

*Anais*

# III CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM

## Editores

Adilson Luis Bamberg

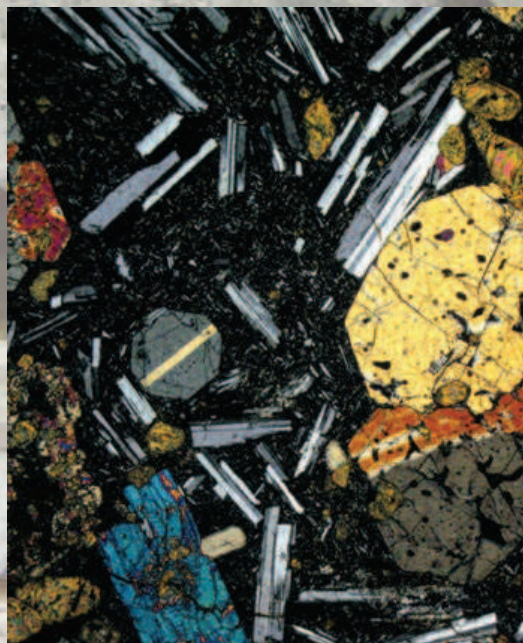
Carlos Augusto Posser Silveira

Éder de Souza Martins

Magda Bergmann

Rosane Martinazzo

Suzi Huff Theodoro



# EFEITO DO XISTO RETORTADO EM ATRIBUTOS QUÍMICOS DO SOLO. PARTE III - ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS

Cristiane Mariliz Stöcker<sup>1</sup>; Alex Becker Monteiro<sup>2</sup>; Pablo Lacerda Ribeiro<sup>3</sup>; Sandro José Giacomini<sup>4</sup>; Rosane Martinazzo<sup>5</sup>; Carlos Augusto Posser Silveira<sup>5</sup>; Adilson Luís Bamberg<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Doutoranda em Agronomia; PPG em Sistemas de Produção Agrícola Familiar; UFPel-Pelotas, RS; crisstocker@yahoo.com.br; <sup>2</sup>Doutorando em Ciências; PPG- em Manejo e Conservação do Solo e da Água, UFPel; alexbeckermonteiro@gmail.com; <sup>3</sup>Graduando em Agronomia, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, UFPel; pabloribeiro@gmail.com; <sup>4</sup>Professor Associado II da Universidade Federal de Santa Maria, UFSM; sjgiacomini@smail.ufsm.br; <sup>5</sup>Pesquisador Embrapa Clima Temperado; rosane.martinazzo@embrapa.br; augusto.posser@embrapa.br; adilson.bamberg@embrapa.br

**Resumo:** Este trabalho propôs avaliar os elementos potencialmente tóxicos (EPT's) de um Argissolo Vermelho Distrófico arênico que recebeu doses cumulativas de xisto retortado em um experimento de sete anos na área experimental da Universidade Federal de Santa Maria. Foram coletadas amostras de solo nas camadas de 0-5; 5-10; 10-20 e 20-40 cm, afim de quantificar os teores totais de arsênio, cromo, chumbo e cádmio. Os resultados obtidos mostraram que a adição de xisto retortado não contribuiu para o aumento dos teores de elementos potencialmente tóxicos (arsênio, cromo, chumbo e cádmio) no solo.

**Palavras-chave:** ambiente, elementos traços, xisto retortado

## INTRODUÇÃO

A necessidade de preservar o meio ambiente tem estimulado o aproveitamento, como fertilizantes e/ou condicionadores de solo, dos mais variados tipos de resíduos gerados em atividades agroindustriais ou urbanas, proporcionando também retornos econômicos e melhoria na qualidade do solo (TEDESCO et al., 1999).

No processo de beneficiamento do folhelho pirobetuminoso (xisto), para extração de óleo combustível e gás, são gerados vários coprodutos líquidos e sólidos, dentre eles, o xisto retortado (XR), que nada mais é do que a rocha após extração dos hidrocarbonetos. A elevada disponibilidade deste coproduto e sua composição química e mineralógica tornam promissor seu uso como matéria-prima na formulação de insumos agrícolas (CARDOSO, 2013, LEÃO et al., 2014, ARAUJO, 2015, DOUMER et al., 2016). No entanto, para que os coprodutos sejam alternativas viáveis de utilização na agricultura é fundamental que apresentem eficiência agrônoma e sejam seguros do ponto de vista ambiental e da produção de alimentos (DELAY et al., 2007; DOUMER, 2011).

