

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

BRUNA BARBOSA DOS SANTOS KLEIN BREITER

USO DO XISTO RETORTADO PARA DIMINUIÇÃO DAS PERDAS DE AMÔNIA  
VOLATILIZADA DA UREIA

CURITIBA

2019

BRUNA BARBOSA DOS SANTOS KLEIN BREITER

USO DO XISTO RETORTADO PARA DIMINUIÇÃO DAS PERDAS DE AMÔNIA  
VOLATILIZADA DA UREIA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Volnei Pauletti  
Coorientadora: Dra. Rosane Martinazzo

CURITIBA

2019

Breiter, Bruna Barbosa dos Santos Klein  
B835u      Uso do xisto retortado para diminuição das perdas de amônia volatilizada na ureia / Bruna Barbosa dos Santos Klein Breiter. - Curitiba, 2019.  
35 p.: il.,

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná. Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo.  
Orientador: Volnei Pauletti  
Coorientadora: Rosane Martinazzo

1. Ciência do solo. 2. Solos. 3. Solos - teor de nitrogênio. 4. Amônia. 5. Ureia. I. Pauletti, Volnei (Orientador). II. Martinazzo, Rosane (Coorientadora). III. Título. IV. Universidade Federal do Paraná.

CDU 631.417.7

# TERMO DE APROVAÇÃO



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS AGRARIAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO CIÊNCIAS DO SOLO -  
40001016014P4

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIAS DO SOLO da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de BRUNA BARBOSA DOS SANTOS KLEIN BREITER intitulada: Uso do xisto retornado para diminuição das perdas de amônia volatilizada da ureia, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 22 de Fevereiro de 2019.

VOLNEI PAULETTI

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

CARLOS AUGUSTO POSSER SILVEIRA

Avaliador Externo (EMBRAPA)

ARAÍNA HULMANN BATISTA

Avaliador Externo (UTP)

## **AGRADECIMENTOS**

Ao único digno de receber honra, glória e louvores; ao dono da glória, eterno Rei de reis. Ao meu doce companheiro, meu melhor amigo Jesus Cristo.

Aos meus pais Leila e Roberto, por serem meu alicerce, meus exemplos de trabalho, de valor e de esforço. Agradeço e me lembro dos muitos sacrifícios que fizeram para que eu pudesse chegar mais longe.

À minha irmã Jéssica, que é Deus em ação na minha vida. Ao Felipe, por me ouvir e me alimentar.

Agradeço de modo especial ao meu orientador, professor Volnei, que levou a orientação não somente para o trabalho, mas para o amadurecimento, para o conselho e para o exemplo. Creio que nunca poderei agradecer o suficiente.

Aos amigos e estagiários João Pedro, Erick e Anna por todo empenho e ajuda, pelo interesse na participação nas etapas. À Marla, Maria, Fabiana e Denise, que são tão fundamentais na nossa formação e sempre me aguentam com toda a paciência.

Agradeço aos amigos e irmãos do Jesus na UFPR, especialmente à Tieme, Rebeca e Watson, por me fazer entender o que é ser família, estando sempre ao meu lado. Aos irmãos Gustavo, Melissa, Elisama, Marcos, Noelen, Raphael, Carol, Fabio, Lucas e Bianca, gratidão por sua companhia, amizade e orações.

Agradeço aos amigos da pós, Gustavo, Mariana, Carol, Luana, Rangel, Simone (e outros!), por me acompanharem diariamente no trabalho, por fazerem essa etapa ser cheia de risadas, cheia de aventuras. Vocês fazem com que essa conclusão seja, agora, cheia de saudades.

Agradeço à Cíntia, que me ajudou tão prontamente na ESALQ, assim como o professor Otto e os demais colegas do GAPE. À ESALQ pela oportunidade de trabalho, obrigada.

Ao Projeto Xisto Agrícola, à Embrapa Clima Temperado, PETROBRAS/SIX e FAPEG, por tornarem esse trabalho possível, pelo apoio e fomento financeiro.

Agradeço à todos que participaram desta etapa de formação acadêmica, profissional e humana, cada um com seu jeito e deixando sua marca.

*“N3o ta morto quem peleia.”*

(Roberto Barbosa dos Santos, desde 1990)

## RESUMO

A volatilização da amônia é responsável por perdas consideráveis do nitrogênio da ureia, que é largamente aplicada nas áreas agrícolas de todo o planeta. O xisto retortado (XR), que é um subproduto da extração de óleo, gás e enxofre do xisto pirobetuminoso pelo processo de retortagem chamado PETROSIX, da PETROBRAS, tem apresentado resultados promissores na redução da volatilização de  $\text{NH}_3$  a partir da ureia, porém sem clareza de quais mecanismos estão envolvidos. O objetivo deste trabalho foi confirmar a eficiência do XR em reter a amônia volatilizada da ureia e identificar os processos envolvidos. Para isso foram conduzidos dois experimentos em condição controlada. No primeiro, o XR foi adicionado em uma plataforma suspensa em ambiente fechado, sem contato com a ureia ou o solo, para verificar a capacidade do XR em reter  $\text{NH}_3$ . No segundo experimento foram aplicados no solo três grânulos de adubo (ureia e nitrato de amônio) e adicionado ao redor dos grânulos diferentes proporções de XR (0, 30 e 50% em massa), e o pH do solo foi aferido por 20 dias no local de aplicação dos grânulos. Estes experimentos foram complementados com ensaios para identificar a forma de N retida no XR, bem como a dinâmica de pH em suspensão de água com XR antes e depois da exposição à ureia. Com os resultados constata-se que o XR é capaz de reter N volatilizado da ureia. Esta retenção ocorre na forma de  $\text{NH}_4^+$ , com taxas de até 22% da ureia aplicada, devido à presença de esmectita e outros minerais que conferem caráter anfotérico ao XR. O pH do solo no local de aplicação do adubo não foi alterado pela presença do XR. No entanto, o pH em solução aquosa foi três pontos menor quando o XR adicionado à solução não foi exposto à volatilização de N- $\text{NH}_3$  da ureia, e 2,5 pontos maior, quando o XR foi exposto à esta volatilização. Essa alteração do pH demonstrou que o XR pode liberar ou consumir  $\text{H}^+$  do meio, transformando  $\text{NH}_3$  em  $\text{NH}_4^+$ , impedindo sua perda para a atmosfera. Este  $\text{NH}_4^+$  retido no XR mostrou-se passível de dessorção, tanto por água deionizada quanto por  $\text{KCl}$   $2 \text{ mol L}^{-1}$ , de modo a permitir o reaproveitamento futuro pelo sistema solo do N recuperado da aplicação da ureia. Conclui-se que o XR possui capacidade de retenção de N- $\text{NH}_3$  volatilizada da ureia, devido a seu caráter anfotérico, podendo ser uma alternativa para aumento da eficiência da adubação nitrogenada em cultivos agrícolas.

Palavras-chave: nitrogênio;  $\text{NH}_4^+$ ;  $\text{NH}_3$ ; folhelho pirobetuminoso; retorta.

## ABSTRACT

Ammonia volatilization is responsible for considerable losses of urea nitrogen, which is widely applied in agricultural areas around the globe. The retorted shale (XR), which is a byproduct of the oil, gas and sulfur extraction of the pyroretorted shale by PETROBRAS's PETROSIX retorting process, has presented promising results in reducing the volatilization of  $\text{NH}_3$  from urea, but without clarity which mechanisms are involved. The objective of this work was to confirm the efficiency of XR in retaining the volatilized ammonia of urea and to identify the processes involved. Two experiments were carried out under controlled conditions. In the first one, the XR was added in a suspended platform in a closed environment, without contact with the urea or the soil, to verify the capacity of the XR in retaining  $\text{NH}_3$ . In the second experiment, three fertilizer granules (urea and ammonium nitrate) were applied to the soil and the different ratios of XR (0, 30 and 50% by mass) were added around the granules, and soil pH was measured for 20 days in the soil. place of application of the granules. These experiments were complemented with assays to identify the N-form retained in the XR as well as the dynamics of suspended water pH with XR before and after exposure to urea. With the results, XR is able to retain volatilized N urea. This retention occurs in the form of  $\text{NH}_4^+$ , with rates of up to 22% of urea applied, due to the presence of smectite and other minerals that impart an amphoteric character to the XR. The pH of the soil at the fertilizer application site was not altered by the presence of XR. However, the pH in aqueous solution was three points lower when the XR added to the solution was not exposed to the volatilization of urea N- $\text{NH}_3$ , and 2.5 points higher when the XR was exposed to this volatilization. This change in pH demonstrated that the XR can release or consume  $\text{H}^+$  from the medium, transforming  $\text{NH}_3$  into  $\text{NH}_4^+$ , preventing its loss to the atmosphere. This  $\text{NH}_4^+$  retained in the XR was desorbed by both deionized water and  $\text{KCl}$   $2 \text{ mol L}^{-1}$ , in order to allow future reuse by the N-soil system recovered from the application of urea. It is concluded that the XR has a volatilized N- $\text{NH}_3$  retention capacity of urea, due to its amphoteric character, and can be an alternative to increase the efficiency of nitrogen fertilization in agricultural crops.

