etapas do Processo Petrosix (PETROBRAS).43
- Figura 7** – Procedimento de coleta das amostras de solo na área experimental, em Santa Maria – RS.51
- Figura 8** – Quarteador utilizado na preparação das amostras.51
- Figura 9** – Fluxograma do procedimento de digestão de solos e sedimentos da USEPA (3050b).53
- Figura 10** – Fluxograma dos testes em batelada em água ultrapura e solução ácida. CE = condutividade elétrica.55
- Figura 11** – Experimentos em colunas de lixiviação.56
- Figura 12** – Difratogramas de raios X das amostras de solos da primeira amostragem (1), com diferentes tratamentos (T1 a T6), em profundidade de 0 – 5 cm e XR. T11: testemunha com NPK; T21: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T31: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T41: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T51: testemunha absoluta; T61: 1500 kg ha⁻¹ de XR; Q: quartzo; A: albita; I: ilita; C: carbonato de cálcio e magnésio. 60
- Figura 13** – Valores de pH para os extratos de solo obtidos dos ensaios em batelada com água ultrapura.67

- Figura 14** – Valores de condutividade elétrica (CE) para os extratos de solo obtidos dos ensaios em batelada com água ultrapura.....67
- Figura 15** – Fator de mobilidade dos elementos presentes no XR, calculado a partir dos dados obtidos pela análise do extrato em batelada em meio aquoso e do extrato de digestão.70
- Figura 16** – Teores de Al nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras de todas as coletas. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.71
- Figura 17** – Teores de Al nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras da coleta 4. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.72
- Figura 18** – Teores de Al nos extratos em ácido acético dos testes em batelada das amostras de todas as coletas. LQ: 14,2 µg L⁻¹; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.72
- Figura 19** – Teores de Al nos extratos em ácido acético dos testes em batelada das amostras da coleta 4. LQ: 14,2 µg L⁻¹; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.73
- Figura 20** – Teores de Fe nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras de todas as coletas. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.75
- Figura 21** – Teores de Fe nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras da coleta 4. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.75

- Figura 22** – Teores de Fe nos extratos em ácido acético dos testes em batelada das amostras de todas as coletas, em profundidade de 0 – 5 cm. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.76
- Figura 23** – Teores de Ca nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras de todas as coletas. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.77
- Figura 24** – Teores de Ca nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras da coleta 4. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.77
- Figura 25** – Teores de Ca nos extratos em ácido acético dos testes em batelada das amostras de todas as coletas na camada 0 – 5 cm. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.78
- Figura 26** – Teores de Mg nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras de todas as coletas. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.78
- Figura 27** – Teores de Mg nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras da coleta 4 em água ultrapura. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.79
- Figura 28** – Teores de Mg nos extratos em ácido acético dos testes em batelada das amostras da coleta 4. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.79

- Figura 29** – Teores de Mn nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras de todas as coletas. CONAMA 420: 400 µg L⁻¹; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.82
- Figura 30** – Teores de Mn nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras da coleta 4. CONAMA 420: 400 µg L⁻¹; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.82
- Figura 31** – Teores de Mn nos extratos em ácido acético dos testes em batelada das amostras de todas as coletas. CONAMA 420: 400 µg L⁻¹; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.83
- Figura 32** – Teores de Mn nos extratos em ácido acético dos testes em batelada das amostras da coleta 4. CONAMA 420: 400 µg L⁻¹; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.83
- Figura 33** – Teores de Cu nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras de todas as coletas. LQ: 1,07 µg L⁻¹; CONAMA 420: 2000 µg L⁻¹; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.....86
- Figura 34** – Teores de Cu nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras da coleta 4. LQ: 1,07 µg L⁻¹; CONAMA 420: 2000 µg L⁻¹; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.86
- Figura 35** – Teores de Zn nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada de todas as coletas. LQ: 1,83 µg L⁻¹; T1: testemunha com NPK; T2:

750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.87

Figura 36 – Teores de Zn nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras da coleta 4. LQ: 1,83 µg L⁻¹; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.88

Figura 37 – Teores de Zn nos extratos em ácido acético dos testes em batelada de todas as coletas. LQ: 1,83 µg L⁻¹; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.88

Figura 38 – Teores de Ba nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras de todas as coletas. CONAMA: 700 µg L⁻¹; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.91

Figura 39 – Teores de Ba nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras da coleta 4. CONAMA: 700 µg L⁻¹; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.91

Figura 40 – Teores de Ba nos extratos em ácido acético dos testes em batelada das amostras de todas as coletas. CONAMA: 700 µg L⁻¹; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.92

Figura 41 – Teores de Ba nos extratos em ácido acético dos testes em batelada das amostras da coleta 4. CONAMA: 700 µg L⁻¹; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK;

T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.....92

Figura 42 – Teores de Co nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras da coleta 4. LQ: 0,33 µg L⁻¹; CETESB: 50 µg L⁻¹; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.94

Figura 43 – Teores de Pb nos extratos em ácido acético dos testes em batelada das amostras de todas as coletas. LQ: 12,3 µg L⁻¹; CONAMA: 10 µg L⁻¹; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.95

Figura 44 – Teores de Cr nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras da coleta 4. LQ: 0,24 µg L⁻¹; CONAMA: 50 µg L⁻¹; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.96

Figura 45 – Teores de K nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada de todas as coletas. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.99

Figura 46 – Teores de K nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada da coleta 4. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.....99

Figura 47 – Determinação de pH nos extratos dos testes em colunas de lixiviação das coletas 1, 2 e 3, na profundidade 0 – 5 cm. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.103

Figura 48 – Determinação de pH nos extratos dos testes em colunas de lixiviação da coleta 4. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK;

T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5:
testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR..... 104

Figura 49 – Determinação de condutividade elétrica (CE) nos extratos dos testes em colunas de lixiviação das coletas 1, 2 e 3. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR. 105

Figura 50 – Determinação de condutividade elétrica (CE) nos extratos dos testes em colunas de lixiviação da coleta 4. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR. 106

Figura 51 – Determinação de Al nos extratos dos testes em colunas de lixiviação das coletas 1, 2 e 3, na profundidade 0 – 5 cm. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR. 107

Figura 52 – Determinação de Al nos extratos dos testes em colunas de lixiviação da coleta 4. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR..... 108

Figura 53 – Determinação de Fe nos extratos dos testes em colunas de lixiviação da coleta 4. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR..... 110

Figura 54 – Determinação de Ca nos extratos dos testes em colunas de lixiviação da coleta 4. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR..... 111

Figura 55 – Determinação de Mg nos extratos dos testes em colunas de lixiviação da coleta 4. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK;

T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR..... 111

Figura 56 – Concentração de Mn nos extratos dos testes em colunas de lixiviação das amostras da coleta 4. CONAMA 420: 0,4 mg L⁻¹; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR. 112

Figura 57 – Concentração de Cu nos extratos dos testes em colunas de lixiviação das amostras da coleta 4. LQ: 1,07 µg L⁻¹; CONAMA 420: 2000 µg L⁻¹; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR. 113

Figura 58 – Concentração de Co nos extratos dos testes em colunas de lixiviação das amostras da coleta 4. LQ: 0,33 µg L⁻¹; CETESB: 50 µg L⁻¹; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR. 114

Figura 59 – Concentração de Zn nos extratos dos testes em colunas de lixiviação das amostras da coleta 4. LQ: 0,37 µg L⁻¹; CONAMA 420: 1050 µg L⁻¹; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR. 115

Figura 60 – Concentração de Ba nos extratos dos testes em colunas de lixiviação das amostras da coleta 4. LQ: 0,027 µg L⁻¹; CONAMA 420: 0,7 mg L⁻¹. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR. 116

Figura 61 – Concentração de Na nos extratos dos testes em colunas de lixiviação das amostras das coletas 1, 2 e 3, na profundidade de 0 – 5 cm. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR. 118

Figura 62 – Concentração de K nos extratos dos testes em colunas de lixiviação das amostras das coletas 1, 2 e 3, na profundidade de 0 – 5 cm. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais micronutrientes e espécies tóxicas presentes em solos.....	34
Tabela 2 – Características texturais do Argissolo Vermelho Distrófico arênico (REINERT <i>et al.</i> , 2007).	48
Tabela 3 – Amostras coletadas em Santa Maria (RS) e os diferentes tratamentos aplicados em campo.	49
Tabela 4 – Resultados obtidos por XRF obtidos para os solos de Santa Maria – RS (1ª amostragem), na profundidade de 0 – 5 cm, e para o xisto retornado (XR).	61
Tabela 5 – Resultados das determinações ($n = 3$) de parâmetros físico-químicos para os solos de Santa Maria (1ª coleta – C1), na profundidade de 0 – 5 cm.	63
Tabela 6 – Valores de LD, LQ, r^2 e recuperação obtidos nas determinações por ICP OES para os elementos estudados.	65
Tabela 7 – Resultados da determinação de elementos nos extratos em batelada e de digestão do XR, por ICP OES, e o FM calculado conforme Equação 11.	69
Tabela 8 – Teores dos elementos Al e Fe, determinados ($n = 3$) nos extratos de solos das coletas 1, 2 e 3 em batelada (água ultrapura).	73
Tabela 9 – Teores dos elementos Al e Fe determinados ($n = 3$) nos extratos de solos das coletas 1, 2 e 3 em batelada (ácido acético).	74
Tabela 10 – Teores dos elementos Ca e Mg, determinados ($n = 3$) nos extratos de solos das coletas 1, 2 e 3 em batelada (água ultrapura).	80
Tabela 11 – Teores dos elementos Ca e Mg, determinados ($n = 3$) nos extratos de solos das coletas 1, 2 e 3 em batelada (ácido acético).	80
Tabela 12 – Teores dos elementos Cu e Mn, determinados ($n = 3$) nos extratos de solos das coletas 1, 2 e 3 em batelada (água ultrapura).	84
Tabela 13 – Teores dos elementos Cu e Mn, determinados ($n = 3$) nos extratos de solos das coletas 1, 2 e 3 em batelada (ácido acético).	84

Tabela 14 – Teores dos elementos Zn e Ba, determinados ($n = 3$) nos extratos de solos das coletas 1, 2 e 3 em batelada (água ultrapura).	89
Tabela 15 – Teores dos elementos Zn e Ba, determinados ($n = 3$) nos extratos de solos das coletas 1, 2 e 3 em batelada (ácido acético).....	89
Tabela 16 – Teores dos elementos K e Na, determinados ($n = 3$) nos extratos de solos das coletas 1, 2 e 3 em batelada (água ultrapura).	100

RESUMO

O presente trabalho é fruto de uma vertente do Projeto Xisto Agrícola, um Termo de Cooperação entre Embrapa Clima Temperado, Petrobras e diversas universidades brasileiras para estudar as potencialidades de aplicação dos coprodutos da industrialização do xisto na agricultura. Neste trabalho foi investigada a potencial contribuição do xisto retornado (XR), proveniente da Unidade de Industrialização do Xisto, em São Mateus do Sul (PR), como coadjuvante para oferecer nutrientes ao solo e às culturas, sem oferecer riscos quanto ao conteúdo de metais.

Para desenvolver este estudo, foram utilizados solos que receberam aplicação de doses crescentes de XR em campo, coletados na área experimental do Departamento de Solos da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria, RS, Brasil. O experimento vem sendo desenvolvido desde 2011 e tem sido base também para outros estudos relacionados ao condicionamento do solo e para o crescimento vegetal. Foi utilizada uma amostra do XR, para avaliar a dessorção de elementos metálicos que possam contribuir para a nutrição vegetal e outros elementos que possam ser indesejáveis ao ambiente.

Os solos tratados e o XR foram caracterizados quanto às suas características físico-químicas e minerais. Foi realizada a digestão do XR para verificar os elementos presentes. Foram desenvolvidos experimentos de dessorção em batelada e em colunas de lixiviação com água ultrapura, visando determinar e quantificar os elementos presentes nos extratos obtidos. Além disso, foram realizados testes em batelada em meio ácido, utilizando uma solução de ácido acético, em pH 4,95, visando avaliar a liberação de elementos em condições mais ácidas.

Conforme resultados obtidos, o XR possui em sua matriz alguns elementos prejudiciais ao ambiente, mas também contribui com macro e micronutrientes essenciais ao crescimento e desenvolvimento vegetal. A partir dos ensaios em batelada e em colunas de lixiviação, os elementos tóxicos presentes no XR não são dessorvidos em quantidades suficientes para contaminar o solo e águas subterrâneas. Sua maior contribuição em termos de nutrientes é com relação ao Ca, que possui alta mobilidade e é liberado para a solução do solo.

A partir de comparações entre os resultados obtidos na análise dos extratos dos solos, em batelada e em colunas de lixiviação, e a legislação para solos e águas subterrâneas (CONAMA 420/2009 e CETESB 195-E/2005), os elementos indesejáveis liberados no extrato não estão diretamente relacionados à presença de XR no solo. Em comparação entre as amostras que receberam adição de XR e as amostras de controle (testemunhas), muitos dos elementos determinados são constituintes do solo ou provenientes da adubação de base (NPK) ou, possivelmente, de experimentos anteriores no mesmo local.

O estudo realizado mostrou que o XR pode ser utilizado como condicionador de solo em conjunto com outros adubos ou fertilizantes sem adicionar elementos prejudiciais ao meio.

Palavras Chave: xisto retornado, condicionador de solo, elementos traço, ICP OES

ABSTRACT

This work is part of the Project "Xisto Agrícola", a cooperation plan among Embrapa Clima Temperado, Petrobras and several Brazilian universities to study the potential use of shale industrialization coproducts in agriculture. This work investigated the potential contribution of XR from the Shale Industrialization Unit (Petrobras) in São Mateus do Sul (PR), Brazil, as a coadjuvant to provide nutrients to the soil and to the crops, without presenting any risks related to the content of metals.

Soils that received increasing application of XR in the field were used in this study. The soil samples were collected from a field experimental area of the Soil Department, Federal University of Santa Maria (UFSM), Santa Maria, RS, Brazil. The experiment has been developed since 2011 and it has been used as the basis for other studies related to soil conditioning and plant growth. A sample of XR was used to evaluate the metallic elements desorption that can contribute to the plant nutrition and other elements which may be undesirable to the environment.

The treated soil and XR were characterized according to their physical, chemical and mineral characteristics. The digestion of XR was performed in order to determine the elements present. Desorption experiments were carried out in batch tests and in leaching columns tests using ultrapure water, in order to determine and quantify the elements present in the extracts from the tests. Moreover, desorption experiment were carried out in batch tests using acidic conditions; an acetic acid solution at pH 4.95 was used in order to evaluate the release of the elements under acidic conditions.

As results, the XR presents some elements that can be harmful to the environment, but also contribute with macro and micronutrients that are essential to plant growth and development. From the batch and leaching columns tests results, the toxic elements present in the XR are not desorbed from the matrix in significant amounts to contaminate soil and groundwater. The element Ca represents the greatest nutrient contribution, which has high mobility and easily released into the soil solution.

From comparisons among results obtained from the soil extracts analysis, batch and columns leaching tests, and the legislation for soil and groundwater (CONAMA 420/2009 and CETESB 195-E/2005), the undesirable elements released into the extracts are not directly related to the presence of XR on the soil samples. By the comparison among soil samples with XR and control samples, many of the elements are certain constituents from the soil or are from the fertilizer (NPK) or possibly from previous experiments at the same location.

The study showed that the XR can be used as a soil conditioner together with other fertilizers without adding harmful elements to the environment.

Key words: retorted oil shale, soil conditioner, trace elements, ICP OES

1. INTRODUÇÃO

Em meio a um cenário onde a sustentabilidade é o ponto forte do desenvolvimento em todos os seguimentos industriais, comerciais, entre outros, tem havido maior preocupação no sentido de evitar o desperdício e a inadequada disposição de coprodutos de toda a fonte. Um esforço tem sido feito para empregar subprodutos, coprodutos e resíduos gerados como matérias primas em outros setores, como na agricultura, por exemplo, visando aproveitar os nutrientes ainda presentes nestes subprodutos e rejeitos.

No setor de mineração, a exploração de reservas de xisto e seu processamento geram grande quantidade de material retornado, antes depositado nas áreas mineradas, sem valor algum. Várias pesquisas demonstraram que o xisto retornado possui potencial para contribuir com a fertilidade do solo e dos vegetais, tanto como fonte de matéria orgânica como fonte de nutrientes essenciais.

No processo de beneficiamento do xisto em São Mateus do Sul, PR, executado pela Unidade de Negócios da Industrialização do Xisto (PETROBRAS), é gerado o xisto retornado (XR), entre outros coprodutos, o qual tem sido utilizado em experimentos de campo como condicionador de solo. A Petrobras, em cooperação com a Embrapa Clima Temperado e várias universidades brasileiras, criou o Projeto Xisto Agrícola, com o intuito de desenvolver pesquisas para avaliar a potencialidade de aplicação de vários coprodutos da industrialização do xisto na agricultura, como fertilizantes e condicionadores de solo.

Em diversas áreas experimentais em que atua a Embrapa Clima Temperado, os processos de crescimento e nutrição de algumas culturas com adição de XR ao solo têm sido avaliados. A água de xisto também é um coproduto do processo de retortagem já empregado em fertilizantes foliares, pois contém diversos compostos orgânicos e inorgânicos em sua matriz.

O impacto causado pela mineração de xisto consiste principalmente na lixiviação de sais e espécies metálicas originários das pilhas de minério que retornam à mina e se acumulam, pois o processo de retortagem muda as características físicas e químicas do xisto, aumentando a mobilidade dos sais presentes. A liberação dessas espécies pode contaminar águas subterrâneas e causar problemas ambientais, além da potencial toxicidade para animais, plantas e seres humanos.

Estudos para a determinação de elementos lixiviados para camadas inferiores do solo que recebe o XR são necessários para avaliar o potencial de nutrição, mas também a presença de elementos potencialmente tóxicos ao ambiente em geral. Estudos em colunas de lixiviação e em batelada permitem avaliar esses fenômenos citados, contando com o controle do experimento em laboratório, tendo em vista que o experimento em campo passa por intempéries a todo o momento, sofrendo efeitos dos fenômenos naturais. Dessa forma, os experimentos em laboratório, em condições controladas, permitem avaliar as potencialidades positivas e negativas para o uso do XR no solo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Solo – características e composição

O solo possui inúmeros elementos em sua matriz mineral, alguns essenciais para o ciclo de vida de organismos e outros potencialmente tóxicos. Alguns elementos tóxicos estão presentes em quantidades excessivas devido aos processos de industrialização constantes, provocando poluição de diversas áreas no planeta (BOHN *et al.*, 2001). Estas espécies podem ser absorvidas pelas plantas ou lixiviadas podendo atingir os lençóis freáticos, prejudicando o ambiente (TAN, 1993). Os principais elementos encontrados no solo são O, Si, Al, Fe, C, Ca, K, Na, Mg, Ti, N, S, Ba, Mn, P e, possivelmente, Sr e Zn, em ordem decrescente de concentração. Os demais elementos são encontrados em quantidades traço no solo (SPARKS, 2003; SPOSITO, 2008).

O solo é o produto residual da ação do intemperismo sobre rochas e minerais, processo conhecido por pedogênese. Dentre os fatores responsáveis por esse processo estão o clima, o relevo, o tempo e os microrganismos que agem sobre a rocha matriz originando o solo (SPOSITO, 2008). Do ponto de vista químico, o solo é um sistema aberto, multicomponente, biogeoquímico contendo uma complexa mistura de sólidos, líquidos e gases. É um sistema sujeito constantemente a trocas de energia e massa com o ambiente (atmosfera, biosfera e hidrosfera), as quais estão envolvidas na formação do perfil e na qualidade do solo (BLAYA & GARCÍA, 2003; SPARKS, 2003; SPOSITO, 2008).

O sistema solo é composto de sólidos orgânicos e inorgânicos, ar, água, microrganismos e raízes de plantas (BOHN *et al.*, 2001). Em uma composição ideal para o crescimento de plantas, a parte sólida compreenderia 50 % do total (45 % mineral e 5 % orgânica), a composição de gases estaria entre 20 % a 30 % e de líquidos, também representaria 20 % a 30 %. As quantidades de líquidos e gases estão sujeitas a mudanças em sua proporção conforme o clima da região (BLAYA & GARCÍA, 2003; SPARKS, 2003). A maioria das propriedades que determinam a fertilidade do solo, como disponibilidade de nutrientes, capacidade de troca catiônica (CTC) e estrutura do solo, está principalmente relacionada à quantidade e à composição química da matéria orgânica (MO) do solo (GONÇALVES *et al.*, 2003; NARIMOTO, 2006).

A fase líquida do solo, também chamada solução do solo, é fonte de nutrientes para todos os organismos terrestres e o meio mais importante de transferência de elementos químicos essenciais à vida. Essa fase é constituída de água, retida nos poros em quantidades que dependem da quantidade e do tamanho dos poros. Entre suas atribuições destacam-se funções estruturais, na agregação e formação do solo, além de exercer efeitos diretos sobre a nutrição e crescimento das plantas. A solução do solo difere de outras soluções aquosas, pois, não é eletricamente neutra e possui mais cátions que ânions para promover o balanço de cargas, já que a superfície das partículas do solo é carregada negativamente (BOHN *et al.*, 2001).

Na fase gasosa, o oxigênio (O₂) é indispensável à respiração de plantas e raízes, além de ser parte importante na ação de microrganismos aeróbios. Outros gases provenientes da atmosfera que também possuem função no solo são N₂ e CO₂. Se a aeração do solo for reduzida, a atividade desses microrganismos diminui e atuam os anaeróbios, produzindo formas reduzidas de alguns elementos, estes quase sempre tóxicos ao ambiente (BLAYA & GARCÍA, 2003; OSMAN, 2013). Perdas gasosas do solo para a atmosfera podem ocorrer na forma de transpiração, evaporação e na forma de gases produzidos por transformações bioquímicas e geoquímicas (CO₂, NH₃, N₂, NO_x, SO₂, H₂S, CH₄, etc.), todas dependentes das características do solo e das condições ambientais (OSMAN, 2013).

A fase sólida do solo, composta de estruturas minerais e orgânicas, possui maior estabilidade, com menor capacidade de variação, sendo a principal fonte de informações quanto às características do solo. A parte orgânica, apesar de estar

presente em pequena quantidade, desempenha importante papel na melhoria das propriedades físicas (estrutura) e químicas do solo (intemperismo, complexos metálicos, transporte de nutrientes) (BLAYA & GARCÍA, 2003; OSMAN, 2013). A MO do solo é uma mistura de compostos orgânicos provenientes de plantas e animais em diferentes estágios de decomposição, também chamada de húmus, ou substâncias húmicas, as quais complexam íons metálicos e podem regular a disponibilidade de nutrientes. É essencial ao desenvolvimento de atividade biológica no solo, estabilizando sua estrutura e podendo interagir com poluentes orgânicos e inorgânicos (RUMPEL *et al.*, 2001; DICK *et al.*, 2006; USSIRI e JOHNSON, 2007; SEGNINI *et al.*, 2008). Na Figura 1 está uma representação da matéria orgânica do solo ligada a argilominerais e a complexação de íons metálicos.

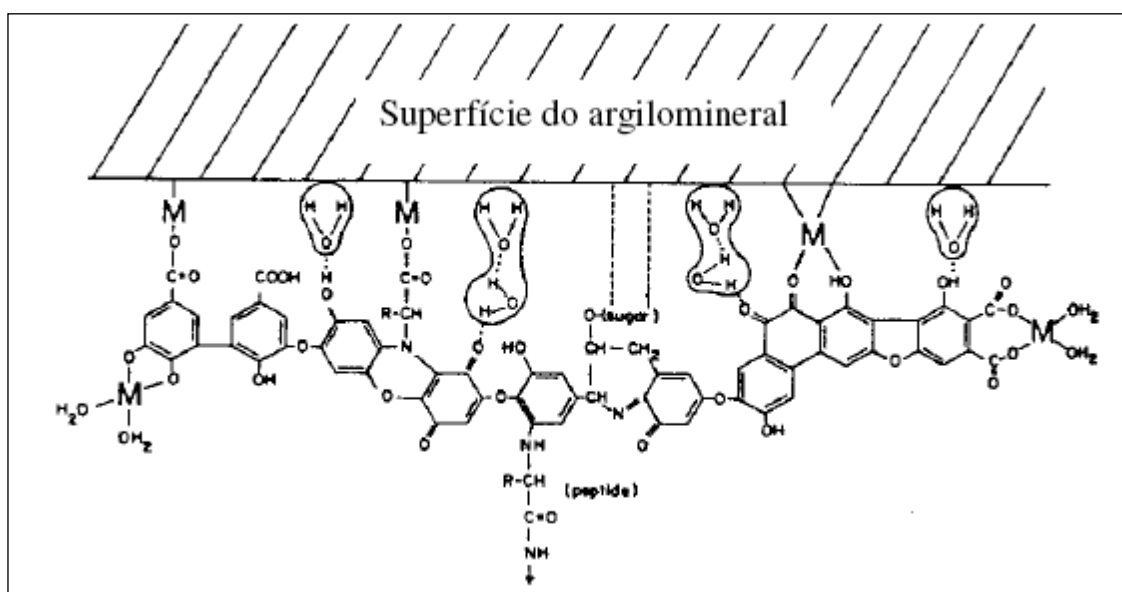


Figura 1 – Representação da matéria orgânica ligada a argilominerais no solo e complexação de íons metálicos, representados pela letra M (Adaptado de STEVENSON, 1994).

A parte mineral do solo é uma mistura de partículas, cujas características são atribuídas conforme seu tamanho, classificadas como areia, silte e argila (BLAYA & GARCÍA, 2003). Essa fração é formada por fragmentos de rochas e alguns minerais que variam no seu tamanho e composição, com predominância de silicatos e óxidos (TAN, 1993). Os componentes inorgânicos representam mais de 90 % dos componentes sólidos no solo, afetando reações de equilíbrio e cinética e

vários processos, devido às suas características de tamanho, área superficial e comportamento de carga (SPARKS, 2003; SPOSITO, 2008).

A maioria das estruturas minerais na crosta terrestre é formada a partir da ligação do ânion O^{2-} com íons metálicos, como Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} e Mg^{2+} , principalmente. Os principais minerais primários presentes no solo são os silicatos, classificados conforme a disposição e conectividade do grupo SiO_4 tetraédrico, com variações na razão Si/O. Os argilominerais, em geral, são formados por camadas de estruturas tetraédricas, de silicatos, e octaédricas, de aluminossilicatos (Figura 1) (OSMAN, 2013).

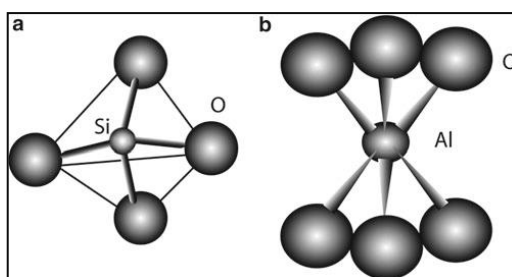


Figura 2 – Representações das estruturas de (a) silicatos e (b) aluminossilicatos presentes em argilominerais do solo (OSMAN, 2013).

O mineral mais comumente encontrado no solo é o quartzo (SiO_2), entre outros como feldspatos, piroxênios, olivina, anfíbolitos e micas. Essas estruturas possuem variações quanto à presença e quantidade de K, Al, Mg e Fe, por exemplo. O intemperismo desses minerais leva à formação de minerais secundários, como vermiculita, esmectita, caulinita e outros. Nas estruturas dos argilominerais também pode ocorrer substituição isomórfica (Figura 3), em que um íon Si^{4+} pode ser substituído por um íon Al^{3+} , devido à semelhança entre os raios iônicos, sem que a estrutura desse mineral seja rompida ou modificada. O Al^{3+} na estrutura octaédrica pode ser substituído pelos íons Mg^{2+} , Fe^{2+} e Zn^{2+} , provocando alteração no balanço de cargas da superfície mineral (MCBRIDE, 1994; OSMAN, 2013).

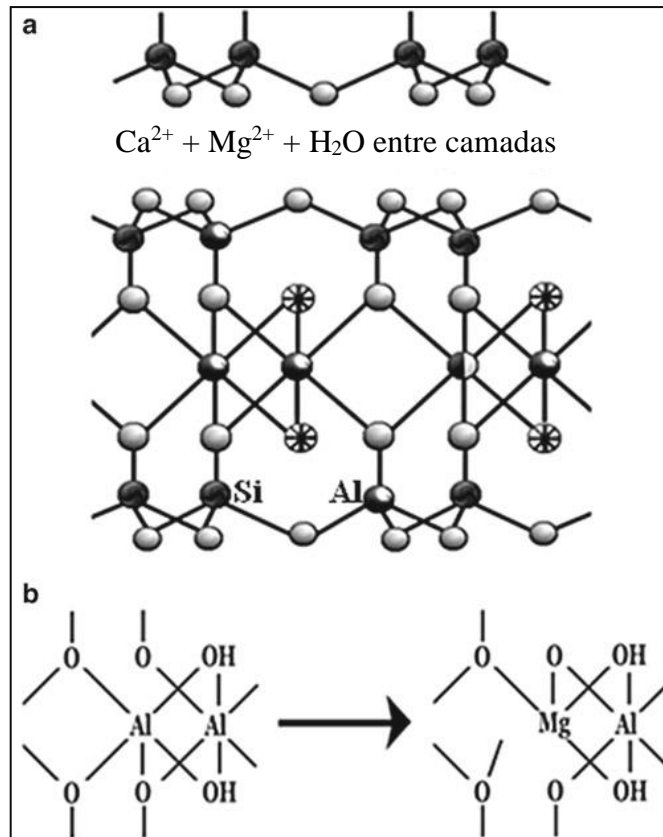
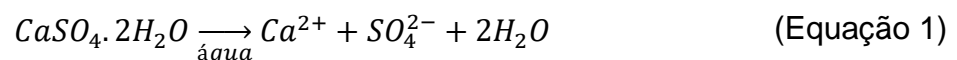


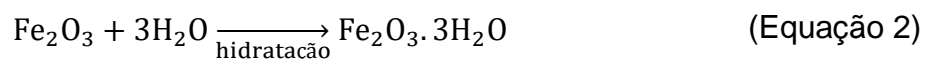
Figura 3 – Representação da substituição isomórfica nas estruturas (a) de sílica tetraédrica e (b) alumina octaédrica (OSMAN, 2013).

Os óxidos de Fe e Al desempenham um importante papel na sorção de vários íons metálicos presentes no solo. Alguns óxidos comuns são goetita, hematita, gibsitita e magnetita (OSMAN, 2013).

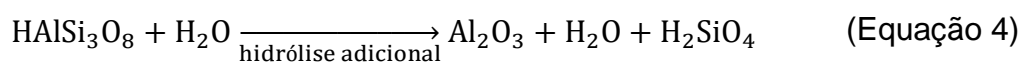
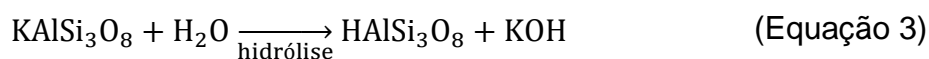
O processo de intemperismo possibilita a dissolução de minerais e rochas ao longo do tempo por meio de reações químicas às quais o meio está sujeito. Esse processo possibilita a formação das camadas iniciais do solo (OSMAN, 2013). A presença de ácidos em águas naturais pode acelerar a dissolução de alguns minerais, como o exemplo do gesso:



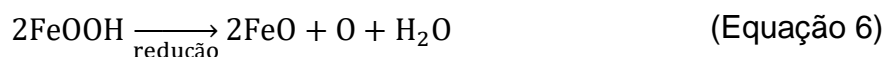
Muitos minerais ocorrem na forma hidratada, como é o caso dos óxidos de Fe e Al, com moléculas de água ligadas às suas estruturas:



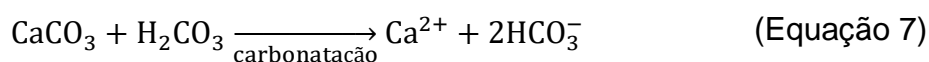
A hidrólise é uma das mais efetivas reações que ocorrem no processo de intemperismo, pois há substituição de cátions da estrutura do mineral por hidrogênios provenientes da água, o que deixa o mineral mais suscetível à decomposição por reações químicas ou outros agentes locais:



Dependendo das condições do meio, os minerais podem sofrer reações de oxidação ou redução:

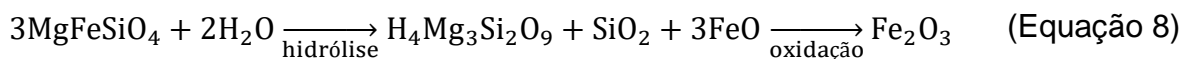


A liberação de CO₂ para o ambiente é um processo natural resultante da respiração de microrganismos e raízes. O CO₂ é naturalmente dissolvido na água e produz ácido carbônico (H₂CO₃). O processo de carbonatação é muito comum em intemperismo químico:



Existem vários outros ácidos orgânicos e inorgânicos disponíveis no ambiente que podem causar a queda nos valores de pH do meio, como HNO₃ (chuva ácida) e H₂SO₄ (oxidação e hidrólise da pirita, FeS₂), possibilitando a dissolução de minerais do solo. As plantas e a microbiota associada também podem contribuir para o intemperismo químico através da geração de compostos quelatos, modificação do pH pela produção de CO₂ e ácidos orgânicos, pela nitrificação causando exposição de maior área superficial do mineral e por afetar o tempo de residência da água. A produção de ácidos orgânicos mostra-se como fator de maior impacto no processo de intemperismo (OSMAN, 2013).

As reações citadas anteriormente podem ocorrer simultaneamente, ou, os processos podem ocorrer sequencialmente:



O processo de intemperismo sobre as rochas e minerais possibilita a formação de diferentes camadas no solo, praticamente paralelas à superfície. Cada uma dessas camadas é chamada horizonte, e possuem características químicas, físicas e biológicas distintas entre si. Avançando na profundidade há predominância de minerais, até atingir a rocha que deu origem ao solo. Cada uma dessas camadas é denominada pelas letras O, A, B e C, em termos gerais, variando conforme a localização e classificação do solo (OSMAN, 2013). Um perfil hipotético do solo pode ser observado na Figura 4, a seguir.

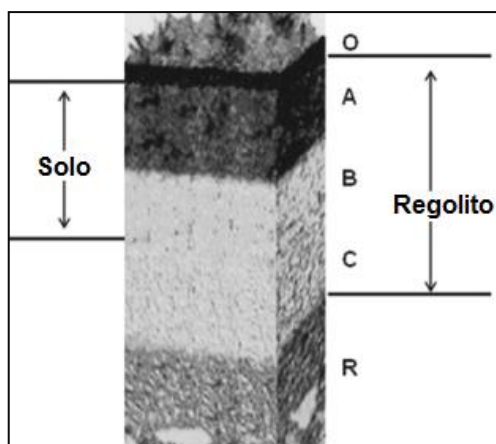


Figura 4 – Perfil hipotético do solo com os diferentes horizontes (O, A, B e C) e a rocha de origem (R) (adaptada de OSMAN, 2013).

O horizonte mais superficial (O) possui maior carga de matéria orgânica proveniente da decomposição de animais e vegetais, e pode estar presente ou ausente no perfil do solo. A partir do horizonte A, a predominância é de minerais intemperizados da rocha mãe, ficando logo abaixo do horizonte O, quando este estiver presente, e possui pequena quantidade de MO (húmus) misturada ao material inorgânico, que lhe confere uma cor escura e o diferencia dos demais horizontes. O horizonte B é a zona de máxima acumulação de materiais provenientes dos horizontes superficiais, e está logo abaixo do horizonte A, porém,

em solos com forte erosão, o horizonte B pode ficar exposto à superfície. Em regiões de climas úmidos, predominam argilominerais silicatados, óxidos de Fe e Al e, em alguns casos, húmus, sendo que em regiões áridas prevalecem sulfato e carbonato de cálcio, além de outros sais. O horizonte C difere dos demais por ser formado de material ainda não consolidado e não alterado pela pedogênese (OSMAN, 2013).

No estudo do solo e de suas propriedades, podem ser empregadas estratégias para manter sua estrutura original, na qual o solo é recolhido da superfície até camadas mais profundas sem revolvimento, mantendo características representativas de cada horizonte. Esse tipo de estudo utiliza o solo indeformado, o que significa que suas propriedades permanecem as mesmas, sem mudança de densidade, porosidade e outras características, o que possibilita estudos aproximados do que ocorre no ambiente real.

Nem sempre é fácil ou possível desenvolver experimentos com solo indeformado. Na maioria das vezes, o solo é coletado com o maior cuidado possível, em camadas, para que suas características individuais possam ser estudadas e avaliar o que ocorre em cada horizonte, conforme suas características. Nesse caso, há perdas relativas à agregação dos componentes do solo e características originais, como as já citadas (MARGESIN & SCHINNER, 2005).

2.2. Nutrientes e elementos tóxicos presentes no solo

Podem ser denominados nutrientes aqueles elementos que são essenciais para o desenvolvimento das plantas, bem como para as mesmas completarem seu ciclo vegetativo. Essas espécies podem ser classificadas em macronutrientes, as quais estão presentes em teores mais elevados no solo, e, em consequência chegam a se apresentar em níveis de % nos tecidos das plantas. Dentre tais elementos, pode-se citar N, P, K, Ca, Mg e S, além de C, H e O, sendo que o carbono é originário do ar atmosférico na forma de CO₂, o oxigênio e hidrogênio vêm da água, podendo o oxigênio ser oriundo também do ar (LUCHESE *et al.*, 2001; MANAHAN, 2001; SPOSITO, 2008). Os animais precisam ainda de Cl e Na como macronutrientes (BOHN *et al.*, 2001).

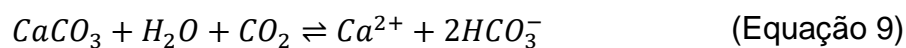
Os elementos Ca, Mg e K, em sua forma iônica, ocorrem predominantemente como cátions trocáveis no solo. O Na não é um elemento essencial para as plantas,

porém, pode substituir parte do K essencial para algumas plantas. Em contraste, o excesso de Na em solo é preocupante, pois pode inibir o movimento da água por entre os poros do solo. Em solos produtivos os cátions trocáveis estão presentes na ordem decrescente de concentração $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$, o desequilíbrio nessa ordem pode causar problemas para as plantas (BOHN *et al.*, 2001; MANAHAN, 2001).

Os elementos Ca, K e Mg têm maior afinidade pelos colóides do solo (partículas de argila e húmus) em relação ao Na, por isso são mais fortemente sorvidos ao solo, enquanto o Na é facilmente removido pela ação da água (LEPSCH, 2002). O elemento Ca não é biodisponível em solos ácidos, o que prejudica o desenvolvimento vegetal, pela competição com o íon H^+ pela absorção, por isso é utilizado o calcário (calcítico ou dolomítico) para correção da acidez do solo (OSMAN, 2013).

Em solos alcalinos, nos quais os elementos Mg, Na e K estão presentes em grande quantidade, pode ocorrer deficiência de Ca para as plantas, devido à competição com aqueles elementos (BOHN *et al.*, 2001; MANAHAN, 2001). A disponibilidade de Mg para as plantas depende da razão Ca/Mg. Se esta razão for muito alta, haverá problemas na disponibilidade do Mg no meio. Caso haja excesso de K e Na no solo, isto também poderá afetar a disponibilidade deste elemento (MANAHAN, 2001).

O potássio é um mineral essencial ao organismo, encontrado nos principais órgãos do corpo. Na agricultura, atua na ativação de importantes enzimas, tem ação reguladora da osmose e atua na síntese e armazenamento de carboidratos (MANAHAN, 2001; NASCIMENTO *et al.*, 2009). Quanto maior a produtividade da cultura, mais K é removido do solo. Quando é adicionado fertilizante nitrogenado ao solo, há aumento na retirada de K pelo solo, porém, a maior parte do potássio absorvido pelas plantas não é exportado pelos grãos, já que permanece na fitomassa da parte aérea e retorna ao solo via decomposição desta. Assim, o potássio pode ser um nutriente limitante em solos fertilizados com outros nutrientes (MANAHAN, 2001). Algumas rochas como carbonatitos, xisto e rochas vulcânicas são ricas em K, Ca, Mg, além de diversos micronutrientes, podendo ser aplicadas em determinadas concentrações ao solo como condicionadores (NASCIMENTO *et al.*, 2009), como exemplificado na Equação 9.



Em relação ao crescimento de plantas, o nitrogênio (N) é um dos elementos mais importantes a se considerar no solo. A química do nitrogênio muda conforme as reações que sofre (oxidação, redução, desnitrificação, fixação de N), as quais sempre ocorrem por meio de atividade microbiana. Apenas algumas espécies de microrganismos são capazes de realizar o processo de fixação de N, que necessita de mais energia para ocorrer, a qual é fornecida pela fotossíntese (BOHN *et al.*, 2001).

O fósforo (P) é um elemento essencial à vida, pois entra na composição do núcleo das células de todos os seres vivos (LOUREIRO *et al.*, 2009). Está presente na forma de fosfatos na litosfera, e pode ocorrer nas formas dissolvida, coloidal ou particulado, mas a forma predominante é como ortofosfato, nas suas formas protonadas (HPO_4^{2-} e $H_2PO_4^-$) (MANAHAN, 2001; MONBET & MCKELVIE, 2007). Em função das colheitas e da exportação para os grãos, é necessária a reposição de P regularmente pela aplicação de fertilizantes no solo (LOUREIRO *et al.*, 2009) já que a maioria do fósforo aplicado é sorvido às argilas e óxidos de ferro e alumínio presentes nos solos (as quantidades de fósforo aplicadas dependem do teor de argila presente nos solos).

O enxofre (S), também considerado um macronutriente secundário, pode ser encontrado em erupções vulcânicas e em rochas sedimentares como carvão e folhelho pirobetuminoso (xisto betuminoso), é extraído de sulfetos metálicos e sulfatos e pode ser recuperado de gases naturais ou industriais (ALBUQUERQUE *et al.*, 2009). No solo está presente em reações de oxidação e redução (BOHN *et al.*, 2001). O S é assimilado pelas plantas na forma de SO_4^{2-} , mas em locais em que há contaminação atmosférica por SO_2 , também pode haver absorção na forma de dióxido. O íon sulfato geralmente está presente no solo em minerais insolúveis ou em sais muito solúveis facilmente lixiviados. Nos casos em que está combinado com o íon K^+ se torna mais biodisponível, por sorver ao solo dificultando a lixiviação (MANAHAN, 2001).

Os micronutrientes se apresentam em menores teores no solo, e conseqüentemente nas plantas, sendo que alguns dos elementos que podem ser citados como essenciais para as plantas são: B, Fe, Mn, Mo, Cu, Zn e Cl (MCBRIDE, 1994). Outros elementos não são considerados essenciais, porém

possuem efeitos de estimular o crescimento das espécies vegetais. As plantas podem absorver elementos sem função biológica conhecida, os quais podem apresentar efeitos altamente tóxicos às mesmas, bem como aos seres humanos, mesmo em baixos teores (PERALTA-VIDEA *et al.*, 2009). Alguns elementos podem ser acumulados pelas plantas e conseqüentemente transferidos para a cadeia alimentar (PATRA *et al.*, 2004), e podem apresentar toxicidade, dependendo de suas concentrações no solo, na água e nas plantas (BOHN *et al.*, 2001). A Tabela 1 mostra alguns dos principais micronutrientes e espécies tóxicas não essenciais presentes em solos, bem como suas funções e ou efeitos (LAGAS *et al.*, 1984; JONES *et al.*, 1990; KORNDORFER *et al.*, 1999; BOHN *et al.*, 2001; MANAHAN, 2001; MARCOVECCHIO *et al.*, 2007).