Neste sentido, é importante conhecer os EPT's presentes nos coprodutos, sua concentração e biodisponibilidade, pois muitos estão diretamente associados com problemas ambientais e com a saúde de plantas, animais e humanos (SWAINE, 2000).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a liberação de elementos potencialmente tóxicos (EPT's) para o solo devido a aplicações sucessivas de xisto retortado.

## MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi realizado na área experimental do Departamento de Solos, na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), em Santa Maria – RS. Nessa área foi conduzido um dos experimentos do Projeto Xisto Agrícola, no período de 2009 a 2015. O delineamento experimental utilizado foi blocos casualizados com quatro repetições em parcelas de 25 m<sup>2</sup> (5 x 5m). O experimento foi iniciado em 2009 e anualmente foram realizadas aplicações da adubação de base (nitrogênio, fósforo e potássio, na forma de ureia, superfosfato triplo e cloreto de potássio, respectivamente) e do XR em diferentes doses (Tabela 1). A caracterização química contendo os teores de elementos potencialmente tóxicos dos três lotes de XR utilizados durante o experimento está apresentada na tabela 2.

**Tabela 1** – Tratamentos, datas de coleta das amostras de solo, doses acumuladas de xisto retornado e adubação utilizada em Argissolo Vermelho Distrófico arênico, no período de 2009 a 2015. Santa Maria-RS.

Tratamento	Doses aplicadas	Dose acumulada de xisto retornado (kg ha <sup>-1</sup> )							
		Dez/2009	Set/2010	Dez/2011	Jun/2012	Jan/2013	Dez/2013	Jun/2014	Dez/2015
T1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
T2	750	750	1.500	2.250	3.000	3.000	3.750	4.500	4.500
T3	1.500	1.500	3.000	4.500	6.000	6.000	7.500	9.000	9.000
T4	3.000	3.000	6.000	9.000	12.000	12.000	15.000	18.000	18.000
T5	0	0	0	0	0	0	0	0	0

T1: testemunha de adubação (sem adição de XR e com adubação de base), T2: adubação de base e aplicação anual de 750 kg XR ha<sup>-1</sup>, T3: adubação de base e aplicação anual de 1.500 kg XR ha<sup>-1</sup>, T4: adubação de base e aplicação anual de 3.000 kg XR ha<sup>-1</sup>, e T5: testemunha absoluta (sem adição de XR e sem adubação de base). Adubação de base: aplicação de N (100 kg ha<sup>-1</sup>), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (120 kg ha<sup>-1</sup>) e K<sub>2</sub>O (90 kg ha<sup>-1</sup>).

O clima da região, segundo Köppen, é classificado como subtropical úmido, tipo Cfa2. O solo da área experimental é classificado como Argissolo Vermelho Distrófico arênico (EMBRAPA, 2013), com os seguintes atributos químicos na camada 0–10 cm: pH 5,4; matéria orgânica 18 g kg<sup>-1</sup>; fósforo 31 mg dm<sup>-3</sup>; potássio 105 mg dm<sup>-3</sup>; magnésio 1,2 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>; cálcio 3,3 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> e H + Al 2,3 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> (DOUMER et al., 2011). Este experimento foi selecionado para a realização dos estudos de monitoramento ambiental por apresentar condições edafoclimáticas de interesse (solo arenoso, baixo teor de matéria orgânica, precipitação média anual de 1769 mm). Na implantação do experimento o XR foi aplicado na superfície do solo antecedendo a semeadura do feijão, manualmente a lanço, na área total das parcelas experimentais.

A adubação de base foi adicionada ao solo na linha de semeadura, juntamente com a semente de feijão. Nos anos seguintes a aplicação dos tratamentos foi realizada no momento da semeadura da cultura de inverno (trigo) e no verão a área era cultivada com feijão e soja, sem aplicação dos tratamentos.

**Tabela 2** – Teores totais dos elementos potencialmente tóxicos dos três lotes de xisto retortado utilizados durante o experimento.

Elemento	Unidade	2006	2008	2012
As	ppm	41,1	31,9	29,3
Pb	ppm	23,2	31,1	23,8
Cd	ppm	0,6	0,6	0,4
Cr	ppm	15,5	28,1	32,8

Análise realizada por ACME - Analytical Laboratories. Metodologia: água régia/ICP-MS.

Foram realizadas coletas periódicas de solo ao longo do período experimental, sendo que neste trabalho serão apresentados somente os resultados da última coleta, realizada em dezembro/2015.