**Keywords:** nitrogen;  $\text{NH}_4^+$ ;  $\text{NH}_3$ ; Oil shale; retort.



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>20</b>
2.1 CARACTERIZAÇÃO DO XISTO RETORTADO E DO SOLO UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS .....	20
2.2 IDENTIFICAÇÃO DE PRESENÇA DE CARGAS NO XISTO RETORTADO.....	21
2.3 RETENÇÃO DE NITROGÊNIO NO XISTO RETORTADO .....	22
2.4 TAMPONAMENTO DO PH DO SOLO RESULTANTE DA HIDRÓLISE DA UREIA 25	
2.5 FORMA DE NITROGÊNIO RETIDA NO XISTO RETORTADO .....	26
<b>3 RESULTADOS</b> .....	<b>29</b>
3.1 IDENTIFICAÇÃO DE PRESENÇA DE CARGAS NO XISTO RETORTADO.....	29
3.2 RETENÇÃO DE NITROGÊNIO NO XISTO RETORTADO .....	29
3.3 TAMPONAMENTO DO PH DO SOLO RESULTANTE DA HIDRÓLISE DA UREIA 30	
3.4 FORMA DE NITROGÊNIO RETIDA NO XISTO RETORTADO .....	32
<b>4 DISCUSSÃO</b> .....	<b>34</b>
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	<b>39</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>40</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O nitrogênio é um dos nutrientes requeridos em maior quantidade pelas plantas, compreendendo até 5% da massa seca total de algumas plantas cultivadas (HAWKESFORD *et al.*, 2012), sendo necessária sua aplicação via mineral ou orgânica. Dentre suas principais funções estão o crescimento vegetativo através de sua participação na formação de proteínas e enzimas (OKUMURA *et al.*, 2011), além de atuar em diversos processos metabólicos e influenciar positivamente na absorção e aproveitamento de outros nutrientes (MARCELINO, 2009).

Ao contrário da maioria dos fertilizantes, que são minerados, a amônia que dá origem aos adubos nitrogenados comerciais é sintetizada a partir do N atmosférico, submetendo-o à alta temperatura e pressão, de modo a quebrar sua ligação tripla. Este processo é chamado Haber-Bosch e é dispendioso tanto em energia quanto em recursos, tornando a eficiência no uso dos adubos nitrogenados uma importante questão ambiental (RIBEIRO, 2013).

No ano de 2017, foram consumidas 5.596.217 toneladas de N no Brasil em forma de ureia, embora haja outras fontes de N disponíveis para consumo (IPNI, 2018). A ureia é o fertilizante nitrogenado mais utilizado, devido ao seu baixo custo e alto teor de N em sua formulação (45%), sofrendo, no entanto, com grande possibilidade de volatilização (MIRA, 2016). Em sistema de plantio direto, Lara Cabezas *et al.* (1997) registraram perdas de até 78% da ureia aplicada, embora os valores médios mais comuns estejam entre 1 e 30% (MIRA, 2016; CANTARELLA *et al.*, 2008; ENGELS *et al.*, 2011).

A volatilização é um dos processos de saída do nitrogênio dos sistemas agrícolas e naturais, ocorrendo quando o amônio é convertido em amônia, através da enzima urease. Quando há condições normais, a transformação do N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> é para a forma de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, pela atividade biológica que ocorre no solo. Já em condições especiais de pH alto, pode ocorrer a transformação em amônia (N-NH<sub>3</sub>) ou N<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>O gasosos, representando saídas do sistema solo (COSTA, *et al.*, 2004).

O processo de volatilização de amônia a partir da ureia ocorre seguindo a equação química:



Diversos fatores podem influenciar a ocorrência de volatilização, dentre os quais se destacam o pH do solo, naturalmente ou devido à calagem; temperatura e concentração de amônio; capacidade de troca de cátions e umidade do solo (CAMERON *et al.*, 2013). De acordo com a reação descrita acima, a influência do pH é importante, visto que solos naturalmente alcalinos ou que tenham recebido calagem recente proporcionarão condições para maior ocorrência de volatilização.

Da mesma forma, a taxa de hidrólise da ureia, assim como sua transferência para a atmosfera seguem a dinâmica de temperatura do dia, com as maiores taxas ocorrendo nas horas mais quentes, assim como nas estações mais quentes a volatilização pode sofrer um aumento de 11%, em condições de campo (DI *et al.*, 1999). Embora haja muitos fatores relacionados com a dinâmica do nitrogênio no solo, como taxas de desnitrificação, imobilização e absorção pelas plantas, sabe-se que a concentração de amônio na solução do solo está ligada à taxa de volatilização, e quanto maior sua concentração, maior o potencial de perda de amônia (CAMERON *et al.*, 2013).

Quanto à capacidade de troca de cátions do solo, sua quantidade está relacionada tanto com a disponibilidade de cargas para reter o  $\text{NH}_4^+$  em sítios de adsorção, quanto em proporcionar um efeito tamponante, mitigando os efeitos da dissociação do carbonato de amônio e liberação de  $\text{OH}^-$  para o meio, o que potencializa a desprotonação do amônio e perda de amônia. Solos com maior CTC tendem a apresentar menores taxas de volatilização (DAFTARDAR & SHINDE, 1980; WHITEHEAD & RAISTRICK, 1993).

Apesar dos riscos de perda via volatilização, a ureia segue como a principal fonte de N utilizada na agricultura, obtendo atenção das pesquisas com foco a reduzir as perdas, seja através de práticas de manejo, como incorporação e aplicação seguida de irrigação, ou de novas tecnologias, como inibidores da enzima urease – NBPT –, ou recobrimento dos grânulos com cobre e boro, além de uso de revestimento com polímeros (RANZAN, 2014, SOMMER *et al.*, 2004; KNIGHT *et al.*, 2007).

O xisto pirobotuminoso é uma rocha oleígena, definida como folhelho carbonoso contendo hidrocarbonetos (RIBAS, 2012). De acordo com Tessaro (1998), o xisto é resultado do processo de deposição conjunta de sedimentos de matéria orgânica, em ambiente de águas estagnadas, sendo os principais ambientes de ocorrência área de lagos, mares de águas rasas e pântanos. A característica de

presença de hidrocarbonetos em rochas como o folhelho é proveniente de condições sapropélicas, de abundante presença de peixes, algas e outros seres vivos, que consumiram o oxigênio das águas e foram se depositando juntamente com outros sedimentos finos trazidos pelos rios.

Depósitos de xisto ocorrem ao redor do mundo, incluindo os maiores depósitos, nos EUA, e depósitos largamente explorados economicamente, como na Estônia, onde 80% da geração de energia provém da pirólise de xisto (OMAR e RASHA, 2018). No Brasil, existe a segunda maior reserva mundial de folhelho pirobetuminoso, sendo que no município de São Mateus do Sul – PR, ocorre o processo de beneficiamento, chamado PETROSIX<sup>®</sup>, que consiste na pirólise da rocha, ou seja, aquecimento a cerca de 500°C, a fim de retirar os materiais orgânicos, a saber, óleo pesado, óleo leve, gás de xisto, gás GLP e enxofre (DOUMER, 2011, RIBAS, 2012).

A usina existente em São Mateus do Sul está em funcionamento desde 1980 e possui capacidade de produção estimada de 2 bilhões de barris de óleo, além de 93 milhões de toneladas de gás e 48 milhões de toneladas de enxofre (TESSARO, 1998). Como subproduto da pirólise é originado o xisto retortado (XR). A produção do petróleo e da água de xisto pelo processo de retortagem na usina utiliza cerca de 7.800 toneladas do xisto pirobetuminoso diariamente, resultando em cerca de 6.600 toneladas de XR (PIMENTEL, 2006).

O xisto, mesmo após a retortagem, contém uma pequena quantidade de matéria orgânica que não sofreu combustão ao longo do processo, sendo a meta usual de recuperação de óleo de 84 a 86% (RIBAS, 2012). Além disso, há a presença de argilominerais, até 50% de grupos silanol, óxidos de Fe e Al, e até 3,5% de CaO e 2% de MgO (PIMENTEL, 2006). Esta composição difere do XR amostrado na Estônia, por exemplo, que contém de 11 a 14% de quartzo, 10 a 12% de feldspato-K, até 29% de calcita, até 10% de dolomita, além de outros minerais, e uma ASE de 6,30 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Essas características conferiram às amostras do país o pH em torno de 12,5, devido à riqueza de materiais básicos, como o CaO (TAMM, *et al.*, 2016). O XR originado pelo processo PETROSIX<sup>®</sup> apresenta características distintas tanto entre as minas quanto em diferentes lotes da mesma mina, como o pH amostrado no trabalho de Ranzan (2014), que foi de cerca de 3,3, e menor concentração de Ca e Mg.

Resultados preliminares já mostraram características promissoras do XR no controle da volatilização da amônia, como no trabalho de Ranzan (2014), em que foi constatada uma tendência de controle, atribuída a fatores como a porosidade do material, sua CTC e baixo pH e conseqüente aumento do teor de nitrogênio nas folhas em arroz de terras altas. Diversos trabalhos conduzidos pelo Projeto Xisto Agrícola em várias instituições têm mostrado resultados de controle da volatilização da amônia-ureia (GIACOMINI *et al.*, 2015).

O objetivo deste trabalho foi identificar os processo envolvidos nas interações entre o XR e a ureia, reduzindo sua hidrólise ou mitigando suas perdas via volatilização.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 CARACTERIZAÇÃO DO XISTO RETORTADO E DO SOLO UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS

Para execução dos experimentos, foi utilizado XR obtido junto a Petrobras/SIX, São Mateus do Sul-PR, com pH, determinado por  $\text{CaCl}_2$  (Embrapa, 1995) de 3,6. Também foram determinadas a porosidade total, área superficial específica (Tabela 1), em equipamento de análise B.E.T, marca ACL Weber modelo 4000E.