Assim como os macronutrientes, os micronutrientes e as espécies tóxicas presentes no solo também são influenciados por fatores como teor de matéria orgânica, especialmente as substâncias húmicas, e por fases minerais, como óxidos metálicos e argilominerais. A matéria orgânica do solo apresenta valores de área superficial da ordem de 800 a 900 m² g⁻¹, o que gera capacidade de troca catiônica entre 150 e 300 cmol kg⁻¹, sendo, portanto, um fator essencial no que diz respeito à retenção e lixiviação de micronutrientes e outras espécies nos solos. Outros aspectos de grande importância são: o pH do solo, a formação de espécies pouco solúveis, a ocorrência de reações de complexação e o potencial de redução e oxidação, além da influência dos microrganismos presentes no solo (MCBRIDE, 1994). Esses fatores podem comprometer a disponibilidade ou labilidade dos elementos no solo, influenciando, portanto, na mobilidade e absorção de diversas espécies pelas plantas (MCBRIDE, 1994; SPARKS, 2003).

Nesse sentido, a especiação de um dado elemento no solo, seja ele de origem natural ou como poluente, tem um papel muito mais significativo do que a determinação da composição total no solo (MCBRIDE, 1994; DEGRYSE *et al.*, 2009), o que torna de grande importância o estudo da mobilidade de nutrientes e espécies tóxicas em solos.

Tabela 1 – Principais micronutrientes e espécies tóxicas presentes em solos

Elemento	Descrição
Ag	Não essencial, mas estimula o crescimento de algumas espécies vegetais.
Al	Não essencial; moderadamente tóxico para plantas e animais; pode estar ligado ao Mal de Alzheimer.
As	Tóxico mesmo em baixas concentrações para plantas e animais, mas particularmente tóxicos para animais. Acumula nas plantas e é transferido à cadeia alimentar.
Au	Não essencial, mas estimula o crescimento de algumas espécies vegetais.
B	Micronutriente. Atua em muitas reações biológicas importantes, sem mecanismo ou papel bem definido. Pode estar envolvido em reações enzimáticas.
Ba	Evidências de que possa ser um elemento essencial. Moderadamente tóxico em formas solúveis.
Cd	Tóxico mesmo em baixas concentrações para plantas e animais, mas particularmente tóxico para animais.
Cl	Micronutriente. Nos cloroplastos é um fator essencial para a fotossíntese.
Co	Não essencial, mas estimula o crescimento de algumas espécies vegetais. Considerado mais tóxicos para plantas que animais. Importante para microrganismos que fixam o nitrogênio atmosférico.
Cr (VI)	Tóxico mesmo em baixas concentrações para plantas e animais, mas particularmente tóxico para animais.
Cu	Micronutriente. Necessário em baixas concentrações, caso contrário se torna tóxico ao meio. Mais tóxico para plantas. Componente metálico de enzimas vegetais seja como ativador ou como formador de elos como grupo prostético.
Fe	Micronutriente. Parte de vários sistemas enzimáticos vegetais e componente metálico de enzimas.
Hg	Tóxico mesmo em baixas concentrações para plantas e animais, mas particularmente tóxico para animais. Acumula nas plantas e é transferido à cadeia alimentar.
Mn	Micronutriente. Componente metálico de enzimas vegetais. Papel importante no processo fotossintético.
Mo	Micronutriente. Componente de enzimas que catalisam processos importantes nos vegetais, como a fixação de nitrogênio.
Ni	Mais tóxico para plantas. Toxicidade dependente da concentração.
Pb	Tóxico mesmo em baixas concentrações para plantas e animais, mas particularmente tóxico para animais. Acumula nas plantas e é transferido à cadeia alimentar.
Se	Não há toxicidade para os vegetais, mas há sintomas tóxicos para os animais.
Si	Não é um elemento essencial, mas traz efeitos benéficos no desenvolvimento de gramíneas (arroz).
Zn	Micronutriente. Participação na formação e funcionamento de sistemas enzimáticos vitais para plantas.

Fontes: MCBRIDE, 1994; MANAHAN, 2001; BOHN *et al.*, 2001; PATRA *et al.*, 2004; LOUREIRO *et al.*, 2009; PERALTA-VIDEA *et al.*, 2009.

2.3. Processos de sorção e dessorção em solos

O processo de sorção de nutrientes e de outras espécies em partículas do solo pode ser dividido em adsorção e absorção. A adsorção é um fenômeno que pode ser definido como sendo o enriquecimento de um ou mais componentes na camada interfacial, chamado de adsorvente. Quando ocorre a transferência de um componente de uma fase para outra é atribuído o nome de absorção. Geralmente é muito difícil, ou mesmo impossível conseguir discriminar experimentalmente qual dos dois fenômenos está ocorrendo, e assim, é mais apropriado o emprego do termo sorção (EVERETT, 1971; ESSINGTON, 2005).

O fenômeno da sorção ocorre quando moléculas do componente de um sistema se movem da fase líquida/gasosa para a fase sólida, ou vice-versa, sendo quantificado pelo coeficiente de partição (K_d). O coeficiente de partição é determinado pela razão entre a concentração (q) do soluto ou sorvato na fase sorvente e a concentração em equilíbrio (C) entre as fases, ou seja $K_d = q/C$ (ROSS & OLIVER, 1964; FOUST, 1980; SITE, 2001; DEGRYSE *et al.*, 2009). Esse processo, entre uma fase sólida e uma fase líquida pode ser entendido como sendo o resultado de uma reação reversível, quando uma condição de equilíbrio entre as duas fases foi atingida (SITE, 2001). Essa situação de reversibilidade envolve o processo de sorção e o processo inverso, chamado de dessorção, em que o soluto é liberado da superfície para a solução aquosa (ATKINS, 1999). Em ambas as situações (sorção-dessorção), o resultado líquido obtido pode ser avaliado empregando isothermas ou curvas de sorção-dessorção, para as quais é possível determinar a capacidade de sorção de um dado solo pelos íons metálicos ou outras espécies de interesse. A literatura pertinente aborda diversas formas de tratar os dados obtidos por estudos de interação, tais como as isothermas de Langmuir, Freundlich, BET, entre outras (RUTHVEN, 1984; MCBRIDE, 1994; ATKINS, 1999; SITE, 2001; SPARKS, 2003; BRADL, 2004).

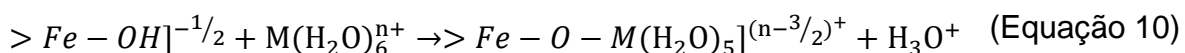
O solo tem a característica de sorver íons metálicos da solução aquosa, o que é de especial interesse para a agricultura, no que diz respeito à fertilidade e à questões ambientais, contaminação, poluição e remediação do ambiente contaminado. As espécies metálicas tóxicas estão entre os maiores contaminantes inorgânicos do solo. Os processos de retenção de íons ou outras espécies mais complexas são determinantes no destino dos mesmos no sistema solo-água.

Fatores como pH, espécies a serem sorvidas e tipo de solo influenciam no processo de sorção (BRADL, 2004).

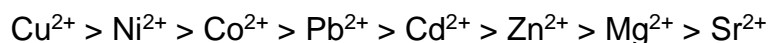
Segundo Suzuki (1990), os processos que regem a velocidade de transferência do íon metálico de uma fase para outra são: *i*) difusão ou transferência de massa do soluto para a camada e fluido que circunda a partícula do sorvente; *ii*) difusão no filme ou difusão do soluto na interface entre as fases líquida e sólida para o sólido e *iii*) sorção do soluto nas superfícies internas dos poros do sorvente. A difusão do soluto na superfície do sorvente ou difusão no filme é o fator limitante da velocidade de sorção, sendo que o gradiente de concentração do soluto na superfície do sorvente terá grande influência na velocidade de sorção (FOUST, 1980).

As interações entre a superfície do adsorvente e os íons metálicos acontecem por diferentes mecanismos. Bradl (2004) cita quatro tipos de interações que podem ocorrer: *i*) reações de complexação na superfície: basicamente entre complexos de esfera interna do íon metálico e a superfície dos grupos funcionais; *ii*) interações eletrostáticas: formação de complexos de esfera externa dos íons metálicos a certa distância da superfície; *iii*) expulsão hidrofóbica dos complexos metálicos contendo solutos orgânicos altamente apolares; *iv*) adsorção de complexos metal-polieletrólito devido à reduzida tensão superficial gerada por agentes surfactantes.

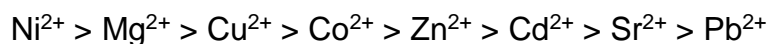
No solo, aluminossilicatos não cristalinos, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, além do interior de camadas de silicatos, possuem sítios que possibilitam a sorção química de espécies metálicas. Esses minerais possuem em comum, sítios com grupos OH⁻ ou íons metálicos ligados à moléculas de H₂O. Em óxidos de Fe, por exemplo, um elemento traço (M) pode se ligar conforme a reação seguinte (MCBRIDE, 1994).



A eletronegatividade do elemento é um fator determinante para a preferência de sorção. Para alguns íons metálicos bivalentes que podem formar ligações covalentes com o oxigênio presente na superfície de alguns minerais, a preferência pela sorção segue a seguinte ordem (MCBRIDE, 1994):



Porém, em relação à atração eletrostática, a seletividade é em função da relação carga/raio, e a ordem de preferência de ligação muda para os mesmos íons (MCBRIDE, 1994):



Os íons trivalentes Cr^{3+} e Fe^{3+} possuem processos de sorção preferenciais em relação a todos os demais íons metálicos mencionados. Os óxidos de Mn, em especial, possuem alta seletividade pelos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} e Pb^{2+} , demonstrando forte contribuição de ligação covalente nesse caso. Nos óxidos de Al e Fe e nos silicatos, há alta seletividade pela sorção dos íons Pb^{2+} e Cu^{2+} , demonstrando maior probabilidade por ligação eletrostática, visto que os íons citados hidrolisam facilmente. Os fenômenos de sorção e hidrólise podem acontecer simultaneamente nesse caso (MCBRIDE, 1994).

Os fenômenos de sorção e dessorção em solos têm sido estudados por vários autores buscando explicar os fenômenos que ocorrem quanto à retenção de íons metálicos e possibilidades de remediação de determinadas áreas (DUBE *et al.*, 2001; FLOGEAC *et al.*, 2005; VEGA *et al.*, 2006; KORF *et al.*, 2008).

Pierangeli *et al.* (2009) avaliaram a sorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} em um Latossolo Vermelho Distrófico quando é feita a calagem e a fosfatagem. Segundo os autores, a adição de calcário e fosfato afeta a sorção desses metais, que ficam mais retidos no solo. Entre os dois elementos, os pesquisadores observaram que o Pb tende a ficar mais sorvido do que o Cd.

Markiewicz-Patkowska *et al.* (2005) desenvolveram um estudo no intuito de avaliar o comportamento de íons de Cd, Cu, Cr, Pb e Zn em solos urbanos da Escócia, que estavam em contato com resíduos gerados no meio urbano (concreto, madeira). Neste trabalho, os pesquisadores concluíram que Cr e Zn são mais móveis e sua mobilidade depende do pH do meio. Os autores ainda destacam a importância desse tipo de estudo para avaliar a resposta do solo no caso da inserção de poluentes de várias fontes.

Vega *et al.* (2006) avaliaram a competição entre sorção e dessorção de elementos traços em solos de área minerada, da Espanha. Foram avaliados os comportamentos de Cd, Cr, Cu, Pb e Zn em relação às características do solo. Em

geral, a matéria orgânica predominou na retenção dessas espécies, em especial o Pb. Outros fatores importantes no processo foram os óxidos (Al, Fe e Mn), as micas, gibsitita, capacidade de troca catiônica (CTC) e presença de cloreto.

Outra pesquisa interessante foi realizada por Merdy *et al.* (2009), que avaliaram a sorção de Pb, Cu e Cr em solos submetidos por longo período à irrigação com água de efluente. O estudo foi conduzido com um solo arenoso por meio de testes em batelada e em colunas de lixiviação, em diferentes valores de pH. Conforme observado, o Cr³⁺ foi a espécie com maior capacidade de sorção ao solo, seguido do Pb²⁺ e do Cu²⁺, sendo este último o mais fracamente ligado ao solo. Os dados obtidos foram modelados para posterior avaliação de outros solos arenosos.

Em estudo realizado por Oliveira *et al.* (2010), foi avaliada a sorção de íons de Cu, Cd, Cr, Zn, Pb e Ni em diferentes solos do Estado de Goiás. Neste trabalho, os pesquisadores utilizaram a isoterma de Freundlich e conseguiram ajustar seu modelo matemático ao comportamento de sorção desses elementos. Em todos os solos avaliados o Cr³⁺ foi a espécie mais fortemente retida no solo.

Maranhão *et al.* (2013) realizaram um procedimento de otimização para determinação de As e Hg, por ICP-MS, em resíduos sólidos utilizando geração de vapor a frio (Hg) e geração de hidretos (As). O procedimento adotado foi o da norma NBR 10005/2004, com extração dos elementos por batelada em meio de ácido acético (pH ~ 4,93). Os autores aplicaram o método otimizado para avaliar a lixiviação desses elementos em xisto retornado. Através do procedimento demonstraram que o xisto retornado não é tóxico em relação a estes elementos.

Entre as maiores preocupações com o ambiente, destaca-se a presença de Hg como contaminante. Tersic *et al.* (2014) realizaram estudo em dois pontos localizados próximos a uma área de mineração de Hg, na Eslovênia, os quais foram avaliados quanto à mobilidade do Hg contido no solo. Experimentos de lixiviação mostraram que o cerca de 90 % do Hg lixiviado está na forma de complexos não reativos, que confirma sua preferência por ligações com a matéria orgânica. Uma parte do Hg presente pode formar complexos solúveis e percolar até camadas mais profundas do solo e também pode ser convertido biologicamente a metilmercúrio, altamente tóxico aos organismos aquáticos.

Diagboya *et al.* (2015) estudaram os efeitos do tempo e da presença de óxidos de Fe e matéria orgânica na retenção e redistribuição de Pb, Cd e Cu em

solos. Os estudos foram realizados em batelada. Os autores constataram que a matéria orgânica tem papel fundamental na retenção imediata dos elementos, porém, a dessorção acontece com o passar do tempo. Os óxidos de Fe não sorvem tão rapidamente esses elementos, mas, com o passar do tempo estes são sorvidos e a dessorção se torna cada vez mais difícil. Em relação aos contaminantes, o Pb tende a ficar mais fortemente sorvido, seguido do Cu e do Cd. A sorção do Pb, porém, diminui com o tempo.

2.4. Condicionadores de solos

Atualmente são muitos os tipos de condicionadores e aditivos utilizados para melhorar as condições de fertilidade do solo inclusive em áreas degradadas (SILVEIRA *et al.*, 2008a; MIRANDA *et al.*, 2011; SAMPAIO *et al.*, 2010). Os condicionadores de solo são compostos químicos eficientes em diminuir a solubilidade de elementos tóxicos presentes no solo, impedindo que sejam lixiviados. Os mais utilizados atualmente são calcário, gesso agrícola, hidroxiapatita e outras fontes solúveis de P, materiais ricos em Fe ou Mn, argilas e biossólidos com baixos teores de íons de metais tóxicos (SILVEIRA *et al.*, 2008a).

Uma das principais preocupações com a qualidade do solo começa pelo pH, pois a acidez do solo influencia criticamente nas condições de crescimento e desenvolvimento das plantas, principalmente em solos tropicais. Nesse caso, o corretivo mais utilizado tem sido o calcário, porém, sua ação é mais eficiente em camadas mais superficiais (0 – 20 cm), o que pode ainda prejudicar algumas culturas, sendo necessária a presença de íons (ex. NO_3^-) ou moléculas orgânicas transportadoras para que a ação do calcário possa ser mais efetiva em camadas profundas do solo (RAMOS *et al.*, 2006). Ramos e colaboradores (2006) descrevem o uso de diferentes condicionadores de solo para correção de acidez. Estes pesquisadores estudaram o fornecimento de Ca, Mg, Si e capacidade de correção do pH do solo comparando efeitos do calcário, do gesso e de silicatos, os quais foram aplicados ao solo em experimentos em colunas de lixiviação, tendo sido obtidos bons resultados. Segundo os autores, o gesso e as fontes de Si aumentaram os teores de Ca trocáveis e os silicatos utilizados foram mais eficientes na correção do pH do solo em relação ao calcário (até a camada 0 – 15 cm).

O uso de bio-sólidos em práticas agrícolas tem aumentado, porém, os efeitos de seus componentes em longo prazo ainda não são bem conhecidos. Estes são fontes de metais tóxicos que podem ser lixiviados e atingir fontes de água subterrânea, prejudicar a saúde de seres vivos, ou podem acumular-se nos solos reduzindo sua capacidade agrícola. Silveira e colaboradores (2008a) realizaram estudo para avaliar o efeito de condicionadores de solo na retenção de Cd, Zn e Cu em latossolos tratados com bio-sólido, os quais foram em sua maioria eficientes, porém, dependentes do metal e do tipo de solo.

Existem pesquisas com o intuito de diminuir a salinidade de solos em algumas regiões do Brasil. A técnica mais utilizada nesse caso é o uso do gesso para promover a lixiviação do excesso de sais, além de outros adubos de origem orgânica, como esterco e polímeros capazes de fornecer nutrientes ao solo diminuindo a retenção de sais. Miranda *et al.* (2011) avaliaram a influência de condicionadores químicos e orgânicos sobre as propriedades de um solo salino-sódico para recuperar seus atributos químicos e físicos. Segundo os pesquisadores, o uso de esterco, gesso e polímero foi capaz de melhorar as qualidades físico-hídricas do solo estudado.

As áreas com solos degradados no Brasil têm aumentado significativamente. O procedimento de recuperação dessas áreas é lento e requer o restabelecimento do solo e de suas propriedades físico-químicas. Para iniciar esta recuperação, torna-se importante a presença de matéria orgânica, relacionada ao grau de agregação das partículas do solo, influenciando diretamente na densidade, porosidade e capacidade de retenção do solo. Sampaio *et al.* (2012) realizaram um estudo para verificar o efeito da adição de lodo de esgoto na melhoria das características físicas de um solo degradado. Foi observado aumento de agregados e poros ao longo de meses, além de aumento da umidade do solo ao longo da pesquisa.

Muitos outros condicionadores têm sido estudados, principalmente quando há interesse em atender a necessidade de eliminar resíduos ou subprodutos industriais que possam vir a trazer riscos ambientais por serem dispostos inadequadamente no ambiente. Dentre estes, pode-se citar o xisto retornado, um subproduto da industrialização do xisto.

2.5. Subprodutos da indústria do Xisto e riscos ambientais

O folhelho pirobetuminoso, informalmente conhecido como xisto, é uma rocha de origem sedimentar que contém querogênio, o qual pode ser extraído como óleo e gás, em condições de alta temperatura e alta pressão (processo de pirólise ou retortagem). O querogênio é constituído basicamente de longas cadeias aromáticas condensadas, alcanos e ácidos graxos. Sua composição mineral varia em concentrações de quartzo, feldspatos, argilas (principalmente illita e clorita), carbonatos (calcita e dolomita), pirita e outros minerais (YEN & CHILINGAR, 1976; SNAPE, 1993; SPEIGHT, 2012). O xisto cru (ou bruto) possui minerais como CaO, SiO₂, K₂O e Fe₂O₃, de interesse para a agricultura (ADAMSON *et al.*, 2010).

Entre os coprodutos da mineração e industrialização do xisto podem ser citados os finos de xisto, o xisto retortado e a água de xisto. Os finos de xisto são rochas com as mesmas características do xisto cru, porém com granulometria menor do que a necessária para passar pelo processo de retortagem. Esses subprodutos são também armazenados em pilhas e podem retornar à mina para recompor o perfil do solo, pela recuperação da área degradada.

Após o processo de retortagem, o material resultante (xisto retortado – XR) retorna à mina para recompor o relevo. Este XR ainda apresenta em torno de 15 % de matéria orgânica, que representa quase o dobro do conteúdo de óleo extraído no processo de retortagem, e muitos nutrientes que podem ser empregados no condicionamento do solo para a agricultura (SILVEIRA *et al.*, 2009a e 2009b; NICOLINI *et al.*, 2011). Na composição da matriz do XR podem ser encontrados Al, As, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, S, Sb, Se, Si, Sr, Ti, Zn, Cl e SO₄, nas formas iônicas. As quantidades relativas de cada elemento dependem da localidade da mina, das quantidades de elementos na matriz (xisto cru), composição do querogênio e tecnologia empregada no beneficiamento (BELL *et al.*, 1986; JONES *et al.*, 1990 e 1992; JABER & PROBERT, 1999; ORUPÖLD *et al.*, 2008; NICOLINI *et al.*, 2011).

Os depósitos de xisto ocorrem em todos os continentes, porém, cada localidade possui uma geologia diferente que define a composição do xisto local. As diferentes geologias e diferentes composições do xisto impactam diretamente na quantidade e na composição do querogênio, variando a composição do óleo e do gás extraídos deste. Algumas reservas mundiais estão localizadas nos Estados Unidos, na Austrália, Brasil, Estônia, Rússia, China, Escócia e Espanha (BELL *et al.*, 1986; JONES *et al.*, 1990; MANGRICH *et al.*, 2001; SPEIGHT, 2012; GUTLEIN

et al., 2013). No Brasil, reservas de xisto ocorrem em diversos estados, sendo que a Formação Irati estende-se desde o Estado de São Paulo até a fronteira Brasil-Uruguaí e apresenta um afloramento expressivo na região de São Mateus do Sul – PR (Figura 5). Na Figura 6 está representado o processo de mineração e de beneficiamento do xisto realizado pela Petrobras.



Figura 5 – Mapa representando a extensão da Formação Irati, no sul do Brasil (TESSARO, 1998).

O impacto ambiental provocado pelas indústrias de mineração e beneficiamento de xisto ainda é um dos problemas limitantes do desenvolvimento destas atividades. A presença de compostos orgânicos perigosos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - HPAs), elementos traço e emissão de particulados contendo compostos perigosos à saúde humana são alguns dos problemas enfrentados (JABER & PROBERT, 1999). Apesar de todos os benefícios em relação ao conteúdo nutriente do xisto e do XR, a lixiviação de elementos traço para as águas subterrâneas é uma preocupação (ADAMSON *et al.*, 2010; ORUPÖLD *et al.*, 2008), pois o XR acumulado em pilhas ainda apresenta certa quantidade desses elementos (JABER & PROBERT, 1999).

Diariamente em São Mateus do Sul (PR), na Unidade de Negócios da Industrialização do Xisto (Petrobras/SIX), são processadas 7800 toneladas de xisto bruto, gerando 6600 toneladas de XR e outros subprodutos (SILVEIRA *et al.*, 2009a e 2009b).

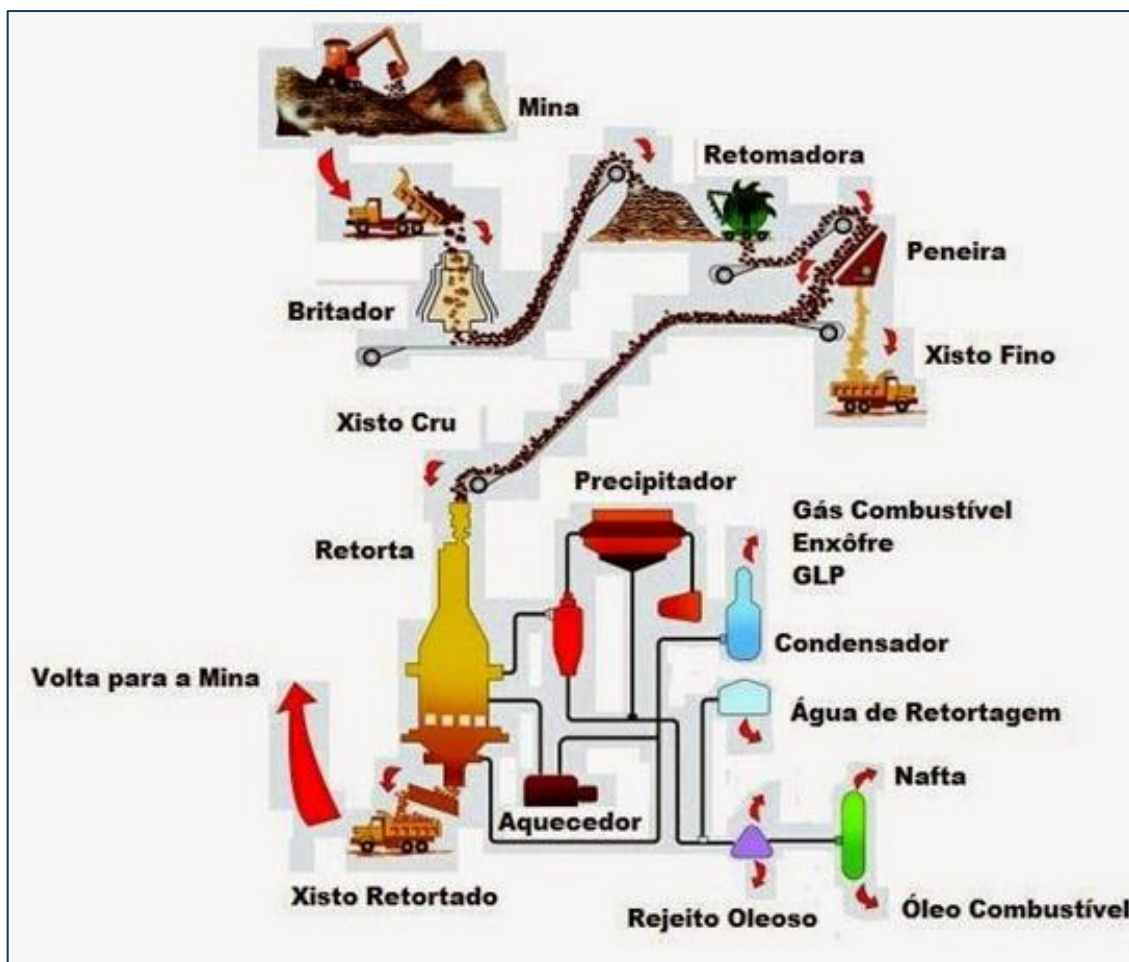


Figura 6 – Etapas do Processo Petrosix (PETROBRAS).

Vários estudos relacionados à aplicação do XR ao solo sob cultivo demonstraram bons resultados em relação ao seu uso em fertilizantes e condicionadores de solo, sem prejuízos ao crescimento e desenvolvimento das culturas.

Em experimento com adição de XR em doses crescentes em solo com cultura de tomateiro, Pereira & Vitti (2004) concluíram que a adição de XR ao solo não causou variação de pH e contribuiu para adição de S e Si ao solo e às folhas de tomateiro. Foi verificado, ainda, aumento da disponibilidade de P ao meio.

Chaves & Vasconcelos (2006) também realizaram experimento semelhante utilizando a cultura de milho como referência. Segundo os autores, a adição de XR ao solo aumentou a soma de bases trocáveis e as quantidades de S e Si, porém, as doses de XR adicionadas não foram suficientes para influenciar o crescimento do milho.

Apesar da presença de elementos traço no xisto retornado e outros subprodutos, Silveira *et al.* (2009b) não detectaram alteração nas concentrações desses elementos ao estudarem o desenvolvimento de batatas (cultivares Ágata e Baronesa) cultivadas em solo condicionado com subprodutos do xisto.

Doumer *et al.* (2011) desenvolveram trabalho avaliando a ação do XR sobre várias enzimas do solo. Segundo os autores, esse coproduto não provoca degradação biológica do solo. O estudo também possibilitou verificar a redução da emissão de CO₂, indicando que a adição do XR pode ser uma estratégia para preservar o C do solo, já que a matéria orgânica e física e quimicamente protegida pela estrutura do XR, evitando a perda de C.

Ao estudar a ação conjunta da adição de XR e resíduos culturais no solo, Leão *et al.* (2014) constataram que o XR possibilita maior retenção do C adicionado a partir desses resíduos culturais, mais especificamente das folhas. Em comparação com adição somente das folhas ao solo, a adição de XR aumentou em 21 % a retenção de C no solo.

Em virtude da necessidade de uma avaliação sobre aspectos relacionados com a possível lixiviação de elementos tóxicos, ou mesmo de micronutrientes do solo em decorrência da aplicação de condicionadores, a utilização de técnicas analíticas com limites de quantificação apropriados é de fundamental importância.

2.6. Legislação Ambiental

A legislação ambiental brasileira apresenta variações de padrões de qualidade conforme a fonte ou corpo de água que está sendo avaliado. Alguns órgãos ambientais possuem normas que regulamentam as concentrações máximas de certas substâncias químicas que tenham atividade tóxica no organismo humano.

A Decisão nº 195-2005-E, da Companhia de Tecnologia de Saneamento do estado de São Paulo (CETESB) dispõe sobre a aprovação dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos valores orientadores de 2001, e dá outras providências. O documento descreve alguns conceitos utilizados: *i*) valor de referência de qualidade (VRQ): concentração de determinada substância que define a qualidade natural da água, utilizada como referência nas ações de prevenção da poluição; *ii*) valor de prevenção (VP): concentração de determinada substância acima da qual podem ocorrer alterações

prejudiciais à qualidade da água subterrânea; *iii*) valor de intervenção: concentração de determinada substância acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), na Resolução 357/2005 dispõe sobre corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes. Esta Resolução foi complementada e alterada pela Resolução 430/2011, que dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes. Estas duas Resoluções não estabelecem limites relativos ao lançamento de efluentes em solo.

Na Resolução CONAMA 396/2008, estão dispostas as classificações e diretrizes ambientais para enquadramento de águas subterrâneas. Nesta Resolução estão disponíveis parâmetros com maior probabilidade de ocorrência em águas subterrâneas e os valores máximos permitidos, considerado o uso preponderante da água: *i*) consumo humano; *ii*) dessedentação de animais; *iii*) irrigação; e *iv*) recreação.

A Resolução 420/2009, do CONAMA, dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.

A norma brasileira ABNT NBR 10005/2004 define o procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, visando classificá-los como perigosos (classe I) e não perigosos (classe II).

A norma alemã DIN 38414 (S4) (1984) especifica outro procedimento (teste de conformidade) utilizado para avaliar a lixiviação de elementos químicos em resíduos através de testes em batelada com água ultrapura.

2.7. Projeto Xisto Agrícola

O Projeto Xisto Agrícola surgiu com o intuito de aplicar os coprodutos da industrialização do xisto (xisto retornado, calxisto, finos de xisto, água de xisto) como condicionadores de solo e fertilizantes foliares. Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos, como já mencionado anteriormente, mas experimentos instalados por longos períodos permitem melhor avaliação da ação desses coprodutos no ambiente.

A água de xisto já está liberada pelos órgãos ambientais para sua comercialização, porém, os demais coprodutos necessitam de liberação com base em evidências científicas de que melhoram a qualidade do solo e das culturas, sem prejudicar o ambiente.

O presente trabalho é uma vertente do Projeto Xisto Agrícola, que visa avaliar o potencial do XR para aplicação em campo, incrementando nutrientes e melhorando a qualidade do solo. São duas necessidades ambientais avaliadas neste trabalho: segurança ambiental e eficiência agronômica.

Através do estudo de dessorção de elementos químicos para o ambiente, pode-se avaliar a introdução e disponibilidade de macro- e micronutrientes ao solo, além de verificar a presença de elementos em níveis tóxicos ao solo, às plantas e ao ser humano. Este trabalho é de grande importância para a segurança ambiental, contribui para a eliminação do acúmulo de XR após o beneficiamento do xisto cru e coloca o XR como alternativa para uso agrícola.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Estudar a dessorção de espécies metálicas em solos que receberam doses crescentes de xisto retornado, avaliando a liberação de nutrientes (eficiência agrônômica) e a possível liberação de elementos metálicos indesejáveis (segurança ambiental) para o solo.

3.2. Etapas

A fim de cumprir o objetivo geral, algumas etapas foram cumpridas:

- Caracterizar amostras de solos que receberam aplicação de diferentes doses de xisto retornado (XR), empregando técnicas como Difração de Raio X (XRD) e Fluorescência de raio X (XRF), e determinação de parâmetros físico-químicos;
- Realizar estudos em batelada e por colunas de lixiviação, para avaliar os processos de dessorção dos compostos inorgânicos presentes nos solos estudados;
- Determinar os teores dos elementos As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn nas amostras originárias de ensaios de dessorção dos solos, pela técnica de Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), e Na e K por Fotometria de Chama;
- Efetuar comparação dos resultados com base na legislação ambiental brasileira, a fim de verificar a viabilidade do uso de XR como um condicionador de solo, em termos de eficiência agrônômica e segurança ambiental.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Xisto Retornado

O XR aplicado ao solo, neste trabalho, é proveniente do processo de beneficiamento do xisto, realizado pela Petrobras, em São Mateus do Sul (PR). O XR é um dos coprodutos da pirólise do xisto cru, para extração de óleo e gás. Este coproduto, que é acumulado em pilhas na mina, ainda possui potencial para fornecimento de matéria orgânica e nutrientes, podendo ser utilizado na agricultura, como já mostrado em trabalhos prévios.

Pesquisas foram realizadas no âmbito do Projeto Xisto Agrícola para definir a granulometria que indicasse melhor aproveitamento dos nutrientes liberados. Em trabalho realizado por Doumer *et al.* (2011), a granulometria utilizada foi < 0,3 mm. A partir disso, o XR foi aplicado ao solo para estudar o seu comportamento e sua contribuição para a nutrição de diferentes culturas.

4.2. Amostragem dos solos

As amostras adubadas em campo foram coletadas na área experimental da Universidade Federal de Santa Maria - RS. O solo onde foram conduzidos os experimentos foi classificado como Argissolo Vermelho Distrófico arênico (EMBRAPA, 2009), com os seguintes atributos químicos: pH: 5,4; MO: 18 g kg⁻¹; P: 31 mg dm⁻³; K: 105 mg dm⁻³, Mg: 1,22 cmol_c dm⁻³, Ca: 3,3 cmol_c dm⁻³, H + Al⁺: 2,35 cmol_c dm⁻³ (DOUMER *et al.*, 2011). Segundo Reinert *et al.* (2007), este é um solo bem drenado, originado a partir de arenitos. Algumas características texturais deste solo são fornecidas na Tabela 2 (REINERT *et al.*, 2007).

Tabela 2 – Características texturais do Argissolo Vermelho Distrófico arênico (REINERT *et al.*, 2007).

Profundidade (cm)	Areia (0,05 – 2 mm)	Silte (0,002 – 0,05 mm)	Argila (< 0,002 mm)
	g kg ⁻¹		
0 – 25 cm	730	120	150
25 – 65 cm	780	100	120

Estes solos foram adubados com o subproduto XR, em sistema de rotação de culturas em plantio direto com espécies anuais de verão e de inverno conforme descrição na Tabela 3. A aplicação do XR foi realizada por lançamento em superfície, sempre antecedendo a semeadura de feijão, o qual foi semeado sobre resíduos culturais de aveia preta. As áreas de plantio analisadas (parcelas) possuem 25 m² cada (5 x 5 m) e foram realizadas quatro repetições para cada tratamento (quadruplicata de T1 a T6), designadas pelas letras de A, B, C e D (DOUMER, 2011). O experimento é distribuído aleatoriamente em campo para que a amostra composta (A + B + C + D) possa ser representativa do local, sem que haja influências específicas sobre as parcelas. Os blocos foram alocados de acordo com a ordem em que foram iniciados os experimentos (condicionamento e plantio). A distribuição dos tratamentos está representada no esquema a seguir.

BLOCO 3						BLOCO 1					
T2 B	T1 B	T3 B	T4 B	T6 B	T5 B	T5 A	T6 A	T1 A	T3 A	T4 A	T2 A
BLOCO 4						BLOCO 2					
T6 D	T5 D	T4 D	T1 D	T3 D	T2 D	T4 C	T2 C	T1 C	T3 C	T6 C	T5 C

Na Tabela 3 estão descritos os seis diferentes tratamentos utilizados nos experimentos: solo testemunha (T1, sem adição de XR), solos com adubação de base e adições crescentes de XR (T2, T3 e T4), solo testemunha absoluta (T5, sem adubação e sem XR) e solo com adição de XR (T6, sem adubação de base).

Tabela 3 – Amostras coletadas em Santa Maria (RS) e os diferentes tratamentos aplicados em campo.

Amostras	XR (superfície) (kg ha ⁻¹) – doses acumuladas				
	Doses anuais aplicadas	1 ^a coleta	2 ^a coleta	3 ^a coleta	4 ^a coleta
T1	0	0	0	0	0
T2	750	1500	2250	2250	3000
T3	1500	3000	4500	4500	6000
T4	3000	6000	9000	9000	12000
T5	0	0	0	0	0
T6	1500	3000	4500	4500	6000

T1: NPK sem XR; T2: NPK + 750 kg ha⁻¹ XR; T3: NPK + 1500 kg ha⁻¹ XR; T4: NPK + 3000 kg ha⁻¹ XR; T5: testemunha absoluta; T6: sem NPK 1500 kg ha⁻¹ XR.

O XR foi aplicado primeiramente na safra 2009/2010 e posteriormente nas demais safras da cultura de feijão, conforme indicação na Tabela 3. Foi feita uma única aplicação anual com XR e foi escolhida a cultura de feijão, por ser de grande importância econômica. As aplicações foram realizadas após as amostragens dos solos e estão explicitadas a seguir:

- 2009 – 1ª aplicação de XR
- 2010 – 2ª aplicação de XR
- Novembro/2011 – 3ª aplicação de XR
- Janeiro/2013 – 4ª aplicação de XR

A coleta dos solos foi realizada nos períodos de verão e inverno, em três ou quatro profundidades, conforme a coleta, totalizando duas amostragens anuais. Para as três primeiras coletas foram escolhidas duas profundidades (0 – 5 cm; 5 – 10 cm), doze amostras por coleta, e a quarta coleta foi efetuada em quatro profundidades (0 – 5 cm; 5 – 20 cm; 20 – 40 cm; 40 – 60 cm), com total de vinte e quatro amostras, por apresentar a maior dose acumulada de XR aplicado.

Após a coleta, as amostras foram secas em Santa Maria – RS, reservadas em sacos plásticos, etiquetadas e enviadas ao Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (DQUI-UFPR) para a condução do presente trabalho.

O procedimento de coleta foi feito com abertura de covas com uma pá, separando-se os solos de cada profundidade, conforme a coleta (Figura 7). Como foram feitas quatro repetições para cada tratamento (quatro áreas de plantio), cada repetição contribuiu com um quarto da amostra total, compondo a amostra representativa do experimento em campo.



Figura 7 – Procedimento de coleta das amostras de solo na área experimental, em Santa Maria – RS.

As amostras de solos foram quarteadas para a realização dos experimentos em batelada. Partiu-se de aproximadamente 1,0 kg de amostra até se obter a massa desejada para o experimento (2 g), separando-se as triplicatas para o experimento em batelada. Neste processo a amostra de solo foi colocada em um recipiente, homogeneizada e despejada sobre as canaletas do quarteador (Figura 8). Deste modo todas as granulometrias, que compõem a amostra como um todo, foram repartidas igualmente, compondo uma amostra representativa.



Figura 8 – Quarteador utilizado na preparação das amostras.

4.3. Equipamentos, soluções e reagentes

Para a caracterização por Difractometria de Raios X (XRD), as amostras no estado sólido foram colocadas em porta amostras com 25 mm de diâmetro e analisadas em difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com parâmetros de 40 kV e 40 mA. Os ângulos de varredura foram entre 10 e 80° (2θ), com velocidade de 2 °/min.

A caracterização por Fluorescência de Raios X (XRF) foi realizada com as amostras no estado sólido. As amostras foram quarteadas e pulverizadas em moinho excêntrico de vibração, em painéis de carbetto de tungstênio, marca Amef. Após estes procedimentos cerca de 7,0 g ($\pm 0,1 \text{ mg}$) das amostras foram misturadas a uma cera orgânica ($\sim 1,4 \text{ g} \pm 0,1 \text{ mg}$) para a preparação de pastilhas as quais foram analisadas diretamente no equipamento, marca Panalytical, modelo Axios Max.

As amostras foram também caracterizadas por parâmetros físico-químicos de interesse agrônômico: pH, teores de Al, Ca, Mg, K, C e P. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Fertilidade do Solo, Departamento de Solos, no Setor de Ciências Agrárias da UFPR.

Para as determinações dos elementos químicos presentes foi utilizado um Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), da marca Thermo Scientific, modelo iCAP 6500, disponível no GQA; e Fotômetro de Chama da Marca Micronal, modelo B462, disponível no DQUI-UFPR. Soluções padrão de cada um dos elementos estudados foram preparadas a partir de sais solúveis na forma de nitratos ou cloretos, ou mesmo empregando soluções padrão multi-elementares para ICP OES. As soluções foram diluídas de forma conveniente para a elaboração das curvas analíticas, respeitando a faixa linear de trabalho para cada elemento por ICP OES ou por fotometria de chama. Os sais ou as soluções foram adquiridos de fornecedores usuais (Merck, Aldrich, Sigma ou similar), bem como ácidos, bases e demais reagentes, todos em grau analítico de pureza.

As medidas de pH e condutividade elétrica foram feitas empregando os equipamentos da marca MS Tecnopon Equipamentos Especiais Ltda., pHmetro modelo MPA 210 e condutímetro modelo MCA 150.

A água empregada em todos os experimentos, preparo de soluções e enxágue de vidrarias, foi obtida por sistema de osmose reversa (Marca Quimis,

Q842-210), seguida da purificação em um equipamento da marca Millipore modelo Simplicity, dotado de lâmpada UV, proporcionando água com resistividade superior a 18 M Ω cm. Essa água foi designada no presente trabalho como água ultrapura.

Toda vidraria utilizada na coleta e para as determinações foi tratada em um banho de Extran[®] alcalino (3 % v/v), e em ácido nítrico 5 % (v/v) durante um período mínimo de um dia, sendo em seguida lavada com água ultrapura e seca ao ar em ambiente livre de poeira.

Foi utilizado o gás argônio comercial, fornecido pela empresa White Martins, sendo o mesmo previamente purificado em filtro apropriado visando suprir o ICP OES para as determinações dos elementos de interesse.

4.4. Digestão do xisto retornado

Inicialmente foi realizada a digestão do XR com base na norma USEPA 3050b, utilizando ácido nítrico e peróxido de hidrogênio como reagentes, para avaliar os elementos presentes, tanto em relação à nutrição quanto à toxicidade para solo e plantas. O procedimento é apresentado na Figura 9, a seguir.