Amostras deformadas de solo foram coletadas nas camadas 0 a 5; 5 a 10; 10 a 20 e 20-40cm de profundidade nos tratamentos T1, T2, T3, T4 e T5 (Tabela 1). As amostras foram coletadas com o auxílio de pá de corte, acondicionadas em sacos plásticos e encaminhadas ao laboratório de Física do Solo da Embrapa Clima Temperado, onde foram secas à sombra. Posteriormente, cada amostra foi peneirada em malha 2 mm e encaminhadas ao laboratório da ACME-Analytical Laboratories para determinação dos teores totais dos elementos potencialmente tóxicos arsênio (As), cromo (Cr), chumbo (Pb) e cádmio (Cd)(metodologia: água régia/ICP-MS).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O xisto retortado não atende os critérios estabelecidos na Instrução Normativa Nº 5, de 10 de março de 2016, devido aos teores totais de As, portanto, estudos foram realizados para monitoramento deste e outros EPTs no solo após sucessivas aplicações, pois acredita-se que a comprovação de sua inocuidade ambiental através de estudos de longo prazo poderiam validar sua utilização agrícola, seja como remineralizador ou enquadrado em outra categoria de insumo agrícola.

Para a interpretação dos resultados deste estudo foi utilizada a Resolução CONAMA Nº 420, de 28 de dezembro de 2009, a qual 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.

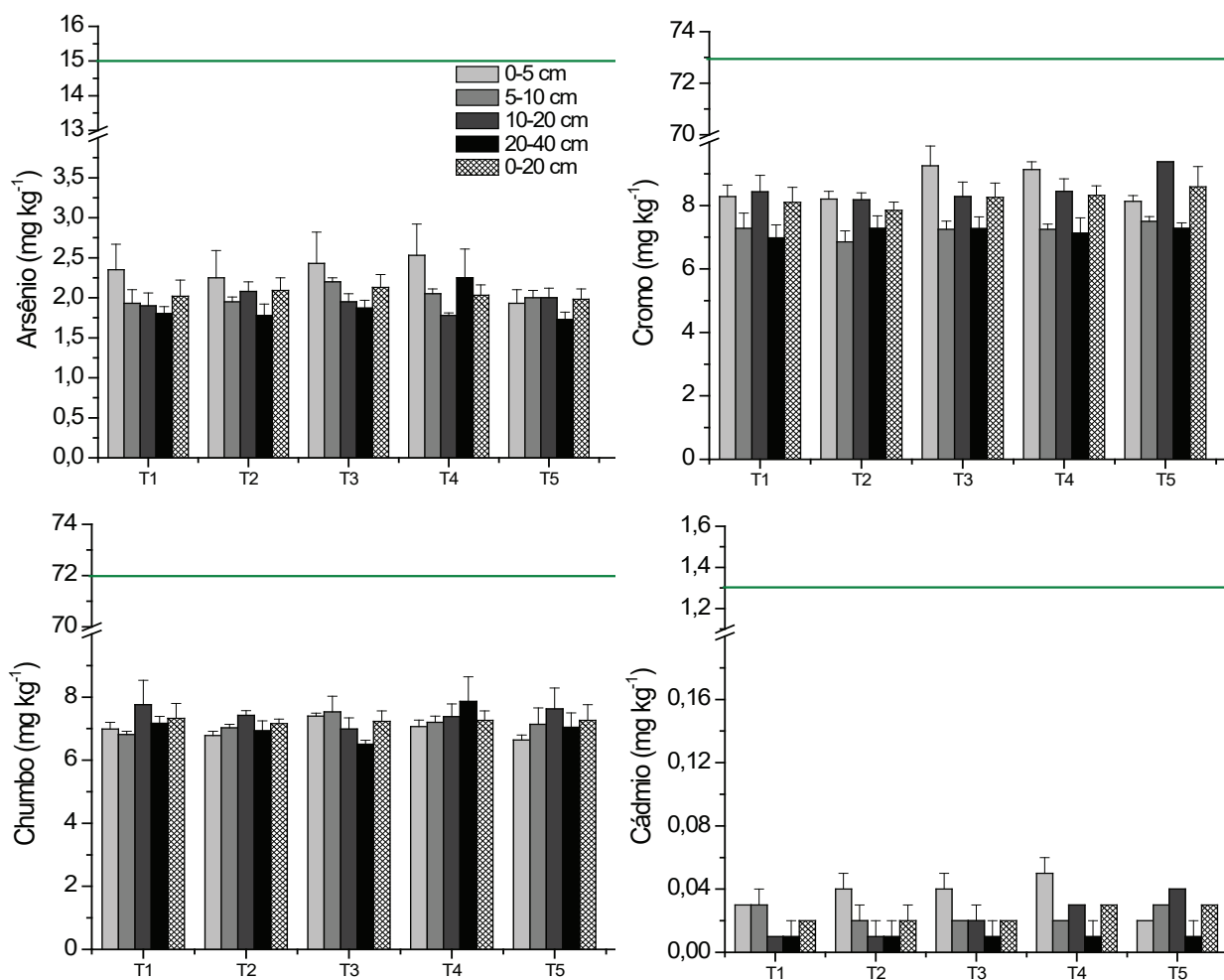
O As está presente em todos os tratamentos com teores muito abaixo dos Valores Orientadores de Referência de prevenção (VP), estabelecido pela Resolução do CONAMA 420/2009 (Figura 1A). Isso indica que este elemento se encontra naturalmente presente no solo devido ao material de origem ou é proveniente de aplicações anteriores de fertilizantes e pesticidas contendo As.