Utilizando-se um difratômetro de raios-X, modelo X-PERT Powder, no laboratório de mineralogia da UFPR, operando entre  $3$  e  $60^\circ 2\theta$  e  $40$  kV e  $40$  mA, com  $1^\circ 2\theta$  para cada  $1$  min, foram identificados no XR sem tratamento prévio picos referentes ao quartzo, e à esmectita, caulinita, mica, plagioclásio e gesso (Figura 1).

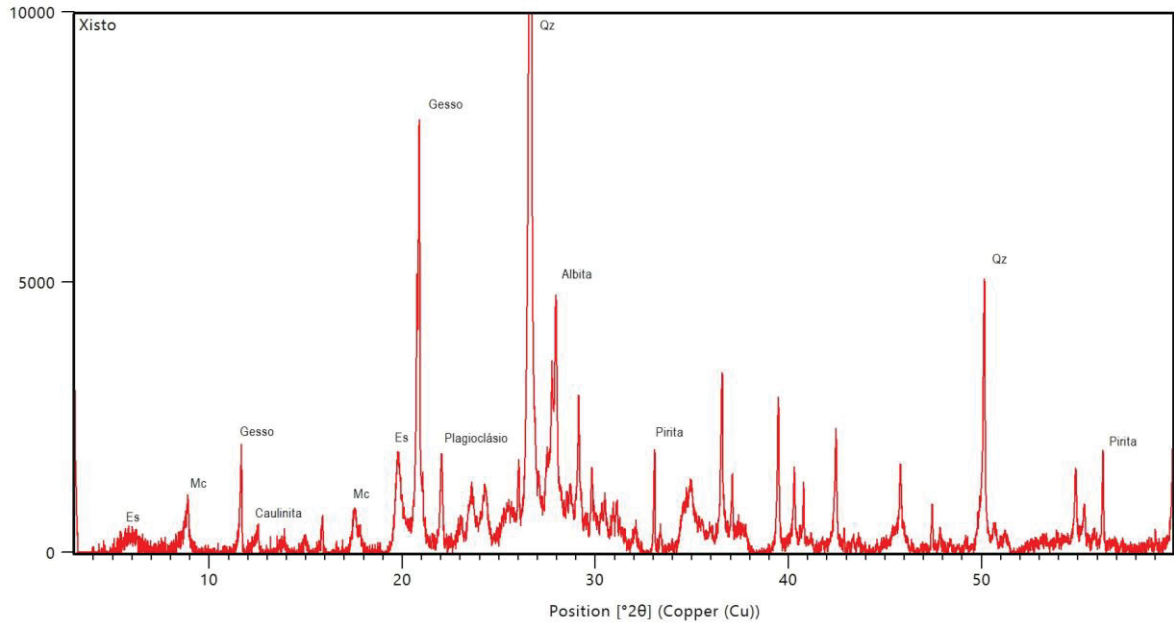
O solo utilizado em todos os experimentos foi um Latossolo Vermelho distrófico cambissólico (EMBRAPA, 2018), coletado no município da Lapa – PR, na profundidade de  $0$ - $20$  cm, em área de agricultura consolidada. As características químicas e a textura da amostra utilizada nos experimentos estão descritas na Tabela 2. Antes da realização dos experimentos, o solo foi seco a  $105^\circ\text{C}$ , e passado em peneira ABNT 10 ( $2$  mm).

Tabela 1 – Área superficial, volume e tamanho de poros de amostra de xisto retortado utilizado nos experimentos e oriunda Petrobras/SIX - Unidade de Industrialização do Xisto, de São Mateus do Sul - PR

Propriedade física	Tamanho
Área Superficial Específica	$2.41 \times 10^{-1} \text{ m}^3.\text{g}^{-1}$
Volume de poros	$3.02 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$
Tamanho de poros	$1,427 \text{ \AA}$

Fonte: a autora, 2018.

Figura 1 – Minerais presentes no xisto retortado utilizado nos experimentos, identificados por difratometria de raios X.



Es= esmectita; mc= mica; qz= quartzo.

Fonte: a autora, 2018.

Tabela 2– Características químicas e textura da camada superficial (0-20 cm) do Latossolo Vermelho distrófico cambissólico, utilizado nos experimentos.

pH	Al <sup>3+</sup>	H+Al	Ca	Mg	K	P (resina)	M.O	SB	CTC	Areia total	Silte	Argila
CaCl <sub>2</sub>	-----	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	-----	-----	-----	mg dm <sup>-3</sup>	g dm <sup>-3</sup>	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	-----	%	-----	-----
6,0	0	1,8	10,4	2,9	1,85	130	56	16,05	16,98	61,3	6,3	32,4

Fonte: a autora, 2018.

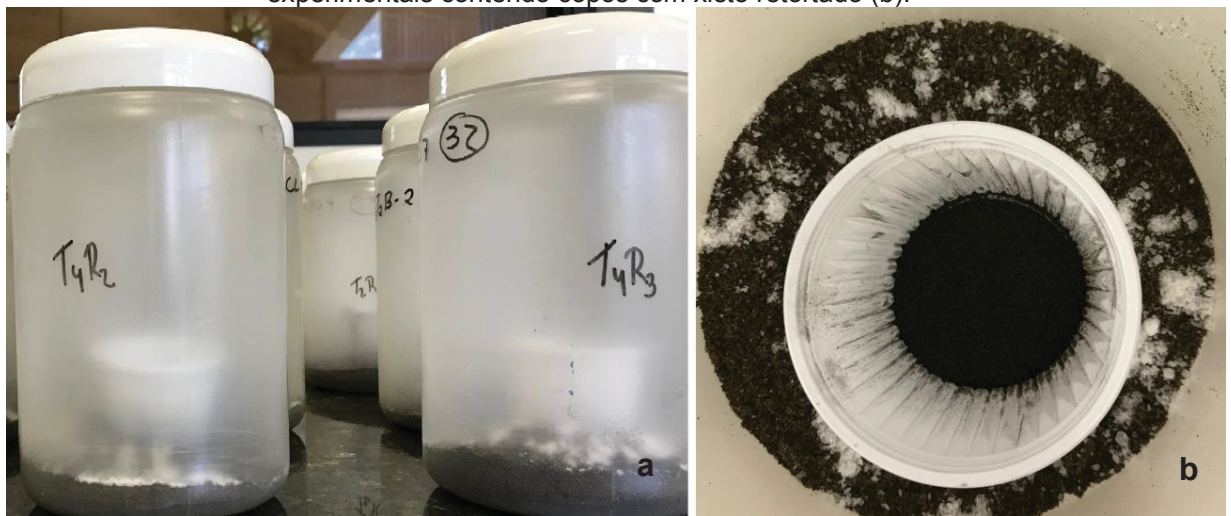
## 2.2 IDENTIFICAÇÃO DE PRESENÇA DE CARGAS NO XISTO RETORTADO

Para identificação de presença de cargas positivas ou negativas no XR, foi realizado um experimento em que foram montadas quatro câmaras para volatilização, representando dois tratamentos com duas repetições. Estas câmaras consistiram de frascos plásticos de 9,5 cm de diâmetro e 15 cm de altura (Figura 2a), onde foram colocados de forma uniforme 100 g do Latossolo Vermelho distrófico

cambissólico com características químicas citadas na Tabela 2, peneirado a 2 mm e seco.

O tratamento controle continha apenas o solo, sem adição de adubo. No tratamento comparativo foi adicionado 1 g de ureia, a qual foi moída e espalhada uniformemente na superfície do solo, de modo a uniformizar a aplicação. Dentro de cada frasco, sobre o solo, foram colocados copos plásticos contendo 1 g de XR, evitando o contato deste com o solo e com a ureia (Figura 2b).

Figura 2 – Frascos para volatilização com aplicação de ureia (a) e interior das unidades experimentais contendo copos com xisto retortado (b).



Fonte: a autora, 2018.

O solo foi umedecido com auxílio de um pissete e os frascos foram fechados por sete dias. Após este período, os copos foram retirados do interior das câmaras, o XR foi colocado em frascos plásticos de 50 mL com tampa, adicionando-se 10 mL de água deionizada. O pH da suspensão foi medido logo após a adição da água ao XR, e novamente após 24 e 48 horas da adição da água. Antes de cada leitura de pH realizou-se a agitação manual da mistura.

### 2.3 RETENÇÃO DE NITROGÊNIO NO XISTO RETORTADO

O experimento para avaliar a possibilidade de retenção de N pelo XR foi conduzido na ESALQ-USP, em Piracicaba - SP, em julho de 2018, no Laboratório Multiusuário do Departamento de Solos.

Foram utilizados 12 frascos de vidro com oito cm de diâmetro, em que foram colocados 100 g de solo. Sobre o solo foram adicionados os quatro tratamentos,



com três repetições cada, os quais foram: controle (sem adição de N), adição de 0,15 g de N na forma de ureia, 0,15 g de N em forma de nitrato de amônio e 0,15 g de N em forma de ureia + NBPT. Essa concentração equivale a 300 kg N ha<sup>-1</sup>, levando-se em consideração a área dos frascos. As fontes nitrogenadas foram moídas utilizando-se gral e pistilo, de modo a uniformizar a aplicação em toda superfície do solo.