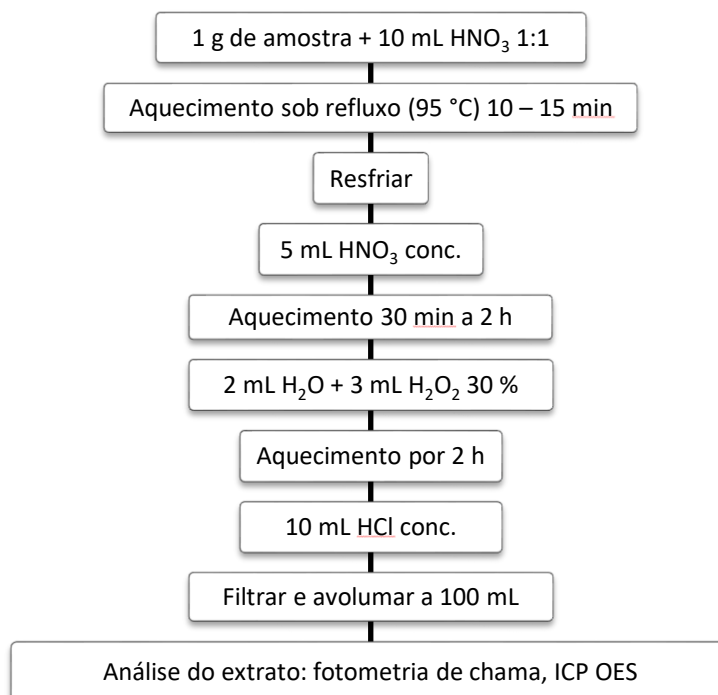


Figura 9 – Fluxograma do procedimento de digestão de solos e sedimentos da USEPA (3050b).

4.5. Experimentos de dessorção em batelada

Os ensaios de dessorção por batelada foram baseados na metodologia da norma alemã DIN 38414-4 (S4) (DIN, 1984). Os testes em batelada permitem verificar a dessorção dos elementos de interesse nas amostras de solo testemunha (controle), de solos que receberam a adição de XR em diferentes quantidades, e do próprio XR. Todos os experimentos foram conduzidos em triplicata.

Para estes experimentos foram utilizados 2,0 g (\pm 0,1 mg) de amostra acondicionadas em tubos de centrífuga de polipropileno de 50 mL. Foram adicionados 40,0 mL água ultrapura aos frascos e as soluções agitadas por 24 horas, em incubadora refrigerada com agitação, marca Tecnal, modelo TE-421, disponível no LabPPAm – Laboratório de Projetos e Processos Ambientais, no DQUI-UFPR. Após este período, a mistura foi deixada em repouso por 15 minutos e o sobrenadante centrifugado a 3000 rpm, por 15 minutos. A fase sobrenadante foi filtrada em membrana de acetato de celulose com abertura de poro de 0,45 μ m, realizadas as medidas de pH e CE, e em seguida conservada em ácido nítrico 5 %, em geladeira (4 °C), para posterior determinação dos elementos de interesse, conforme subitem 4.7. O procedimento experimental utilizado está especificado na Figura 10.

Para comparação dos resultados obtidos nos testes em meio de água ultrapura, foram realizados testes em batelada de acordo com a norma brasileira ABNT NBR 10005/2004 (Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos). Nesse procedimento é empregado o ácido acético como solução extratora, com pH em torno de 4,95. O procedimento segue o mesmo descrito para o fluxograma da Figura 10, com adaptações para a legislação citada: uso de ácido acético e agitação de 18h.

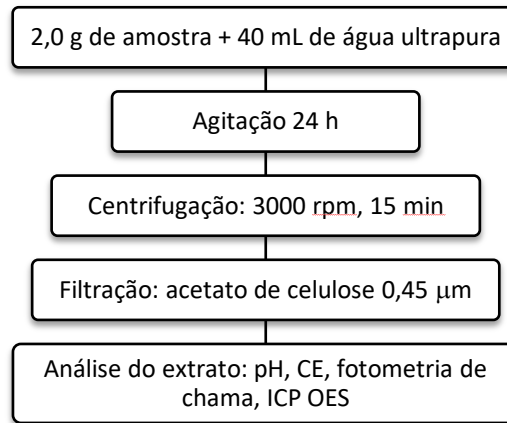


Figura 10 – Fluxograma dos testes em batelada em água ultrapura e solução ácida. CE = condutividade elétrica.

Amostras do XR que foi aplicado em campo também foram submetidas aos procedimentos por batelada, conservadas em ácido nítrico 5 % e geladeira (4 °C), e analisadas para confrontar os resultados. Os procedimentos de batelada seguiram o mesmo processo realizado para os solos. Os dados obtidos a partir da análise dos extratos em batelada e de digestão do XR em água ultrapura foram convertidos em um fator de mobilidade (FM), o qual permite avaliar os teores de elementos dessorvidos para o meio em relação ao conteúdo total presente no XR. Para esta conversão foi utilizada a Equação 11.

$$FM = \frac{\text{Concentração elementos (mg/L)}}{\text{Concentração elementos digestão (mg/kg)}} \times \frac{v (L)}{m (kg)} \times 100 \quad (\text{Equação 11})$$

Na equação 11, o valor de v (volume utilizado) foi de 40,0 mL, ao passo que a massa (m) foi de 2,0000 g, que foram as quantidades utilizadas nos ensaios em batelada.

4.6. Experimentos em colunas de lixiviação

Com base no método proposto por Delay *et al.* (2007), foram realizados experimentos em colunas de lixiviação (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**) para as quatro coletas realizadas, nas profundidades correspondentes a cada coleta.

Foram utilizadas seringas de polipropileno como colunas, com 9 cm de comprimento por 3 cm de diâmetro interno, empacotadas com cerca de 100,0 g de solo, uma coluna para cada tratamento (6 colunas - T1 a T6). Foi percolado um volume total de 1000 mL de água ultrapura através de cada coluna, com o auxílio de uma bomba (marca YW, modelo YW05-BLDC 12 V) de modo a proporcionar um fluxo ascendente. Para condução da água ultrapura e dos extratos obtidos foi utilizada tubulação de TPU (poliuretano termoplástico) com diâmetro interno de 2 mm, marca Montova. A coleta dos extratos lixiviados foi realizada a cada 50 minutos (50 mL por coleta), com vazão de $1,0 \pm 0,2 \text{ mL min}^{-1}$, totalizando 10 pontos coletados para os solos da primeira coleta (correspondente a um teste inicial) e 20 pontos coletados para a segunda, a terceira e a quarta coletas. Ao todo foram obtidos 120 extratos para cada coleta, que foram filtrados em membrana de acetato de celulose ($0,45 \mu\text{m}$). Os extratos obtidos foram submetidos imediatamente às determinações de pH e CE, sendo em seguida adicionado ácido nítrico e os frascos conservados em geladeira ($4 \text{ }^\circ\text{C}$).



Figura 11 – Experimentos em colunas de lixiviação.

Os seguintes parâmetros foram determinados nos eluatos: a) pH; b) condutividade elétrica (CE); e c) determinação dos elementos via ICP OES e de Na e K por Fotometria de Chama, conforme exposto no subitem 4.7.

A título de comparação foram utilizadas as normas:

- CETESB 195-E/2005: valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo;
- CONAMA 420/2009: critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas.

4.7. Quantificação dos elementos nos extratos dos experimentos de dessorção e em colunas de lixiviação

Após os ensaios de dessorção, foram conduzidas as determinações das concentrações dos íons metálicos de interesse por ICP OES ou fotometria de chama (Na, K), bem como avaliados parâmetros como pH e CE, para todas as fases líquidas obtidas pelos experimentos de dessorção. Para auxiliar a determinação dos elementos Hg e As, presentes normalmente em concentrações traço em amostras ambientais, foram realizadas determinações por ICP OES com geração de vapor e geração de hidretos, respectivamente.

As concentrações dos elementos nos extratos obtidos foram determinadas com base em curvas analíticas, as quais foram estabelecidas com sete diferentes concentrações para cada elemento de interesse, em faixas de concentração de acordo com a necessidade, respeitando o limite de quantificação de cada um dos elementos. A faixa de concentração para as curvas analíticas da maioria dos elementos foi entre 0,001 mg L⁻¹ e 1,000 mg L⁻¹. Para os elementos Fe, Al e Mg, presentes em maior concentração nos extratos, as amostras foram previamente diluídas.

Para a determinação de Hg por ICP OES foi utilizado o método de geração de vapor a frio proposto por Santos *et al.* (2012). Para determinar o elemento As, utilizou-se o método de geração de hidretos, proposto na literatura (AGGETT & ASPELL, 1976; SHI *et al.*, 2003).

Os elementos Na e K, foram determinados utilizando fotometria de chama. Da mesma forma, foram feitas medidas com base em curvas analíticas construídas, neste caso em duas faixas de concentração, cada uma com cinco pontos: 0,10 a 2,50 mg L⁻¹ e de 2,50 a 10,00 mg L⁻¹.

Foram medidos os valores de pH e condutividade elétrica nos extratos obtidos, que são medidas indicativas das propriedades do solo. As medidas foram

realizadas diretamente no extrato aquoso das amostras. O pHmetro foi previamente calibrado com soluções tampão de pH $7,00 \pm 0,01$ e $4,00 \pm 0,01$, ao passo que o condutímetro foi calibrado com uma solução de KCl $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

medidos os valores de pH e condutividade elétrica nos extratos obtidos, que são medidas indicativas das propriedades do solo. As medidas foram realizadas diretamente no extrato aquoso das amostras. O pHmetro foi previamente calibrado com soluções tampão de pH $7,00 \pm 0,01$ e $4,00 \pm 0,01$, ao passo que o condutímetro foi calibrado com uma solução de KCl $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos solos e do xisto retornado

5.1.1. Difractometria de raios X – XRD

A primeira técnica utilizada para a caracterização dos solos coletados em Santa Maria – RS foi a difratometria de raios X, que permite detectar minerais presentes nas amostras no estado sólido. Foi realizada análise de XR e das amostras de solo da primeira coleta, considerando que alterações na constituição mineral do solo ocorrem de forma complexa e muito lentamente (WHITE, 2009; SPOSITO, 2013).

De acordo com os resultados obtidos (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), no difratograma do XR foi possível observar a presença de picos intensos referentes a quartzo (Q - SiO_2), em 1,82 Å, 3,34 Å e 4,25 Å, confirmando a presença considerável de sílica no XR. Outros minerais também foram observados: albita (A - KAlSi_3O_8), em 4,04 Å, 3,19 Å e 3,77 Å; illita (I - $(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,\text{H}_2\text{O}]$), em 4,50 Å, 5,00 Å e 10,0 Å; e carbonato de cálcio e magnésio (C - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), em 2,28 Å, 2,49 Å e 3,02 Å. A literatura relata outros trabalhos realizados com amostras de XR da mesma mina (Petrobras), sendo observados picos semelhantes aos encontrados na presente amostra (PIMENTEL *et al.*, 2006 e 2010; NICOLINI *et al.*, 2011). Nicolini *et al.* (2011) citam também a presença de caulinita, goetita e hematita, enquanto Pimentel *et al.* (2010) relatam, ainda, a presença de plagioclásio, feldspato, gesso, além de outros minerais. A identificação dos minerais minoritários foi dificultada pela quantidade de silicato na amostra estudada, aqui representado pelos picos de quartzo.

Nas amostras de solos estudadas há predominância do mineral quartzo, impossibilitando a identificação de picos referentes a outros minerais devido à sua intensidade (BHARGAVA *et al.*, 2005; NAYAK & SINGH, 2007). Todas as amostras analisadas são semelhantes entre si, tanto entre as amostras de mesma profundidade, quanto entre as amostras de profundidades diferentes (dados não mostrados). Aparentemente, a adição de XR não refletiu mudanças perceptíveis em sua constituição mineral básica, pelo menos detectável por XRD.

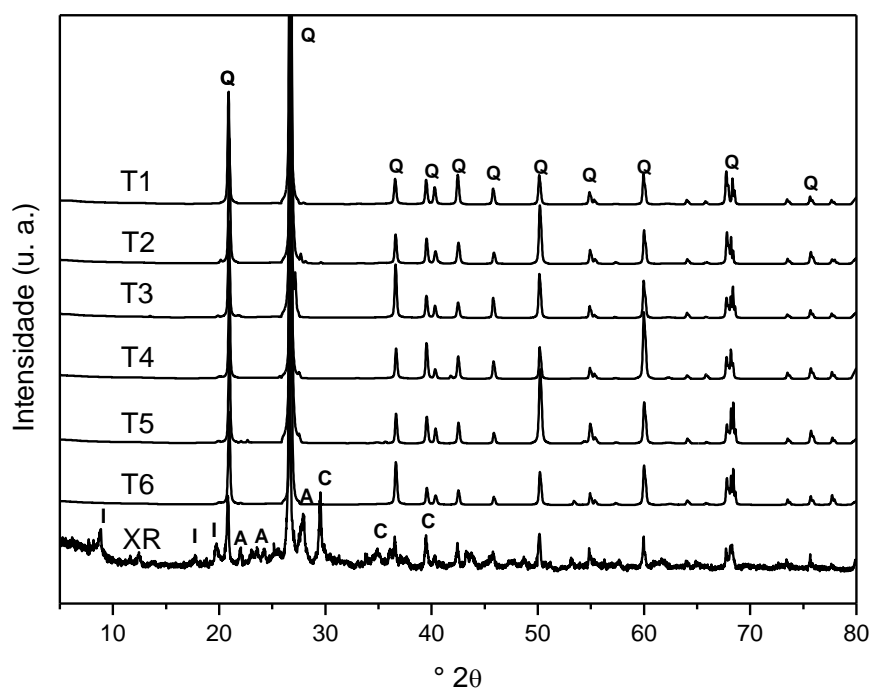


Figura 12 – Difratoigramas de raios X das amostras de solos da primeira amostragem (1), com diferentes tratamentos (T1 a T6), em profundidade de 0 – 5 cm e XR. T11: testemunha com NPK; T21: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T31: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T41: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T51: testemunha absoluta; T61: 1500 kg ha⁻¹ de XR; Q: quartzo; A: albita; I: ilita; C: carbonato de cálcio e magnésio.

5.1.2. Fluorescência de raios X – XRF

A técnica de Fluorescência de raios X permite avaliar a presença de alguns elementos majoritários presentes na amostra sólida, aqui expressos na forma de óxidos. Os dados obtidos neste trabalho estão dispostos na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Em concordância com as análises por XRD, observou-se que a constituição majoritária dos solos é de Si, em torno de 90 %, com a presença de alguns elementos em quantidades traço (K, Mg, P, Ca, S, Na). A constituição principal do XR, como já verificado por XRD, é de silicato, cerca de 48 %. Este valor está de acordo com a literatura, porém, há variações nessa quantidade conforme o local da mina (PEREIRA & VITTI, 2004; CHAVES & VASCONCELOS, 2006; PIMENTEL *et al.*, 2010; NICOLINI *et al.*, 2011). O XR apresentou maiores quantidades de óxidos de Fe, K e Ca em relação aos solos, os quais são interessantes do ponto de vista agrônomo por se tratarem de nutrientes (PEREIRA & VITTI, 2004; ADAMSON *et al.*, 2010).

Tabela 4 – Resultados obtidos por XRF obtidos para os solos de Santa Maria – RS (1ª amostragem), na profundidade de 0 – 5 cm, e para o xisto retortado (XR).

Óxidos	T1C1	T2C1	T3C1	T4C1	T5C1	T6C1	XR
	Conteúdo (%)						
SiO ₂	90,1	90,1	89,9	89,5	90,3	89,7	48
Al ₂ O ₃	3,0	2,8	3,0	3,1	2,9	3,1	11,1
CO ₂	3,0	3,1	3,1	3,1	2,9	3,1	15,6
Fe ₂ O ₃	2,3	2,4	2,3	2,4	2,2	2,5	9,2
TiO ₂	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,7
K ₂ O	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	2,6
MgO	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	2,1
P ₂ O ₅	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3
CaO	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	2,7
ZrO ₂	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	< 0,1
SO ₃	< 0,1	0,1	0,1	0,1	< 0,1	0,1	6
MnO	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	0,1
NiO	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Na ₂ O	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	< 0,1	< 0,1	1,4
BaO	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1
SrO	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1

A presença majoritária de silicato e óxido de Al é importante para a retenção de metais, pois os grupos aluminol (>Al-OH) e silanol (>Si-OH) desprotonados formam complexos estáveis com metais traços (BRADL, 2004; PIMENTEL *et al.*, 2010), evitando sua mobilização no solo. Óxidos de outros elementos também foram determinados no XR em quantidades menores: SO₃ (6,0 %), CaO (2,7 %), K₂O (2,6 %), MgO (2,1 %). O equipamento utilizado nas medidas permite quantificação acima de 0,1 %, assim, alguns óxidos foram identificados em teores abaixo deste valor, conforme indicado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** As maiores concentrações de K₂O, CaO e MgO são fatores que favorecem o uso do XR como condicionador, já que este pode conter vários nutrientes importantes para o meio (NICOLINI *et al.*, 2011).

5.1.3. Determinação dos parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos são de interesse agrônomo, pois são importantes para orientar os processos de condicionamento e calagem do solo em campo, principalmente pH e conteúdo de nutrientes (SPARKS, 2003; WILKE, 2005; WHITE, 2009), pode ser visto como um diagnóstico de fertilidade (SBCS, 2004). Os

resultados de determinação desses parâmetros para as amostras de solos dos seis tratamentos aplicados (T1 a T6), referentes à primeira coleta (C1), na profundidade de 0 – 5 cm estão dispostos na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Conforme pode ser observado, os tratamentos T2, T3 e T4, que receberam XR, apresentaram redução nos valores de pH em comparação à testemunha T1. Outros pesquisadores encontraram as mesmas variações em experimentos semelhantes (PEREIRA & VITTI, 2004; CHAVES & VASCONCELOS, 2006). Segundo Chaves & Vasconcelos (2006), mesmo que o pH do XR seja mais alto, a baixa concentração de carbonatos e pouca reatividade dos silicatos presentes no XR não são capazes de influenciar na reação do solo. Apesar de haver certa variação entre os valores de pH das amostras tratadas, do ponto de vista agrônomo, esta variação não parece ser significativa (FOTH, 1990).

Os valores de pH obtidos, conforme **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, correspondem ao pH em CaCl_2 0,01 mol L⁻¹, solução na qual ambos os íons H⁺ e Ca²⁺ são trocados com outros íons das camadas do solo, possibilitando um reflexo mais exato do pH do solo (WHITE, 2009).

O pH SMP é o pH de equilíbrio obtido na suspensão do solo com a solução tampão SMP (SHOEMAKER *et al.*, 1961; CARTER & GREGORICH, 2008). A solução SMP é uma solução tampão com pH 7,5, composta de *p*-nitrofenol, trietanolamina, cromato de potássio, acetato de cálcio, cloreto de cálcio e água destilada. Este índice tem sido utilizado para estimar a acidez potencial (H + Al), que inclui os íons H⁺ e Al³⁺ presentes nos colóides do solo, sendo geralmente extraídos com uma solução de acetato de cálcio 1,0 mol L⁻¹ em pH 7,0 (ESCOSTEGUY & BISSANI, 1999). Os valores obtidos de acidez potencial para as amostras de solos estudadas estão acima dos valores encontrados por Kray *et al.* (2013), que também desenvolveram estudo com base um Argissolo Vermelho distrófico arênico do Rio Grande do Sul. Os valores encontrados são semelhantes entre os solos e o XR, não havendo grandes variações com a adição do XR ao solo.

O conteúdo de P (Tabela 5) não variou significativamente entre as amostras de solo, mesmo o XR tendo maior conteúdo desse elemento. Em trabalho semelhante, Pereira e Vitti (2004) também constataram que não houve variação significativa em relação ao conteúdo de P em solos com adição de XR, mesmo em doses mais elevadas. A adição de K também não foi suficiente para alterar as concentrações deste elemento nos solos tratados.

Tabela 5 – Resultados das determinações ($n = 3$) de parâmetros físico-químicos para os solos de Santa Maria (1ª coleta – C1), na profundidade de 0 – 5 cm.

Amostra	pH (CaCl ₂)	pH SMP ¹	P	MO ²	Al	H+Al	Ca	Mg	K
			mg kg ⁻¹	g kg ⁻¹	mmol _c kg ⁻¹				
T1C1	5,07 ± 0,06	6,27 ± 0,06	46,6 ± 0,2	31,3 ± 0,6	ND ³	30 ± 1	16,7 ± 0,4	8,8 ± 0,7	2,28 ± 0,01
T2C1	4,90 ± 0,01	6,20 ± 0,01	35,93 ± 0,06	29,1 ± 0,3	0,080 ± 0,001	34,4 ± 0,1	19,5 ± 0,4	10,7 ± 0,5	2,19 ± 0,05
T3C1	4,93 ± 0,06	6,17 ± 0,06	38,4 ± 0,4	29,4 ± 0,4	0,083 ± 0,001	37 ± 1	21,1 ± 2,7	10,6 ± 0,5	2,4 ± 0,1
T4C1	4,90 ± 0,01	6,27 ± 0,06	42,1 ± 0,4	34,3 ± 0,4	0,081 ± 0,001	33 ± 1	20,4 ± 1,9	9,7 ± 0,8	2,10 ± 0,01
T5C1	4,90 ± 0,01	6,20 ± 0,01	30,1 ± 0,2	33,2 ± 0,2	0,077 ± 0,001	33,1 ± 0,1	15,4 ± 0,8	9,0 ± 0,4	2,05 ± 0,04
T6C1	4,83 ± 0,06	6,07 ± 0,06	26,7 ± 0,2	35,8 ± 0,3	0,083 ± 0,001	39 ± 2	18,7 ± 0,5	9,09 ± 0,01	2,12 ± 0,05
XR	5,83 ± 0,06	6,97 ± 0,06	155 ± 3	71,0 ± 0,1	ND ³	30,4 ± 0,7	135 ± 56	31 ± 11	5,7 ± 0,3

¹SMP: Shoemaker–McLean–Pratt. ²MO: matéria orgânica. ³ND = Não detectado

Os teores de Ca ($23 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$) e Mg ($12 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$), descritos na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** para T5C1, estão em concordância com Kray *et al.* (2013), que estudaram um solo de mesma classificação. Os autores encontraram teores de $16,8 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ de Ca e $12,5 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ de Mg. Pereira & Vitti (2004) realizaram experimento em um Argissolo Vermelho-Amarelo Eutrófico abruptico, em Piracicaba (SP), e utilizaram o XR proveniente do processo de beneficiamento de São Mateus do Sul. Estes pesquisadores observaram resultados semelhantes aos apresentados aqui para o XR. Com a adição de XR ao solo houve pouca variação no conteúdo de Ca e Mg nos tratamentos T2, T3 e T4 comparadas às testemunhas T1 e T5, apesar da concentração desses elementos no XR ser significativamente superior àquelas observadas para o solo.

O conteúdo de matéria orgânica (MO) não apresentou variação significativa entre as amostras analisadas (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), estando em maior concentração no XR em relação às amostras de solo. As análises feitas por Pereira & Vitti (2004) mostraram maiores concentrações de MO no XR (150 g kg^{-1}) em relação aos resultados da **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, porém teor de MO no presente trabalho (71 g kg^{-1}) foi menor nos solos analisados por estes pesquisadores. De maneira geral, os resultados obtidos para solo e XR estão de acordo com a literatura pesquisada (PEREIRA & VITTI, 2004; KRAY *et al.*, 2013).

Os teores de Al apresentados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** foram obtidos por meio de extração do Al trocável com KCl, enquanto por XRF (Tabela 4) os resultados são obtidos a partir de comparação com um banco de dados, e expressa o teor total de alumínio, na forma de Al_2O_3 , o que implica na grande diferença observada entre os dois resultados.

5.2. Determinação dos parâmetros de mérito para as análises por ICP OES

Para realização das determinações dos elementos por ICP OES, foram avaliados alguns parâmetros de mérito estipulados em norma vigente pelo Inmetro (INMETRO, 2011). Inicialmente foi avaliada a linearidade do método empregado, que é determinada pelo coeficiente de determinação (r^2), o qual deve ser superior a 0,90, segundo a literatura (INMETRO, 2011). Foi observada boa linearidade entre

as curvas avaliadas, com r^2 variando de 0,9900 até 0,9999, conforme **Erro! Fonte de referência não encontrada..** Com base em dados de regressão linear das curvas analíticas, foram constatados bons resultados também para os coeficientes angular e linear. Os parâmetros limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) também foram avaliados baseando-se nas equações: $LD = 3s/S$ e $LQ = 10s/S$, sendo s a estimativa do desvio padrão de dez provas em branco e S é a inclinação da curva analítica. Os valores de LD e LQ obtidos para os elementos avaliados estão especificados na **Erro! Fonte de referência não encontrada..** Foram realizados estes de recuperação com adição de padrão dos elementos na concentração de $0,100 \text{ mg L}^{-1}$ às amostras de extratos de solo.

Tabela 6 – Valores de LD, LQ, r^2 e recuperação obtidos nas determinações por ICP OES para os elementos estudados.

Elemento/ λ (nm)	Recuperação (%)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	r^2
Al	114 \pm 2	4,3	14,2	0,9994
As	102,8 \pm 5	0,12	0,41	0,9999
Ba	112,8 \pm 0,8	0,0081	0,027	0,9966
Ca	108 \pm 1	0,42	1,39	0,9955
Cd	101 \pm 1	0,053	0,18	0,9957
Co	100,5 \pm 0,6	0,10	0,33	0,9995
Cr	112 \pm 2	0,07	0,24	0,9993
Cu	118 \pm 2	0,32	1,07	0,9993
Fe	109 \pm 2	0,04	0,15	0,9993
Hg	98 \pm 2	0,20	0,39	0,9995
Mg	113 \pm 2	3,72	12,4	0,9999
Mn	92 \pm 1	0,002	0,011	0,9995
Mo	108,0 \pm 0,2	0,59	1,96	0,9996
Ni	116 \pm 1	0,16	0,53	0,9983
Pb	83 \pm 1	3,69	12,3	0,9979
Zn	97 \pm 1	0,55	1,83	0,9980

Com base nas avaliações realizadas, é indicativo que o método empregado é eficiente para determinar simultaneamente os elementos de interesse neste trabalho, com valores de LQ estimados entre $0,011$ e $14,2 \mu\text{g L}^{-1}$ para os elementos Mn e Al, respectivamente. Além disso, valores de recuperação entre 83 % (Pb) e 118 % (Cu), foram constatados, sugerindo não haver interferência significativa em decorrência dos extratos de solo, o que permitiria a condução dos estudos posteriores.

5.3. Experimentos em batelada

5.3.1. Determinação de pH e condutividade elétrica dos extratos de solo

Todas as reações químicas e bioquímicas do solo são influenciadas pela presença de H_3O^+ , incluindo solubilidade de íons metálicos, atividade microbiana e degradação de poluentes (SPARKS, 2003; WILKE, 2005). Outro parâmetro importante é a condutividade elétrica (CE) da solução do solo, que fornece indicações sobre o aumento ou diminuição do teor de sais do solo (JONES *et al.*, 1990; VAN RAIJ, 2001; EMBRAPA, 2009).

As determinações de pH e CE foram realizadas nos extratos dos testes em batelada após filtração, e os resultados são discutidos a seguir. Todas as determinações foram efetuadas em triplicata. Cabe salientar que a quarta coleta é mais importante frente às anteriores por apresentar as maiores doses acumuladas de XR, por isso foram realizadas coletas de perfis mais profundos. Os resultados obtidos para pH e CE são apresentados nas **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e 14, respectivamente.

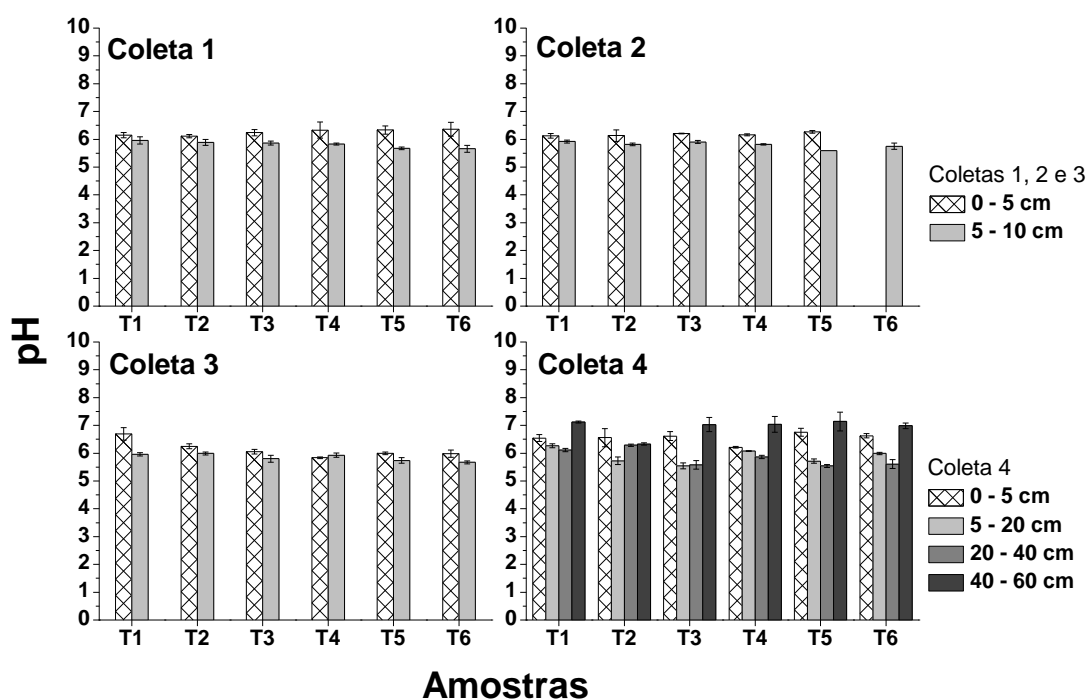


Figura 13 – Valores de pH para os extratos de solo obtidos dos ensaios em batelada com água ultrapura.

Conforme foi observado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** os valores de pH variaram entre 5,5 e 7,1, sendo que os maiores valores são referentes às amostras em maior profundidade (40 – 60 cm) da coleta 4. Em geral, os valores de pH tendem a ser mais elevados nos extratos de solos superficiais (0 – 5 cm) em relação à profundidade 5 – 10 cm nas amostras das coletas 1, 2 e 3. Não houve tendência de diminuição ou aumento dos valores de pH com o aumento no teor de XR aplicado. Nas amostras da coleta 4 houve uma tendência de diminuição nesses valores de acordo com o aumento da profundidade, com um significativo aumento do pH nas amostras da profundidade 40 – 60 cm, conforme já comentado. De acordo com a literatura, esse aumento parece estar relacionado à transição entre os horizontes A e B do solo, o que implica em mudança de características no que se refere a conteúdo de argilas e matéria orgânica (OSMAN, 2013).

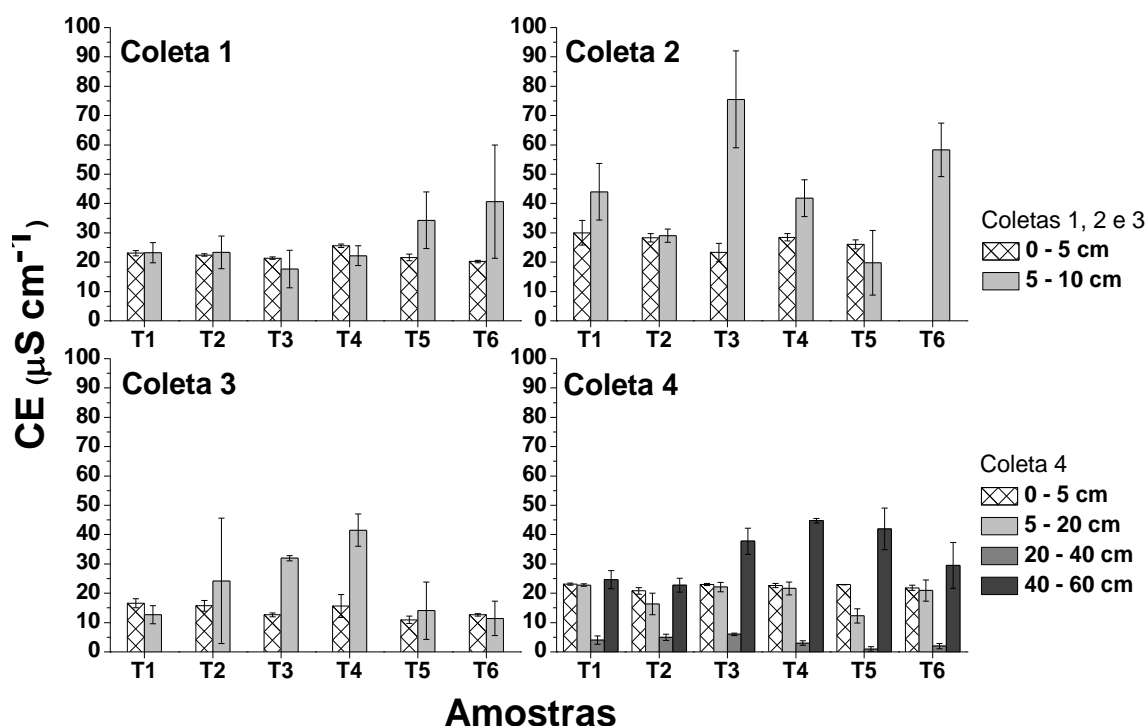


Figura 14 – Valores de condutividade elétrica (CE) para os extratos de solo obtidos dos ensaios em batelada com água ultrapura.

Os resultados para as determinações de CE nos extratos obtidos pelos ensaios em batelada indicam uma tendência de maiores valores nos extratos da profundidade 5 – 10 cm, nas coletas 1, 2 e 3. Os maiores valores foram observados

para os tratamentos T5 e T6 na coleta 1, T3 e T6 na coleta 2, e T3 e T4 na coleta 3. As amostras da coleta 4 apresentaram perfil de CE semelhante ao observado nos valores de pH, ocorrendo diminuição da CE ao longo do perfil do solo e elevação nos valores deste parâmetro na profundidade 40 – 60 cm, sendo estes mais elevados nas amostras dos tratamentos T3, T4 e T5. Este fato pode também estar relacionado à transição entre horizontes A e B do solo, conforme já mencionado nas determinações de pH. Assim como na determinação de pH, os resultados obtidos de CE sugerem que não houve influência decorrente da adição de XR às amostras de solo e sim às condições e características do solo analisado.

5.3.2. Determinação dos teores dos elementos dessorvidos em batelada por ICP OES

As amostras de XR e de solos coletadas em Santa Maria, descritas na Tabela 3, foram submetidas a ensaios em batelada em água ultrapura e em solução de ácido acético e os elementos foram determinados nos extratos resultantes por ICP OES. Os teores dos elementos dessorvidos nos extratos em batelada são apresentados em mg L⁻¹ visando facilitar a comparação com a legislação vigente (CONAMA, 2009; CETESB, 2005), para os elementos cuja informação esteja disponível. Para cada tratamento quatro coletas foram realizadas, sendo todas as determinações efetuadas em triplicata.

5.3.2.1. Análise dos extratos de xisto retornado

A Tabela 7 apresenta os valores obtidos nos extratos em batelada e de digestão do XR obtidos por ICP OES, bem como o fator de mobilidade (FM).

Tabela 7 – Resultados da determinação de elementos nos extratos em batelada e de digestão do XR, por ICP OES, e o FM calculado conforme $FM = \frac{\text{Concentração elementos (mg/L)}}{\text{Concentração elementos digestão (mg/kg)}} \times \frac{v (L)}{m (kg)} \times 100$ (Equação 11).

Elementos	Digestão (mg kg ⁻¹)	Batelada (mg L ⁻¹)	FM (%)
Al	8161 ± 513	0,12 ± 0,06	0,029
Ca	7410 ± 488	264 ± 19	71,2
Fe	29570 ± 1922	0,02 ± 0,01	0,0013
Mg	2685 ± 199	21 ± 0,4	15,6
As ²	ND ¹	ND ¹	-
Hg ³	ND ¹	ND ¹	-
Ba	638 ± 50	0,623 ± 0,005	1,95
Cd	0,6 ± 0,3	< 0,00018	-
Co	< 0,00033	< 0,00033	-
Cr	8 ± 2	0,09 ± 0,01	22,1
Cu	36 ± 3	0,10 ± 0,02	5,50
Mn	222 ± 16	1,72 ± 0,06	15,5
Mo	12 ± 5	0,091 ± 0,002	15,5
Ni	20 ± 2	0,178 ± 0,002	17,4
Pb	13 ± 5	0,04 ± 0,04	6,37
Zn	64 ± 3	0,06 ± 0,02	1,87

¹ND: não detectado. ²Determinação de As por geração de hidretos. ³Determinação de Hg por geração de vapor a frio.

Como pode ser observado na Tabela 7, tanto no extrato de digestão quanto no extrato da batelada do XR não foram detectados os elementos Hg e As, conforme também observado por Maranhão *et al.* (2013). Apesar de ter sido detectado no extrato de digestão, a concentração de Cd no extrato da batelada ficou abaixo do LQ, indicando a baixa mobilidade desse elemento a partir da matriz do XR (MCBRIDE, 1994). O extrato de digestão apresentou altos teores de Al, Fe, Ca e Mg, e menores teores dos demais elementos, mas ainda com altas concentrações de Ba e Mn, dados que estão em concordância com o que foi observado por Pereira & Vitti (2004) em termos de proporções entre os elementos. No extrato aquoso do XR foram observados maiores teores de Ca, Mg, Ba e Mn em relação aos demais elementos determinados.

O gráfico da Figura 15, apresenta os fatores de mobilidade (FM), obtidos conforme $FM = \frac{\text{Concentração elementos (mg/L)}}{\text{Concentração elementos digestão (mg/kg)}} \times \frac{v (L)}{m (kg)} \times 100$ (Equação 11, com base nas concentrações dos elementos obtidos nos extratos em batelada e no

extrato de digestão do XR (Tabela 7). O FM permite avaliar o potencial de disponibilização dos elementos pelo XR.

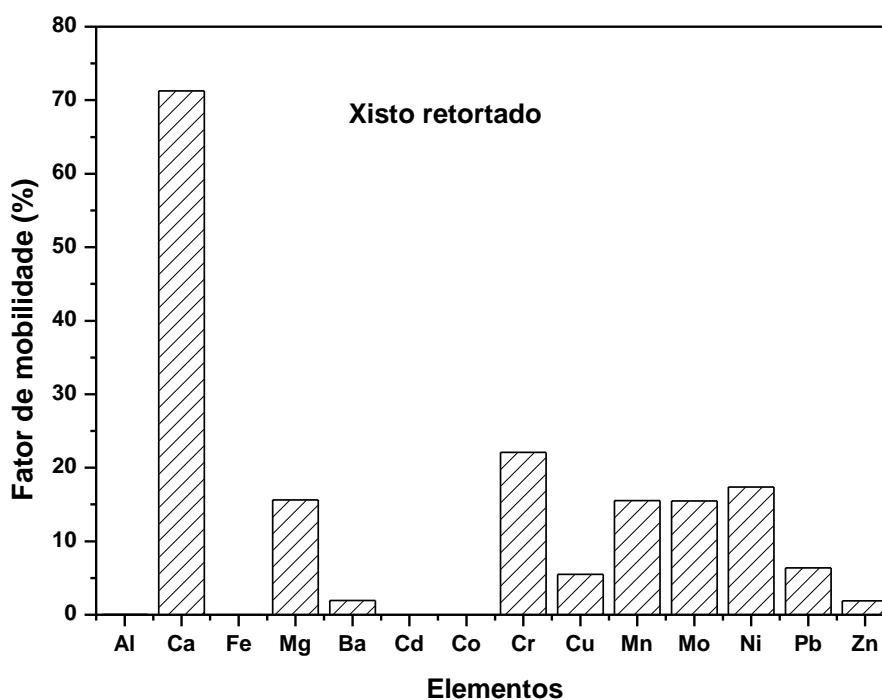


Figura 15 – Fator de mobilidade dos elementos presentes no XR, calculado a partir dos dados obtidos pela análise do extrato em batelada em meio aquoso e do extrato de digestão.

Os valores de FM calculados indicam maior disponibilidade de Ca dentre todos os elementos. Alumínio e Fe praticamente não foram mobilizados, provavelmente porque fazem parte da matriz estrutural e não são solúveis em pH neutro. Assim também, Ba e Zn estão pouco disponíveis na solução. Os elementos Mg, Mn, Mo e Ni demonstraram mobilidades semelhante (15 a 17 %), próxima do Cr (22,1 %). Cobre e Pb também apresentaram mobilidades semelhantes entre si.

É possível perceber que os elementos mais preocupantes quanto à toxicidade para o meio foram Cr, Mn, Ni e Pb. O Ca demonstrou boa mobilidade e, sendo um macronutriente importante para as plantas, tem potencial para estar biodisponível aos vegetais através da adição de XR ao solo.

5.3.2.2. Análise dos extratos dos solos

Os resultados obtidos com base nas determinações de elementos por ICP OES são mostrados na forma de gráficos e de tabelas.

É importante salientar que o experimento em campo está sujeito às mudanças climáticas, não sendo possível um controle tão rigoroso quanto seria possível em laboratório. Houve no período de experimento uma época de seca, que antecedeu a coleta 2, levando a diferenças nos teores de vários elementos em relação às outras coletas.

Nos gráficos das Figura 16 e 17 são apresentados os resultados para determinação de Al nos extratos em batelada, obtidos em água ultrapura, para as coletas (C) 1, 2, 3 e 4. Os resultados obtidos para os extratos da batelada em ácido acético são mostrados nas Figura 18 e 19. Os resultados obtidos também estão apresentados nas Tabela 8 e 9.

A partir dos resultados obtidos, foram observados altos desvios para os teores de Al e Fe nos extratos da maioria das amostras, provavelmente em decorrência da heterogeneidade das amostras, apesar do quarteamento ter sido feito.

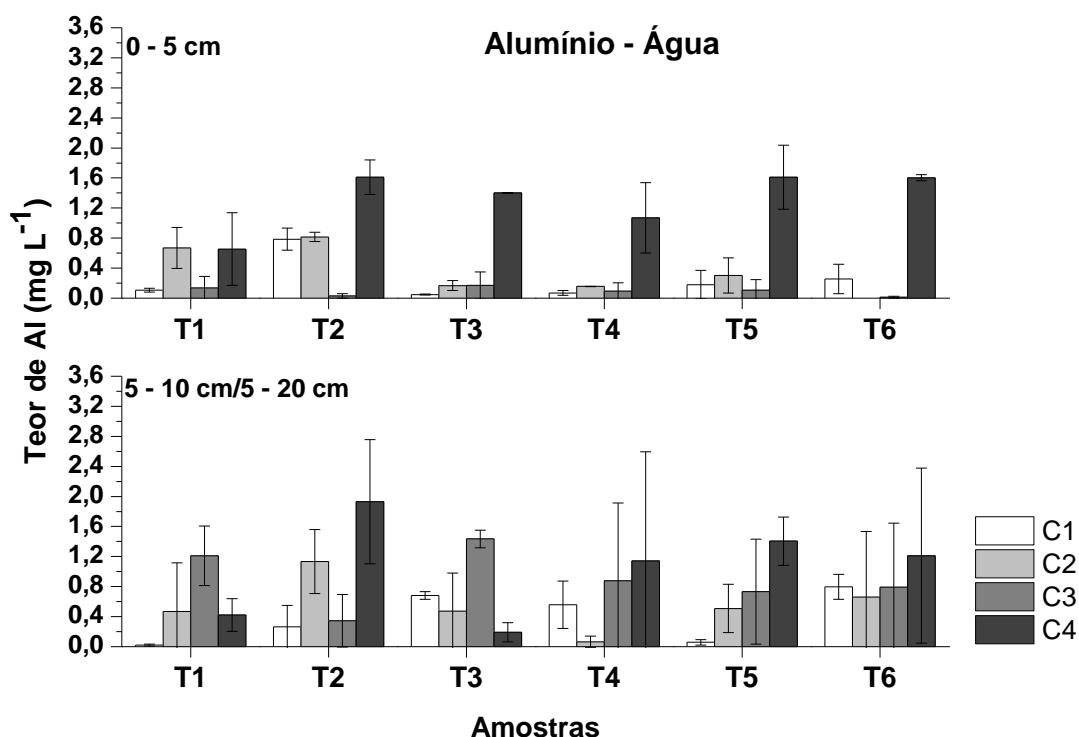


Figura 16 – Teores de Al nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras de todas as coletas. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.