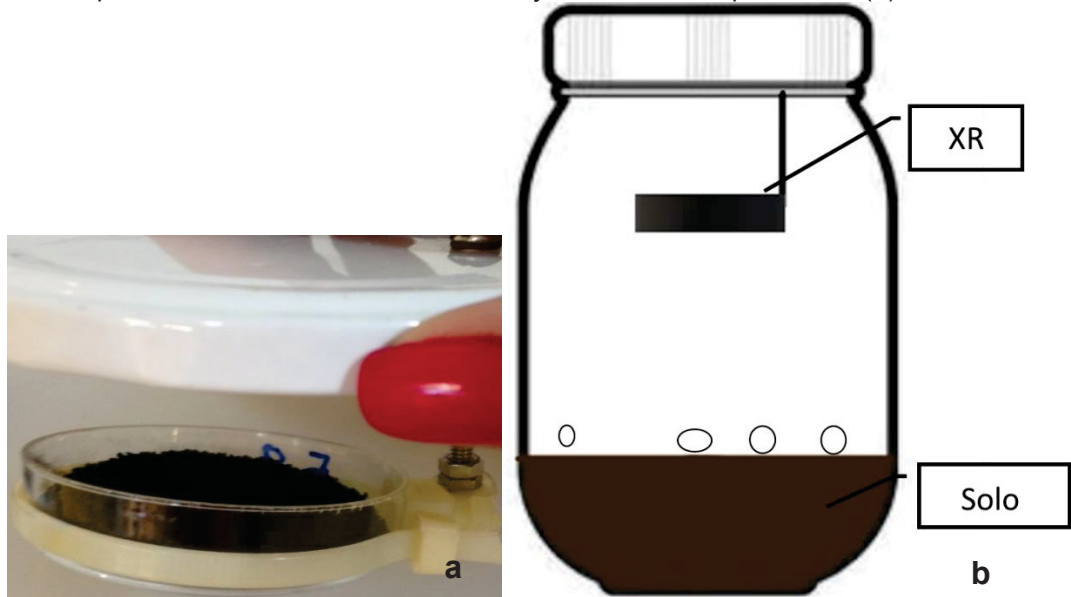
Em todas as unidades experimentais foram instalados suportes para suspender uma placa de plástico a uma distância aproximada de 10 cm da superfície do solo (Figura 3a). Em cada placa suspensa foram adicionados 10 g de XR, que permaneceu durante a condução do experimento sem contato com o solo ou com as fontes de nitrogênio (Figuras 3b e 4a). A quantidade de XR adicionada foi determinada pela capacidade das placas em comportar o material, somada à necessidade de uma cota mínima para leitura no titulador.

As avaliações foram realizadas aos 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 13, 16 e 20 dias após a instalação do experimento. Em cada uma das 10 avaliações, uma alíquota de 1 g do XR foi retirada e acondicionada em tubos Falcon contendo 10 mL de ácido bórico 2% (m/v). A alíquota permaneceu em solução por 20 horas, e após isso o extrato foi titulado com ácido sulfúrico 0,1 mol L<sup>-1</sup> em titulador automático. O extrato com XR foi mantido sob agitação durante a titulação (Figura 4b).

Simultaneamente à adição do ácido bórico na alíquota de XR retirada dos frascos, e em todas as datas avaliadas, mediu-se o pH de uma suspensão de 1 g de XR não utilizado nos frascos, com 10 mL de ácido bórico, para determinar o pH inicial. Os teores de N da amostra foram obtidos através da diferença entre o pH da solução após as 20 horas de permanência do XR em solução de ácido bórico e o pH inicial, determinado com o XR não utilizado nos frascos. Os resultados da titulação foram obtidos em µg de N por alíquota, ou seja, por grama de XR.

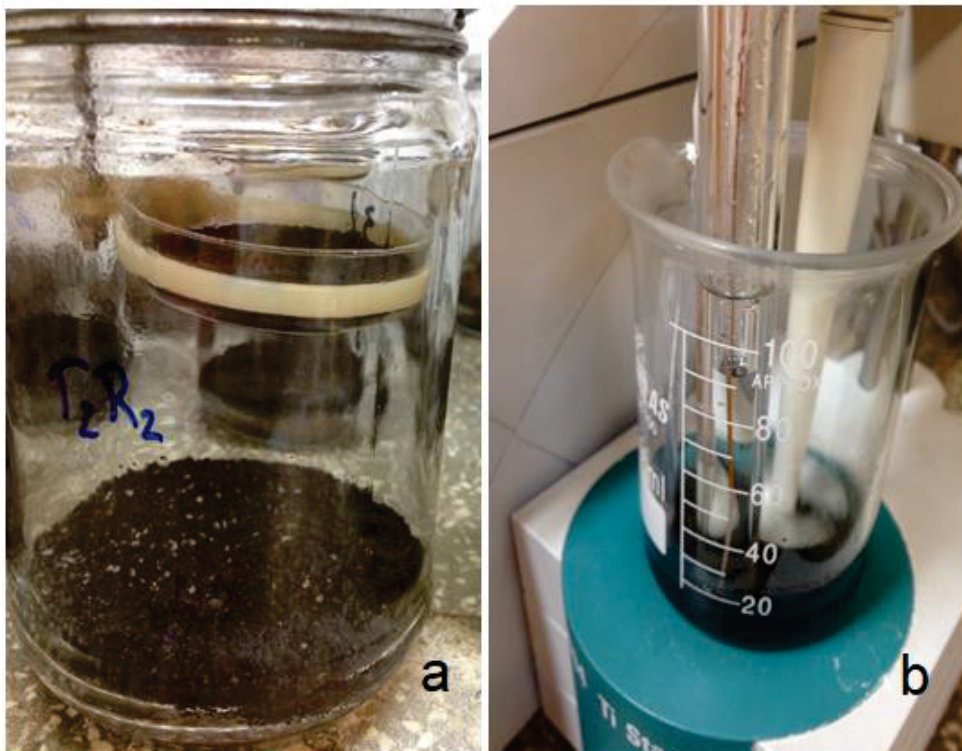
O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado. Os dados obtidos foram submetidos à ANOVA e, em caso de variação significativa, ao teste Tukey a 5% de probabilidade.

Figura 3 – Placa suspensa contendo xisto retortado (a) utilizada no experimento de retenção de N pelo XR e modelo ilustrativo do arranjo da unidade experimental (b).



Fonte: a autora, 2018.

Figura 4 – Unidade experimental do experimento com xisto retortado acondicionado na placa suspensa e aplicação de fontes de N moídas sobre o solo úmido (a) e alíquota de XR sendo titulada com ácido sulfúrico para obtenção do pH (b).



Fonte: a autora, 2018.

## 2.4 TAMPONAMENTO DO pH DO SOLO RESULTANTE DA HIDRÓLISE DA UREIA

Para avaliar a capacidade do XR em controlar a variação do pH no solo após a hidrólise da ureia, foi realizado um experimento com sete tratamentos (Tabela 3), e três repetições. Foram utilizados frascos de vidro de oito cm de diâmetro (Figura 5a), onde foram adicionados 100 g de solo. As fontes de N foram adicionadas em grânulos, em três locais de cada frasco, na superfície do solo. Cada grânulo de ureia e nitrato de amônio foi quantificado individualmente quanto à massa antes da aplicação. O XR foi adicionado em massa proporcional a 30 e 50% de cada grânulo do adubo, e aplicada ao redor deste.

O pH foi medido utilizando-se um eletrodo de alimentos, o qual foi introduzido no solo, nos três locais de aplicação dos adubos de cada frasco (Figura 5b). O pH de cada repetição foi obtido pela média da leitura dos três locais de adição dos grânulos de adubo, realizada aos 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 13, 16 e 20 dias após a instalação do experimento.

O solo foi mantido úmido aplicando-se 20 mL de água deionizada ao longo do experimento, conforme constatada a perda da umidade necessária para leitura do pH.

O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado. Os dados obtidos foram submetidos à ANOVA e, em caso de variação significativa, ao teste Tukey a 5% de probabilidade.

Tabela 3 – Massa média dos grânulos de ureia e nitrato de amônio e quantidade proporcional de xisto retornado (XR) aplicadas em cada tratamento.

Tratamento*	Ureia	Nitrato	Xisto
	-----g-----		
Controle	0,000	0,000	0,000
Ureia	0,050	0,000	0,000
Nitrato	0,000	0,050	0,000
Ureia + 30XR	0,050	0,000	0,015
Ureia + 50XR	0,050	0,000	0,025
Nitrato + 30XR	0,000	0,050	0,015
Nitrato + 50XR	0,000	0,050	0,025

\*Controle= sem aplicação de adubo ou XR; Nitrato= nitrato de amônio; 30XR e 50XR= porcentagem em massa em relação ao adubo aplicado, de XR, aplicado ao redor do grânulo do adubo.

Figura 5 – Frasco utilizado no experimento para avaliação do pH ao redor dos grânulos de ureia e nitrato de amônio (a) e pHmetro introduzido no local de onde o grânulo de adubo foi depositado para medição do pH (b).



Fonte: a autora, 2018.

## 2.5 FORMA DE NITROGÊNIO RETIDA NO XISTO RETORTADO

Para identificação da forma de nitrogênio retido no XR, foram conduzidos dois experimentos no Laboratório de Nutrição de Plantas da UFPR, em Curitiba - PR. No primeiro, foram montadas câmaras para volatilização, utilizando frascos plásticos de 10 cm de diâmetro, com 100 g do mesmo solo dos experimentos anteriores (Tabela 2).

Foram implantados quatro tratamentos com três repetições, e cada frasco representou uma repetição, em delineamento inteiramente casualizado. Durante a condução, a umidade do solo foi mantida em aproximadamente 12%, com adição de água deionizada. Os quatro tratamentos foram: controle (sem ureia) e XR seco; controle e XR úmido, com ureia e XR seco e com ureia e XR úmido.

Nos tratamentos com ureia, foram adicionados dois gramas do produto moído com gral e pistilo, distribuídos uniformemente sobre o solo dos frascos. As doses de ureia aplicadas correspondem a 2500 kg ha<sup>-1</sup>, aproximadamente 10 vezes uma aplicação usual em cultivos agrícolas, para obtenção de alta saturação de N-NH<sub>3</sub> no interior dos frascos. O XR foi colocado em copos plásticos dentro dos frascos, sobre

o solo, sem contato com este nem com a ureia, como observado na Figura 2b. Os potes permaneceram fechados por sete dias.

Após este período, as amostras de XR foram retiradas dos copos plásticos e colocadas em frascos de 50 mL com tampa e posterior adição de 20 mL de água deionizada e armazenadas por mais sete dias em geladeira. Após este período realizou-se filtração em filtros faixa azul e em seguida em filtros faixa preta para remoção dos resíduos, tanto orgânicos sobrenadantes quanto da parte mineral, que conferem à suspensão uma cor preta (Figura 6). Após a filtração, as amostras foram submetidas à metodologia do fenato (APHA, 1995) em que as amostras passam por reações de fenol com hipoclorito e nitroprussiato de sódio, formando uma solução azul quando o  $\text{NH}_4^+$  está presente, com posterior quantificação do  $\text{NH}_4^+$  por espectrofotometria.

Figura 6 – Aspecto visual de frasco contendo xisto retortado, com material orgânico sobrenadante e material mineral acumulado na parte inferior do tubo.



Fonte: a autora, 2018.

O segundo experimento foi realizado com o objetivo de verificar a capacidade do KCl em extrair o  $\text{NH}_4^+$  do XR. Novas câmaras de volatilização foram montadas, com duas repetições do tratamento controle e duas do tratamento com ureia, ambas com XR seco. As câmaras, montadas conforme a Figura 2, foram mantidas fechadas por sete dias e então os copos com XR foram retirados e as amostras foram

colocadas em frascos contendo 20 mL de KCl  $2 \text{ mol L}^{-1}$ , e após agitação foram imediatamente filtradas e analisadas. Para filtragem foi utilizado filtro faixa azul e em seguida filtro faixa preta, para retirar as partículas que conferem à solução a cor preta, que impedem a observação da coloração azul característica da metodologia do fenato (APHA, 1995). Depois da montagem da curva padrão, as amostras foram analisadas por espectrofotometria, e os comprimentos de onda foram convertidos em concentração.

Os dados obtidos foram submetidos à ANOVA e, em caso de variação significativa, ao teste Tukey a 5% de probabilidade.

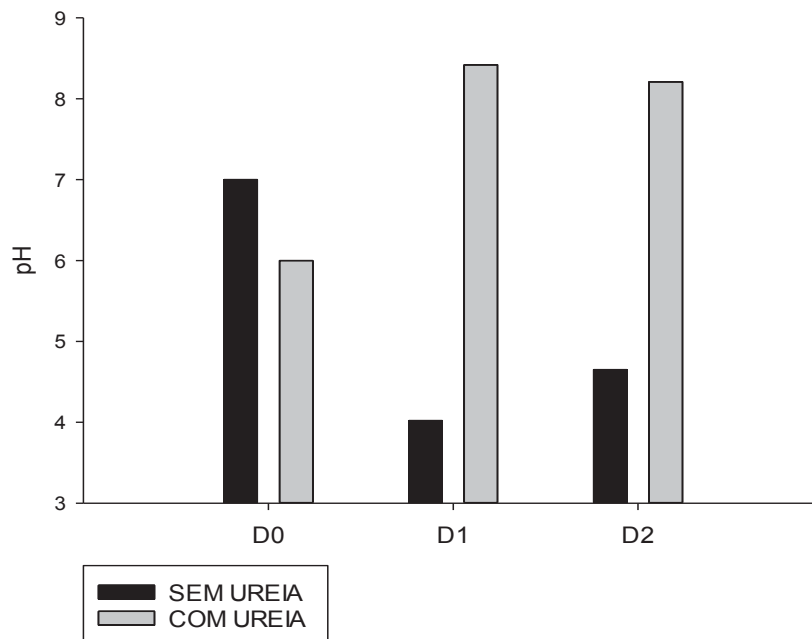
### 3 RESULTADOS

#### 3.1 IDENTIFICAÇÃO DE PRESENÇA DE CARGAS NO XISTO RETORTADO

Quando o XR é adicionado à água sem ter sido exposto à volatilização da ureia, o pH inicial cai bruscamente, de 7 para 4 (Gráfico 1). Já quando o XR foi exposto à ureia, na câmara de volatilização, houve o comportamento oposto, em que o pH aumentou de 6 para 8,5 nas primeiras 24 horas.

Essas mudanças indicam que o XR é capaz de se comportar como doador ou consumidor de  $H^+$ , dependendo dos íons presentes no meio em que se encontra.

Gráfico 1 - Variação do pH da suspensão com xisto retortado (XR) zero (D0), 24 (D1) e 48 (D2) horas após a adição da água ao XR, coletado nos frascos com e em aplicação de ureia.



Fonte: a autora, 2018.

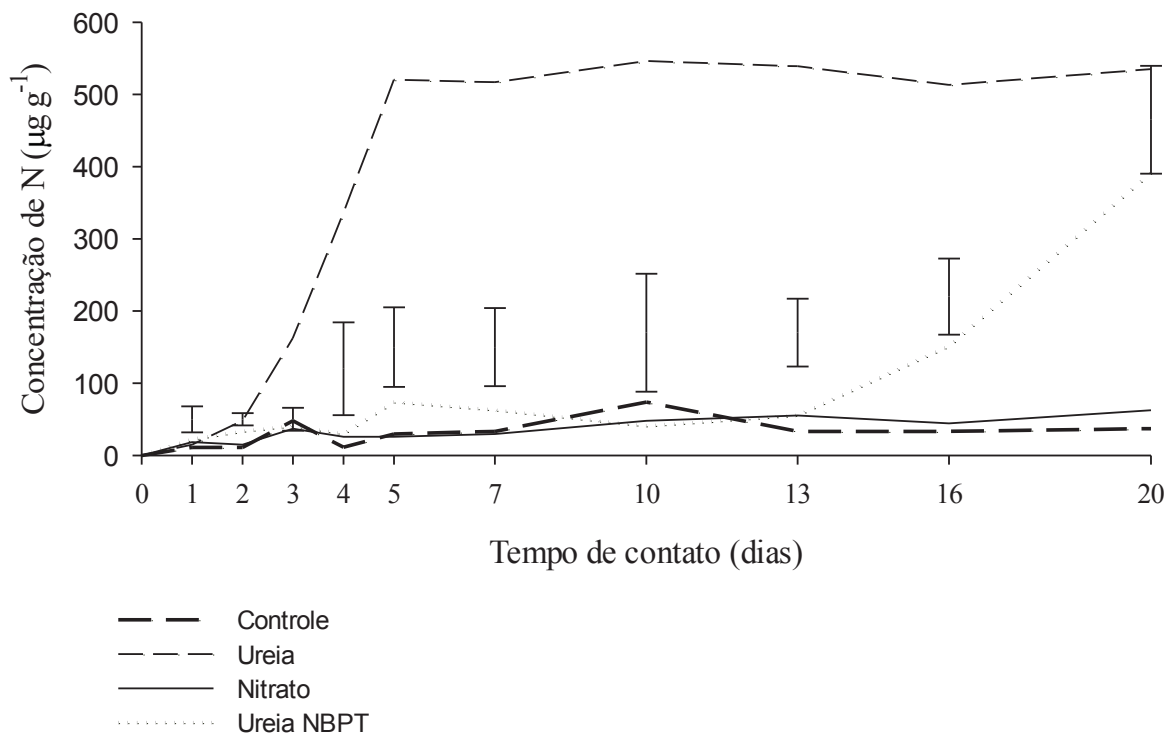
#### 3.2 RETENÇÃO DE NITROGÊNIO NO XISTO RETORTADO

A partir do segundo dia, ocorreu aumento expressivo da concentração de N no XR quando foi aplicada ureia (Gráfico 2). Essa concentração aumentou de 47,98 para 538,84  $\mu\text{g g}^{-1}$  em 20 dias de experimento e, embora os frascos tenham sido

abertos e não tenha havido contato do XR com o solo e a ureia, as quantidades de N encontradas continuam aumentando ao longo do tempo.

Para corroborar o resultado observado com ureia, a aplicação de ureia + NBPT (N-(n-butil) tiofosfórico triamida) retardou o início da volatilização para os 13 dias após a aplicação, chegando a 391,21  $\mu\text{g}$ . O NBPT é um composto orgânico que se liga à enzima urease quando esta entra em contato com os grânulos, inibindo a volatilização. Já os tratamentos controle e nitrato de amônio mantiveram-se com valores mínimos, comprovando não ter ocorrido perdas de  $\text{N-NH}_3$  a partir da fonte nítrica.

Gráfico 2 –Quantidade de nitrogênio volatilizada e retida no xisto retornado, após a aplicação de diferentes fontes de nitrogênio na superfície do solo, até 20 dias após a aplicação.



Fonte: a autora, 2018.

### 3.3 TAMPONAMENTO DO PH DO SOLO RESULTANTE DA HIDRÓLISE DA UREIA

A presença do xisto retornado nas diferentes concentrações não influenciou o pH do solo no local de aplicação dos adubos. A aplicação da ureia aumentou o pH do solo enquanto que o nitrato não influenciou esta variável (Tabela 4). A partir da



segunda avaliação já é possível observar aumento no pH do solo com a aplicação de ureia, independente da presença do XR, o que persiste até os 13 dias após a aplicação (Gráfico 3).