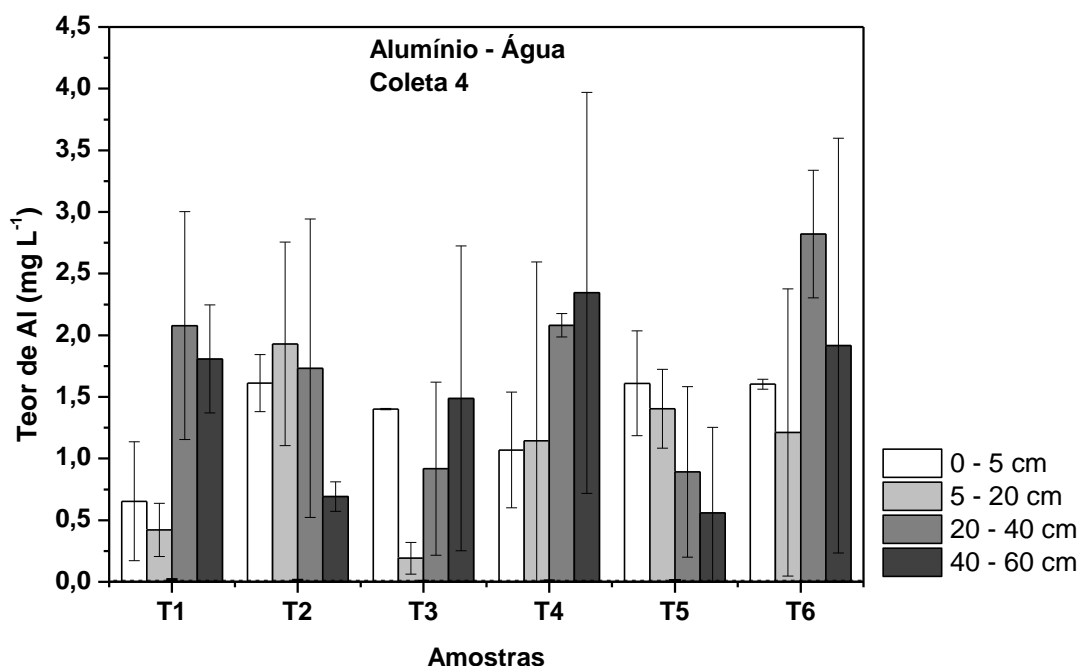


Figura 17 – Teores de Al nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras da coleta 4. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.

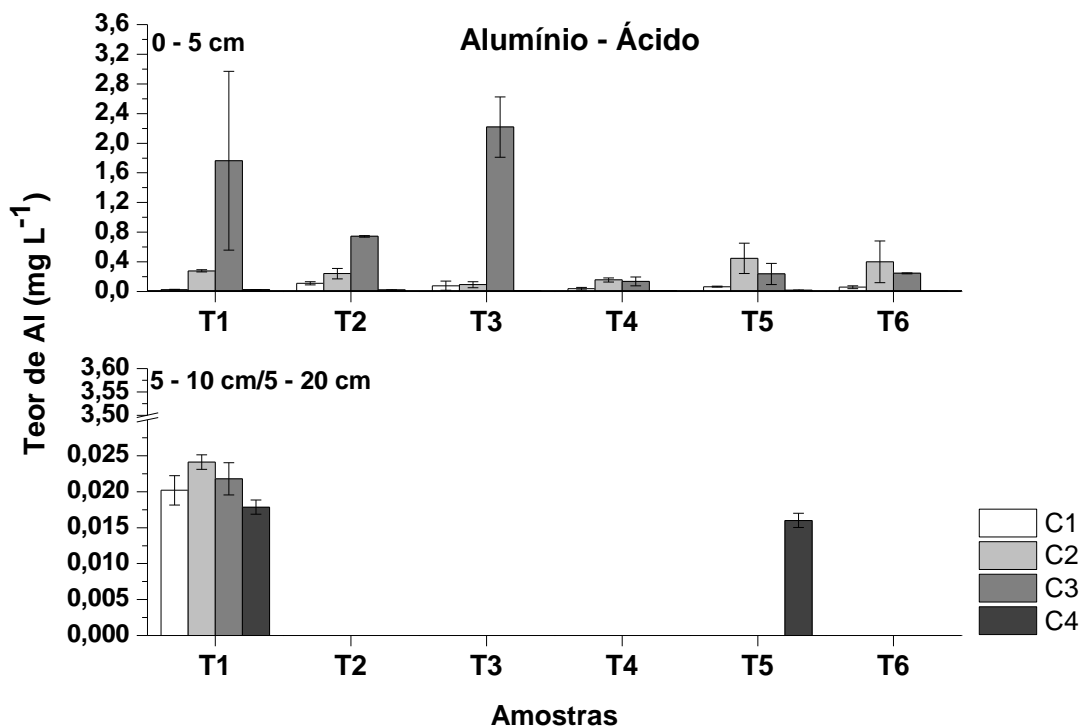


Figura 18 – Teores de Al nos extratos em ácido acético dos testes em batelada das amostras de todas as coletas. LQ: 14,2 µg L⁻¹; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.

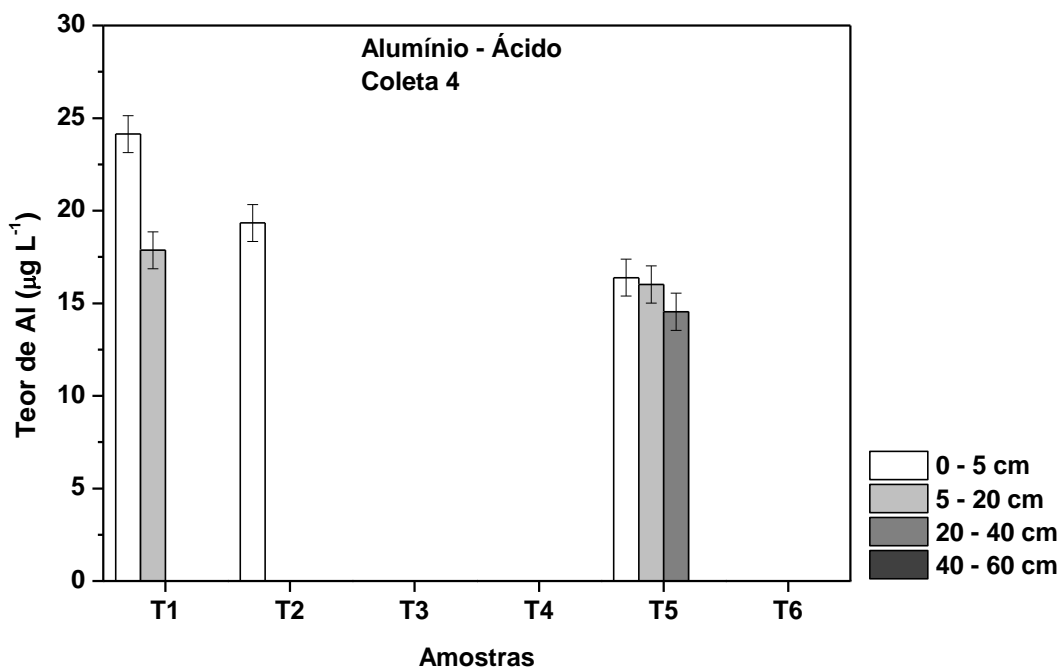


Figura 19 – Teores de Al nos extratos em ácido acético dos testes em batelada das amostras da coleta 4. LQ: 14,2 $\mu\text{g L}^{-1}$; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha^{-1} de XR + NPK; T3: 1500 kg ha^{-1} de XR + NPK; T4: 3000 kg ha^{-1} de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha^{-1} de XR.

Tabela 8 – Teores dos elementos Al e Fe, determinados ($n = 3$) nos extratos de solos das coletas 1, 2 e 3 em batelada (água ultrapura).

Elemento (LQ)		Al (14,2 $\mu\text{g L}^{-1}$)		Fe (0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$)	
Profundidade (cm)		0 - 5	5 - 10	0 - 5	5 - 10
Coleta	Amostra	mg L^{-1}		mg L^{-1}	
1	T1	0,11 \pm 0,02	0,02 \pm 0,01	0,05 \pm 0,01	0,16 \pm 0,03
	T2	0,8 \pm 0,1	0,03 \pm 0,03	0,8 \pm 0,7	0,6 \pm 0,5
	T3	0,049 \pm 0,005	0,68 \pm 0,05	0,017 \pm 0,008	9,59 \pm 0,03
	T4	0,07 \pm 0,03	0,6 \pm 0,3	0,3 \pm 0,5	7,4 \pm 3,7
	T5	0,18 \pm 0,19	0,06 \pm 0,03	0,07 \pm 0,09	1,0 \pm 0,7
	T6	0,3 \pm 0,2	0,8 \pm 0,2	0,4 \pm 0,4	10,1 \pm 2,4
2	T1	0,7 \pm 0,3	0,5 \pm 0,6	0,3 \pm 0,1	< 0,00015
	T2	0,81 \pm 0,06	1,1 \pm 0,4	0,45 \pm 0,09	< 0,00015
	T3	0,17 \pm 0,07	0,5 \pm 0,5	0,08 \pm 0,03	< 0,00015
	T4	0,156 \pm 0,001	0,07 \pm 0,07	0,087 \pm 0,001	< 0,00015
	T5	0,3 \pm 0,2	0,5 \pm 0,3	0,6 \pm 0,1	< 0,00015
	T6	ND	0,7 \pm 0,8	ND	< 0,00015
3	T1	0,1 \pm 0,2	1,2 \pm 0,4	1,7 \pm 2,0	< 0,00015
	T2	0,03 \pm 0,03	0,3 \pm 0,3	0,5 \pm 0,6	3,44 \pm 0,07
	T3	0,2 \pm 0,2	1,4 \pm 0,1	2,1 \pm 2,2	6,2 \pm 1,5
	T4	0,09 \pm 0,11	0,9 \pm 1,0	1,2 \pm 1,4	3,1 \pm 2,9
	T5	0,1 \pm 0,1	0,7 \pm 0,7	1,4 \pm 1,8	5,7 \pm 3,9
	T6	< 0,0142	0,8 \pm 0,8	0,1 \pm 0,2	2,2 \pm 3,2

ND: não determinado

Tabela 9 – Teores dos elementos Al e Fe determinados ($n = 3$) nos extratos de solos das coletas 1, 2 e 3 em batelada (ácido acético).

Elemento (LQ)		Al (14,2 $\mu\text{g L}^{-1}$)		Fe (0,15 $\mu\text{g L}^{-1}$)	
Profundidade (cm)		0 – 5	5 – 10	0 – 5	5 – 10
Coleta	Amostra	mg L^{-1}		mg L^{-1}	
1	T1	0,025 \pm 0,006	0,020 \pm 0,002	0,06 \pm 0,03	< 0,00142
	T2	0,11 \pm 0,02	< 0,0142	0,43 \pm 0,05	< 0,00142
	T3	0,08 \pm 0,06	< 0,0142	0,7 \pm 0,3	< 0,00142
	T4	0,04 \pm 0,02	< 0,0142	0,12 \pm 0,07	< 0,00142
	T5	0,065 \pm 0,007	< 0,0142	0,21 \pm 0,05	< 0,00142
	T6	0,06 \pm 0,02	< 0,0142	0,2 \pm 0,1	< 0,00142
2	T1	0,28 \pm 0,01	0,024 \pm 0,001	0,031 \pm 0,003	< 0,00142
	T2	0,24 \pm 0,07	< 0,0142	0,014 \pm 0,006	< 0,00142
	T3	0,09 \pm 0,04	< 0,0142	0,06 \pm 0,03	< 0,00142
	T4	0,16 \pm 0,03	< 0,0142	0,02 \pm 0,01	< 0,00142
	T5	0,5 \pm 0,2	< 0,0142	0,05 \pm 0,02	< 0,00142
	T6	0,4 \pm 0,3	< 0,0142	0,5 \pm 0,6	< 0,00142
3	T1	2 \pm 1	1,20484	0,25 \pm 0,03	< 0,00142
	T2	0,74 \pm 0,01	0,01124	0,226 \pm 0,001	< 0,00142
	T3	2,2 \pm 0,4	0,40729	0,7 \pm 0,1	< 0,00142
	T4	0,13 \pm 0,06	0,05827	0,06 \pm 0,06	< 0,00142
	T5	0,2 \pm 0,1	0,14262	0,4 \pm 0,1	< 0,00142
	T6	0,245 \pm 0,008	0,00771	0,053 \pm 0,008	< 0,00142

Observou-se que as concentrações de Al nos extratos em ácido acético foram menores em relação ao extrato em água. Em minerais como a vermiculita, comum em solos do sul do Brasil, em um ambiente moderadamente ácido, como na presença do ácido acético, íons Al^{3+} podem substituir os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} nas intercadas e podem se formar precipitados desordenados de $\text{Al}(\text{OH})_3$, diminuindo a concentração de Al^{3+} na solução do solo. Outra possibilidade seria a formação de um complexo Al-OH com íons H_2PO_4^- , diminuindo a disponibilidade do Al e também do P (WHITE, 2009).

As Figura 20 a 22 e as Tabela 8 e 9 apresentam os teores de Fe obtidos nos extratos em batelada com água ultrapura e com ácido acético. Em meio ácido foi observada baixa concentração de Fe em relação aos extratos em água, o que pode ser devido à interação antagonista entre o Fe e Mn (KABATA-PENDIAS, 2001), já que este último está presente em alta concentração nos extratos ácidos da camada 0 – 5 cm (Figura 31). O desequilíbrio entre as concentrações desses dois elementos pode levar à deficiência de um deles e ao excesso de outro, causando toxicidade ao meio (KABATA-PENDIAS, 2001).

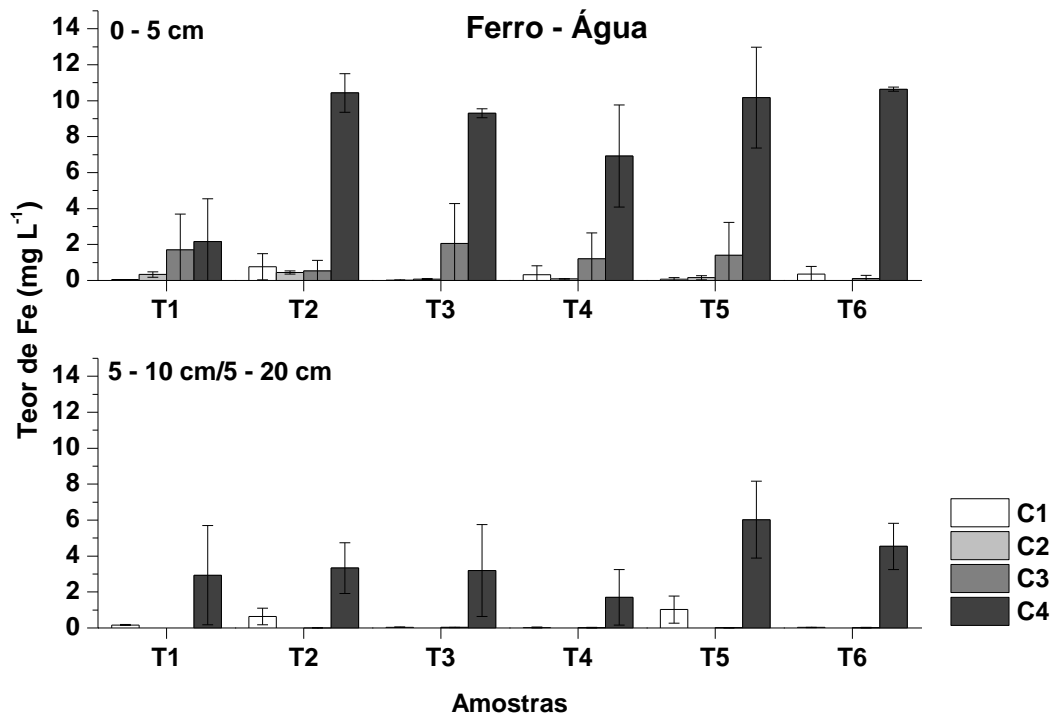


Figura 20 – Teores de Fe nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras de todas as coletas. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.

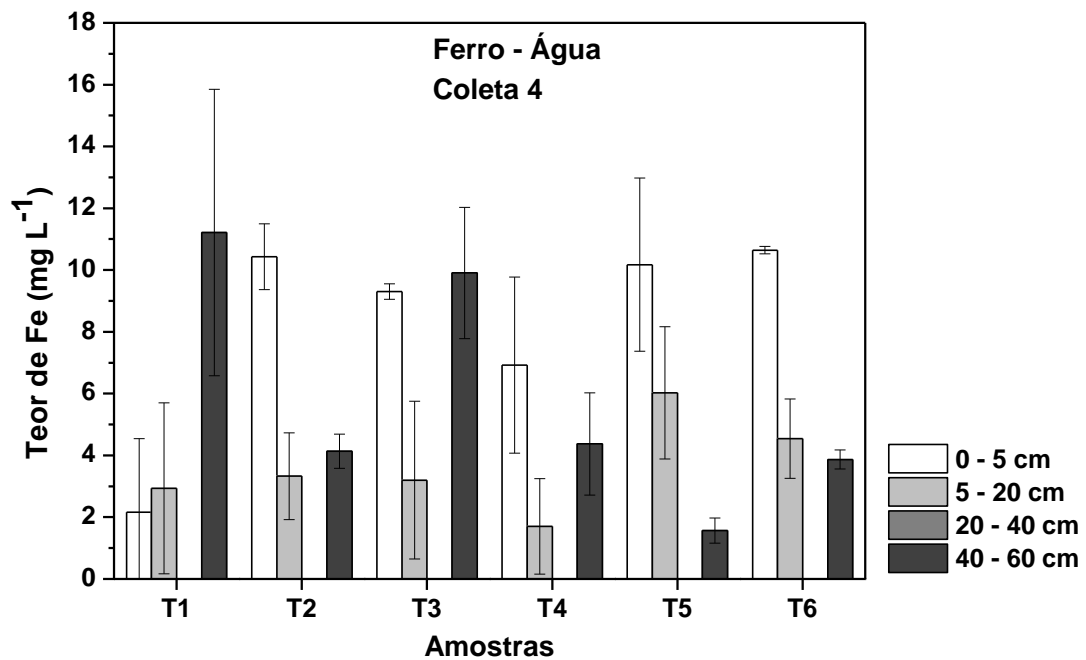


Figura 21 – Teores de Fe nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras da coleta 4. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.

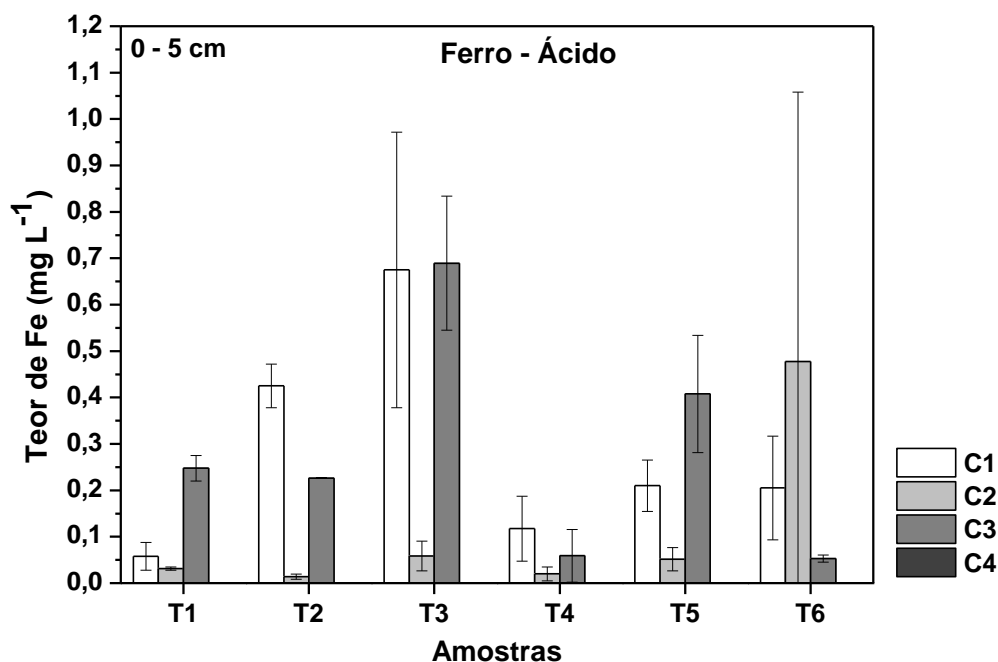


Figura 22 – Teores de Fe nos extratos em ácido acético dos testes em batelada das amostras de todas as coletas, em profundidade de 0 – 5 cm. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.

O Al e o Fe são elementos integrantes da matriz do solo, principalmente na forma de óxidos e hidróxidos (SPOSITO, 2008) e não são uma preocupação em relação ao XR, já que a mobilidade desses elementos a partir do XR é praticamente desprezível.

Os elementos Ca (Figura 23, 24 e 25) e Mg (Figura 26, 27 e 28) apresentaram comportamentos semelhantes, porém o Ca não foi detectado em camadas mais profundas, na coleta 4, apenas o Mg está presente nos extratos em água das amostras coletadas na profundidade de 20 - 40 cm. Os resultados também estão dispostos nas Tabela 10 e 11.

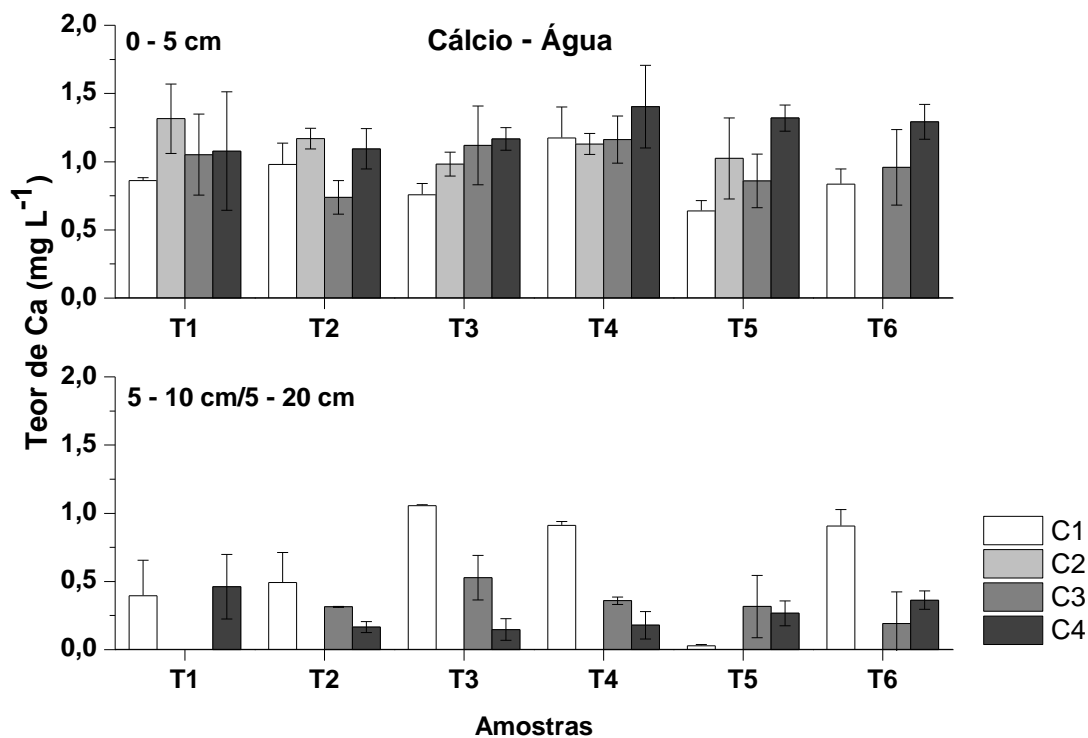


Figura 23 – Teores de Ca nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras de todas as coletas. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.

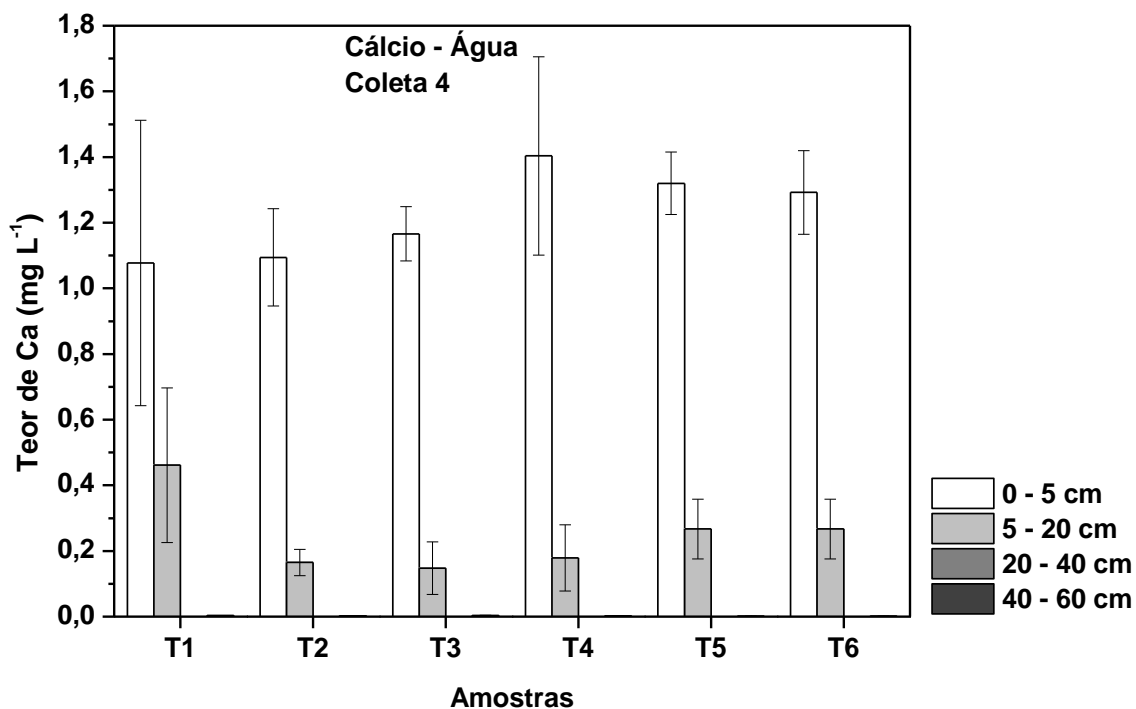


Figura 24 – Teores de Ca nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras da coleta 4. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.

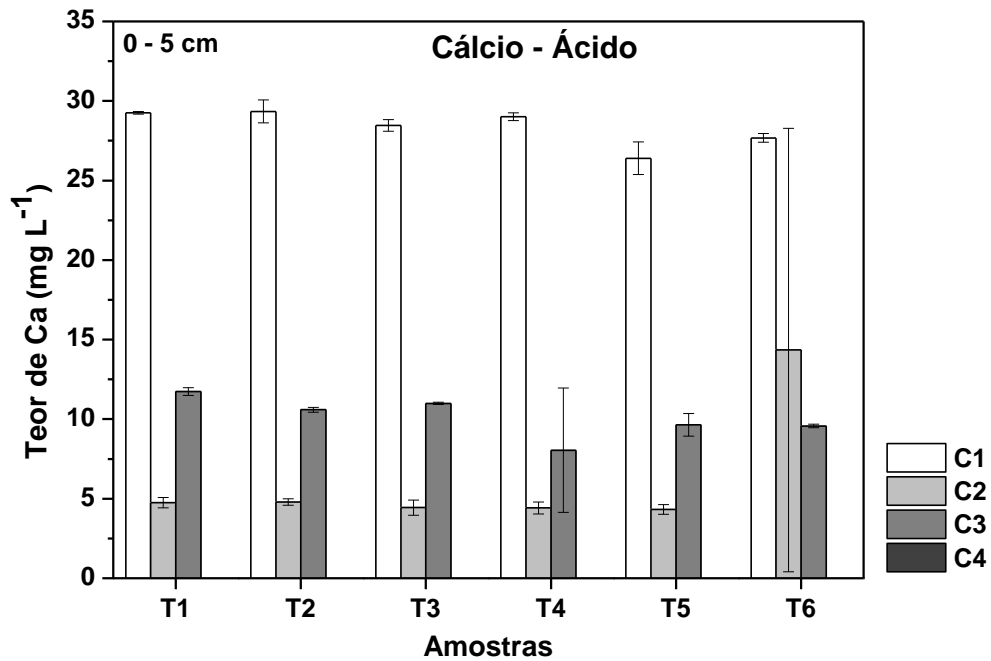


Figura 25 – Teores de Ca nos extratos em ácido acético dos testes em batelada das amostras de todas as coletas na camada 0 – 5 cm. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.

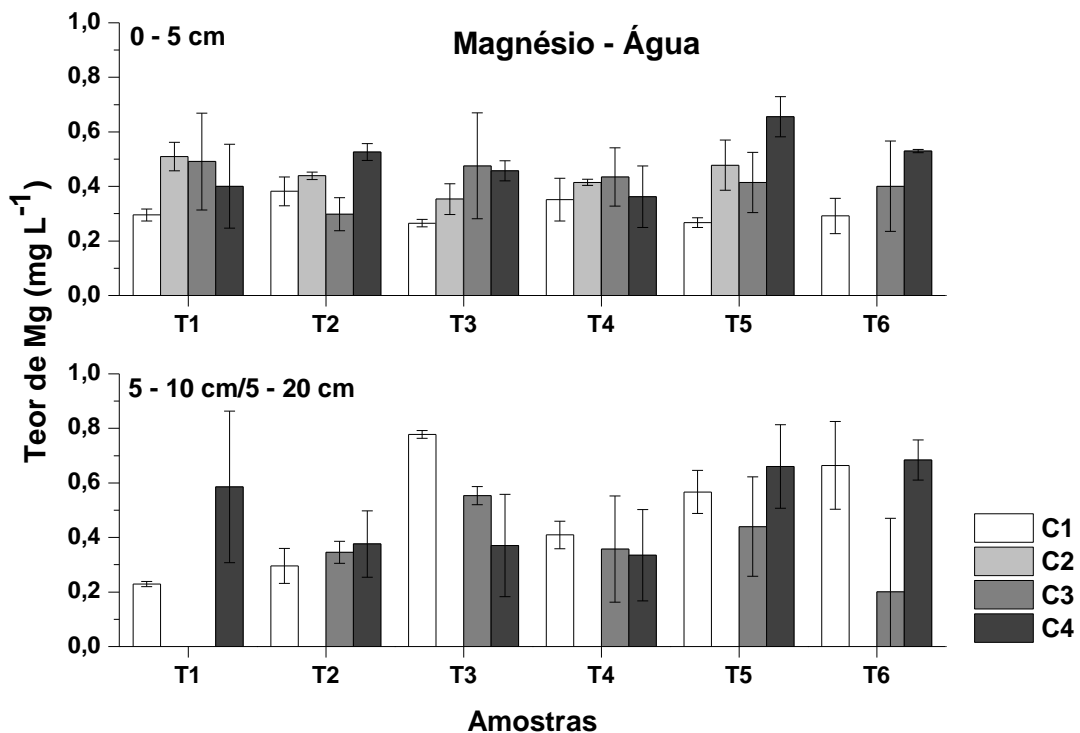


Figura 26 – Teores de Mg nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras de todas as coletas. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.

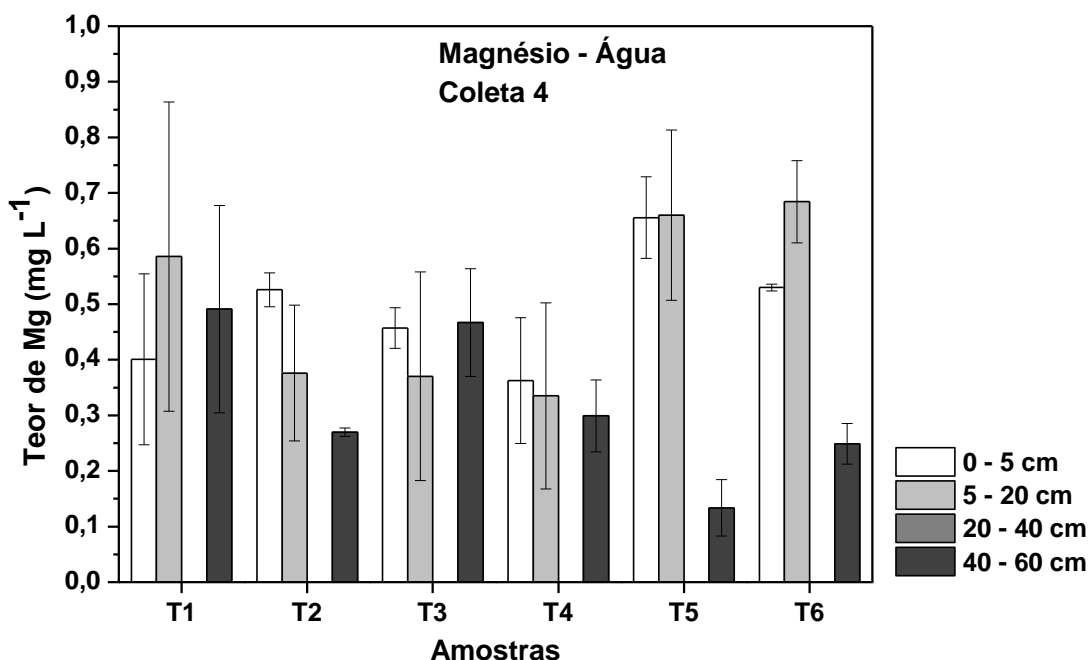


Figura 27 – Teores de Mg nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras da coleta 4 em água ultrapura. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.

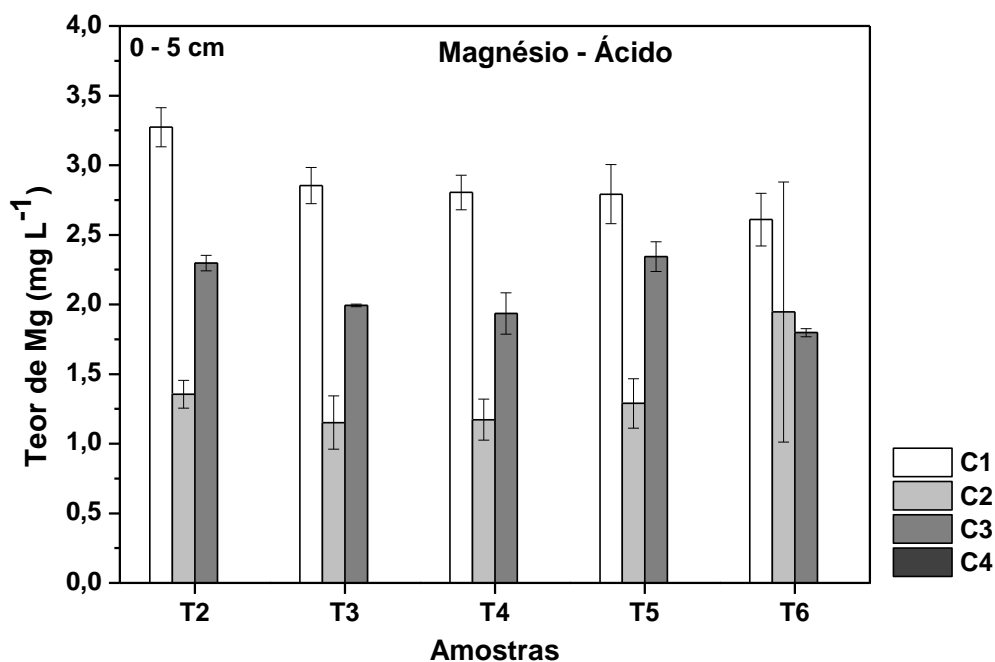


Figura 28 – Teores de Mg nos extratos em ácido acético dos testes em batelada das amostras da coleta 4. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.

Tabela 10 – Teores dos elementos Ca e Mg, determinados ($n = 3$) nos extratos de solos das coletas 1, 2 e 3 em batelada (água ultrapura).

Elemento (LQ)		Ca ($1,39 \mu\text{g L}^{-1}$)		Mg ($12,4 \mu\text{g L}^{-1}$)	
Profundidade (cm)		0 – 5	5 – 10	0 – 5	5 – 10
Coleta	Amostra	mg L^{-1}		mg L^{-1}	
1	T1	$0,86 \pm 0,02$	$0,4 \pm 0,3$	$0,30 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,01$
	T2	$1,0 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,2$	$0,38 \pm 0,05$	$0,29 \pm 0,06$
	T3	$0,76 \pm 0,08$	$1,056 \pm 0,007$	$0,27 \pm 0,01$	$0,78 \pm 0,01$
	T4	$1,2 \pm 0,2$	$0,91 \pm 0,03$	$0,35 \pm 0,08$	$0,41 \pm 0,05$
	T5	$0,64 \pm 0,07$	$0,029 \pm 0,008$	$0,27 \pm 0,02$	$0,57 \pm 0,08$
	T6	$0,8 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	$0,29 \pm 0,06$	$0,7 \pm 0,2$
2	T1	$1,3 \pm 0,3$	$< 0,00139$	$0,51 \pm 0,05$	$< 0,0124$
	T2	$1,17 \pm 0,07$	$< 0,00139$	$0,44 \pm 0,01$	$< 0,0124$
	T3	$0,98 \pm 0,08$	$< 0,00139$	$0,35 \pm 0,06$	$< 0,0124$
	T4	$1,13 \pm 0,08$	$< 0,00139$	$0,41 \pm 0,01$	$< 0,0124$
	T5	$1,0 \pm 0,3$	$< 0,00139$	$0,48 \pm 0,09$	$< 0,0124$
	T6	ND	$< 0,00139$	$0,5 \pm 0,2$	$< 0,0124$
3	T1	$1,0 \pm 0,3$	$< 0,00139$	$0,30 \pm 0,06$	$< 0,0124$
	T2	$0,7 \pm 0,1$	$0,314 \pm 0,003$	$0,5 \pm 0,2$	$0,35 \pm 0,04$
	T3	$1,1 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,1$	$0,55 \pm 0,03$
	T4	$1,2 \pm 0,2$	$0,36 \pm 0,03$	$0,4 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,2$
	T5	$0,9 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$
	T6	$1,0 \pm 0,3$	$0,2 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,3$

ND: não determinado

Tabela 11 – Teores dos elementos Ca e Mg, determinados ($n = 3$) nos extratos de solos das coletas 1, 2 e 3 em batelada (ácido acético).

Elemento (LQ)		Ca ($1,39 \mu\text{g L}^{-1}$)		Mg ($12,4 \mu\text{g L}^{-1}$)	
Profundidade (cm)		0 – 5	5 – 10	0 – 5	5 – 10
Coleta	Amostra	mg L^{-1}		mg L^{-1}	
1	T1	$29,25 \pm 0,09$	$< 0,00139$	$3,04 \pm 0,02$	$< 0,0124$
	T2	$29,3 \pm 0,7$	$< 0,00139$	$3,3 \pm 0,1$	$< 0,0124$
	T3	$28,5 \pm 0,4$	$< 0,00139$	$2,8 \pm 0,1$	$< 0,0124$
	T4	$29,0 \pm 0,2$	$< 0,00139$	$2,8 \pm 0,1$	$< 0,0124$
	T5	26 ± 1	$< 0,00139$	$2,8 \pm 0,2$	$< 0,0124$
	T6	$27,7 \pm 0,3$	$< 0,00139$	$2,6 \pm 0,2$	$< 0,0124$
2	T1	$4,7 \pm 0,3$	$< 0,00139$	$1,47 \pm 0,07$	$< 0,0124$
	T2	$4,8 \pm 0,2$	$< 0,00139$	$1,4 \pm 0,1$	$< 0,0124$
	T3	$4,4 \pm 0,5$	$< 0,00139$	$1,1 \pm 0,2$	$< 0,0124$
	T4	$4,4 \pm 0,4$	$< 0,00139$	$1,2 \pm 0,1$	$< 0,0124$
	T5	$4,3 \pm 0,3$	$< 0,00139$	$1,3 \pm 0,2$	$< 0,0124$
	T6	14 ± 13	$< 0,00139$	$1,9 \pm 0,9$	$< 0,0124$
3	T1	$11,7 \pm 0,2$	$< 0,00139$	$2,5 \pm 0,1$	$< 0,0124$
	T2	$10,6 \pm 0,2$	$< 0,00139$	$2,30 \pm 0,06$	$< 0,0124$
	T3	$10,99 \pm 0,7$	$< 0,00139$	$1,992 \pm 0,009$	$< 0,0124$
	T4	8 ± 4	$< 0,00139$	$1,9 \pm 0,1$	$< 0,0124$
	T5	$9,6 \pm 0,7$	$< 0,00139$	$2,3 \pm 0,1$	$< 0,0124$
	T6	$9,6 \pm 0,1$	$< 0,00139$	$1,80 \pm 0,03$	$< 0,0124$

A tendência geral foi de maiores concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} nas camadas superficiais em todas as coletas, já que são íons trocáveis na matriz do solo (SPOSITO, 2008), apresentando comportamento equivalente entre tratamentos e entre coletas, sem grandes variações dos teores. Entre as amostras superficiais (0 – 5 cm) da coleta 4 que receberam NPK (T1 a T4) há equivalência de teores de Mg nos extratos em água, entre as camadas do perfil, enquanto em T5 e T6 este elemento se concentra nas duas primeiras camadas superficiais. Este comportamento indica que a adubação de base (NPK) tem maior influência sobre a distribuição do Mg. No caso do Ca, houve maior liberação de Ca para os extratos da camada 0 – 5 cm, em relação à camada 5 – 20 cm, não sendo detectado nas demais camadas.

Em meio ácido, os elementos Ca e Mg foram detectados apenas na camada de 0 – 5 cm das coletas 1, 2 e 3, mas não foi detectado em nenhuma das camadas na coleta 4. Como já mencionado anteriormente, íons Al^{3+} podem substituir Ca^{2+} e Mg^{2+} nas intercamadas de minerais, liberando esses íons para o meio (WHITE, 2009). A dessorção de Mg em relação ao Ca foi menor em todas as coletas, considerando que o Ca é mais facilmente trocável do que o Mg (OSMAN, 2013).

Analisando os dados obtidos, é possível observar que a adição de XR ao solo pode propiciar um ganho nos teores de Ca e Mg nos extratos, principalmente em relação ao Ca na camada superficial do solo.

O Mn (Figura 29 e 32, Tabela 12 e 13) pode ser considerado motivo de preocupação por estar presente em uma quantidade apreciável no XR, porém, o Mn é um micronutriente importante para o crescimento vegetal e está envolvido na produção de O_2 através da fotossíntese (SPOSITO, 2008). Segundo Adriano (2001), a solubilidade de Mn em água pode ser utilizada como parâmetro para avaliar sua absorção pelos vegetais.

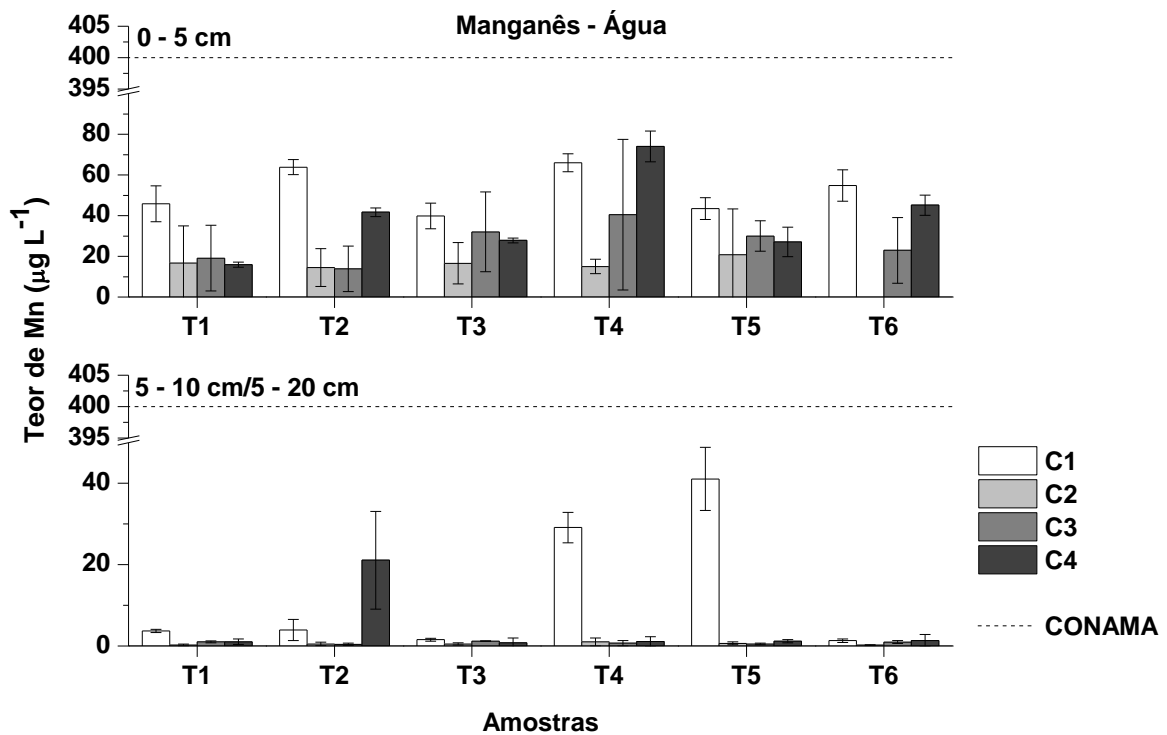


Figura 29 – Teores de Mn nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras de todas as coletas. CONAMA 420: $400 \mu\text{g L}^{-1}$; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha^{-1} de XR + NPK; T3: 1500 kg ha^{-1} de XR + NPK; T4: 3000 kg ha^{-1} de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha^{-1} de XR.

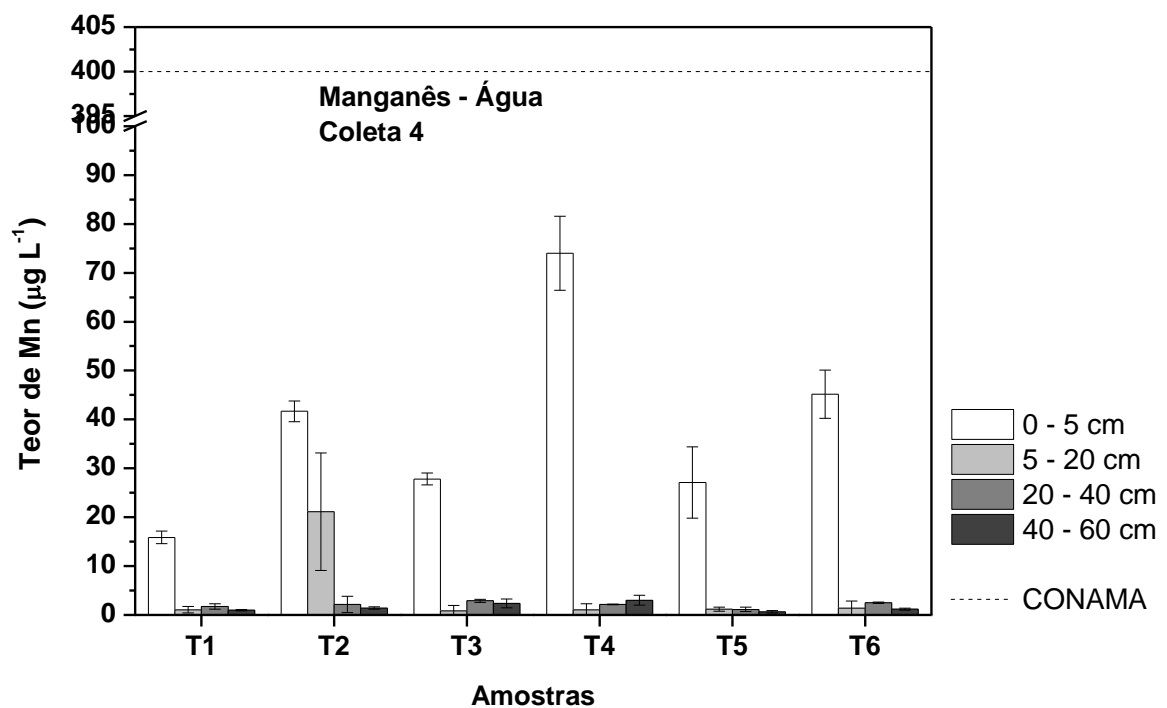


Figura 30 – Teores de Mn nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras da coleta 4. CONAMA 420: $400 \mu\text{g L}^{-1}$; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha^{-1} de XR + NPK; T3: 1500 kg ha^{-1} de XR + NPK; T4: 3000 kg ha^{-1} de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha^{-1} de XR.

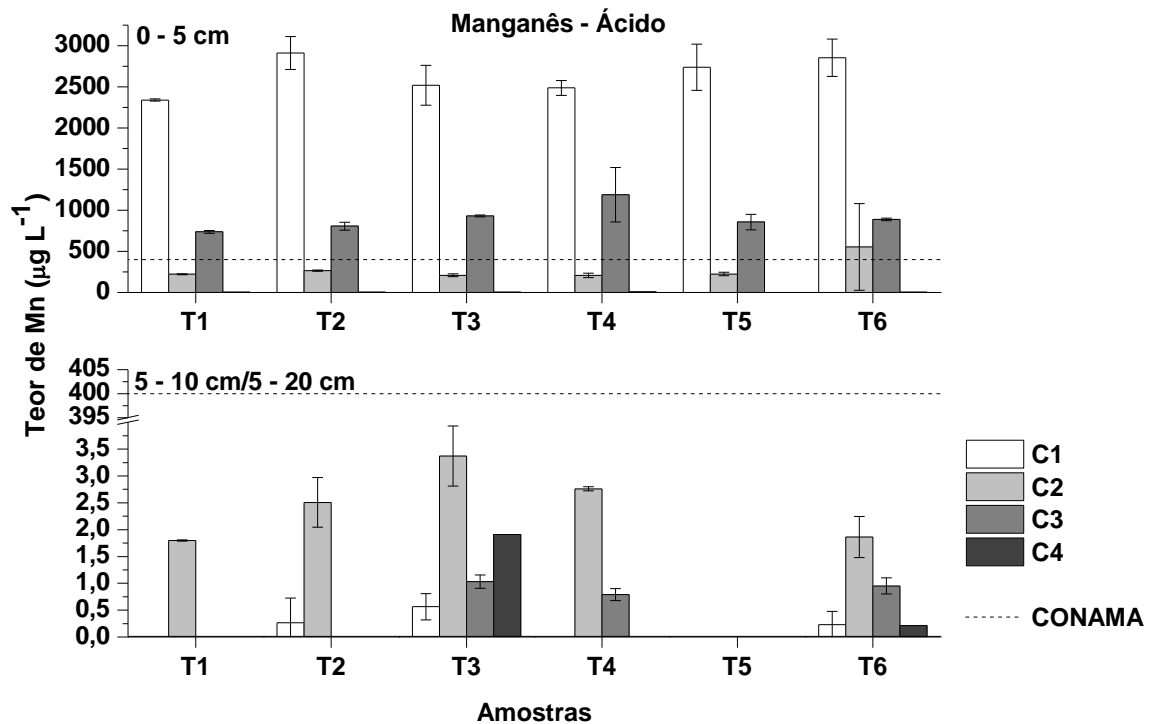


Figura 31 – Teores de Mn nos extratos em ácido acético dos testes em batelada das amostras de todas as coletas. CONAMA 420: $400 \mu\text{g L}^{-1}$; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha^{-1} de XR + NPK; T3: 1500 kg ha^{-1} de XR + NPK; T4: 3000 kg ha^{-1} de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha^{-1} de XR.

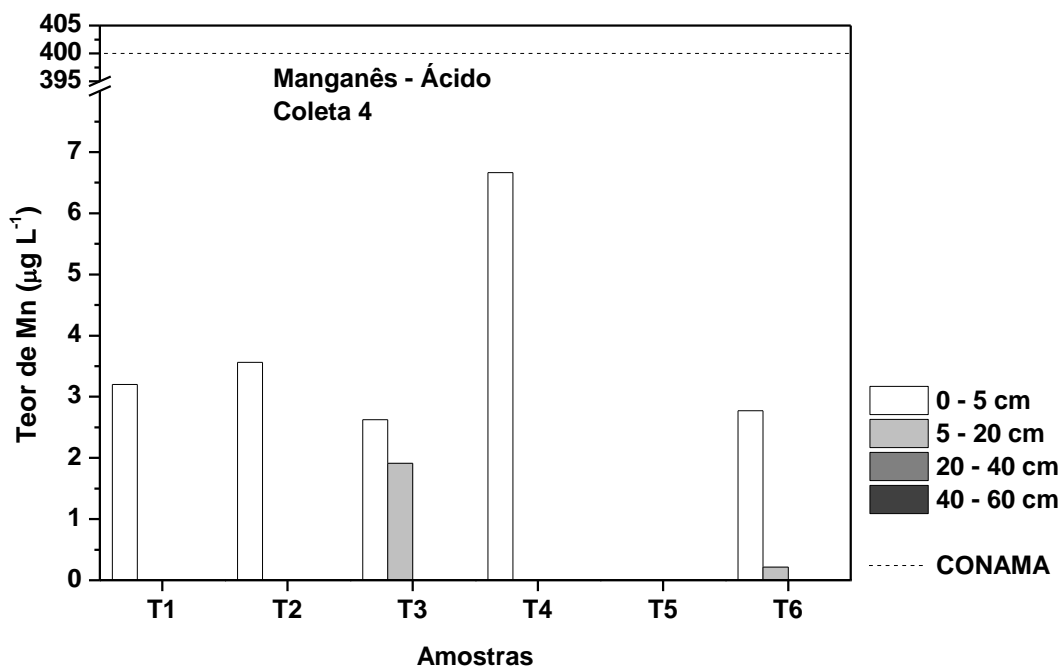


Figura 32 – Teores de Mn nos extratos em ácido acético dos testes em batelada das amostras da coleta 4. CONAMA 420: $400 \mu\text{g L}^{-1}$; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha^{-1} de XR + NPK; T3: 1500 kg ha^{-1} de XR + NPK; T4: 3000 kg ha^{-1} de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha^{-1} de XR.

Tabela 12 – Teores dos elementos Cu e Mn, determinados ($n = 3$) nos extratos de solos das coletas 1, 2 e 3 em batelada (água ultrapura).

		Elemento (LQ)		Mn (0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$)	
		Cu (1,07 $\mu\text{g L}^{-1}$)		Mn (0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$)	
		Profundidade (cm)		Profundidade (cm)	
Coleta	Amostra	0 – 5	5 – 10	0 – 5	5 – 10
		$\mu\text{g L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$	
1	T1	1,9 \pm 0,4	1,70 \pm 0,01	46 \pm 9	3,7 \pm 0,4
	T2	1,8 \pm 0,3	1,65 \pm 0,07	64 \pm 4	4 \pm 3
	T3	1,15 \pm 0,5	4,8 \pm 0,8	40 \pm 6	1,6 \pm 0,3
	T4	2,1 \pm 0,4	4,55 \pm 0,07	66 \pm 4	29 \pm 4
	T5	1,4 \pm 0,5	1,7 \pm 0,6	43 \pm 5	41 \pm 8
	T6	1,2 \pm 0,9	3 \pm 1	55 \pm 8	1,3 \pm 0,4
2	T1	2,7 \pm 0,7	< 1,07	17 \pm 18	0,3 \pm 0,2
	T2	2,6 \pm 0,5	2,9 \pm 0,4	15 \pm 9	0,5 \pm 0,4
	T3	2,4 \pm 0,9	< 1,07	17 \pm 10	0,5 \pm 0,3
	T4	2,2 \pm 0,4	< 1,07	15 \pm 4	1 \pm 1
	T5	3 \pm 1	< 1,07	21 \pm 22	0,6 \pm 0,3
	T6	ND	< 1,07	ND	0,2 \pm 0,1
3	T1	2 \pm 1	3 \pm 1	19 \pm 16	1,0 \pm 0,3
	T2	1,1 \pm 0,4	< 1,07	14 \pm 11	0,4 \pm 0,3
	T3	3 \pm 1	3,7 \pm 0,5	32 \pm 20	1,22 \pm 0,01
	T4	2,1 \pm 0,9	1 \pm 3	40 \pm 37	0,7 \pm 0,6
	T5	2,0 \pm 0,9	1 \pm 3	30 \pm 7	0,5 \pm 0,2
	T6	1,5 \pm 0,4	2 \pm 3	23 \pm 16	1,0 \pm 0,3

ND: não determinado

Tabela 13 – Teores dos elementos Cu e Mn, determinados ($n = 3$) nos extratos de solos das coletas 1, 2 e 3 em batelada (ácido acético).

		Elemento (LQ)		Mn (0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$)	
		Cu (1,07 $\mu\text{g L}^{-1}$)		Mn (0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$)	
		Profundidade (cm)		Profundidade (cm)	
Coleta	Amostra	0 – 5	5 – 10	0 – 5	5 – 10
		$\mu\text{g L}^{-1}$		mg L^{-1}	
1	T1	< 1,07	< 1,07	2,34 \pm 0,01	< 0,00001
	T2	< 1,07	< 1,07	2,9 \pm 0,2	0,3 \pm 0,5
	T3	< 1,07	< 1,07	2,5 \pm 0,2	0,6 \pm 0,2
	T4	< 1,07	< 1,07	2,49 \pm 0,09	< 0,00001
	T5	1,15 \pm 0,07	< 1,07	2,7 \pm 0,3	< 0,00001
	T6	1,4 \pm 0,8	< 1,07	2,8 \pm 0,2	0,2 \pm 0,2
2	T1	5,0 \pm 0,9	< 1,07	0,221 \pm 0,007	0,0020 \pm 0,0001
	T2	4 \pm 1	< 1,07	0,265 \pm 0,008	0,0025 \pm 0,0005
	T3	2,7 \pm 0,3	< 1,07	0,21 \pm 0,02	0,0034 \pm 0,0006
	T4	4,6 \pm 0,5	< 1,07	0,21 \pm 0,03	0,0028 \pm 0,0003
	T5	5,5 \pm 0,3	< 1,07	0,22 \pm 0,02	< 0,00001
	T6	2 \pm 1	< 1,07	0,5 \pm 0,5	0,0019 \pm 0,0004
3	T1	2,2 \pm 0,3	< 1,07	0,74 \pm 0,2	< 0,00001
	T2	1,5 \pm 0,4	< 1,07	0,81 \pm 0,05	< 0,00001
	T3	2,7 \pm 0,4	< 1,07	0,93 \pm 0,01	0,0010 \pm 0,0001
	T4	4 \pm 2	< 1,07	1,2 \pm 0,3	0,0008 \pm 0,0001
	T5	1,5 \pm 0,4	< 1,07	0,86 \pm 0,09	< 0,00001
	T6	2,1 \pm 0,1	< 1,07	0,89 \pm 0,01	0,0009 \pm 0,0001

ND: não determinado

O Mn está presente em maior teor nos extratos das amostras da profundidade 0 – 5 cm em todas as coletas, em relação às demais profundidades.

Os óxidos de Mn tendem a coprecipitar com óxidos de Fe e, conseqüentemente, se acumulam em horizontes ricos em Fe. Apenas uma pequena parte do Mn está biodisponível no solo, sorvido a minerais ou formando quelatos com a matéria orgânica (HOODA, 2010). Esse é o provável motivo de sua maior concentração nos extratos das camadas superficiais dos solos estudados.

A solubilidade do Mn tem alta dependência com o pH, em meio mais ácido está mais disponível, por isso foram observadas concentrações maiores deste elemento nos extratos em solução ácida, de todas as amostras da camada superficial (0 – 5 cm), na qual se apresenta sorvido à superfície de minerais e em complexos com a matéria orgânica (HOODA, 2010).

Apesar de ser um dos constituintes majoritários do XR (Tabela 7), a presença do Mn nos extratos das amostras não pode ser diretamente relacionada à presença de XR, pois está presente até mesmo nas amostras testemunhas (T1 e T5) em teores muito semelhantes aos demais tratamentos. O valor máximo previsto na legislação para este elemento, em águas subterrâneas, é de $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA, 2009; CETESB, 2005) não sendo ultrapassado por nenhum dos extratos em pH neutro, mas, excedidos em pH ácido nas amostras superficiais (0 – 5 cm) das coletas 1 e 3. Em valores de pH mais ácidos, há tendência de liberação de elementos tóxicos no solo, como o Mn, que mesmo sendo um micronutriente, em concentrações elevadas pode causar toxicidade ao meio (OSMAN, 2013). Apesar disso, é importante salientar que os teores de Mn podem ser controlados pela adição de calcário ao solo (SBCS, 2004).

Em relação ao Cu (Figura 34, Tabela 12 e 13), os valores obtidos na análise dos extratos das coletas 1, 2 e 3 em água estão abaixo do LQ ($1,07 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) nas duas camadas estudadas (0 – 5 cm e 5 – 10 cm).

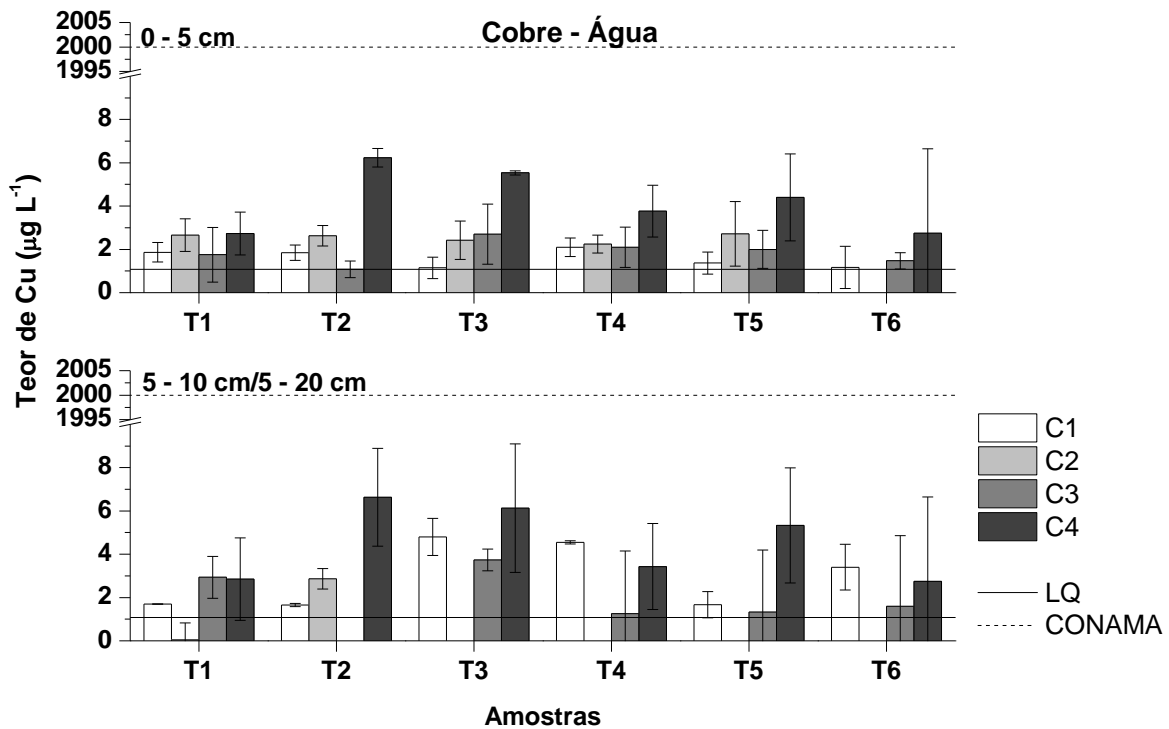


Figura 33 – Teores de Cu nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras de todas as coletas. LQ: $1,07 \mu\text{g L}^{-1}$; CONAMA 420: $2000 \mu\text{g L}^{-1}$; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha^{-1} de XR + NPK; T3: 1500 kg ha^{-1} de XR + NPK; T4: 3000 kg ha^{-1} de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha^{-1} de XR.

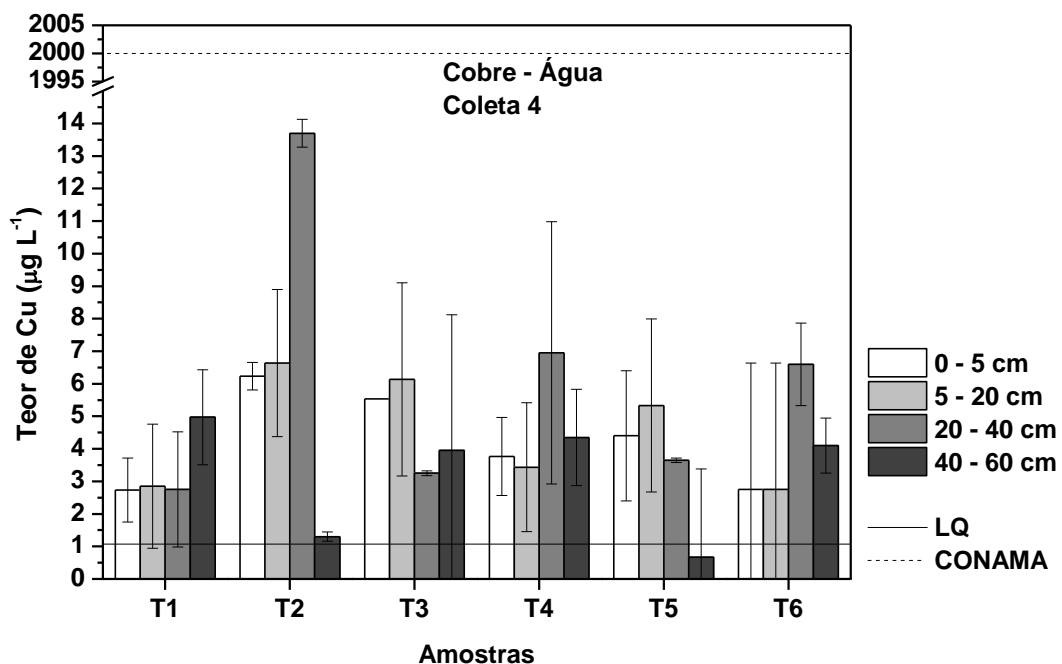


Figura 34 – Teores de Cu nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras da coleta 4. LQ: $1,07 \mu\text{g L}^{-1}$; CONAMA 420: $2000 \mu\text{g L}^{-1}$; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha^{-1} de XR + NPK; T3: 1500 kg ha^{-1} de XR + NPK; T4: 3000 kg ha^{-1} de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha^{-1} de XR.

Nas amostras da coleta 4, o elemento Cu está presente em maiores teores nas amostras T2 e T3, nas profundidades 0 – 5 cm e 5 – 20 cm. Em meio ácido os teores de Cu ficaram abaixo do LQ nos extratos de todas as amostras. O Cu tem baixa mobilidade no solo em pH neutro, e o íon Cu^{2+} tem alta afinidade e interage fortemente com a matéria orgânica, argilas e óxidos metálicos. A maior parte do Cu disponível no solo está na forma complexada com a matéria orgânica nas camadas mais superficiais (FOTH, 1990; MCBRIDE, 1994; ANDRADE, 2011). O Cu pode ainda formar complexos com o S (Cu-S), o que diminui sua toxicidade (OSMAN, 2013). Em meio ácido não o Cu não foi detectado em nenhuma das amostras analisadas. Todos os valores observados estão abaixo da legislação mais restritiva (CONAMA 420: $2000 \mu\text{g L}^{-1}$).

O elemento Zn é também considerado um micronutriente, importante na regulação de metabolismos em sistemas enzimáticos (FOTH, 1990), porém pode causar fitotoxicidade em quantidades elevadas (HOODA, 2010). Nas Figura 35, 36 e 37 são mostrados os gráficos com os dados obtidos para determinação de Zn nas amostras estudadas. Os dados também são mostrados nas Tabela 14 e 15.

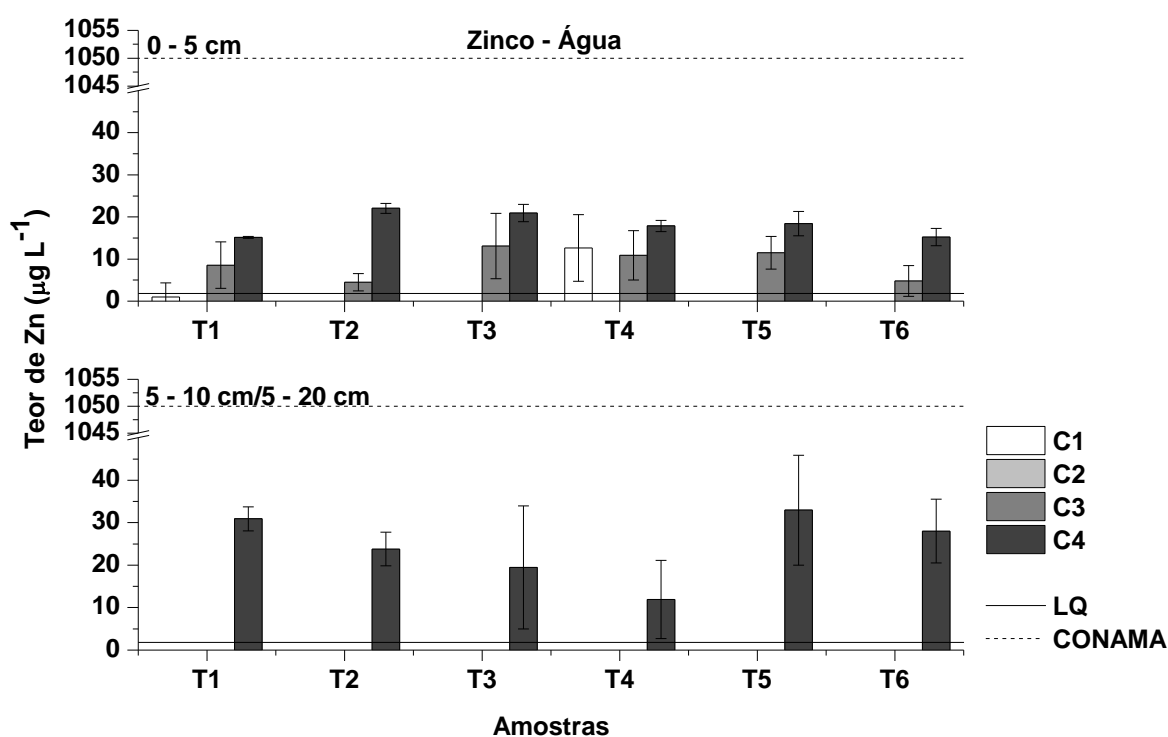


Figura 35 – Teores de Zn nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada de todas as coletas. LQ: $1,83 \mu\text{g L}^{-1}$; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha^{-1} de XR + NPK; T3: 1500 kg ha^{-1} de XR + NPK; T4: 3000 kg ha^{-1} de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha^{-1} de XR.

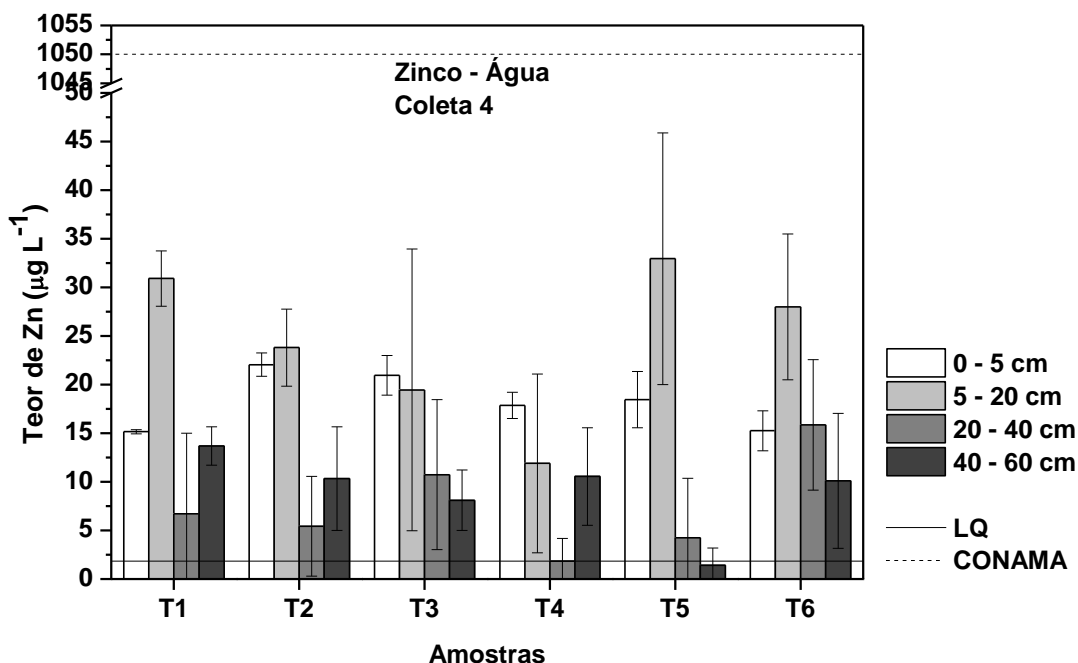


Figura 36 – Teores de Zn nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras da coleta 4. LQ: 1,83 $\mu\text{g L}^{-1}$; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha^{-1} de XR + NPK; T3: 1500 kg ha^{-1} de XR + NPK; T4: 3000 kg ha^{-1} de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha^{-1} de XR.

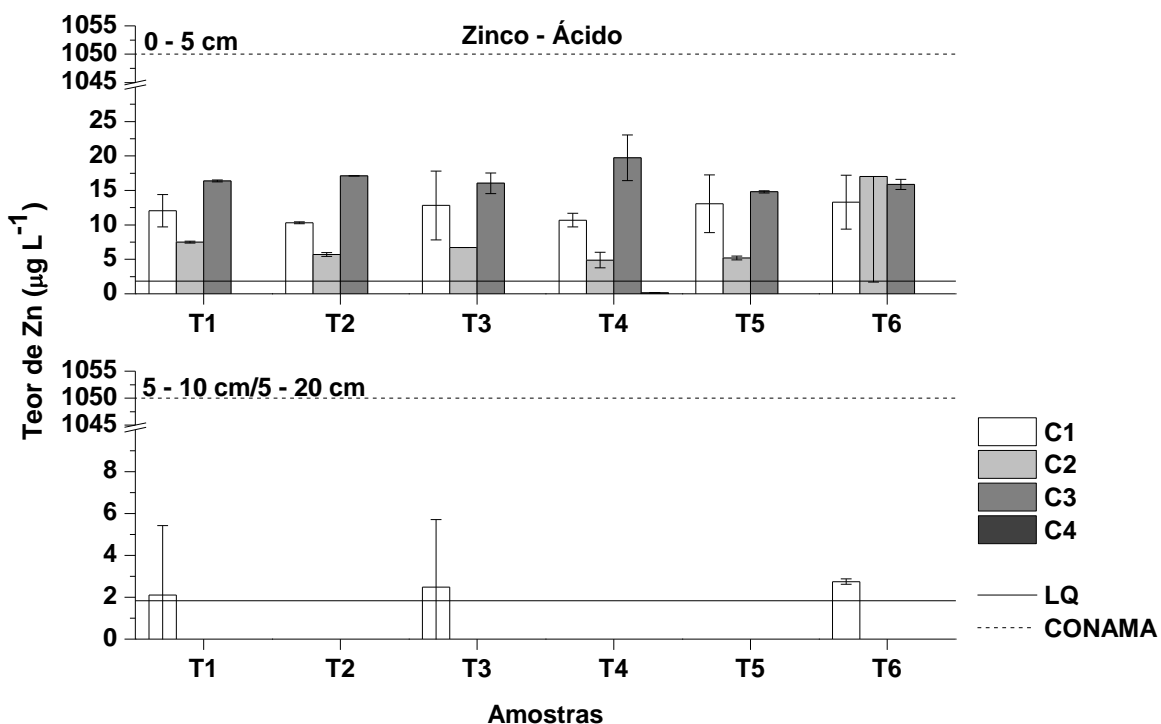


Figura 37 – Teores de Zn nos extratos em ácido acético dos testes em batelada de todas as coletas. LQ: 1,83 $\mu\text{g L}^{-1}$; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha^{-1} de XR + NPK; T3: 1500 kg ha^{-1} de XR + NPK; T4: 3000 kg ha^{-1} de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha^{-1} de XR.

Tabela 14 – Teores dos elementos Zn e Ba, determinados ($n = 3$) nos extratos de solos das coletas 1, 2 e 3 em batelada (água ultrapura).

Coleta	Elemento (LQ)	Zn ($1,83 \mu\text{g L}^{-1}$)		Ba ($0,027 \mu\text{g L}^{-1}$)	
		Profundidade (cm)		0 – 5	5 – 10
Coleta	Amostra	$\mu\text{g L}^{-1}$		$\mu\text{g L}^{-1}$	
1	T1	1 ± 3	$< 1,83$	$14,8 \pm 0,7$	$< 0,027$
	T2	$< 1,83$	$< 1,83$	22 ± 7	$< 0,027$
	T3	$< 1,83$	$< 1,83$	$13,4 \pm 0,9$	$< 0,027$
	T4	13 ± 8	$< 1,83$	17 ± 4	$< 0,027$
	T5	$< 1,83$	$< 1,83$	14 ± 2	$< 0,027$
	T6	$< 1,83$	$< 1,83$	19 ± 4	$< 0,027$
2	T1	$< 1,83$	$< 1,83$	$9,8 \pm 0,3$	$< 0,027$
	T2	$< 1,83$	$< 1,83$	9 ± 2	$< 0,027$
	T3	$< 1,83$	$< 1,83$	$6,9 \pm 0,1$	$< 0,027$
	T4	$< 1,83$	$< 1,83$	$6,8 \pm 0,9$	$< 0,027$
	T5	$< 1,83$	$< 1,83$	$8,2 \pm 0,4$	$< 0,027$
	T6	ND	$< 1,83$	ND	$< 0,027$
3	T1	8 ± 6	$< 1,83$	48 ± 24	$< 0,027$
	T2	5 ± 2	$< 1,83$	25 ± 6	$< 0,027$
	T3	13 ± 8	$< 1,83$	54 ± 27	$< 0,027$
	T4	11 ± 6	$< 1,83$	42 ± 16	$< 0,027$
	T5	12 ± 4	$< 1,83$	40 ± 19	$< 0,027$
	T6	5 ± 4	$< 1,83$	28 ± 4	$< 0,027$

ND: não determinado

Tabela 15 – Teores dos elementos Zn e Ba, determinados ($n = 3$) nos extratos de solos das coletas 1, 2 e 3 em batelada (ácido acético).

Coleta	Elemento (LQ)	Zn ($1,83 \mu\text{g L}^{-1}$)		Ba ($0,027 \mu\text{g L}^{-1}$)	
		Profundidade (cm)		0 – 5	5 – 10
Coleta	Amostra	$\mu\text{g L}^{-1}$		mg L^{-1}	
1	T1	12 ± 2	2 ± 3	$3,11 \pm 0,08$	$0,0033 \pm 0,0005$
	T2	$10,3 \pm 0,1$	$< 1,83$	$3,2 \pm 0,2$	$0,0043 \pm 0,0006$
	T3	13 ± 5	2 ± 3	$3,1 \pm 0,1$	$0,0050 \pm 0,0003$
	T4	$10,7 \pm 0,9$	$< 1,83$	$2,75 \pm 0,06$	$0,0038 \pm 0,0003$
	T5	13 ± 4	$< 1,83$	$3,2 \pm 0,3$	$0,0020 \pm 0,0001$
	T6	13 ± 4	$2,8 \pm 0,1$	$3,32 \pm 0,07$	$0,0038 \pm 0,0004$
2	T1	$7,5 \pm 0,1$	$< 1,83$	$0,56 \pm 0,05$	$0,0039 \pm 0,0003$
	T2	$5,7 \pm 0,3$	$< 1,83$	$0,51 \pm 0,02$	$0,0047 \pm 0,0003$
	T3	$6,7 \pm 0,9$	$< 1,83$	$0,48 \pm 0,04$	$0,0054 \pm 0,0005$
	T4	5 ± 1	$< 1,83$	$0,34 \pm 0,03$	$0,0048 \pm 0,0002$
	T5	$5,2 \pm 0,3$	$< 1,83$	$0,55 \pm 0,06$	$0,00225 \pm 0,00006$
	T6	17 ± 15	$< 1,83$	$1,2 \pm 1,0$	$0,0042 \pm 0,0003$
3	T1	$16,4 \pm 0,1$	$< 1,83$	$1,31 \pm 0,03$	$0,0033 \pm 0,0001$
	T2	$17,1 \pm 0,1$	$< 1,83$	$1,15 \pm 0,04$	$0,0037 \pm 0,0005$
	T3	16 ± 1	$< 1,83$	$1,263 \pm 0,03$	$0,0045 \pm 0,0002$
	T4	20 ± 3	$< 1,83$	$1,5 \pm 0,5$	$0,0038 \pm 0,0002$
	T5	$14,8 \pm 0,1$	$< 1,83$	$1,28 \pm 0,09$	$0,0027 \pm 0,0002$
	T6	$15,9 \pm 0,7$	$< 1,83$	$1,17 \pm 0,01$	$0,0046 \pm 0,0001$

A presença de Zn no solo está relacionada à presença de Cd e à razão Cd/Zn, já que suas propriedades são semelhantes no solo e podem precipitar juntos. O Zn tende a inibir a biodisponibilidade de Cd, evitando que este seja absorvido pelos vegetais. Uma das maiores fontes de Cd e Zn no solo são os fertilizantes fosfatados (HOODA, 2010). Nas amostras aqui analisadas, os teores obtidos para o Cd ficaram abaixo do valor de LQ de $0,18 \mu\text{g L}^{-1}$.

As maiores concentrações de Zn foram obtidas nos extratos das amostras superficiais (0 – 5 cm), tanto em pH neutro como em pH ácido, isso para todos os tratamentos e coletas. Nas coletas 1 e 2 a presença de Zn predomina nos extratos ácidos, por ser mais solúvel em pH tendendo ao ácido (HOODA, 2010). E ainda, considerando que houve período de estiagem, antes da coleta 2, possivelmente os íons formaram precipitados ou permaneceram sorvidos aos minerais presentes, como óxidos de Al e Fe (MCBRIDE, 1994; SPOSITO, 2008).

Nos extratos das coletas 3 e 4 houve aumento nos teores de Zn, estando este presente na camada superficial da coleta 3 (0 – 5 cm) e em todas as profundidades na coleta 4. Após um período de chuvas intensas, que antecederam a coleta 4, o elemento ficou mais disponível. A concentração de Zn foi maior nas camadas de 0 – 5 cm e 5 – 20 cm da coleta 4, pois ele tem pouca mobilidade no solo (HOODA, 2010).

Apesar da presença de Zn no XR (Tabela 7), este não parece ter o papel principal na liberação do Zn para a solução do solo. A amostra testemunha absoluta (T5) apresentou teores semelhantes aos observados nos solos com NPK e XR, indicando que sua presença está relacionada à formação do solo local (SPOSITO, 2008). Contudo, os teores encontrados para o Zn estão abaixo do que estipula a legislação para águas subterrâneas (CONAMA 420/2009: $1050 \mu\text{g L}^{-1}$; CETESB 195/2005: $5000 \mu\text{g L}^{-1}$).

Nas Figura 38, 39, 40 e 41 e nas Tabela 14 e 15 são mostrados os resultados obtidos para a determinação de Ba nos extratos em batelada.

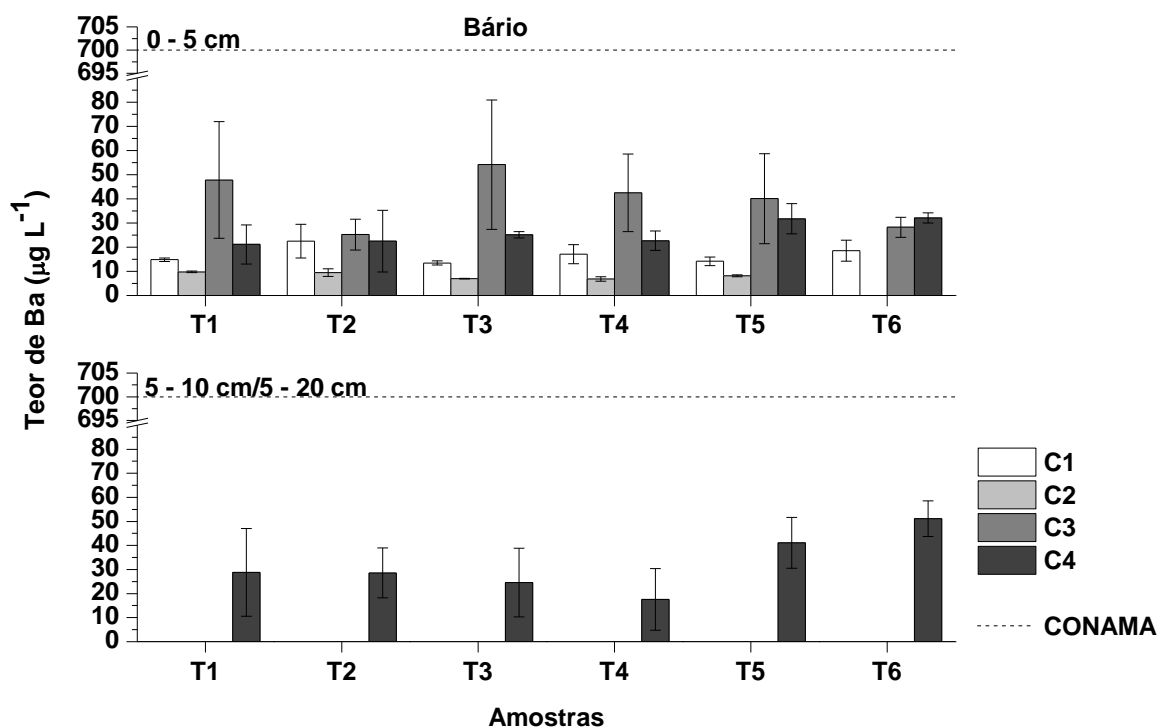


Figura 38 – Teores de Ba nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras de todas as coletas. CONAMA: $700 \mu\text{g L}^{-1}$; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha^{-1} de XR + NPK; T3: 1500 kg ha^{-1} de XR + NPK; T4: 3000 kg ha^{-1} de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha^{-1} de XR.