A adição do XR na região de aplicação do grânulo do adubo não impediu o aumento do pH do solo com a aplicação da ureia, no entanto, após 7 dias, proporcionou aumento do pH nos tratamentos com aplicação de nitrato, efeito mais acentuado na maior dose de XR (Tabela 4).

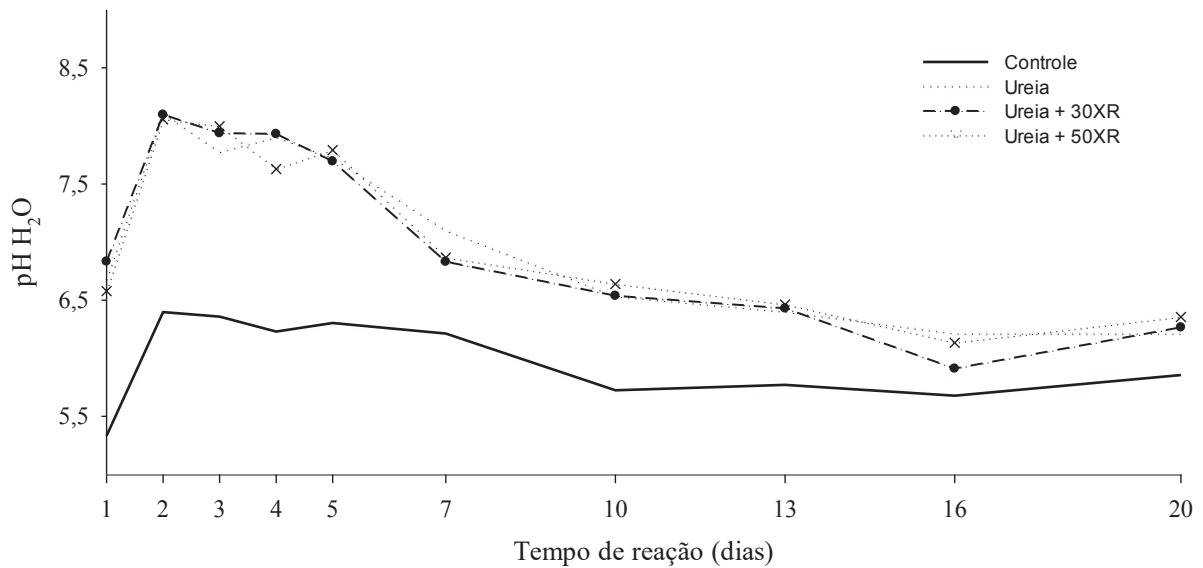
Tabela 4 – Média de valores de pH do solo no local de aplicação dos grânulos de adubo ao longo de 20 dias.

Dia após a aplicação	Tratamento						
	Controle	Ureia	Nitrato	U + 30XR	U + 50XR	N + 30XR	N + 50XR
1	5,33 b	6,67 a	5,29 b	6,83 a	6,57 a	5,06 b	5,31 b
2	6,39 b	8,10 a	6,03 c	8,09 a	8,05 a	5,88 c	6,06 c
3	6,35 b	7,77 a	6,11 b	7,93 a	7,99 a	6,30 b	6,23 b
4	6,23 b	7,90 a	6,02 b	7,93 a	7,63 a	6,00 b	6,18 b
5	6,30 b	7,72 a	6,12 b	7,69 a	7,79 a	6,28 b	6,35 b
7	6,21 bc	7,10 a	5,90 c	6,83 ab	6,86 ab	6,01 c	6,50 ab
10	5,72 b	6,53 a	5,93 b	6,54 a	6,64 a	6,47 a	6,71 a
13	5,77 c	6,40 b	5,77 c	6,43 b	6,46 b	6,28 b	6,74 a
16	5,67 bc	6,21 ab	5,46 c	5,91 ab	6,13 ab	6,18 ab	6,37 a
20	5,85 ed	6,21 dc	5,46 e	6,26 cb	6,35 ba	5,94 cd	6,65 a

U+30XR: ureia com 30% de xisto retornado; U+50XR: ureia com 50% de xisto retornado; N+30XR: nitrato com 30% de xisto retornado; N+50XR: nitrato com 50% de xisto retornado. Médias seguidas da mesma letra na linha não diferem entre si - Tukey ( $p \leq 0,05$ ).

Fonte: a autora, 2018.

Gráfico 3 - Variação do pH do solo no local de aplicação do grânulo de adubo em função da aplicação de ureia isolada ou com xisto retortado (XR), ao longo de 20 dias após a aplicação.



Fonte: a autora, 2018.

### 3.4 FORMA DE NITROGÊNIO RETIDA NO XISTO RETORTADO

A concentração de  $\text{NH}_4^+$  no XR mais que dobrou nos tratamentos em que foi exposto à aplicação de ureia na superfície do solo (Tabela 5). A alteração da umidade do XR não interferiu na capacidade do produto em reter  $\text{NH}_4^+$ .

Tabela 5 – Teores médios de amônio em extratos de xisto retortado (XR) após 7 dias de exposição aos tratamentos.

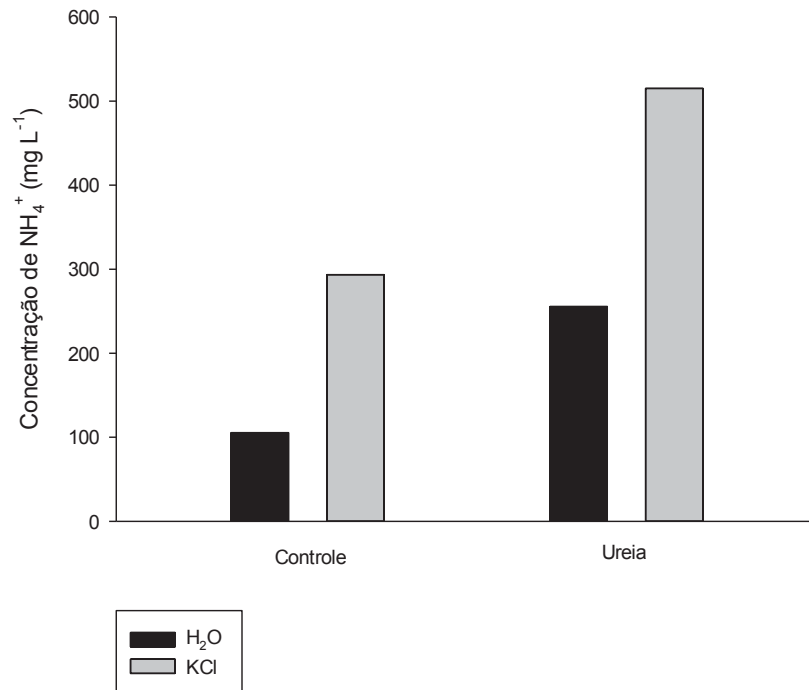
Tratamento	Concentração $\text{NH}_4^+$ (mg. L <sup>-1</sup> )
Sem ureia com XR seco	105,45 b
Sem ureia com XR umedecido	39,872 c
Ureia com XR seco	255,462 a
Ureia com XR umedecido	257,429 a

Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si - Tukey ( $p \leq 0,05$ ).

Fonte: a autora, 2018.

Comparativamente, a utilização de H<sub>2</sub>O e KCl como extratores resultou em diferentes teores de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> encontrados na solução (Gráfico 4). Houve uma diferença de 188,17 mg L<sup>-1</sup> no tratamento controle entre os dois extratores, e 259,72 mg L<sup>-1</sup> no tratamento em que o XR foi exposto à ureia.

Gráfico 4 – Concentração de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> em extratos de XR em H<sub>2</sub>O deionizada e KCl 2 mol L<sup>-1</sup> com e sem exposição à ureia.



Fonte: a autora, 2018.

## 4 DISCUSSÃO

Os resultados demonstram que o XR possui capacidade de adsorção de nitrogênio, na forma de amônio, e este pode ser retirado dos sítios de adsorção com água deionizada ou KCl (Gráfico 4).

A aplicação do XR em superfície não ocasionou redução do pH do solo durante e após a hidrólise da ureia, demonstrando que as perdas são mitigadas por retenção do  $\text{NH}_4^+$ , e não pela redução ou adiamento da formação de  $\text{NH}_3$ . A ausência de influência no pH foi também verificada por Pereira e Vitti (2004), que avaliaram a alteração nas características de dois solos de SP em presença de até  $12 \text{ t ha}^{-1}$  de XR.

Por outro lado, os dados de pH em água evidenciaram forte capacidade do XR de alteração desta variável, tanto quando não submetido à  $\text{N-NH}_3$  volatilizada, quanto após ser exposto à volatilização de  $\text{N-NH}_3$  da ureia, porém com comportamentos distintos (Gráfico 1). Este resultado foi encontrado também quando do uso do XR como mitigador da volatilização da amônia em leiras de compostagem de dejetos suínicos por Giacomini (2015), em que a redução de 36% na quantidade de  $\text{NH}_3$  perdida foi diretamente associada ao menor pH do composto ao longo de todo o experimento.

Essa redução das perdas de  $\text{NH}_3$  foi discutida como um processo de retenção desta nos espaços porosos, seguida de adsorção do  $\text{NH}_4^+$  nas cargas da superfície, tanto originadas nos minerais presentes no XR, quanto pelos grupos ácidos, básicos e anfotéricos, os quais possuem grupos ativos que atuam garantindo a adsorção de componentes orgânicos e inorgânicos em diversos trabalhos (LIMA, *et al.*, 2018, MEDEIROS *et al.*, 2018; PIMENTEL, 2006; PRADO, 2008, DANTAS E SILVA, 2013).