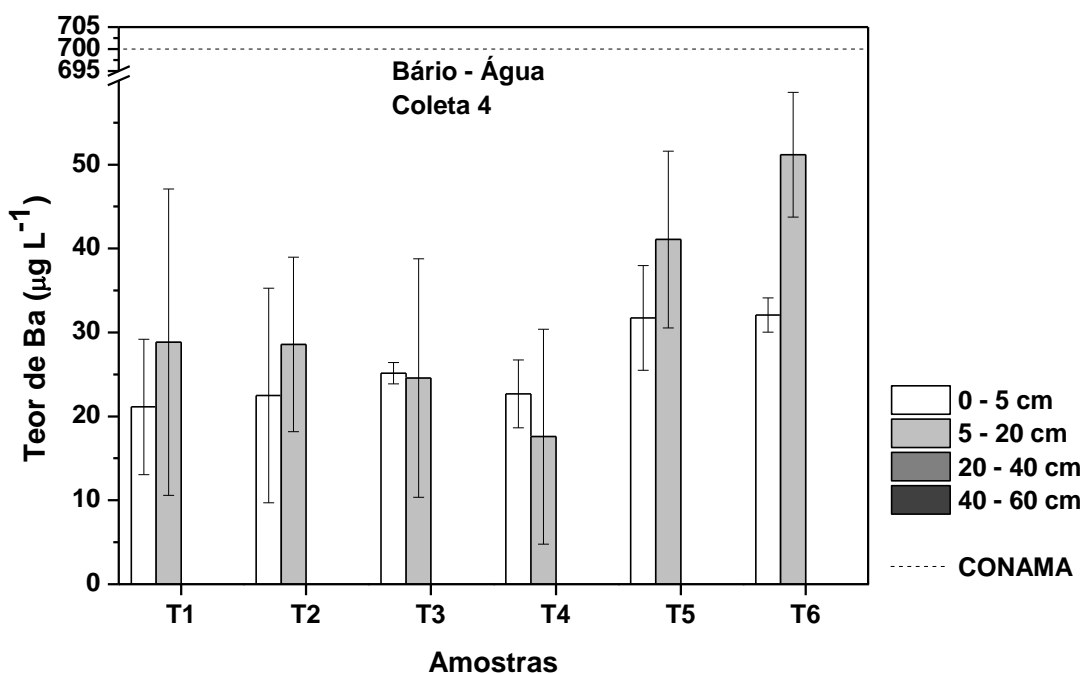


Figura 39 – Teores de Ba nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras da coleta 4. CONAMA: $700 \mu\text{g L}^{-1}$; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha^{-1} de XR + NPK; T3: 1500 kg ha^{-1} de XR + NPK; T4: 3000 kg ha^{-1} de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha^{-1} de XR.

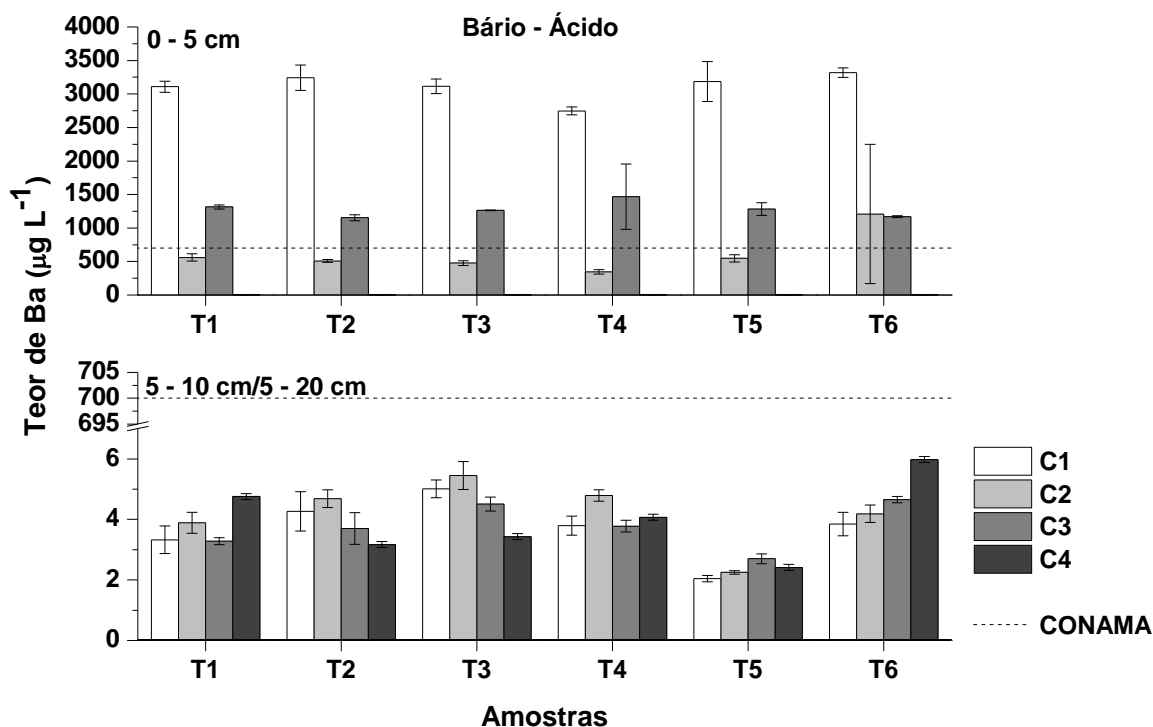


Figura 40 – Teores de Ba nos extratos em ácido acético dos testes em batelada das amostras de todas as coletas. CONAMA: $700 \mu\text{g L}^{-1}$; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha^{-1} de XR + NPK; T3: 1500 kg ha^{-1} de XR + NPK; T4: 3000 kg ha^{-1} de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha^{-1} de XR.

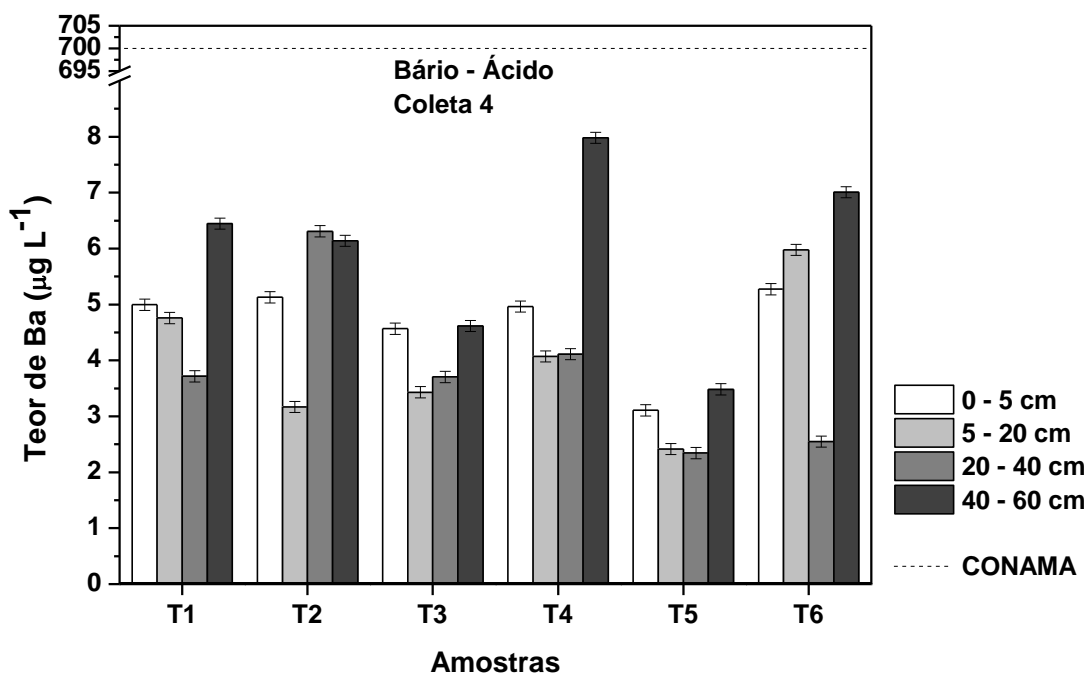


Figura 41 – Teores de Ba nos extratos em ácido acético dos testes em batelada das amostras da coleta 4. CONAMA: $700 \mu\text{g L}^{-1}$; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha^{-1} de XR + NPK; T3: 1500 kg ha^{-1} de XR + NPK; T4: 3000 kg ha^{-1} de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha^{-1} de XR.

O Ba é um dos elementos mais abundantes no solo superficial (ALLOWAY, 2013) e foi detectado nos extratos das amostras superficiais (0 – 5 cm) em todas as coletas, e na camada 5 – 20 cm na coleta 4, principalmente nos extratos ácidos, já que a solubilidade do Ba aumenta devido à dissolução de carbonato de bário e liberação de íons Ba^{2+} para a solução do solo (MCBRIDE, 1994; HOODA, 2010). Esse elemento tem baixa mobilidade no solo, podendo se fixar a sítios de troca em argilas e facilmente precipitado na forma de carbonato ou sulfato. Os sítios de troca catiônica apresentam seletividade para a incorporação de Ba^{2+} frente aos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} (ANDRADE, 2011; ALLOWAY, 2013), provavelmente por isso não foi detectado nos extratos de amostras em maior profundidade da coleta 4 (20 – 40 cm, 40 – 60 cm).

Em pH neutro os teores de Ba estão abaixo do que recomenda a legislação para águas subterrâneas (CONAMA 420/2009; CETESB 195-E/2005), mas nos extratos ácidos das coletas 1, 3 e 4 (0 – 5 cm) os valores superaram a legislação ($700 \mu\text{g L}^{-1}$). Não foi observada ligação entre o teor de Ba nos extratos e a presença de XR, apenas variação entre as coletas, provavelmente por condições climáticas variáveis.

O Co é considerado essencial para animais, mas não para os vegetais (ADRIANO, 2001). Nos extratos da batelada, em água ultrapura e em ácido, os teores desse elemento ficaram abaixo do LQ ($0,33 \mu\text{g L}^{-1}$) nas amostras das camadas superficiais de todas as coletas (0 – 5 cm, 5 – 10 cm/ 5 – 20 cm). A maior parte do Co presente em solos está ligada a oxihidróxidos de Fe e Mn, que possuem sítios pelos quais este elemento possui alta afinidade (HOODA, 2010), o que diminui sua disponibilidade e migração para outras camadas do solo (KABATA-PENDIAS, 2001).

Na coleta 4, foi detectado Co apenas na camada mais profunda (40 – 60 cm), com destaque para as amostras T1 a T4 (Figura 42).

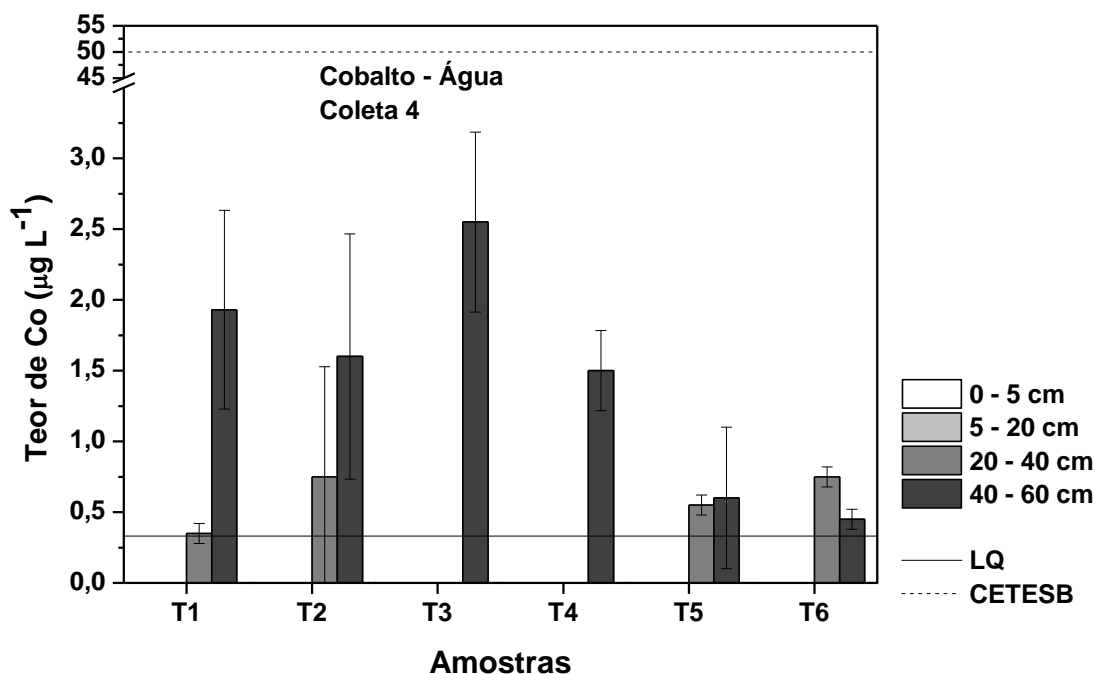


Figura 42 – Teores de Co nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras da coleta 4. LQ: 0,33 $\mu\text{g L}^{-1}$; CETESB: 50 $\mu\text{g L}^{-1}$; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha^{-1} de XR + NPK; T3: 1500 kg ha^{-1} de XR + NPK; T4: 3000 kg ha^{-1} de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha^{-1} de XR.

Complexos orgânicos de Co tendem a ser lábeis no solo, aumentando sua biodisponibilidade e sua solubilidade, podendo percolar através do perfil do solo. Em ambiente redutor, como nas camadas mais profundas do solo, é favorecida a formação de sulfetos de Co, que permanecem imóveis (MCBRIDE, 1994). Por sua alta afinidade por óxidos de Fe, a literatura relata equivalência entre os teores de Co e de Fe ao longo do perfil do solo (KABATA-PENDIAS, 2001). Neste trabalho, foi observada semelhante situação, em que os teores de Fe estão presentes nas camadas mais profundas da coleta 4 são maiores, assim como de Co.

Nos extratos obtidos em meio ácido não foi detectado Co em nenhuma das amostras. Em camadas mais profundas, com ambientes mais redutores, há possibilidade de formação de sulfetos, que restringem a sua mobilidade, mesmo que este elemento tenha percolado o perfil do solo complexado com a matéria orgânica (MCBRIDE, 1994). As concentrações deste elemento estão abaixo do que estipula a CETESB 195-E/2005 (50 $\mu\text{g L}^{-1}$) para águas subterrâneas, que é mais restritiva.

Na Figura 43 são apresentados os resultados para a determinação de Pb nas amostras de extrato em batelada dos solos.

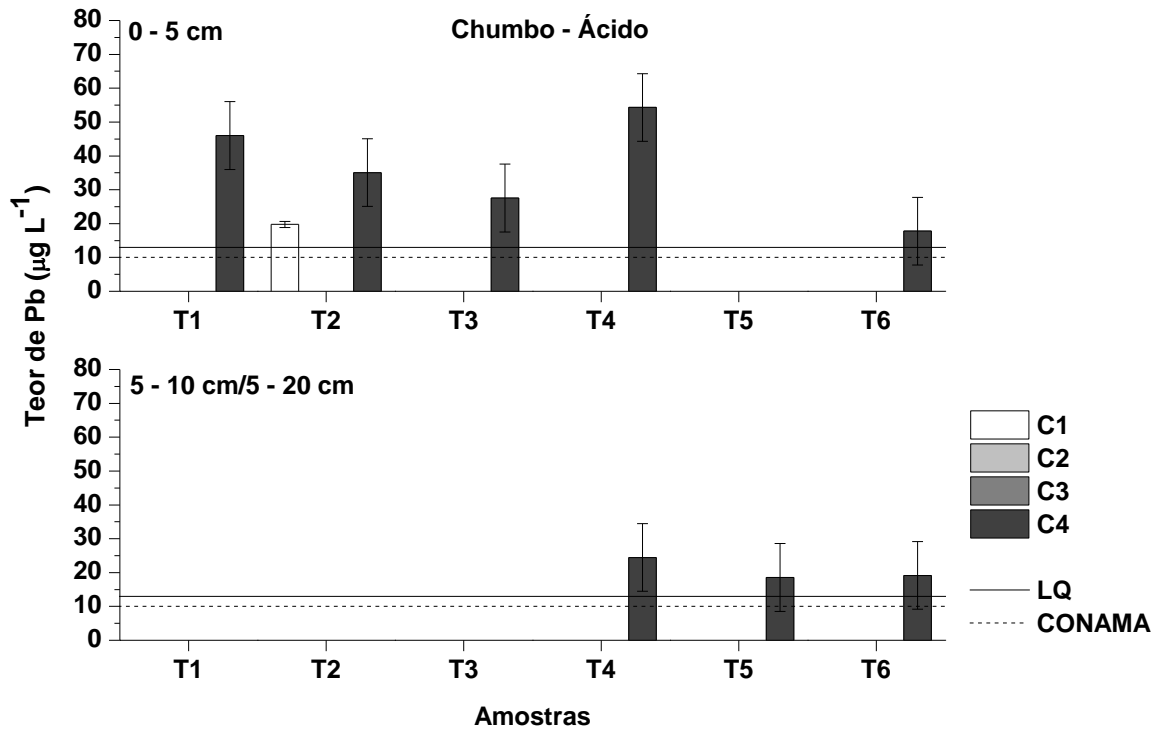


Figura 43 – Teores de Pb nos extratos em ácido acético dos testes em batelada das amostras de todas as coletas. LQ: $12,3 \mu\text{g L}^{-1}$; CONAMA: $10 \mu\text{g L}^{-1}$; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha^{-1} de XR + NPK; T3: 1500 kg ha^{-1} de XR + NPK; T4: 3000 kg ha^{-1} de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha^{-1} de XR.

O Pb é outro elemento tóxico, tanto para animais quanto para vegetais, mas sua toxicidade é principalmente preocupante para os seres humanos (BRADL, 2004). Na maioria dos extratos analisados o Pb está presente em teores abaixo do valor de LQ ($12,3 \mu\text{g L}^{-1}$). A maior parte do Pb contido em solos permanece ligado à matéria orgânica ou, ainda, sorvido à óxidos de Fe e Mn, sendo pouco móvel no solo (HOODA, 2010). O elemento Pb está presente nos extratos em água das amostras T3 e T6 (coleta 1), da profundidade 5 – 10 cm, mas não em pH ácido. Em T2 (coleta 1) o Pb foi detectado na camada superficial em meio ácido, mas não em água ultrapura. Apesar de ter alta afinidade pela matéria orgânica do solo, o pH ácido favorece a solubilização do Pb, estando este mais biodisponível.

Na coleta 4, foi detectado Pb nos extratos em meio ácido apenas. Na profundidade de 0 – 5 cm não foi detectado Pb na amostra testemunha absoluta (T5), apenas na profundidade 5 – 20 cm, juntamente com T4 e T6, ambas com adição de XR. É possível observar que o Pb presente no solo superficial (0 – 5 cm) não é proveniente do XR, pois está presente na amostra T1, a qual recebeu apenas adubação de base (NPK). Yan *et al.* (2014) observaram que em sedimentos o ácido

acético foi o ácido orgânico que apresentou maior capacidade de lixiviação de Pb, o que confere com os dados obtidos no presente trabalho. Diagboya *et al.* (2015) observaram comportamento semelhante em solos da Nigéria, que um fator de grande importância na retenção de Pb e outros metais a curto prazo é a matéria orgânica, porém, a longo prazo, os óxidos de Fe têm maior capacidade de adsorção, por isso o maior acúmulo de Pb observado geralmente está na camada superficial do solo, onde predomina a matéria orgânica.

Os resultados indicam a possibilidade de contribuição do XR para a presença de Pb nos extratos em água ultrapura das amostras T3 e T6 (coleta 1), na profundidade 5 – 10 cm, porém, isso não se confirma nas demais coletas, o que pode ser atribuído ao fato de o XR ser lançado em superfície, ocasionando heterogeneidade na sua distribuição sobre o solo, apesar de todo cuidado com as quadruplicatas em campo. Todas as amostras nas quais foi possível quantificar o Pb, apresentaram concentrações acima da legislação, $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (CONAMA 420/2009; CETESB 195-E/2005), levando em consideração que o valor de LQ ($12,3 \mu\text{g L}^{-1}$) está acima do valor recomendado pelas normas.

Na Figura 44 estão os resultados obtidos para determinação de Cr nos extratos em água ultrapura da coleta 4.

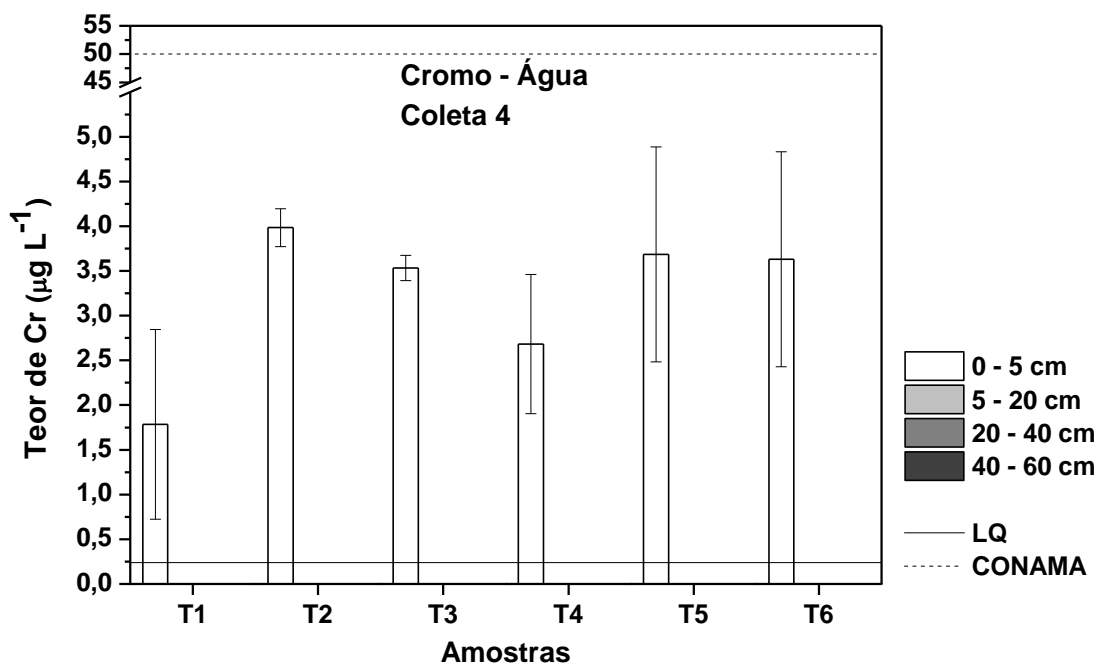


Figura 44 – Teores de Cr nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada das amostras da coleta 4. LQ: $0,24 \mu\text{g L}^{-1}$; CONAMA: $50 \mu\text{g L}^{-1}$; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha^{-1} de XR + NPK; T3: 1500 kg ha^{-1} de XR + NPK; T4: 3000 kg ha^{-1} de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha^{-1} de XR.

O Cr é considerado um micronutriente, porém, pode ser tóxico em concentrações mais elevadas, especialmente na forma Cr^{6+} (ALLOWAY, 2013). Nos extratos em água ultrapura e em ácido das coletas 1, 2 e 3, os teores de Cr estão abaixo do valor de LQ ($1,1 \mu\text{g L}^{-1}$). O Cr é praticamente imóvel no solo presente geralmente na forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ou Cr^{3+} . Em valores de pH mais baixos pode estar na forma $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ complexado à matéria orgânica ou sorvido a argilas e silicatos (MCBRIDE, 1994; ALLOWAY, 2013).

Nos extratos da coleta 4, de 0 – 5 cm foi possível quantificar o Cr, mas sem variação entre os tratamentos, considerando os altos desvios padrão nas amostras T1, T4, T5 e T6. Mesmo que o Cr seja um dos elementos liberados pelo XR, não é possível afirmar a sua contribuição para os solos tratados. A amostra testemunha absoluta (T5) se assemelha às demais em níveis de Cr, não permitindo distinção entre esta e as demais amostras.

Todas as amostras apresentaram níveis de Cr abaixo dos limites estabelecidos pela legislação mais restritiva, em todas as coletas, sendo que o máximo recomendado é de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas subterrâneas (CONAMA 420/2009).

O Mo é potencialmente tóxico e seus sais solúveis em certa quantidade podem causar toxicidade, porém, é um elemento essencial no crescimento e desenvolvimento de plantas e animais em quantidades traços (HOODA, 2010). A maioria dos valores obtidos para Mo nas amostras analisadas ficou abaixo do LQ, segundo o método utilizado ($1,96 \mu\text{g L}^{-1}$). Foi possível a quantificação apenas nas amostras superficiais (0 – 5 cm) T3 ($12 \pm 5 \mu\text{g L}^{-1}$), T5 ($6 \pm 2 \mu\text{g L}^{-1}$) e T6 ($8 \pm 1 \mu\text{g L}^{-1}$) (coleta 2), em extrato ácido. A solubilidade do Mo em meio ácido é baixa, pois está na forma de oxiânion (MnO_4^{2-}), que impede sua lixiviação para a solução do solo (MCBRIDE, 1994), talvez por isso os valores obtidos estejam tão próximos do LQ.

No período que antecedeu a coleta 2, houve um período de escassez de chuvas, o que pode ter ocasionado a sorção de Mo no solo e posterior solubilização apenas em algumas amostras. A adição de fosfato ao solo também pode colaborar para aumentar a disponibilidade desse elemento (MCBRIDE, 1994). Dentre as amostras citadas, T3 (coleta 2) foi a única a receber adubação com NPK, porém, T5 (testemunha absoluta) não recebeu nenhum tipo de tratamento. Possivelmente, o conteúdo de Mo é tão pequeno a ponto de não estar disponível o suficiente nas demais amostras para ser lixiviado. Os valores obtidos para Mo estão abaixo do

estipulado pela legislação consultada para águas subterrâneas (CETESB 195-E/2005; CONAMA 420/2009), de 70 $\mu\text{g L}^{-1}$.

O elemento Ni é um elemento essencial para animais e traz benefícios aos vegetais, mas em altas concentrações pode causar séria toxicidade (HOODA, 2010), sendo esta muito maior que a do Cu (MCBRIDE, 1994). O Ni é estável na solução do solo, podendo estar complexado a ligantes orgânicos e inorgânicos ou associado a colóides (HOODA, 2010). Os teores de Ni em todos os extratos analisados estão abaixo do LQ (0,53 $\mu\text{g L}^{-1}$). Apesar de estar presente no XR em uma fração solúvel, o Ni não foi detectado mesmo nas amostras tratadas com XR, provavelmente por sua estabilidade na solução do solo e facilidade de migração por longas distâncias (KABATA-PENDIAS, 2001).

As determinações de As e Hg foram realizadas empregando a técnica de ICP OES por geração de hidretos e por geração de vapor a frio, respectivamente. As concentrações desses elementos tendem a ser muito baixas e as espécies que chegam ao detector do ICP OES não permitem sua correta quantificação (SANTOS *et al.*, 2012). Esses elementos são considerados tóxicos mesmo em concentrações traços, porém, podem ser encontrados naturalmente no solo em formas quimicamente imobilizadas (MICARONI *et al.*, 2000; FRENTIU *et al.*, 2014). Conforme resultados obtidos, não foi observada a presença desses elementos nos extratos de solos, mesmo que tratados com XR, o que seria esperado, visto que no presente trabalho não foi constatada a presença desses elementos no XR.

5.3.3. Determinação dos elementos Na e K dessorvidos do solo por Fotometria de Chama

Os elementos Na e K foram determinados por Fotometria de Chama por estarem em maior concentração nos extratos e por se tratarem de elementos que ionizam facilmente, o que dificulta sua detecção por ICP OES (SKOOG *et al.*, 2009).

Na Figura 45 estão apresentados os resultados obtidos para as determinações de K nas quatro coletas (0 – 5 cm e 5 – 10 cm/ 5 – 20 cm) e na Figura 46 estão os dados obtidos para as quatro profundidades estudadas nos solos da coleta 4. Os resultados obtidos também são apresentados na Tabela 16.

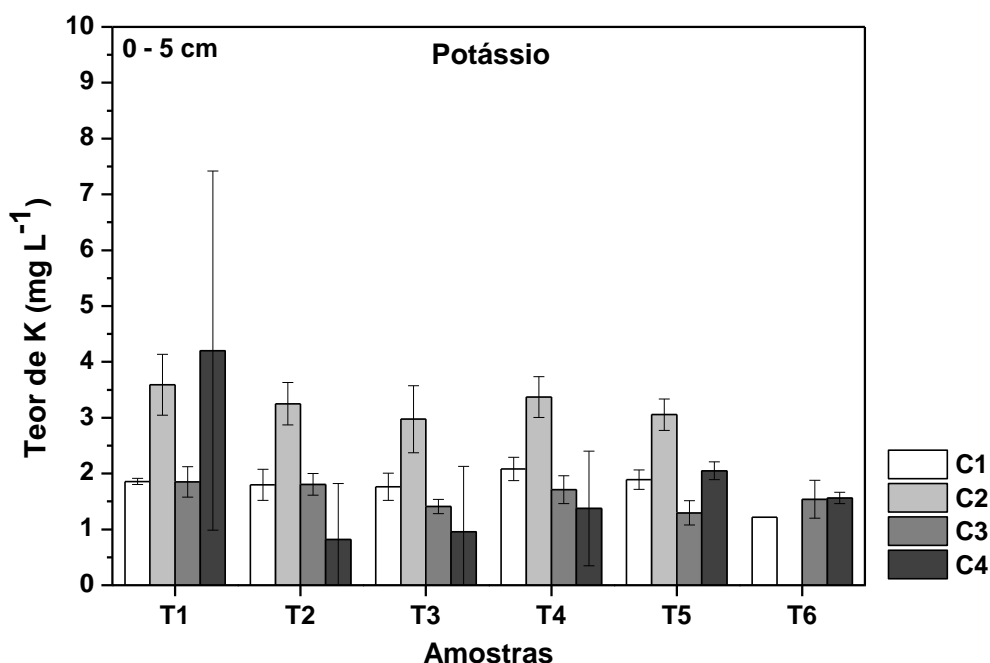


Figura 45 – Teores de K nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada de todas as coletas. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.

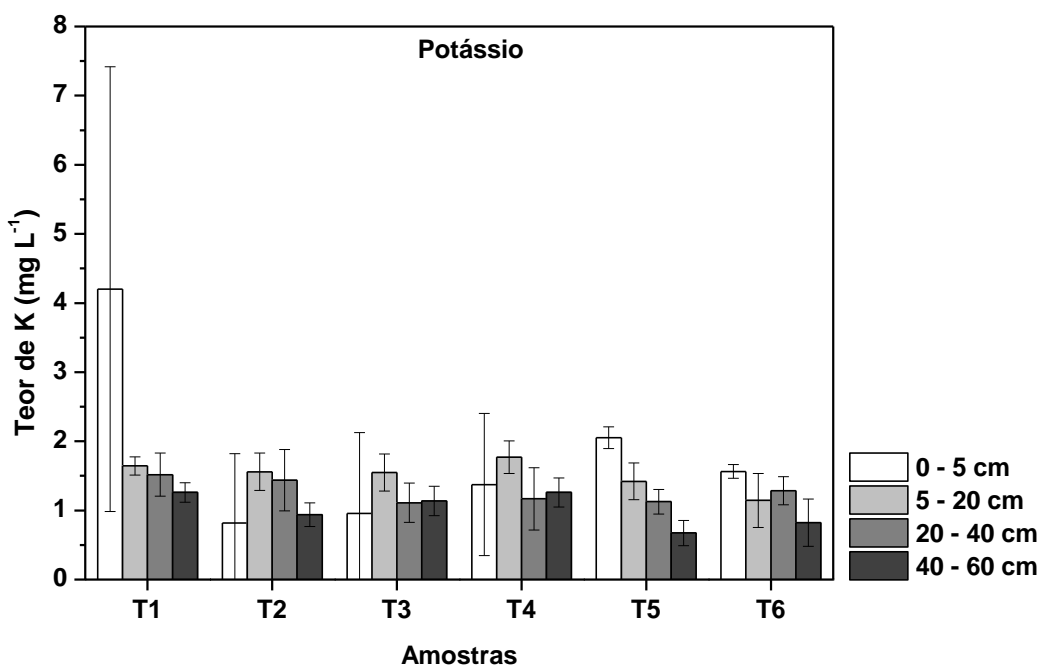


Figura 46 – Teores de K nos extratos em água ultrapura dos testes em batelada da coleta 4. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.

Tabela 16 – Teores dos elementos K e Na, determinados ($n = 3$) nos extratos de solos das coletas 1, 2 e 3 em batelada (água ultrapura).

Elemento (LQ)		K		Na	
Profundidade (cm)		0 – 5	5 – 10	0 – 5	5 – 10
Coleta	Amostra	mg L ⁻¹		µg L ⁻¹	
1	T1	1,86 ± 0,06	ND	43 ± 8	ND
	T2	1,8 ± 0,3	ND	53 ± 30	ND
	T3	1,8 ± 0,2	ND	54 ± 40	ND
	T4	2,1 ± 0,2	ND	141 ± 126	ND
	T5	1,9 ± 0,2	ND	49 ± 23	ND
	T6	1,2 ± 0,1	ND	35 ± 1	ND
2	T1	3,6 ± 0,5	ND	78 ± 97	ND
	T2	3,2 0,4	ND	71 ± 86	ND
	T3	3,0 ± 0,4	ND	45 ± 70	ND
	T4	3,4 ± 0,4	ND	46 ± 42	ND
	T5	3,1 ± 0,3	ND	64 ± 77	ND
	T6	ND	ND	78 ± 97	ND
3	T1	1,8 ± 0,3	ND	26 ± 30	ND
	T2	1,8 ± 0,2	ND	32 ± 25	ND
	T3	1,4 ± 0,1	ND	12 ± 19	ND
	T4	1,7 ± 0,2	ND	142 ± 189	ND
	T5	1,3 ± 0,2	ND	-	ND
	T6	1,5 ± 0,3	ND	10 ± 14	ND

ND: não determinado

Reservas de K no solo, assim como Ca e Mg, são muito variáveis e dependem das condições de formação do solo. O reservatório de cátions trocáveis fornece uma fonte imediata dos íons K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ para as plantas (WHITE, 2009). Os resultados obtidos para determinação de K estão de acordo com os períodos de adubação realizadas, sendo encontrados em maiores concentrações nos extratos da coleta 2.

A estimativa de desvio padrão dos resultados obtidos para o elemento Na (Tabela 16) foi alta, devido à baixa faixa de concentração em que foi observado nos extratos analisados. Isto é interessante do ponto de vista da eficiência agrônômica, pois solos muito salinos podem inibir a absorção de nutrientes pelos vegetais, limitando seu crescimento e desenvolvimento. O Na⁺ é facilmente liberado para a solução, provocando desequilíbrio de cargas nas camadas de minerais e outros íons como Ca²⁺ e Mg²⁺ se ligam a esses minerais para restabelecer o equilíbrio, com isso, os nutrientes ficam menos biodisponíveis (WHITE, 2009).

O Na (Tabela 16) está presente em menores teores em relação ao K, pois se trata de um elemento facilmente lixiviável, além de estar presente em solo

arenoso, que tem facilidade para liberar os cátions presentes (BOHN, 2001; LEPSCH, 2002). As maiores concentrações de Na foram observadas nos extratos da camada 40 – 60 cm, na coleta 4.

Houve tendência ao aumento na concentração de ambos os elementos nos extratos da segunda coleta (0 – 5 cm e 5 – 10 cm) e redução na terceira coleta, possivelmente pela adubação feita entre a primeira e a segunda coleta, já que as amostragens foram feitas antes da adubação. Outras hipóteses podem ser inferidas, como o efeito da reciclagem de nutrientes fornecida pela palhada da cultura anterior, no caso o feijão (FOTH, 1990; WHITE, 2009), ou devido ao período de estiagem que antecedeu a coleta 2, como já mencionado, em que os sais de Na e K permaneceram estagnados no solo até a próxima chuva pudesse promover sua solubilização.

Não foi possível atribuir participação do XR como responsável pelas variações desses dois elementos. O comportamento dos solos tratados e não tratados com XR foi bastante semelhante, principalmente considerando os altos desvios observados nas medidas de Na e K.

5.3.4. Conclusões Parciais – Batelada

Com os testes em batelada foi possível avaliar a dessorção dos elementos provenientes do XR e dos solos com diferentes tratamentos. Os resultados permitiram inferir que os elementos tóxicos liberados pelo XR no solo não são significativos a ponto de causar toxicidade. Por outro lado, mesmo havendo alta mobilidade de Ca da matriz do XR, os teores liberados não foram suficientes para possibilitar a diferenciação entre os atributos do solo testemunha (T5) e dos solos com adição de XR.

A adição de XR não alterou as características do solo, em termos do que foi estudado neste trabalho, não havendo alteração significativa de parâmetros físico-químicos do solo, como pH, CE, P e MO.

Os testes em batelada permitiram a avaliação inicial das alterações provocadas pelo XR, porém, para avaliar essas características em meio semelhante ao solo foram conduzidos experimentos em coluna de lixiviação, visando reproduzir as condições de lixiviação de elementos no solo e avaliar as variações possíveis no caso de adição de XR.

5.4. Experimentos em colunas de lixiviação

5.4.1. Determinação de pH e condutividade elétrica (CE)

Nos extratos obtidos pelos experimentos em colunas de lixiviação com água ultrapura foram feitas determinações de pH (Figura 47) e CE (Figura 49 e 50), sendo todas efetuadas em triplicata. Para a expressão dos resultados foi utilizada a razão L/S, que representa a razão entre o total de eluente (água ultrapura) que passou através da coluna e a massa de solo mantida na coluna durante os experimentos, cuja unidade é $L\ kg^{-1}$ (DELAY *et al.*, 2007).

Inicialmente foi realizado um experimento teste com as amostras da coleta 1, coletando-se 10 pontos, um a cada 50 minutos. Em função dos resultados obtidos para determinação de pH e CE, que mostram necessidade de mais tempo para estabilização no processo de dessorção dos elementos, optou-se pela coleta de 20 pontos a partir da coleta 2. Os resultados obtidos para a profundidade 0 – 5 cm são mostrados na sequência, na Figura 47.

Nas coletas 1, 2 e 3, observou-se que as amostras mantiveram perfil semelhante entre si, com menores valores de pH nos primeiros extratos lixiviados (~ pH 5,0) e mantendo-se constante (~ pH 5,5) a partir de uma razão L/S de aproximadamente $\sim 2,9\ L\ kg^{-1}$. Isso pode estar relacionado à liberação de Al que hidrolisa em meio aquoso liberando íons H^+ , acidificando o meio (MCBRIDE, 1994; SPOSITO, 2008).

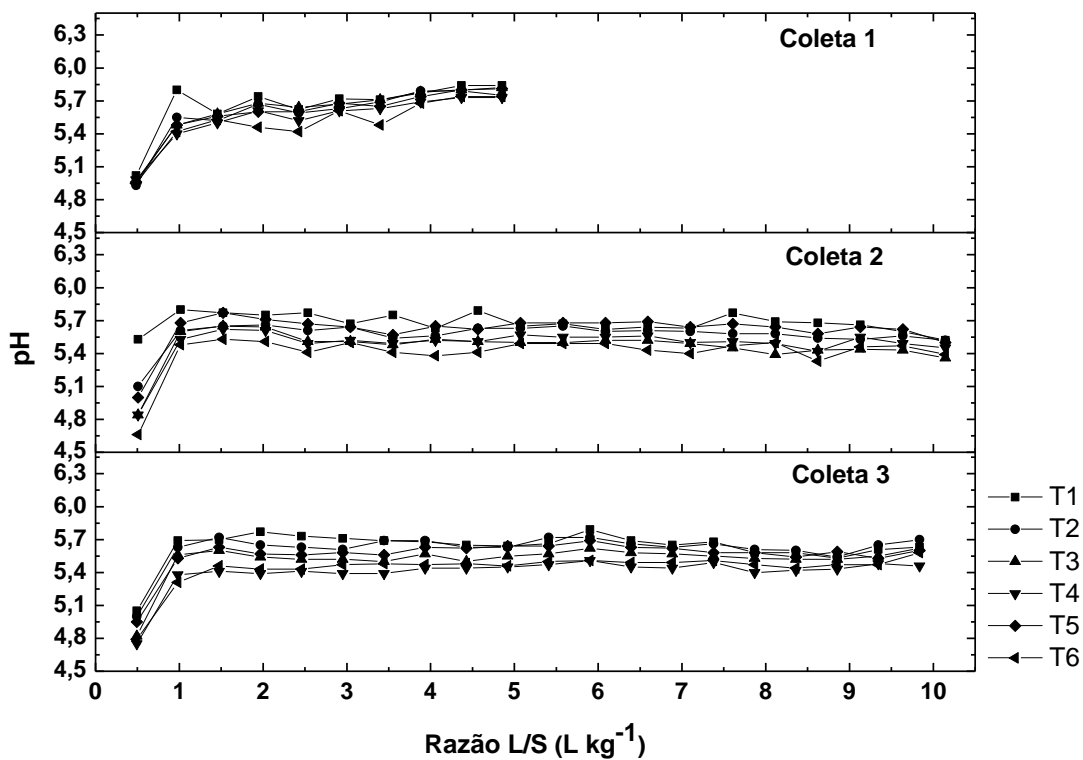


Figura 47 – Determinação de pH nos extratos dos testes em colunas de lixiviação das coletas 1, 2 e 3, na profundidade 0 – 5 cm. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.

Na Figura 48 estão os resultados para a determinação de pH dos extratos lixiviados das amostras da coleta 4, em 0 – 5 cm e 5 – 20 cm de profundidade.

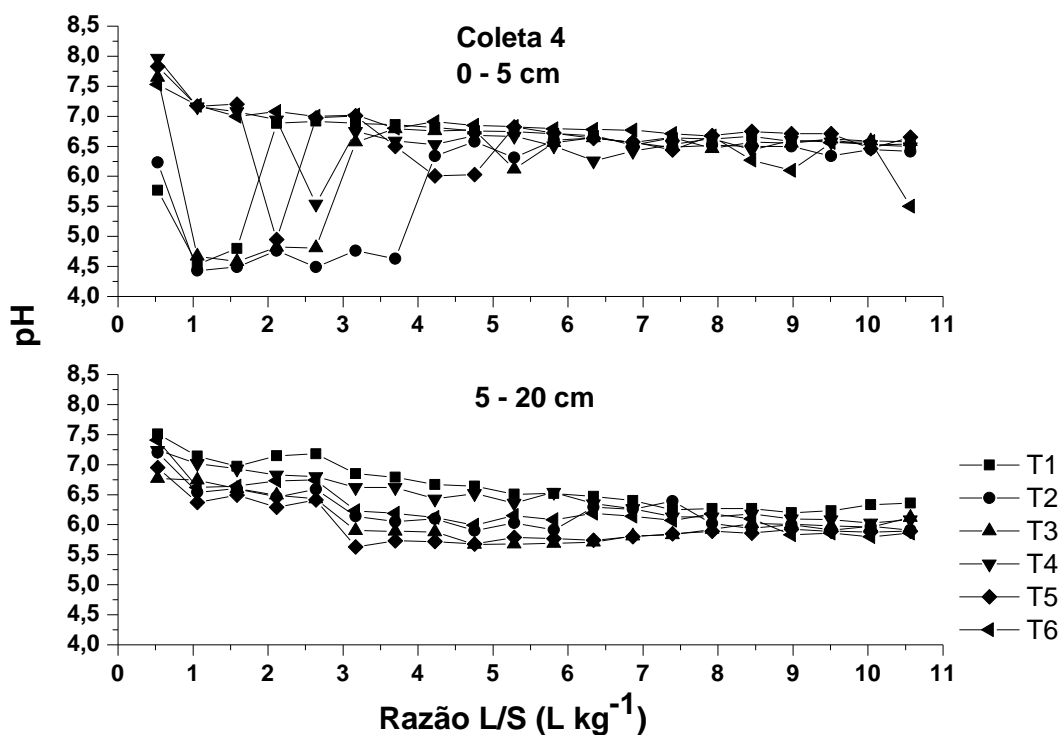


Figura 48 – Determinação de pH nos extratos dos testes em colunas de lixiviação da coleta 4. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.

Nas amostras da coleta 4, camada 0 – 5 cm, observou-se diminuição gradativa nos valores de pH durante todo o experimento, mantendo-se em torno de 6,5. O mesmo perfil também foi observado em experimentos semelhantes com xisto por Bell *et al.* (1986). Nos primeiros pontos, o conteúdo de íons Ca²⁺ (Figura 54) e Mg²⁺ (Figura 55) são maiores, causando a elevação do pH pela hidrólise de CaCO₃, produzindo íons OH⁻. Nas demais coletas predomina maior concentração de íons Al³⁺ que por hidrólise liberam íons H⁺ para a solução, acidificando o meio (OSMAN, 2013). As variações nos valores de pH na coleta 4, possivelmente, são devidas a variações na vazão do eluente, causadas por quedas de energia inesperadas, que provocaram a parada da bomba. O pH dos extratos lixiviados da profundidade 5 – 20 cm, coleta 4, seguem o perfil observado nos extratos da profundidade 0 – 5 cm, possivelmente devido ao maior conteúdo de íons Ca²⁺ e Mg²⁺ nos primeiros pontos, como já mencionado.

A amostra T1, na profundidade 0 – 5 cm da coleta 4, apresentou maiores valores de pH, enquanto T5 apresentou os menores valores. Nenhum desses

tratamentos recebeu aplicação de XR e, portanto, a variabilidade observada pode ser devida às condições do próprio solo.

Nos gráficos das Figura 49 e 50 são mostrados os dados obtidos para determinação de CE nos extratos dos experimentos de lixiviação.

As amostras dos solos de superfície (0 - 5 cm) de todas as coletas apresentaram perfil e valores semelhantes, exceto pelas amostras da coleta 3, com maiores valores de CE em T6. Nas amostras da profundidade 5 - 20 cm, os valores de CE foram mais baixos em relação aos valores nos extratos da camada 0 - 5 cm, já que o conteúdo de sais solúveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) predomina na camada superficial do solo (WHITE, 2009). Nas coletas 1 e 4, a amostra T4 (maior dose de XR) apresentou maior valor de CE no primeiro ponto da lixiviação na profundidade 0 - 5 cm, enquanto na coleta 3 a maior CE observada foi na amostra T6 (apenas XR). A adição de XR em superfície pode estar colaborando para os maiores valores de CE nos extratos das amostras T4 e T6.

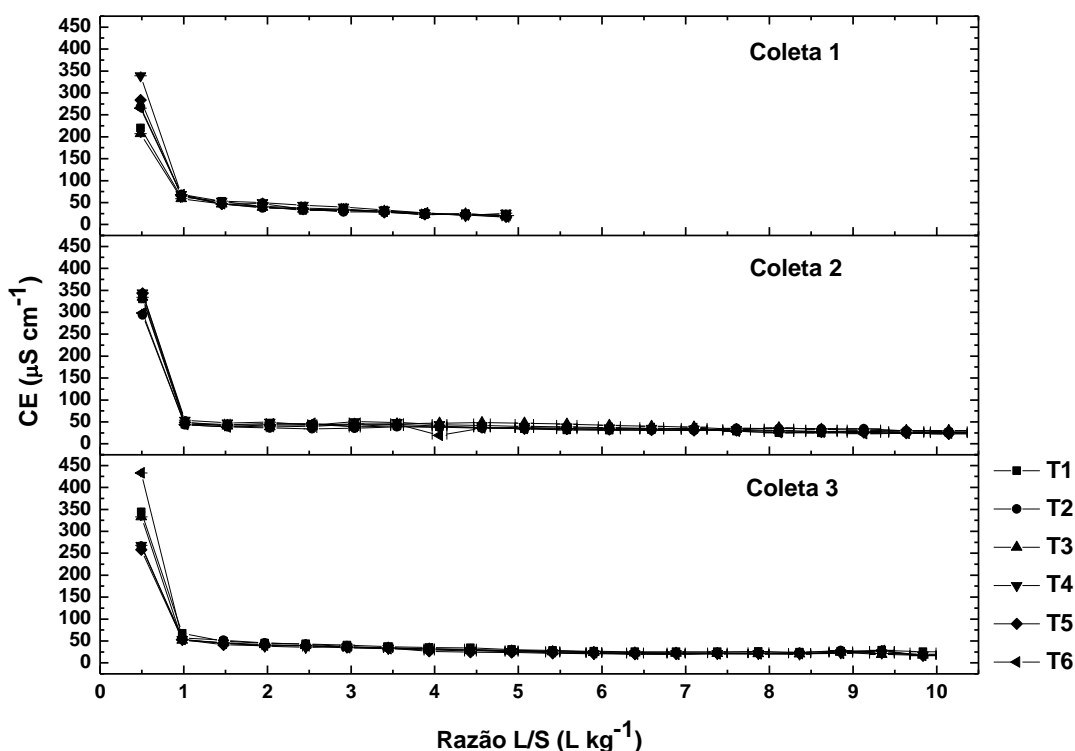


Figura 49 – Determinação de condutividade elétrica (CE) nos extratos dos testes em colunas de lixiviação das coletas 1, 2 e 3. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.

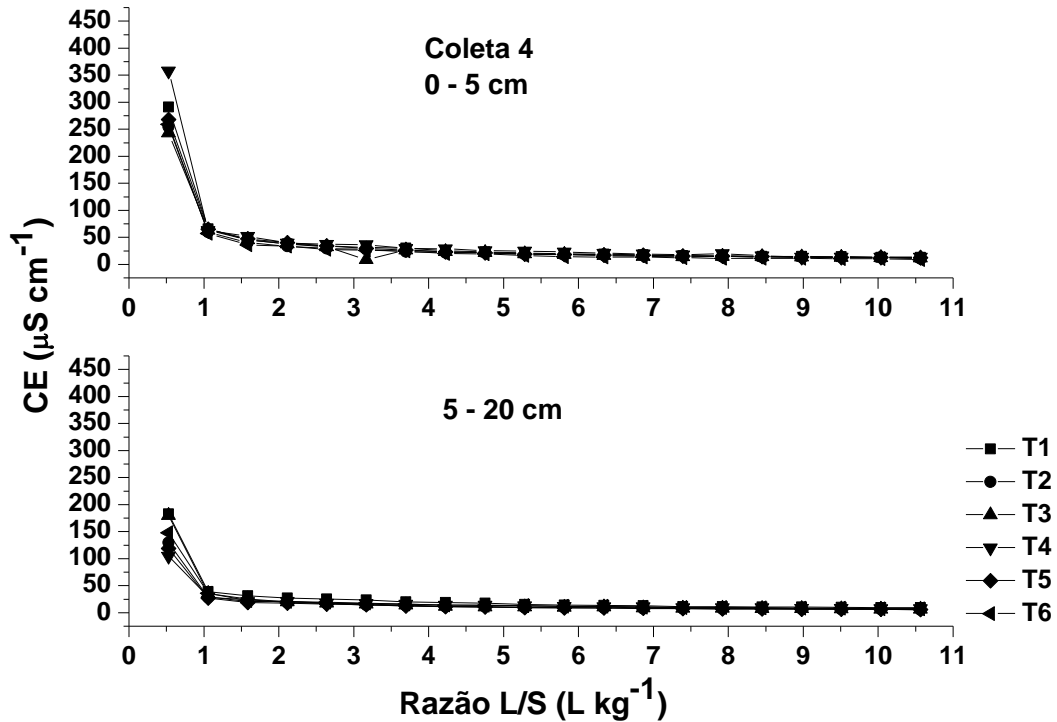


Figura 50 – Determinação de condutividade elétrica (CE) nos extratos dos testes em colunas de lixiviação da coleta 4. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.

O comportamento geral de todas as amostras foi de diminuição nos valores de CE a partir do segundo ponto coletado e estabilização ao longo dos ensaios, ocorrida pela lixiviação da maioria dos elementos componentes de sais solúveis determinados já nos primeiros pontos coletados. Com a maior profundidade, a tendência é de menor conteúdo de sais solúveis.

5.4.2. Determinação dos teores dos elementos dessorvidos por ICP OES

Foram realizadas determinações de elementos dessorvidos nos extratos dos ensaios em colunas de lixiviação, cujas determinações foram realizadas em triplicata. Cabe salientar que as amostras da coleta 4 são de grande importância, pois possuem a maior dose acumulada de XR e maior tempo de permanência deste no solo. Os ensaios de lixiviação para a coleta 4 foram realizados em duas profundidades, o que permite avaliar a mobilidade dos elementos, pelo menos na camada arável do solo (0 – 20 cm), por isso a maior parte dos resultados neste item refere-se às amostras desta coleta.

Como há certa dificuldade em comparar os resultados obtidos por testes em batelada com resultados de testes em coluna de lixiviação, uma alternativa proposta por Delay *et al.* (2007) é calcular a concentração média de cada elemento nos extratos das colunas de lixiviação e comparar uma razão L/S específica entre os dois métodos experimentais. No solo, essa razão é muito menor que 10 L kg^{-1} , e Delay *et al.* (2007) relatam que as melhores razões para essa comparação, em seu trabalho, foram $0,3 \text{ L kg}^{-1}$ e 10 L kg^{-1} .

As figuras a seguir apresentam resultados para alguns dos elementos determinados nos extratos lixiviados do solo para as coletas 1, 2 e 3 (0 – 5 cm) e para a coleta 4 (0 – 5 cm e 5 – 20 cm). Como já mencionado, os resultados obtidos foram comparados às legislações brasileiras para solos e águas subterrâneas (CETESB 195-E/2005; CONAMA 420/2009). Nos gráficos estão contidos os limites da legislação mais restritiva e valores de LQ para cada elemento.

As determinações de Al nos extratos lixiviados são mostradas nas Figura 51 e 52.

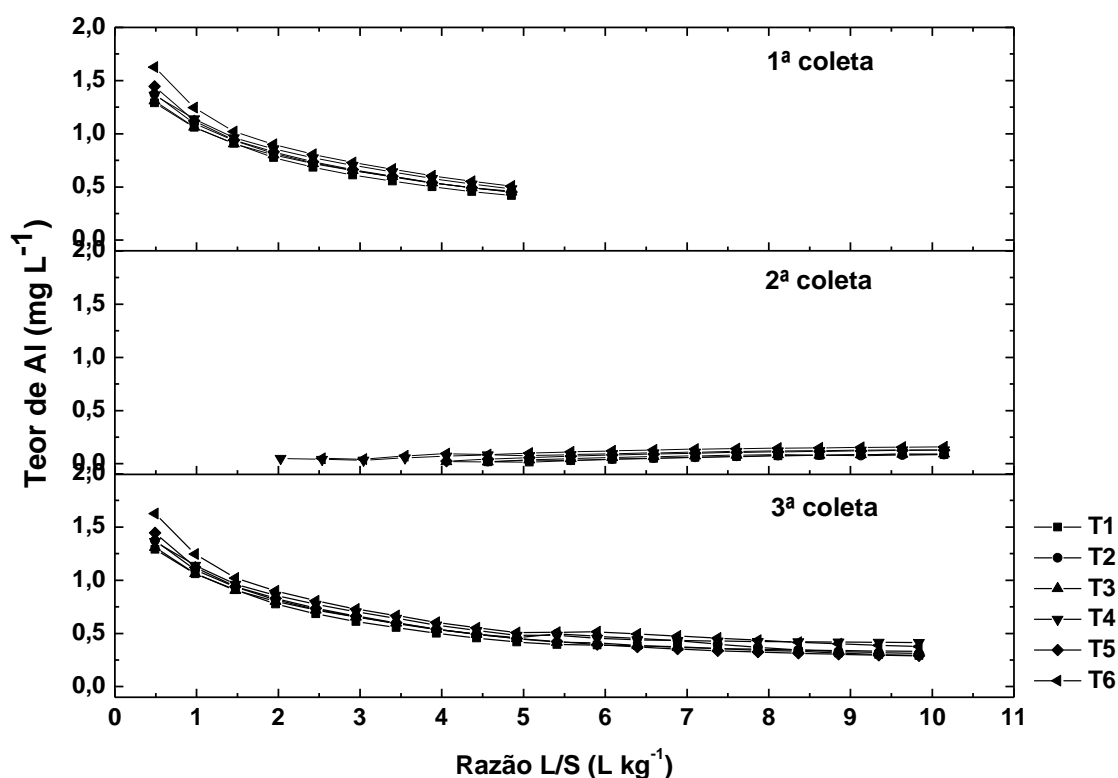


Figura 51 – Determinação de Al nos extratos dos testes em colunas de lixiviação das coletas 1, 2 e 3, na profundidade 0 – 5 cm. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha^{-1} de XR + NPK; T3: 1500 kg ha^{-1} de XR + NPK; T4: 3000 kg ha^{-1} de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha^{-1} de XR.

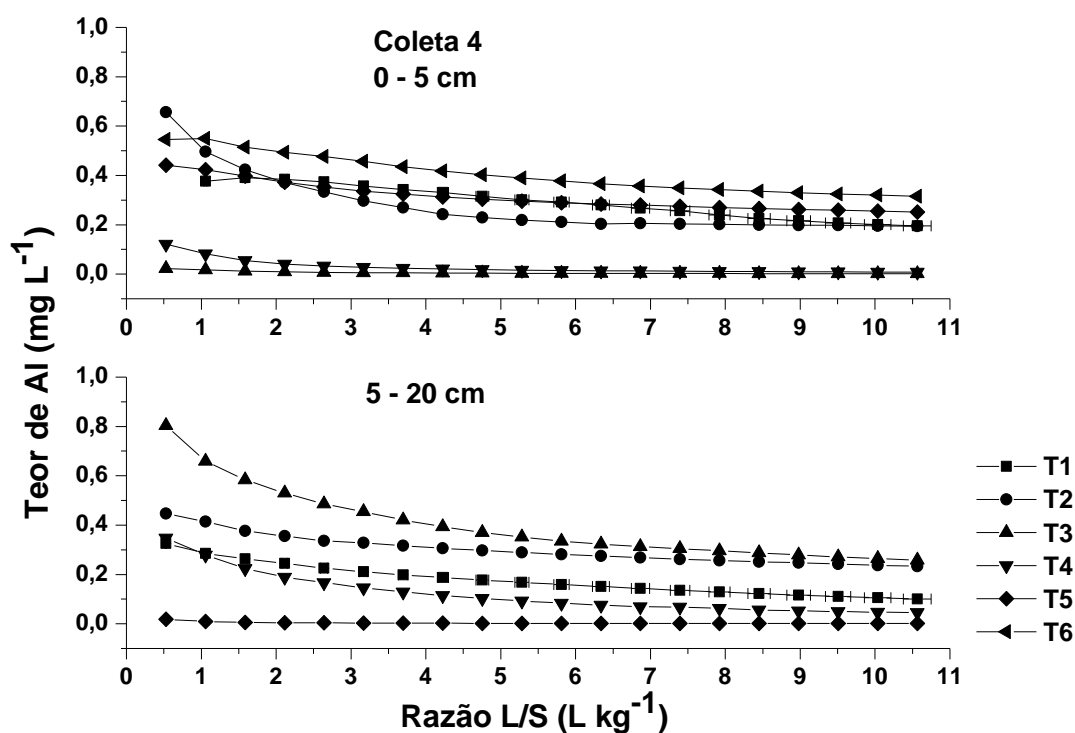


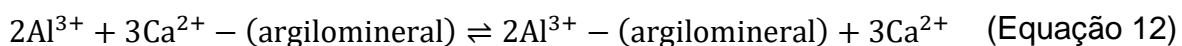
Figura 52 – Determinação de Al nos extratos dos testes em colunas de lixiviação da coleta 4. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.

Nas coletas 1, 2 e 3 (Figura 51) o comportamento do Al nas amostras foi semelhante entre os tratamentos. O perfil de maiores concentrações desse elemento nos primeiros extratos se manteve nas coletas 1 e 3 enquanto na coleta 2, a concentração de Al estava abaixo do LQ (14,2 µg L⁻¹) nos primeiros pontos da lixiviação. Cabe salientar que esse perfil na coleta 2 foi observado para a maioria das amostras, com exceção de T1. Como já mencionado, um período de estiagem pode ser o motivo de comportamentos distintos para os teores de elementos na coleta 2, por estarem sorvidos à matriz mineral, precipitados ou ligados à matéria orgânica pela falta de umidade, houve dificuldade para os íons serem lixiviados nos primeiros extratos (MCBRIDE, 1994; SPOSITO, 2008).

Segundo os dados obtidos para as amostras da coleta 4 (Figura 52), observou-se que nas amostras T3 e T4 a maior concentração do Al está na camada de 5 - 20 cm, enquanto que em T6 (com XR, sem NPK) os valores obtidos para este elemento foram abaixo do LQ (14,2 µg L⁻¹). Com a agitação de 24 h na batelada, o teor de Al³⁺ liberado no extrato foi maior em relação às colunas e pode ser proveniente de reações de dissolução de óxidos causadas pelo intemperismo

e colisão entre as partículas do solo (OSMAN, 2013). Como foi observado no experimento em colunas, os valores de pH nas duas camadas da coleta 4 estabilizaram em torno de 6,5, e a lixiviação do íon Al^{3+} ao longo do experimento chegou à estabilidade com teores mais baixos do que foi obtido nos ensaios em batelada.

Na profundidade de 0 – 5 cm, coleta 4, as maiores concentrações de Al^{3+} foram observadas nos tratamentos T1, T2, T5 e T6. É possível que haja influência conjunta do NPK e do XR nesse caso, já que as amostras T5 e T6 apresentaram comportamento diferenciado frente às demais amostras. Uma possível explicação pode estar relacionada ao conteúdo de Ca liberado nos extratos das amostras T3 e T4, talvez a partir do XR contido nessas amostras. O íon Ca^{2+} tem capacidade de neutralizar a acidez do íon Al^{3+} no solo através do bloqueio de sítios de troca pela sorção de formas hidróxi-Al (polimérico) em camadas de silicatos nos minerais (MCBRIDE, 1994).



Tomando como exemplo a amostra T5 (testemunha absoluta), o Al também é lixiviado, mas em concentrações praticamente constantes durante o ensaio de lixiviação. Como já comentado anteriormente, este elemento é parte integrante da matriz do solo, mas pode ser liberado em pH mais ácido (SPOSITO, 2008), como foi observado neste estudo. O Al não é legislado para águas subterrâneas segundo as legislações utilizadas neste trabalho.

O Fe também é um constituinte do solo e está principalmente na forma de óxidos, e pode ser liberado para a solução do solo em pequenas concentrações (SPOSITO, 2008). Na Figura 53 estão os resultados obtidos para determinação deste elemento nas amostras da coleta 4.

Nas amostras das coletas 1 e 3, o perfil de maior concentração do Fe nos primeiros extratos se manteve, enquanto, novamente, na coleta 2 foi observado comportamento diferente. Apenas a amostra T1 apresentou o perfil de concentração decrescente ao longo do experimento de lixiviação. Nas demais amostras os valores ficaram abaixo do LQ ($0,15 \mu\text{g L}^{-1}$).

Nos extratos da coleta 4, o Fe foi determinado nos extratos das amostras T1 a T4 na profundidade 0 – 5 cm, sendo ainda lixiviado por mais tempo nos extratos

das amostras T1 e T2. Na profundidade 5 - 20 cm este elemento foi detectado nas amostras T3 a T6, ao contrário do que ocorreu com o Al.

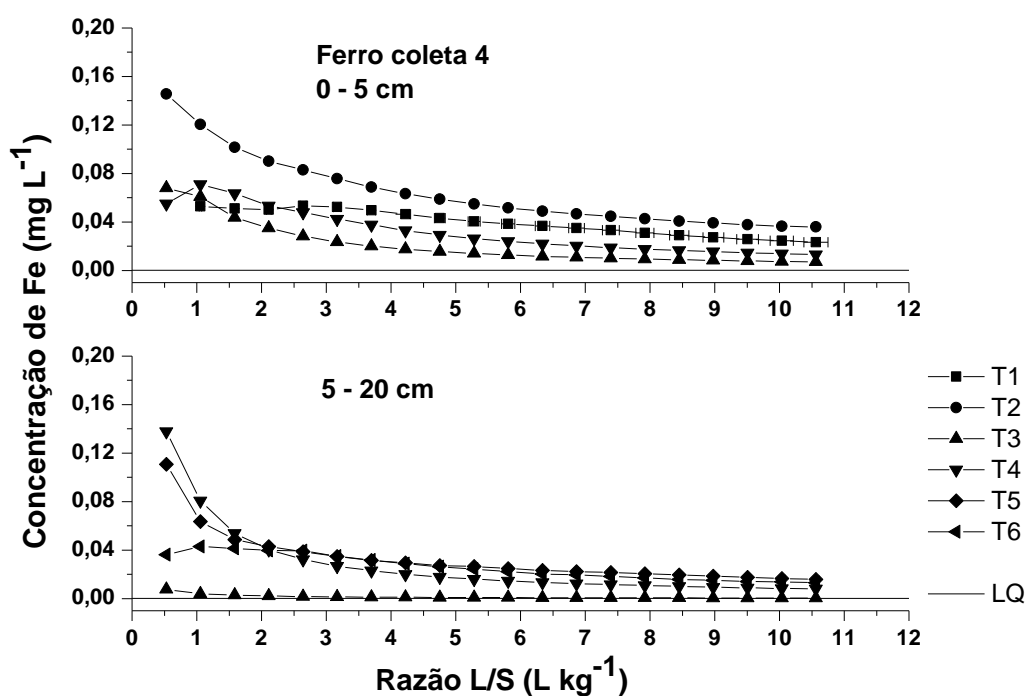


Figura 53 – Determinação de Fe nos extratos dos testes em colunas de lixiviação da coleta 4. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha^{-1} de XR + NPK; T3: 1500 kg ha^{-1} de XR + NPK; T4: 3000 kg ha^{-1} de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha^{-1} de XR.

Os elementos Ca e Mg são macronutrientes essenciais para o crescimento e desenvolvimento dos vegetais (FOTH, 1990; WHITE, 2009). Os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} estão ligados a sítios trocáveis na superfície de minerais e sua solubilização é dependente do pH. Nas Figura 54 e 55 são apresentados os resultados para os elementos Ca e Mg nas amostras da coleta 4.

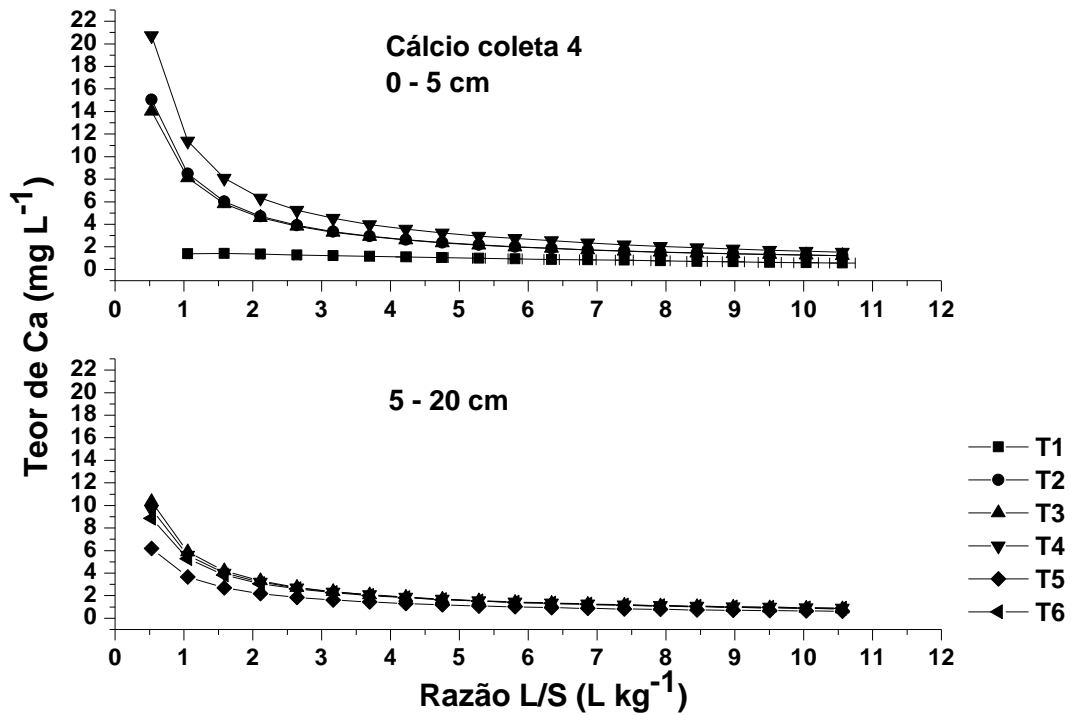


Figura 54 – Determinação de Ca nos extratos dos testes em colunas de lixiviação da coleta 4. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha^{-1} de XR + NPK; T3: 1500 kg ha^{-1} de XR + NPK; T4: 3000 kg ha^{-1} de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha^{-1} de XR.

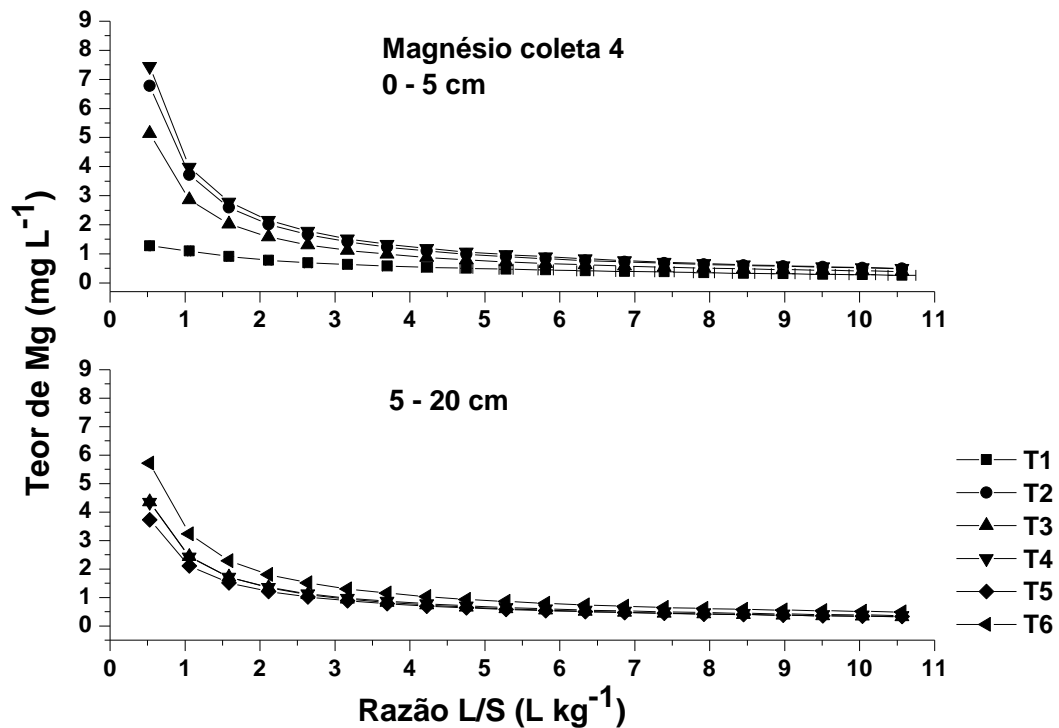


Figura 55 – Determinação de Mg nos extratos dos testes em colunas de lixiviação da coleta 4. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha^{-1} de XR + NPK; T3: 1500 kg ha^{-1} de XR + NPK; T4: 3000 kg ha^{-1} de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha^{-1} de XR.

Os elementos Ca e Mg foram detectados somente nas amostras T3 a T6 na profundidade 5 - 20 cm, mas estão em maior concentração nas amostras da profundidade 0 - 5 cm (coleta 4), onde estão biodisponíveis, não sendo detectados em T5 e T6 nesta profundidade. O XR pode estar auxiliando na adição de Ca e Mg ao solo, visto que está presente em maiores teores nos extratos das amostras que receberam aplicação de XR, indicando que poderia ser utilizado como condicionador de solo juntamente com a adubação de base. Porém, deve ser observado que a disponibilidade desses elementos foi observada somente nas amostras que receberam também a adubação de base (NPK).

Na Figura 56 são apresentados os resultados obtidos para o Mn.

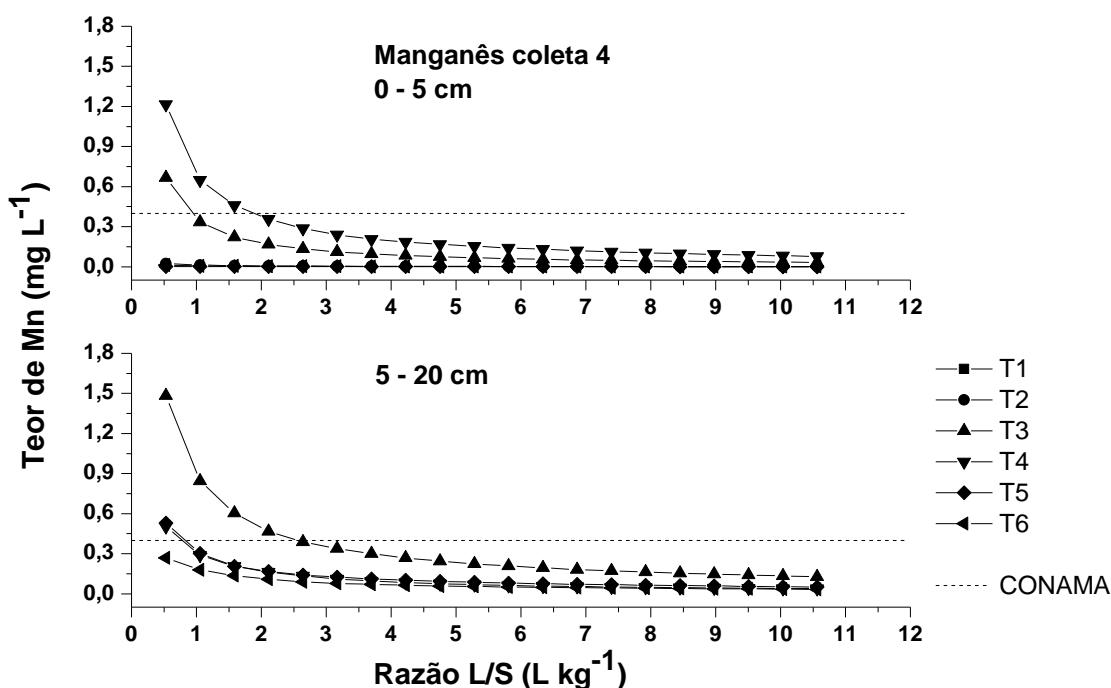


Figura 56 – Concentração de Mn nos extratos dos testes em colunas de lixiviação das amostras da coleta 4. CONAMA 420: 0,4 mg L⁻¹; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.

Altos teores de Mn foram determinados nas amostras T3 e T4 na camada superficial (coleta 4), no primeiro ponto de coleta do extrato lixiviado, o que sugere ser devido ao XR, pelo fato do Mn ser um elemento móvel no solo (MCBRIDE, 1994; ANDRADE, 2011). Porém, a partir do segundo ponto coletado os valores de concentração de Mn chegaram próximos ao LQ (0,01 µg L⁻¹). Na profundidade 5 - 20 cm não foi detectado Mn nas amostras T1 e T2, e nas demais amostras foi

detectado em níveis acima da legislação apenas nos primeiros pontos. Por estar presente também em T5 (testemunha absoluta), não pode ser atribuído unicamente à presença do XR.

Na Figura 57 são apresentados os gráficos de resultados para as determinações de Cu nas amostras dos ensaios de lixiviação da coleta 4, em duas profundidades.

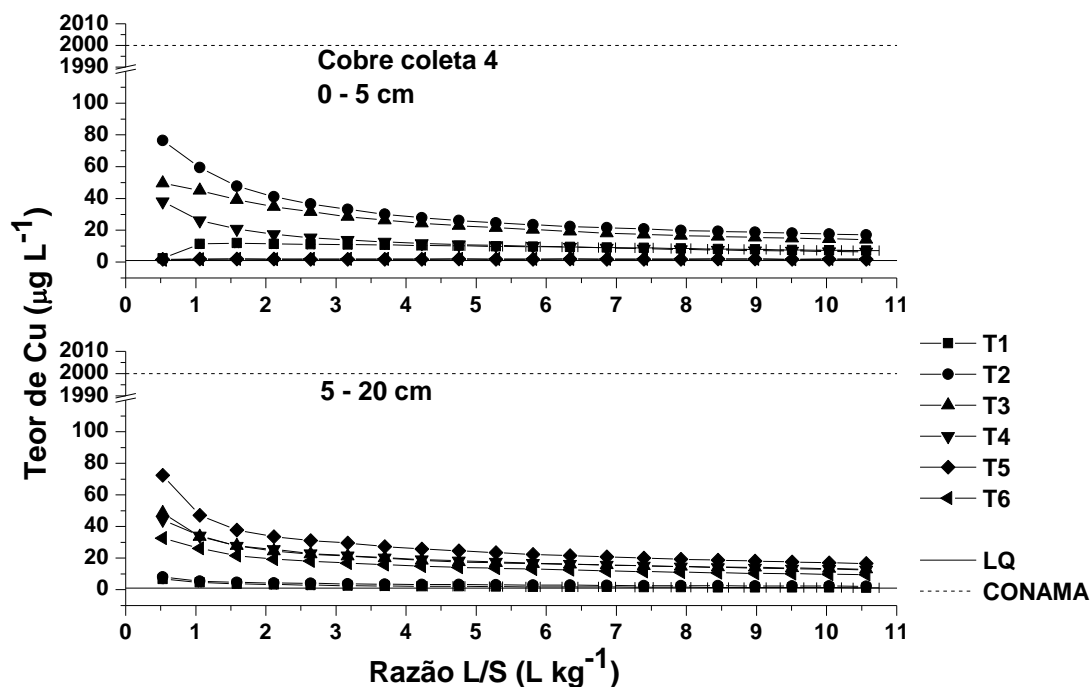


Figura 57 – Concentração de Cu nos extratos dos testes em colunas de lixiviação das amostras da coleta 4. LQ: $1,07 \mu\text{g L}^{-1}$; CONAMA 420: $2000 \mu\text{g L}^{-1}$; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha^{-1} de XR + NPK; T3: 1500 kg ha^{-1} de XR + NPK; T4: 3000 kg ha^{-1} de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha^{-1} de XR.

Nas coletas 1, 3 e 4, este elemento foi observado em maiores concentrações nos extratos das amostras que receberam NPK (T1 a T4) da profundidade 0 – 5 cm, com concentrações mais elevadas em T2, T3 e T4, nos primeiros pontos de coleta, as quais receberam também XR como condicionador. O Cu tem alta afinidade pelos colóides do solo, principalmente pela matéria orgânica, tendo baixa mobilidade no solo (MCBRIDE, 1994). Sangjumsak *et al.* (2014) verificaram em experimentos de lixiviação que o Cu inicialmente é lixiviado, mas em seguida, tende a permanecer sorvido ao solo. Nos experimentos em batelada, foi observada menor concentração de Cu^{2+} na solução, indicando a saturação de sítios de sorção com o

maior tempo de contato, o que também está de acordo com o que foi observado por Sangiunsak *et al.* (2014).

Na profundidade 5 - 20 cm, a amostra T5 (testemunha absoluta) foi a que apresentou maiores teores de Cu no extrato lixiviado. Os menores valores de pH no extrato desta amostra podem estar relacionados à maior liberação de Cu para a solução (OSMAN, 2013).

Para o Co (Figura 58), concentrações inferiores ao valor de LQ ($0,33 \mu\text{g L}^{-1}$) foram constatadas nos extratos da coleta 2 (0 – 5 cm) e nos extratos das amostras T1 e T2 da coleta 4, em ambas as profundidades avaliadas. O Co tem afinidade por óxidos de Fe e Mn, principalmente, ligando-se a estes óxidos por quimiossorção ou coprecipitando (MCBRIDE, 1994) e estas estruturas estão presentes em maior quantidade em camadas mais profundas em relação à matéria orgânica.

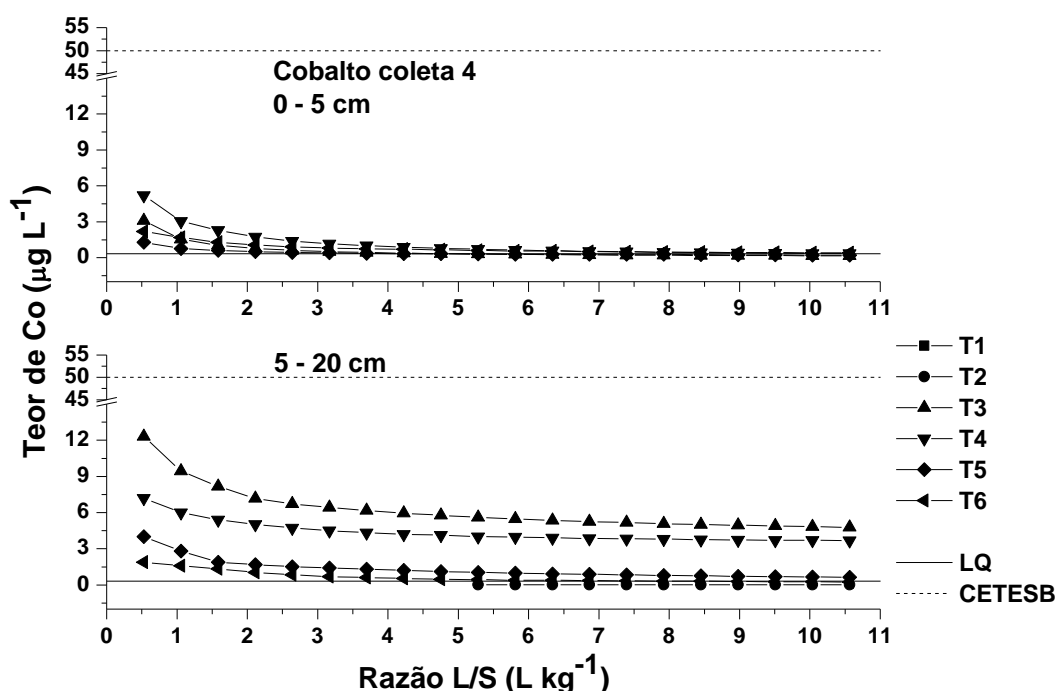


Figura 58 – Concentração de Co nos extratos dos testes em colunas de lixiviação das amostras da coleta 4. LQ: $0,33 \mu\text{g L}^{-1}$; CETESB: $50 \mu\text{g L}^{-1}$; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha^{-1} de XR + NPK; T3: 1500 kg ha^{-1} de XR + NPK; T4: 3000 kg ha^{-1} de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha^{-1} de XR.

O Mo foi observado somente nos primeiros pontos lixiviados das coletas 1 e 3. Na coleta 4 está presente em T2, na profundidade 0 - 5 cm, e em T4 e T6, na profundidade 5 - 20 cm. Nas demais amostras os valores obtidos foram abaixo do LQ do método ($1,96 \mu\text{g L}^{-1}$). Por ser um elemento móvel no solo (MCBRIDE, 1994), o Mo pode estar sendo lixiviado para camadas mais profundas. Conforme

observado, o XR pode estar contribuindo para a incorporação desse elemento no solo, pois predomina nas amostras com adição de XR (T2, T4 e T6). Em nenhum dos casos os valores obtidos ultrapassam o que é indicado pela legislação consultada (CETESB, 2005; CONAMA, 2009).

Na Figura 59 são apresentados os gráficos obtidos para as determinações de Zn.

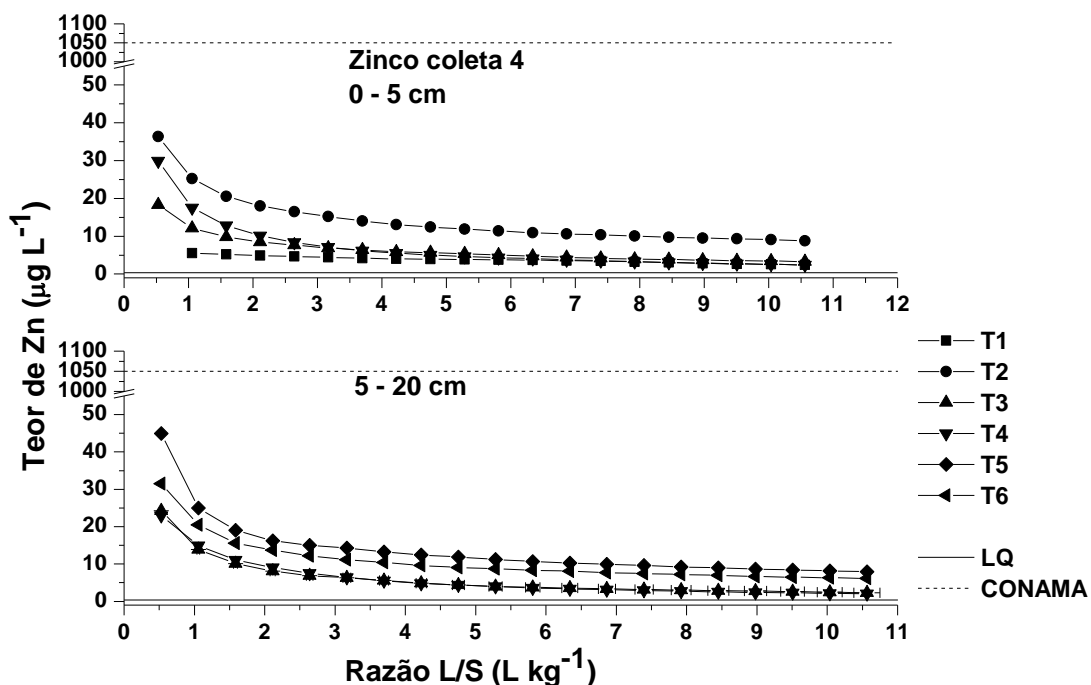


Figura 59 – Concentração de Zn nos extratos dos testes em colunas de lixiviação das amostras da coleta 4. LQ: 0,37 µg L⁻¹; CONAMA 420: 1050 µg L⁻¹; T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.