No XR foi detectada a presença de esmectita, gesso e caulinita que conferem cargas, que podem ser estruturais ou de material orgânico adsorvido. Sobre a presença da esmectita, Azevedo e Vidal-Torrado (2009) discutem que o pH da solução do solo pode alterar o comportamento deste mineral, fazendo-o utilizar um  $\text{H}^+$  ou ficar disponível para contribuir com a CTC do solo. Ainda, cada O exposto nas bordas pode apresentar carga diferente, dependendo de estar ligado a um Si ou a um Al. Outra característica importante da esmectita é que cerca de 95% de suas cargas são permanentes, fazendo com que uma pequena quantidade deste mineral pode influenciar grandemente a dinâmica de cargas do solo.

Ainda de acordo com os autores, as esmectitas podem ser encontradas em diversos locais, incluindo oriundos de materiais geológicos, depósitos sedimentares de origem marinha, ou esmectitas transportadas pelos rios em outras épocas geológicas, que passam a fazer parte das rochas e posteriormente dos solos.

Em teste realizado com três tipos de argila com diferentes teores de esmectita, Zadinelo (2014) obteve sucesso na adsorção de  $\text{NH}_4^+$  tanto em soluções laboratoriais com concentrações de 0 a  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , quanto em efluentes aquícolas contendo até  $3,85 \text{ mg L}^{-1}$ , com até 97,84% de remoção do  $\text{NH}_4^+$ . Da mesma forma que o demonstrado pela presença deste mineral no XR, o sucesso na adsorção de amônio foi atribuído aos componentes minerais e suas cargas, presentes nas argilas contendo esmectita.

A caulinita, por sua vez, é muito mais abundante nos solos de modo geral, e possui bem menos cargas. No entanto, estas contribuem igualmente para a formação da carga do XR, assim como seu comportamento de protonação e desprotonação em solução. De acordo com Melo e Wypych (2009), na caulinita, o grau de ionização dos grupos presentes nas arestas depende do pH do meio, reagindo de forma distinta em presença das interações partícula-solução.

A formação da caulinita pode ter ocorrido através da precipitação de Si e Al ao longo dos processos de sedimentação e transformação dos materiais, e da mesma forma que a esmectita, a pequena quantidade identificada é útil para a formação de cargas do XR.

A queda do pH da solução com XR não exposto à volatilização de  $\text{N-NH}_3$  da ureia ou aumento quando o XR foi exposto à volatilização de  $\text{N-NH}_3$  (Gráfico 1), evidencia o comportamento anfotérico do XR, visto que na primeira solução o pH inicial era 7,0 e na primeira avaliação diminuiu para 4,0. Deste modo a concentração de  $\text{H}^+$  aumentou  $9,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  nos mesmos 10 mL de solução em 1 dia de contato com o XR. Já na segunda análise, o pH inicial era de 6,0 e passou a 8,5, o que indica que não somente não ocorreu a liberação de  $\text{H}^+$  observada na primeira solução, como houve consumo deste íon, na proporção de  $9,96 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$ , em 10 mL.

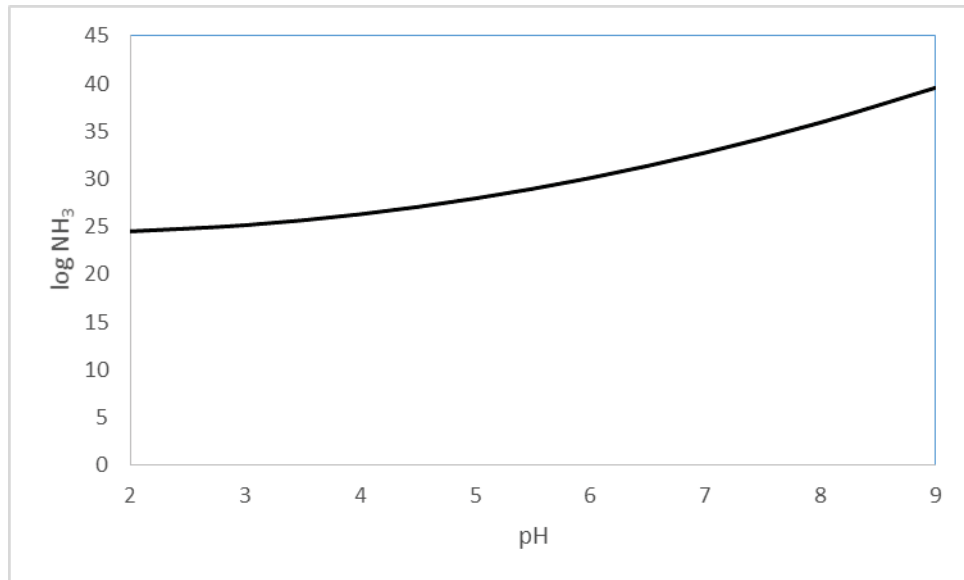
Considerando a equação descrita por Lindsay (1979) para o equilíbrio entre  $\text{NH}_3$  e  $\text{NH}_4^+$ :

$$\log \text{NH}_3 = 9,28 - \log \text{NH}_4^+ - \text{pH}$$

E considerando que cada mol de  $\text{H}^+$  consumido é utilizado por 1 mol de  $\text{NH}_3$ , temos que a soma da concentração de  $\text{H}^+$  em presença do XR será diretamente

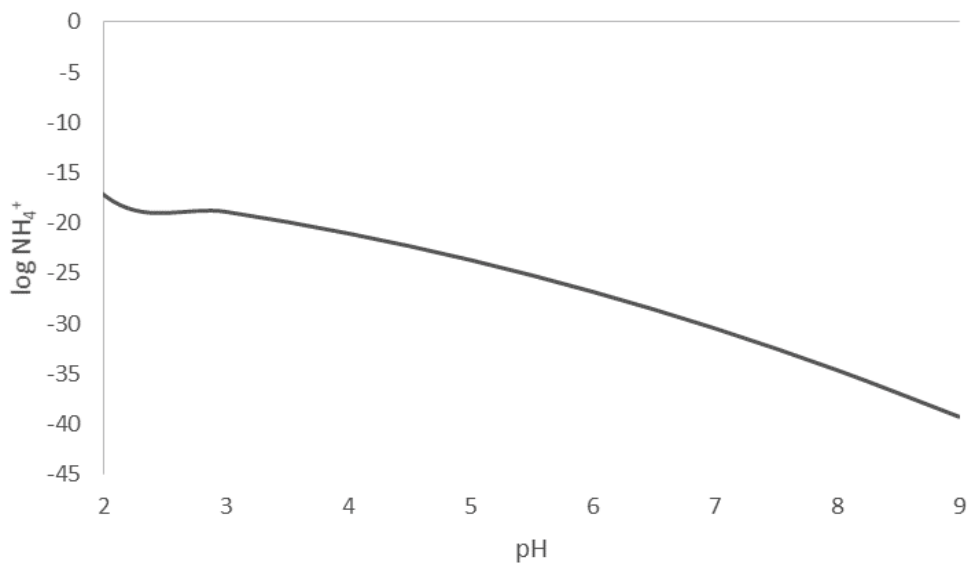
relacionada à concentração de  $\text{NH}_3$  adsorvida e transformada em  $\text{NH}_4^+$ , conforme comprovado pelos experimentos. Portanto, as atividades de  $\text{NH}_3$  e  $\text{NH}_4^+$  poderiam ser expressas conforme indicado nos Gráficos 5 e 6, de forma relacionada.

Gráfico 5 – Estimativa da atividade de  $\text{NH}_3$  em extrato de xisto retornado (XR) após sete dias em câmara de volatilização.



Fonte: a autora, 2019.

Gráfico 6 – Estimativa da atividade de  $\text{NH}_4^+$  em extrato de xisto retornado (XR) após sete dias em câmara de volatilização.



Fonte: a autora, 2019.

O equilíbrio entre amônia e amônio em solução segue a reação abaixo (FRENEY *et al.*, 1983):



sendo,

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

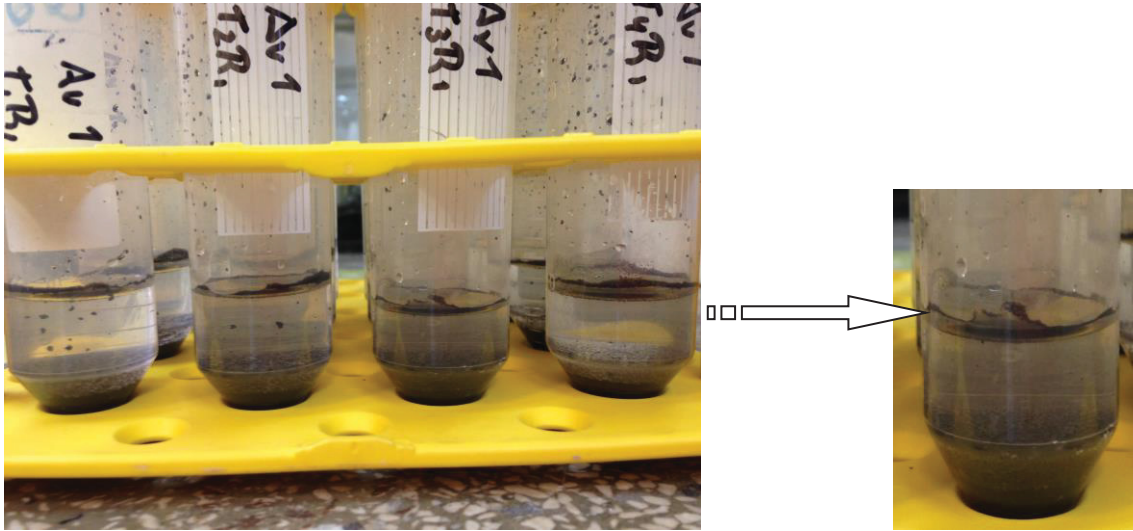
Sendo a constante de ionização da água ( $K_w$ ) de  $1,007 \cdot 10^{-14}$  e considerando o uso de água deionizada e sua baixa constante de atividade, pode-se afirmar que não houve dissociação da água pela presença de  $\text{NH}_3$ , transformando-a em  $\text{NH}_4^+$ , mas sim que a solução  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$  foi encontrada no extrato do XR. Esta afirmação é evidenciada pela concentração ainda maior de  $\text{NH}_4^+$  extraída com KCl, que possui maior força iônica para retirar o amônio dos sítios de ligação do XR (Gráfico 3).

Ainda de acordo com Freney *et al.* (1983), a reação da amônia ocorre com hidrogênios trocáveis presentes tanto na argila quanto na matéria orgânica, e com grupos hidroxila associados com sílica nas superfícies dos minerais de argila. Tanto grupos funcionais orgânicos como estruturas de minerais com carga foram identificadas no XR (Figura 1, Figura 9), corroborando os resultados obtidos.

Sabe-se também que a amônia participa de reações tanto com íons trocáveis como com grupos carboxil presentes na matéria orgânica do solo (FRENEY *et al.*, 1983), e o XR contém diversos grupamentos orgânicos, mesmo após o processo de retortagem, o que pode ser visualmente identificado quando este é colocado em solução (Figura 9), e que se tratam de resíduos dos óleos orgânicos (TAMM, 2016).

Considerando os resultados de extração de  $\text{NH}_4^+$  (Gráfico 3), o XR foi capaz de reter 255,46 mg quando da extração com água deionizada e 515,12 mg quando em KCl, o que representa 21,5% e 22,15% do que foi adicionado ao solo em forma de ureia. Esses valores são relativos à uma dose extremamente alta de ureia, e foram idealizados de forma a permitir o entendimento dos processos de adsorção em si. É possível que em doses mais próximas as adotadas nas lavouras, esta porcentagem de retenção em relação ao volatilizado seja maior.

Figura 9 – Resíduo orgânico oleaginoso presente no xisto retornado em solução de ácido bórico 2% (m/v)



Fonte: a autora, 2018.



## 5 CONCLUSÕES

O xisto retornado apresenta capacidade de retenção de N-NH<sub>3</sub> volatilizada da ureia. Essa retenção ocorre na forma de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e nas cargas dos minerais e materiais orgânicos que compõem o material. O NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorvido é passível de dessorção, podendo contribuir para o ciclo do N no solo.

## REFERÊNCIAS

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19.ed. Washington D.C., American Public Health Association, 1995.
- AZEVEDO, A. C., VIDAL-TORRADO, P. Esmectita, vermiculita, minerais com hidróxi entrecamadas e clorita. In: **Química e mineralogia do solo - Parte I: Conceitos básicos; Parte 2: Aplicações** [S.l: s.n.], v. 2, 2009.
- CAMERON, K. C., DI H. J., MOIR J. L. Nitrogen losses from the soil/plant system: a review. **Annals of Applied Biology**. n. 162, p. 145–173, 2013.
- CANTARELLA, H. *et al.* Ammonia volatilisation from urease inhibitor-treated urea applied to sugarcane trash blankets. **Sci. Agric.**, n. 65, p. 397-401, 2008.
- COSTA, A. C. S. *et al.* Perdas de nitrogênio por volatilização da amônia em três solos Argilosos tratados com ureia. **Acta Scientiarum Agronomy**. Maringá, v. 26, n. 4, p. 467-473, 2004.
- DAFTARDAR S. Y., SHINDE S. A. Kinetics of ammonia volatilization of anhydrous ammonia applied to a vertisol as influenced by farm yard manure, sorbed cations and cation exchange capacity. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, n. 11, p. 135–145, 1980.
- DANTAS E SILVA, M. F. **Impregnação de metais em xisto retornado para uso como adsorventes**. Dissertação. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Natal, 2013.
- DI, H. J. *et al.* Contributions to nitrogen leaching and pasture uptake by autumn-applied dairy effluent and ammonium fertilizer labeled with 15N isotope. **Plant and Soil**, n. 210, p. 189–198, 1999.
- DOUMER, M. E. *et al.* Atividade microbiana e enzimática em solo após a aplicação de xisto retornado. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v.46, n.11, p.1538-1546, nov. 2011.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3. ed. Brasília, DF: EMBRAPA, 2013. 353 p.
- ENGELS, R. *et al.* Ammonia Volatilization from Urea and Mitigation by NBPT Following Surface Application to Cold Soils. **Soil Science Society of America Journal**, 75, p. 2348-2357, 2011.
- FERREIRA, D. F. Sisvar: A computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 35, n. 6, p. 1039-1042, 2011.
- FRENEY J. R., SIMPSON J. R., DENMEAD O. T. Volatilization of ammonia. In: Freney J.R., Simpson J.R. (eds) **Gaseous Loss of Nitrogen from Plant-Soil Systems. Developments in Plant and Soil Sciences**, vol 9. Springer, Dordrecht. 1983.
- GIACOMINI, D. A. *et al.* Adição de xisto retornado para mitigação da volatilização de amônia em compostagem automatizada de dejetos líquidos de suínos. **International Symposium on Emission of Gas and Dust from Livestock – Florianopolis, Brazil – March 24-26, 2015**.
- HAWKESFORD, M. *et al.* Functions of Macronutrients. In: **Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants** (Third Edition). p. 315-330, 2012.
- IPNI - International Plant Nutrition Institute – Brasil. **Consumo de fertilizantes por região, nutrientes e natureza física**. Disponível em: <http://brasil.ipni.net/article/BRS-3132>. Acesso em 09/2018
- KNIGHT, E. C., *et al.* Mowing and nitrogen source effects on ammonia volatilization from turfgrass. **Crop Science**, n. 47, p. 1628–1634, 2007.

- LARA CABEZAS, W. A. R. L., KORNDORFER, G. H., MOTTA, S. A. Volatilização de N-NH<sub>3</sub> na cultura de milho: I. Efeito da irrigação e substituição parcial da ureia por sulfato de amônio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.21, n.3, p.481-487, 1997.
- LIMA, F. M. *et al.* Sulfur removal from model fuel by Zn impregnated retorted shale and with assistance of design of experiments. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n 14, p. 13760–13774, May 2018.
- LINDSAY, W. L. **Chemical Equilibrium in Soils**. John Wiley & Sons, New York, 1979.
- MEDEIROS, R. L. B. A. *et al.* Use of Retorted Shale as Sulfur Adsorbent. Materials Science Forum. **Trans Tech Publications**, Switzerland, 2018.
- MELO, V. F., WYPYCH, F. Caulinita e Halosita. In: MELO, V. F. & ALLEONI, L. R. F. (eds). **Química e Mineralogia do solo: Parte I – Conceitos Básicos**. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. p 428-436, 2009.
- MIRA, A. B. **Increasing NBPT rates to reduce ammonia volatilization losses from urea applied over sugarcane straw**. Dissertação (Mestrado). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Piracicaba, 66 p, 2016.
- OMAR S. A., RASHA A. H. Shale Oil: Its Present Role in the World Energy Mix. **Global Journal of Energy Technology Research Updates**, v.5, p.11-18, 2018.
- PEREIRA, H. S., VITTI, G. C. Efeito do uso do xisto em características químicas do solo e nutrição do tomateiro. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v.22, n.2, p.317-322, abr-jun, 2004.
- PIMENTEL, P. M *et al.* Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução. **Cerâmica** **52**, p. 194-199, 2006.
- PRADO, P. F. **Remoção de óleos e graxas e arsênio de efluente industrial utilizando xisto retornado**. Dissertação. Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Rio de Janeiro, 2008.
- RANZAN, T. **Adução nitrogenada e xisto retornado no rendimento e produção de energia da biomassa do arroz**. [Dissertação]. Curitiba. Universidade Federal do Paraná – UFPR; 2014.
- RIBAS, L. **Influência do processo de pirólise sobre as camadas de folhelho pirobetuminoso de São Mateus do Sul – PR**. Dissertação - Setor de Ciência da Terra, Programa de Pós-Graduação em Geologia. – Curitiba, 2012.
- RIBEIRO, D. Processo de Haber-Bosch. **Revista de Ciência Elementar**. v. 1, n. 1, p 1-2, 2013.
- SOMMER, S. G. *et al.* Ammonia emission from mineral fertilizers and fertilized crops. **Advances in Agronomy**, n. 82, p. 558–622, 2004.
- TAMM, K. *et al.* Leaching thermodynamics and kinetics of oil shale waste key componentes. **Oil Shale**, v. 33, n. 1, p 80–99, 2016.
- TESSARO, L. C. **Preparação de fertilizante potássico de liberação lenta a partir de rejeitos de xisto**. Dissertação. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 1998.
- WHITEHEAD D. C., RAISTRICK N. The volatilization of ammonia from cattle urine applied to soils as influenced by soil properties. **Plant and Soil**, n. 148, p. 43–51, 1993.
- ZADINELO, I. V. **Eficiência de argilas esmectitas na adsorção da amônia de efluentes sintéticos e aquícolas e sua aplicação sob a influência de diferentes temperaturas durante o cultivo de Jundiá (*Rhamdia quelen*)**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Pós Graduação em Aquicultura e Desenvolvimento Sustentável. Palotina, 2014.