O Zn não foi detectado nas amostras T5 e T6 na profundidade 0 - 5 cm e em T1 e T2 na profundidade 5 - 20 cm, na coleta 4, e as maiores concentrações deste elemento foram constatadas nos extratos dos primeiros pontos de lixiviação para todas as amostras. A mobilidade do Zn no solo é muito baixa e ele está associado ao enxofre na forma de sulfeto ou, ainda, sorvido a óxidos de Fe (MCBRIDE, 1994). Todos os teores encontrados para o Zn estão dentro do limite estipulado pela legislação consultada (CONAMA, 2009).

A Figura 60 apresenta os resultados obtidos para o elemento Ba.

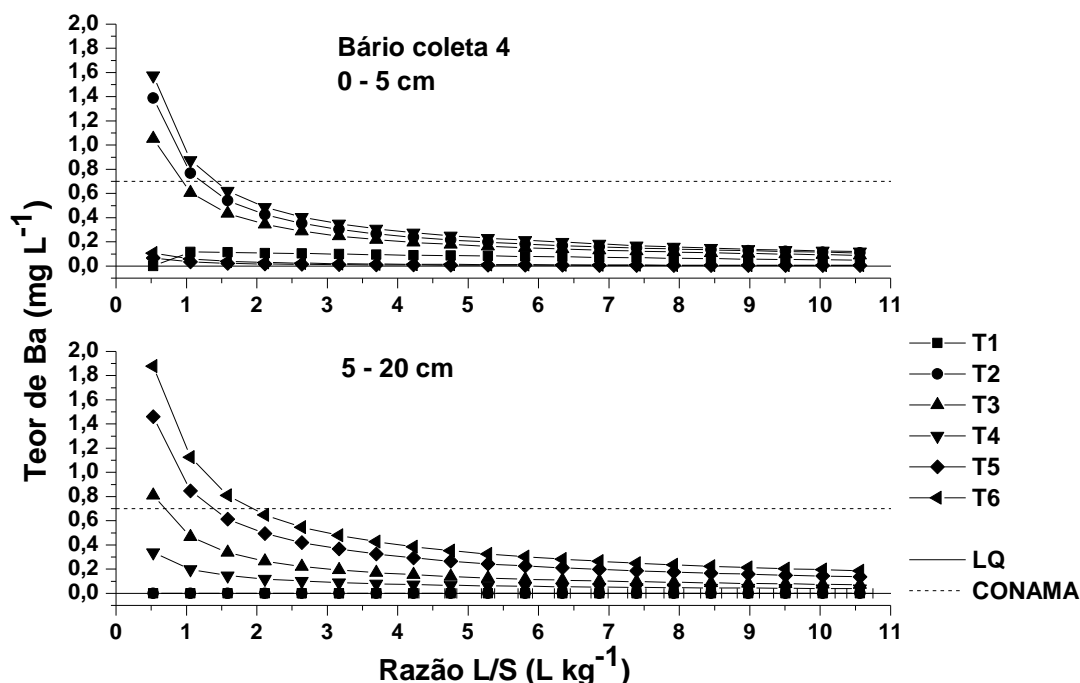


Figura 60 – Concentração de Ba nos extratos dos testes em colunas de lixiviação das amostras da coleta 4. LQ: $0,027 \mu\text{g L}^{-1}$; CONAMA 420: $0,7 \text{ mg L}^{-1}$. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha^{-1} de XR + NPK; T3: 1500 kg ha^{-1} de XR + NPK; T4: 3000 kg ha^{-1} de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha^{-1} de XR.

Nas coletas 1, 3 e 4, o Ba foi detectado em todas as amostras da profundidade 0 – 5 cm. Nos extratos das amostras da profundidade 5 – 20 cm, maiores concentrações de Ba foram observadas em relação às amostras da profundidade 0 – 5 cm. Em T1 e T2 não foi detectado este elemento na camada 5 – 20 cm. As amostras T2, T3 e T4 apresentaram teores de Ba mais elevados nos extratos lixiviados da camada superficial, o que pode estar relacionado à adição de XR. O Ba geralmente está associado ao enxofre na forma de sulfeto, e assim que liberado para a solução do solo, precipita (MCBRIDE, 1994). O Ba liberado no extrato das amostras T2, T3 e T4 poderia estar na forma de sulfeto, incorporado pelo XR, sendo lixiviado pela ação do fluxo contínuo do eluente.

O elemento Cd foi determinado em teores abaixo do valor de referência da legislação consultada (CONAMA 420/2009: $5 \mu\text{g L}^{-1}$) na amostra T2 na profundidade 0 – 5 cm. Não foi detectado Cd nas amostras T3 a T6 na profundidade 0 – 5 cm e em T1 e T2 na profundidade 5 - 20 cm. Em todas as amostras a concentração de Cd foi relativamente constante em todos os pontos estudados, ficando próximo do valor limite da legislação já citada e acima do LQ ($0,18 \mu\text{g L}^{-1}$). Pode-se dizer que o Cd não é proveniente diretamente do XR, pois em T6 (5 – 20

cm), com adição de XR, sua concentração se manteve abaixo dos valores estipulados pela legislação citada.

O Pb não foi detectado nas amostras T5 e T6 na profundidade 0 - 5 cm e em T1 e T2 na profundidade 5 - 20 cm. As concentrações encontradas nos extratos apresentaram um perfil constante e foram abaixo do LQ do método ($12,3 \mu\text{g L}^{-1}$), valor que está acima da legislação consultada (CONAMA 420/2009: $10 \mu\text{g L}^{-1}$). Portanto, foi possível determinar a presença do elemento, mas sem possibilidade de quantificação do mesmo. Isso pode ser devido à sua alta afinidade pela matéria orgânica e por óxidos presentes no solo, que é um comportamento típico do Pb no solo (MCBRIDE, 1994). Diagboya *et al.* (2015), em estudo avaliando a competição entre íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} em diferentes frações do solo, também observaram alta retenção de Pb nas frações do solo.

Os elementos Cr, As e Hg não foram detectados nos extratos dos ensaios de lixiviação, assim como não foram detectados nos extratos em batelada, independente da adição de xisto, o que seria esperado, em decorrência desses elementos não terem sido detectados no XR. Isso é importante do ponto de vista da segurança ambiental para permitir o uso do XR na agricultura, embora outros lotes de XR deveriam ser avaliados.

Os elementos químicos aqui estudados apresentaram comportamento de lixiviação com maior concentração nos primeiros pontos do experimento (primeiros extratos lixiviados), ocorrendo diminuição desses teores conforme segue o ensaio de lixiviação até que as concentrações se mantivessem constantes ou abaixo do limite de quantificação por ICP OES, que é um padrão comum para experimentos de lixiviação em solos e subprodutos de vários segmentos industriais (BELL *et al.*, 1986; DELAY *et al.*, 2007; CETIN *et al.*, 2012; SANGIUMSAK *et al.*, 2014).

5.4.3. Determinação de Na e K por Fotometria de Chama

A seguir são apresentados os gráficos com os resultados obtidos para as determinações de Na e K nos extratos lixiviados.

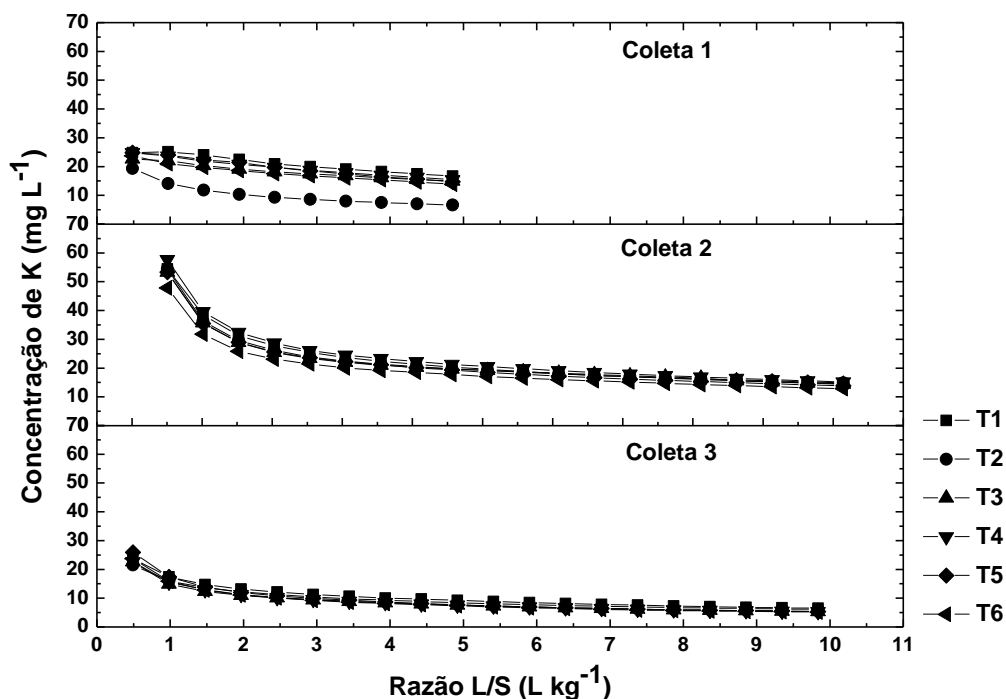


Figura 61 – Concentração de Na nos extratos dos testes em colunas de lixiviação das amostras das coletas 1, 2 e 3, na profundidade de 0 – 5 cm. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.

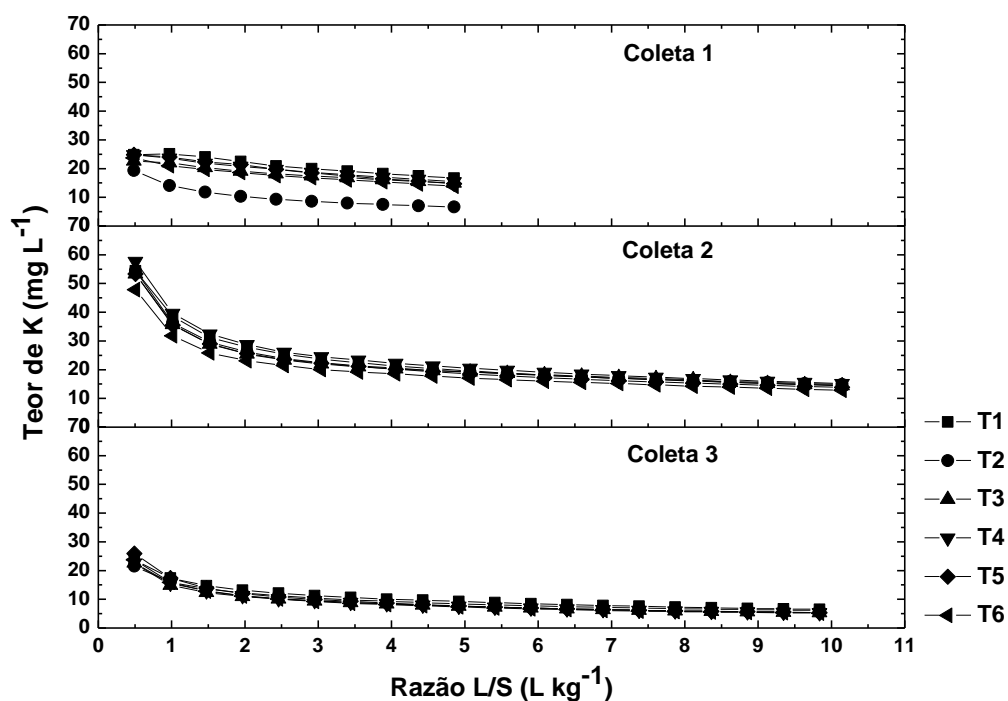


Figura 62 – Concentração de K nos extratos dos testes em colunas de lixiviação das amostras das coletas 1, 2 e 3, na profundidade de 0 – 5 cm. T1: testemunha com NPK; T2: 750 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T3: 1500 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T4: 3000 kg ha⁻¹ de XR + NPK; T5: testemunha absoluta; T6: 1500 kg ha⁻¹ de XR.

A concentração para os elementos Na (Figura 61) e K (Figura 62) nos extratos lixiviados apresentaram os mesmos padrões de lixiviação observados para a maioria dos elementos, com maiores concentrações dos elementos nos dois primeiros pontos de coleta e diminuição brusca dessa concentração ao longo dos demais pontos. Analisando-se os resultados obtidos para as coletas 1, 2 e 3, foi observado que a partir de uma razão L/S de $2,9 \text{ L kg}^{-1}$, praticamente não havia concentração mensurável de Na nos eluatos, justamente por este ser um elemento facilmente lixiviável (LEPSCH, 2002).

Comparativamente, a lixiviação do elemento K é mais lenta que a do elemento Na, sendo aquele extraído gradativamente, já que o K possui maior afinidade pelos colóides do solo em relação ao Na. Dessa forma, o K está mais fortemente sorvido à matriz do solo (LEPSCH, 2002), principalmente na coleta 2 em que os teores de K desorvidos foram mais altos. Observou-se um decréscimo nas concentrações do elemento K no decorrer da eluição nas colunas de lixiviação para todos os tratamentos, conforme evidencia a Figura 62.

Considerando os comportamentos de lixiviação das amostras estudadas, não é possível afirmar que a adição de XR contribuiu para o incremento de Na e K ao solo, pois todas as amostras apresentaram comportamentos semelhantes dentro de cada coleta. Não foi possível diferenciar o solo testemunha (T5) dos demais solos com adição de XR e nem mesmo de T1, que recebeu apenas adubação de base (NPK).

5.4.4. Conclusões Parciais – Colunas de Lixiviação

Através dos estudos em colunas de lixiviação foi possível observar que os perfis dos valores de pH das coletas 1, 2 e 3 diferem dos perfis da coleta 4, possivelmente pelo efeito da dissolução de CaCO_3 presente no solo, com liberação de íons OH^- para a solução. Os perfis de CE foram semelhantes entre as amostras e as coletas.

No processo de lixiviação houve a tendência de inicial liberação dos elementos em maiores concentrações, contudo, com o passar do eluente pela coluna, as concentrações foram reduzidas e permaneceram constantes.

Em termos de nutrientes, a adição de XR pareceu estar contribuindo para a liberação de Ca, Mg, Mn, Cu, Co e Zn, considerando as diferenças observadas nos

teores lixiviados desses elementos em extratos das amostras tratadas e a amostra testemunha absoluta (T5) na coleta 4. O mesmo foi observado em relação ao Ba. Não foi observada contribuição de XR quanto aos elementos Na e K, devido à semelhança entre os perfis de lixiviação desses elementos nos extratos das coletas 1, 2 e 3.

Também foi possível observar que elementos indesejáveis ao ambiente, devido aos seus efeitos tóxicos, como As, Hg, Cd, Cr, Ni e Pb, não foram incorporados ao solo devido à adição do XR, mas provavelmente são provenientes do material que deu origem ao solo, ou, ainda, elementos remanescentes de outros experimentos anteriores no mesmo solo.

6. CONCLUSÕES

Em relação aos valores de pH e CE dos extratos em batelada, não houve diferenciação significativa em relação aos tratamentos, mas provavelmente devido às condições climáticas e geológicas (transição entre horizontes no solo da coleta 4). Os valores de condutividade elétrica foram maiores nos extratos das amostras da coleta 2, onde foram observados maiores teores de Na e K, que podem ter permanecido no solo por conta da estiagem no período que antecedeu a coleta.

Nos extratos obtidos nos ensaios em colunas de lixiviação, foram constatadas semelhanças entre as coletas no perfil de dessorção dos elementos ao longo do experimento. Uma diferença observada refere-se aos valores de pH, que na coleta 4 decresceram ao longo do experimento, comportamento contrário ao verificado nas demais coletas. Possivelmente a calagem seja um fator considerável neste caso.

Todos os elementos determinados nos extratos das bateladas, por ICP OES, estavam presentes em teores abaixo do especificado pelas legislações brasileiras, CONAMA (2009) e CETESB (2005). A partir dos estudos em batelada não foi possível atribuir contribuição do XR para adição de elementos indesejáveis ao solo.

Nos extratos lixiviados, obtidos nos experimentos por coluna, os elementos apresentaram maiores concentrações nos primeiros pontos em todas as coletas, estando em alguns casos acima das legislações consultadas (CETESB 195-E/2005, CONAMA 420/2009), porém, assim como no ambiente natural do solo, ao longo do experimento houve tendência à estabilização na concentração de elementos dessorvidos. Através desse experimento foi possível perceber que a presença de elementos tóxicos (As, Hg, Cd, Cr, Ni e Pb) não é devida à adição de XR e sim às variações climáticas a que está sujeito o experimento em campo, e, ou, tais elementos sejam liberados do próprio solo.

Com base nos estudos feitos até o momento, foi observada contribuição do XR na inserção de nutrientes como Ca, Mg, Cu, Co, Mn e Zn ao solo, especialmente o Ca. Elementos de grande preocupação ambiental, como As e Hg, não foram detectados nos extratos do XR nem nos extratos de solos de todas as amostras. Pode-se inferir que elementos potencialmente tóxicos, como Cd, Cr, Pb e Ni, não são inseridos ao solo por consequência da adição de XR, mas sua presença pode

estar relacionada ao material de origem ou a outros experimentos realizados no mesmo solo em anos anteriores.

O XR pode contribuir para adição de Mn ao solo, elementos que está presente em grande quantidade no XR, porém, ultrapassando a legislação apenas nos extratos em meio ácido (pH ~ 4,95), demonstrando que há necessidade de calagem para limitar a disponibilidade de Mn e evitar seus efeitos tóxicos.

Com base nos estudos realizados no presente trabalho, o XR pode ser considerado como uma fonte de nutrientes para o solo, e não representa perigo quanto à inserção de elementos tóxicos ao solo, desde que o pH do meio seja controlado. Contudo, cabe ressaltar que estudos adicionais empregando diferentes lotes de XR seriam de grande relevância, devido à possibilidade de variação na sua composição.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT NBR 10005 – Norma Brasileira. **Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**. 2ª ed. 2004.
- ADAMSON, J., IRHA, N., ADAMSON, K., STEINESS, E., KIRSO, U. **Effect of oil shale ash application on leaching behavior of arable soils: an experimental study**. *Oil Shale*, 27 (3), 250-257, 2010.
- ADRIANO, D. C. **Trace elements in the environment: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals**. 2nd ed. USA: Springer, 2001.
- AGGETT, J.; ASPELL, A. C. The **Determination of Arsenic(III) and Total Arsenic by Atomic-absorption Spectroscopy**. *Analyst*, 101, 341-347, 1976.
- ALBUQUERQUE, G. A. S. C., AZAMBUJA, R. S. L., LINS, F. A. F. **Agrominerais – Enxofre**. In: Da Luz, A. B., Lins, F. A. F. CETEM - Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia, 2ª Ed. 2009.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability**. 3rd ed. UK: Springer, 2013.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; BARRA, C. M.; LÃ, O. R. **Química dos metais pesados no solo**. In: *Química e Mineralogia do Solo – Parte II – Aplicações*. 1ª edição. SBCS: Viçosa – MG, 2009.
- ANDRADE, M. G. **Elementos-traço As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn em latossolos e plantas de milho após treze aplicações anuais de lodo de esgoto**. Tese (Doutorado em Ciências Agrárias e Veterinárias) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP. Jaboticabal, São Paulo. 2011.
- ATKINS, P., W. **Físico-Química**. V. 3. Rio de Janeiro: LTC Editora, 1999.
- BELL, P. R. F., KROL, A. A., GREENFIELD, P. F. **Factors controlling the leaching of major and minor constituents from processed Rundle oil shale**. *Water Resource*, 20 (6), 741-750, 1986.
- BHARGAVA, S.; AWAJA, F.; SUBASINGHE, N. D. **Characterisation of some Australian oil shale using thermal, X-ray and IR techniques**. *Fuel*, 84, 707-715, 2005.
- BLAYA, S. N., GARCÍA. G. N. **Química Agrícola: el suelo y los elementos químicos esenciales para la vida vegetal**. 2ª ed. Madrid: Ediciones Mundi-Prensa, 2003.
- BOHN, H. L., MCNEAL, D. L., O'CONNOR, G. A. **Soil Chemistry**. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- BRADL, H.B. **Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 1-18, 2004.
- CARTER, M. R.; GREGORICH, E. G. **Soil sampling and methods of analysis**. 2ª ed. CRC Press, 2008.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Decisão de Diretoria nº 195-2005-E**, de 23 de novembro de 2005.

- CETIN, B., AYDILEK, A. H., GUNEY, Y. **Leaching of trace metals from high carbon fly ash stabilized highway base layers.** *Resources, Conservation and Recycling*, 58, 8-17, 2012.
- CHAVES, L. H. G., VASCONCELOS, A. C. F. **Alterações de atributos químicos do solo e do crescimento de plantas de milho pela aplicação de xisto.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 10 (1), 84-88, 2006.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução 357**, de 17 de março de 2005.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 420**, de 28 de dezembro de 2009.
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430**, de 13 de maio de 2011.
- DEGRYSE, F., SMOLDERS, E., PARKER, D.R. **Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: concepts, methodologies, prediction and applications – a review.** *European Journal of Soil Science*, 60, 590–612, 2009.
- DELAY, M., LAGER, T., SCHULZ, H. D., FRIMMEL, F. H. **Comparison of leaching tests to determine and quantify the release of inorganic contaminants in demolition waste.** *Waste Management*, 27, 248-255, 2007.
- DIAGBOYA, P. N.; OLU-OWOLAB, B. I.; ADEBOWALE, K. O. **Effects of time, soil organic matter, and iron oxides on the relative retention and redistribution of lead, cadmium, and copper on soils.** *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (13), 2015.
- DICK, D.P., KNICKER, H., ÁVILA, L.G., INDA Jr., A.V., GIASSON, E., BISSANI, C.A. **Organic matter in constructed soils from a coal mining area in southern Brazil.** *Organic Geochemistry*, 37, 1537 – 1545, 2006.
- DIN – German Institute for Standardization DIN 38414-4: German Standard Methods for the Examination of Water, Waste Water and Sludge; Sludge and Sediments (Group S). **Determination of Leachability by Water (S4).** 1984.
- DIJKSTRA, J. J., VAN DER SLOOT, H. A., COMANS, R. N. J. **The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time.** *Applied Geochemistry*, 21, 335-351, 2006.
- DOUMER, M. E., GIACOMINI, S. J., DILVEIRA, C. A. P., WEILER, D. A., BASTOS, L. M., FREITAS, L. L. **Atividade microbiana e enzimática em solo após a aplicação de xisto retornado.** *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 46 (11), 1538-1546, 2011.
- DOUMER, M. E. **Impacto de subprodutos sólidos da industrialização do xisto sobre atributos biológicos do solo.** Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo) – Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Santa Maria – RS. 2011.
- DUBE, A., ZBYTNIIEWSKI, R., KOWALKOWSKI, T., CUKROWSKA, E., BUSZEWSKI, B. **Adsorption and migration of heavy metals in soils.** *Polish Journal of Environmental Studies*, 10 (1), 1-10, 2001.
- EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes.** 2ª edição. Brasília, 2009.

- EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2ª edição. Rio de Janeiro, 2009.
- ESCOSTEGUY, P. A. V.; BISSANI, C. A. **Estimativa de H + Al pelo pH SMP em solos do Rio Grande dos Sul e Santa Catarina**. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 23, 175-179, 1999.
- ESSINGTON, M. E. **Soil and water chemistry: an integrative approach**. CRC Press, 2005.
- EVERETT, D.H. **Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units**. Appendix II, Part I. *Intern. Union of Pure and Applied Chem.*, 579-638, 1971.
- FLOGEAC, K., GUILLON, E., APLINCOURT, M. **Adsorption of several metal ions onto a model soil sample: Equilibrium and EPR studies**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 596-602. 2005.
- FOTH, H. D. **Fundamentals of Soil science**. 8nd ed. USA: John Wiley & Sons, 1990.
- FOUST, A. S., WENZEL, L. A., CLUMP, C. W., MAUS, L., ANDERSEN, L. B. **Principles of unit operations**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- FRENTIU, T.; BUTACIU, S.; PONTA, M.; DARVASI, E.; SENILA, M.; PETREUS, D.; FRENTIU, M. **Simultaneous determination of As and Sb in soil using hydride generation capacitively coupled plasma microtorch optical emission spectrometry – comparison with inductively coupled plasma optical emission spectrometry**. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29, 1880-1888, 2014.
- GONÇALVES, C.N., DALMOLIN, R.S. D., DICK, D.P., KNICKER, H., KLAMT, E., KÖGEL-KNABER, I. **The effect of 10% HF treatment on the resolution of CPMAS ¹³C NMR spectra and on the quality of organic matter in Ferralsols**. *Geoderma*, 116, 373-392, 2003.
- GÓRECKA, H.; CHOJNACKA, K.; GÓRECKI, K. **The application of ICP-MS e ICP-OES in determination of micronutrients in wood ashes used as soil conditioners**. *Talanta*, 70, 950-956, 2006.
- GUTLEIN, A.; KERSTEN, M.; FEINSTEIN, S.; ILLNER, P. **Mobility of Cr and V in spent oil shale: impact of thermal treatment**. *Procedia Earth and Planetary Science*, 7, 413-416, 2013.
- HOODA, P. S. **Trace elements in soil**. UK: John Wiley & Sons, 2010.
- INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. DOQ-CGCRE-008: **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. 4ª revisão, 2011.
- JABER, J. O., PROBERT, S. D. **Environmental-impact assessment for the proposed oil-shale integrated tri-generation plant**. *Applied Energy*, 62, 169-209, 1999.
- JONES, D. R., CHAPMAN, B. M., JUNG, R. F. **Column leaching of unretorted and retorted oil shales and claystone from the Rundle Deposit: water leaching**. *Water Research*, 24 (2), 131-141. 1990.

- JONES, D. R., CHAPMAN, B. M., JUNG, R. F. **Experimental and computer modeling studies of acid leaching of Rundle oil shale.** *Water Research*, 26 (2), 159-168, 1992.
- JORDÃO, C.P., ALVES, N.M., PEREIRA, J.L., BELLATO, C.R., ALVAREZ, A.H. **Adsorção de íons Cu²⁺ em latossolo vermelho-amarelo húmico.** *Química Nova*, 23 (1), 5-11, 2001.
- KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants.** 3rd ed. USA: CRC Press, 2001.
- KORF, P. E., MELO, E. F. R. Q., THOMÉ, A., ESCOSTEGUY, P. A. V. **Retenção de metais em solo da antiga área de disposição de resíduos sólidos urbanos de Passo Fundo – RS.** *Revista de Ciências Ambientais*, Canoas, 2 (2), 43-60. 2008.
- KORNDORFER, G. H., ARANTES, V. A., CORRÊA, G. F., SNYDER, G. H. **Efeito do silicato de cálcio no teor de silício no solo e na produção de grãos de arroz de sequeiro.** *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 23, 635-641, 1999.
- KRAY, C.; ANDREAZZA, R.; TEDESCO, M.; BISSANI, C.; BORTOLON, L.; BORTOLON, E.; GIANELLO, C. **Decomposição de resíduo carbonífero e de curtume in vitro em argissolo vermelho distrófico típico.** *Ciência e Natura*, 35 (2), 74-83, 2013.
- KROL, A. A., BELL, P. R. F., GREENFIELD, P. F. **A model for the leaching of major inorganics from retorted rundle oil shale.** *Water Research*, 27 (2), 277-291, 1993.
- LAGAS, P., LOCH, J. P. G., BOM, C. M., GERRINGA, L. J. A. **The behavior of barium in a landfill and the underlying soil.** *Water, Air and Soil Pollution*, 22, 121-129. 1984.
- LAJUNEN, L. H. J.; PERÄMÄKI, P. **Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission.** 2nd ed. The Royal Society of Chemistry, 2004.
- LEÃO, R. E.; GIACOMINI, S. J.; REDIN, M.; SOUZA, E. L.; SILVEIRA, C. A. P. **A adição de xisto retornado aumenta a retenção do carbono de resíduos vegetais no solo.** *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 49 (10), 818-822. 2014.
- LEPSCH, I. F. **Formação e conservação dos solos.** São Paulo: Oficina de Textos, 2002.
- LOUREIRO, F. E. L., MONTE, M. B. M., NASCIMENTO, M. **Agrominerais – Fosfato.** In: Rochas & minerais industriais: usos e especificações. 2ª Ed. Da Luz, A. B., Lins, F. A. F. CETEM - Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia. 2009.
- LUCHESE, E. B.; FAVERO, L. O. B.; LENZI, E. **Fundamentos da Química do Solo, Teoria e Prática.** Rio de Janeiro: Freitas Bastos Editora, 2001.
- MANAHAN, S.E. **Fundamentals of environmental chemistry.** 2nd ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.
- MANGRICH, A. S.; TESSARO, L. C.; DOS ANJOS, A.; WYPYCH, F.; SOARES, J. F. **A slow-release K⁺ fertilizer from residues of the Brazilian oil shale industry: synthesis of kalsilite-type structures.** *Environmental Geology*, 40, 1030-1036, 2001.

- MARANHÃO, T. A.; SILVA, J. S. A.; ANDRADE, R. M.; BASCUÑAN, V. L. A. F.; OLIVEIRA, F. J. S.; CURTIUS, A. J. **Determination of As and Hg in acetic acid extract by vapor generation coupled to atomic spectrometry for solid waste classification.** *Microchemical Journal*, 106, 139-146, 2013.
- MARCOVECCHIO, J. E., BOTTÉ, S. E., FREIJE, R. H. **Heavy metals, major metals, trace elements.** *In: Handbook of Water Analysis.* 2nd ed. Nollet, L. M. L. CRC Press, 2007.
- MARGESIN, R.; SCHINNER, F. **Manual for soil analysis – monitoring and assessing soil bioremediation.** Springer, 2005.
- MARKIEWICZ-PATKOWSKA, J.; HURSTHOUSE, A.; PRZYBYLA-KIJ, H. **The interaction of heavy metals with urban soils: sorption behavior of Cd, Cu, Cr, Pb e Zn with a typical mixed brownfield deposit.** *Environmental International*, 31, 513-521, 2005.
- MCBRIDE, M.B. **Environmental Chemistry of Soils.** New York: Oxford University Press, 1994.
- MERDY, P.; GHARBI, L. T.; LUCAS, Y. **Pb, Cu and Cr interactions with soils: sorption experiments and modelling.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 347, 192-199, 2009.
- MICARONI, R.C.C.M.; BUENO, M.I.M.S.; JARDIM, W.F.; **Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte.** *Química Nova*, 23, 487-495, 2000.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria MS nº 2914** de 12 de dezembro de 2012.
- MIRANDA, M. A., OLIVEIRA, E. E. M., SANTOS, K. C. F., FREIRE, M. B. G. S., ALMEIDA, B. G. **Condicionadores químicos e orgânicos na recuperação de solo salino-sódico em casa de vegetação.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 15 (5), 484-490, 2011.
- MONBET, P., MCKELVIE, I. D. **Phosphates.** *In: Handbook of Water Analysis.* 2nd ed. Nollet, L. M. L. CRC Press, 2007.
- MOORE, G. L. **Introduction to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.** Elsevier, 1989.
- NARIMOTO, K.M. **Técnicas espectroscópicas aplicadas à análise da matéria orgânica do solo em pomares de citros sob adição de lodo de esgoto.** Dissertação (Mestrado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos. 2006.
- NASCIMENTO, M., MONTE, M. B. M., LOUREIRO, F. E. L. **Agrominerais – Potássio.** *In: Rochas & minerais industriais: usos e especificações.* 2^a Ed. Da Luz, A. B., Lins, F. A. F. CETEM - Centro de Tecnologia Mineral Ministério da Ciência e Tecnologia, 2009.
- NAYAK, P.S., SINGH, B.K. **Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR.** *Bull. Mater. Sci.*, 30 (3), 235 – 238. 2007.
- NICOLINI, J., PEREIRA, B. F., PILLON, C. N., MACHADO, V. G., LOPES, W. A., ANDRADE, J. B., MANGRICH, A. S. **Characterization of Brazilian oil shale byproducts planned for use as soil conditioner for food and agro-energy production.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90, 112-117, 2011.

- OLIVEIRA, L. F. C.; LEMKE-DE-CASTRO, M. L.; RODRIGUES, C.; BORGES, J. D. **Isotermas de sorção de metais pesados em solos do cerrado de Goiás.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 14 (7), 776-781, 2010.
- ORUPÖLD, K., HABICHT, J., TENNO, T. **Leaching behavior of oil shale semicoke: compliance with the waste acceptance criteria for landfills.** *Oil Shale*, 25 (2), 267-275, 2008.
- OSMAN, K. T. **Soils: principles, properties and management.** New York: Springer, 2013.
- PATRA, M., BHOWMIK, N., BANDOPADHYAY, B., SHARMA, A. **Comparison of mercury, lead and arsenic with respect to genotoxic effects on plant systems and the development of genetic tolerance.** *Environmental and Experimental Botany* 52, 199–223, 2004.
- PERALTA-VIDEA, J.R., LOPEZ, M.L., NARAYAN, M., SAUPE, G., GARDEA-TORRESDEY, J. **The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain.** *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*. 41, 1665–1677, 2009.
- PEREIRA, B. F., DOLATTO, R. G., CARDOSO, E. M. C., LEAL, A. M., NICOLINI, J., SILVEIRA, C. A. P., PILLON, C. N., FERREIRA, L. H. G. **Caracterização Química – avaliação de risco dos sólidos de xisto: avaliação de risco do xisto retortado.** *Projeto Xisto Agrícola – Relatório Interno*, 2009.
- PEREIRA, H. S., VITTI, G. C. **Efeito do uso do xisto em características químicas do solo e nutrição do tomateiro.** *Horticultura Brasileira*, 22 (2). 2004.
- PIERANGELI, M. A. P.; NÓBREGA, J. C. A.; LIMA, J. M.; GUILHERME, L. R. G.; ARANTES, S. A. C. M. **Sorção de Cd e Pb em Latossolo Vermelho Distrófico sob efeito de calcário e fosfato.** *Revista Brasileira de Ciências Agrárias*, 4 (1), 42-47, 2009.
- PILLON, C. N. **Nichos e oportunidades para novos insumos agrícolas.** 2006. Artigo em hipertexto disponível em <http://www.infobibos.com/Artigos/2006_3/Nichos/>. Acesso em 26 de julho de 2013.
- PIMENTEL, P. M.; SILVA JR., C. N.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; MALDONADO, G.; HENRIQUE, D. M. **Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução.** *Cerâmica*, 52, 194-199. 2006.
- PIMENTEL, P. M.; OLIVEIRA, R. M. P. B.; MELO, D. M. A.; ANJOS, M. J.; MELO, M. A. F.; GONZÁLEZ, G. **Characterization of retorted shale for use in heavy metal removal.** *Applied Clay Science*, 48, 375-378. 2010.
- RAMOS, L. A., NOLLA, A., KORNDORFER, G. H., PEREIRA, H. S., CAMARGO, M. S. **Reatividade de corretivos da acidez e condicionadores de solo em colunas de lixiviação.** *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 30, 849-857, 2006.
- REINERT, D. J.; REICHERT, J. M.; DALMOLIN, R. S. D.; AZEVEDO, A. C.; PEDRON, F. A. **Principais solos da depressão central e campanha do Rio Grande do Sul: guia de excursão.** 2ª ed. Santa Maria: UFSC, 2007.

- RIBANI, M., BOTTOLI, C. B. G., COLLINS, C. H., JARDIM, I. C. F. S., MELO, L. F. C. **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos.** *Química Nova*, 27 (5), 771-780, 2004.
- ROSE, D. A. **Preliminary investigations with a commercial hydride generation/ ICP OES system.** *Analytical Proceedings*, 20, 436-440, 1983.
- ROSS, S., OLIVER, J. P. **On physical adsorption.** New York: Interscience, 1964.
- RUMPEL, C., JANIK, L. J., SKJEMSTAD, J.O., KÖGEL-KNABNER, I. **Quantification of carbon derived from lignite in soils using mid-infrared spectroscopy and partial least squares.** *Organic Geochemistry*, 32, 831-839, 2001.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process.** New York: John Wiley & Sons, 1984.
- SAMPAIO, S. C., CAOVILO, F. A., OPAZO, M. A., NÓBREGA, L. H. P., SUSZEK, M., SMANHOTTO, A. **Lixiviação de íons em colunas de solo deformado e indeformado.** *Engenharia Agrícola*, 30 (1), 150-159, 2010.
- SANGIUMSAK, N.; PUNRATTANASIN, P. **Adsorption behavior of heavy metals on various soils.** *Pol. J. Environ. Stud.*, 23 (3), 853-865, 2014.
- SANTOS, V. C. G.; GRASSI, M. T.; CAMPOS, M. S.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; ABATE, G. **Multivariate optimization of mercury determination by flow injection-cold vapor generation-inductively coupled plasma optical emission spectrometry.** *Analyst*, 137, 4458-4463, 2012.
- SBCS – Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. **Manual de adubação e de calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina.** Comissão de Química e Fertilidade do Solo. 10ª ed. Porto Alegre: 2004.
- SEGNINI, A., DOS SANTOS, L.M., DA SILVA, W.T.L., MARTIN-NETO, L., BORATO, C.E., DE MELO, W.J., BOLONHEZI, D. **Estudo comparativo de métodos para a determinação da concentração de carbono em solos com altos teores de Fe (latossolos).** *Química Nova*, 31 (1), 94-97, 2008.
- SHI, J.; TANG, Z.; JIN, Z.; CHI, Q.; HE, B.; JIANG, G. **Determination of As(III) and As(V) in soils using sequential extraction combined with flow injection hydride generation atomic fluorescence detection.** *Analytica Chimica Acta*, 477, 139-147, 2003.
- SHOEMAKER, H.E.; McLEAN, E.O. & PRATT, P.F. **Buffer methods for determining the lime requirement of soils with appreciable amounts of extractable aluminum.** *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 25:274-277, 1961.
- SILVEIRA, M. L., ALLEONI, L. R. F., CHANG, A. **Condicionadores químicos de solo e retenção e distribuição de cádmio, zinco e cobre em latossolos tratados com biossólido.** *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 32, 1087-1098, 2008a.
- SILVEIRA, C. A. P., PILLON, C. N., RIBEIRO, D. C. O., SCHENEIDER, F. C., PEREIRA, H., BORGES, I., GARDIN, J. P. P., FERREIRA, L. H. G. **Potencial agrônomo e qualidade dos alimentos a partir do uso de água de xisto como matéria prima para fertilizantes foliares – Avaliação de formulações fertilizantes com água de xisto (AX) para cultura de arroz irrigado.** *Projeto Xisto Agrícola – Relatório Interno.* 2008b.

- SILVEIRA, C. A. P., FERREIRA, L. H. G., MATTOS, R. **Variações do pH em água e na condutividade do extrato de saturação de solo decorrentes da aplicação de calcário de xisto, finos de xisto e xisto retornado.** *Projeto Xisto Agrícola – Relatório Interno*. 2009a.
- SILVEIRA, C. A. P., SHEER, B. B., GARCIA, C. A. N., CARVALHO, D., MARTINS E., SCHENEIDER, F. C., GARDIN, J. P. P., FERREIRA, L. H. G., VOIGT, M. A., MESSIAS, R. S., MILECH, R., OLIVEIRA, T. R., ARAUJO, V. F. **Segurança dos órgãos de colheita a partir do uso das matrizes com sólidos de xisto na adubação de base para a cultura da batata – Avaliação de compostos orgânicos na cultura da batata.** *Projeto Xisto Agrícola – Relatório Interno*, 2009b.
- SITE, A.D. **Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review.** *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 30, 187-439, 2001.
- SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental.** 6ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- SNAPE, C. **Composition, Geochemistry and Conversion of Oil Shales.** UK: Springer, 1993.
- SOARES, R.; ESCALEIRA, V.; MONTEIRO, M. I. C.; PONTES, F. V. M.; SANTELLI, R. I.; BERNARDI, A. C. C. **Uso de ICP OES e titrimetria para a determinação de cálcio, magnésio e alumínio em amostras de solos.** *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 34, 1553-1559, 2010.
- SPARKS, D.L. **Environmental Soil Chemistry.** Academic Press, 2nd ed. Elsevier Science, 2003.
- SPEIGHT, J. G. **Shale oil production processes.** USA: Elsevier, 2012.
- STEVENSON, F. J. **Humus chemistry, genesis, composition, reactions.** 2.ed. New York, John Wiley, 1994.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils.** 2nd ed. New York: Oxford University Press, 2008.
- SUZUKI, M. **Adsorption engineering.** Chemical engineering monographs. *Elsevier*, Kodansha, Tokio. 1990.
- TAN, K. H. **Principles of soil chemistry.** 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1993.
- TERSIC, T.; BIESTER, H.; GOSAR, M. **Leaching of mercury from soils at extremely contaminated historical roasting sites (Idrija area, Slovenia).** *Geoderma*, 226-227, 213-222. 2014.
- TESSARO, L.C., **Preparação de fertilizante potássico de liberação lenta a partir de rejeitos de xisto.** Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Departamento de Química - Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 1998.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Method 3050b – Acid digestion of sediments, sludges, and soils.** USA. 1996.
- USSIRI, D.A.N., JOHNSON, C.E. **Organic matter composition and dynamics in a northern hardwood forest ecosystem 15 years after clear-cutting.** *Forest Ecology and Management*, 240, 131-142, 2007.

- VAN RAIJ, B.; de ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais**. Campinas, Instituto Agronômico, 2001.
- VEGA, F. A., COVELO, E. F., ANDRADE, M. L. **Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils: Influence of mine soils characteristics**. *Journal of Colloids and Interface Science*, 298, 582-592. 2006.
- WANG, W., QIN, Y., SONG, D., WANG, K. **Column leaching of coal and its combustion residues, Shizuishan, China**. *International Journal of Coal Geology*, 75, 81-87, 2008.
- WILKE, B. M. **Determinations of chemical and physical soil properties**. *In: Manual for soil analysis – monitoring and assessing soil bioremediation*. Margesin, R., Schinner, F. Germany: Springer, 2005.
- WHITE, R. E. **Princípios e práticas da ciência do solo**. 4ª Ed. São Paulo: Andrei, 2009.
- YAN, Y.; GAO, J.; WU, J.; LI, B. **Effects of inorganic and organic acids on heavy metals leaching in contaminated sediment**. An Interdisciplinary Response to Mine Water Challenges - Sui, Sun & Wang (eds). *China University of Mining and Technology Press*, 2014.
- YEN, T. F., CHILINGARIAN, G. V. **Oil shale**. Amsterdam: Elsevier, 1976.