O Cr é considerado um micronutriente, no entanto, pode ser tóxico em concentrações elevadas, especialmente quando está na forma  $Cr^{6+}$  (ALLOWAY, 2013). Em todos os tratamentos, inclusive nos que receberam doses cumulativas de XR (T2, T3 e T4), os teores de Cr estão dentro dos limites estabelecidos pela resolução do CONAMA 420/2009 ( $75 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Figura 1 B). O Cr é praticamente imóvel no solo, e está presente geralmente na forma de  $Cr(OH)^3$  ou  $Cr^{3+}$ . Em valores de pH 5 pode estar na forma  $Cr(OH)^{2+}$  complexado à matéria orgânica ou sorvido às argilas e silicatos (MCBRIDE, 1994; ALLOWAY, 2013). Mesmo que o Cr esteja presente no XR (Tabela 2), não é possível afirmar que há contribuição deste coproduto para o solo, pois o teor de Cr no T5 (testemunha absoluta) se assemelha aos demais tratamentos.

Os teores totais encontrados para o Pb se mantêm num perfil constante e em todos os tratamentos avaliados encontram-se em torno de dez vezes abaixo do que determina o VP na legislação consultada (Figura 1 C). É possível observar que o Pb presente no solo pode não ser proveniente da aplicação do XR, pois este elemento está presente também no T1, o qual recebeu apenas adubação de base (NPK) e da mesma forma no T5, testemunha absoluta, que não recebeu aplicação de XR nem de adubação de base.

Contudo, para o elemento Cd os teores na camada superficial do T5 (testemunha absoluta) foram menores do que nos demais tratamentos, com adição de NPK (T1) e de XR (T2 a T4), indicando que estes insumos podem estar contribuindo para o incremento desse elemento no solo. Ainda assim, os teores observados encontram-se entre 25 e 43 vezes abaixo do VP (CONAMA, 2009). O Cd é considerado o um metal pesado perigoso devido suas implicações com a saúde humana, sendo que, a maioria das normas limitam severamente a concentração deste elemento no solo (TSUTIYA, 1999). Portanto, o monitoramento se faz necessário em áreas com aplicações elevadas de insumos contendo Cd. Cabe salientar que as doses utilizadas nesse experimento são para fins de estudos ambientais e estão acima das doses agrônômicas sugeridas pela pesquisa.

**Figura 1** – Arsênio, cromo, chumbo e cádmio em amostras de Argissolo Vermelho Distrófico arênico com aplicações sucessivas de xisto retornado, nas profundidades 0-5, 5-10, 10-20 e 20-40 cm.



T1: testemunha de adubação (sem adição de XR e com adubação de base), T2: dose acumulada de 4.500 kg XR ha<sup>-1</sup>, T3: dose acumulada de 9.000 kg XR ha<sup>-1</sup>, T4: dose acumulada de 18.000 kg XR ha<sup>-1</sup> e T5: testemunha absoluta (sem adição de XR e sem adubação de base). A linha verde representa o VP estabelecido na resolução do CONAMA 420/2009 para cada elemento.

Por fim, a estimativa do NANA (Número de Anos para atingir o Nível de Alerta) para EPTs em solos considerando: a) uma aplicação anual de 3 t ha<sup>-1</sup> de XR com teores totais de EPTs iguais aos valores máximos apresentados na Tabela 2, b) os valores de referência em solos de São Paulo, Minas Gerais, Pernambuco, Paraná e Rio Grande do Sul, c) os limites para ações de prevenção (Resolução N<sup>o</sup> 420/2009) e d) disponibilidade hipotética de 100% dos EPTs presentes no XR indica que este coproduto poderia ser aplicado anualmente por no mínimo 160 anos até que se atingisse os valores orientadores de prevenção para arsênio que é o elemento mais limitante.

## CONCLUSÕES

A aplicação de xisto retortado no solo nas doses avaliadas não aumenta significativamente os teores de elementos potencialmente tóxicos (arsênio, cromo, chumbo e cádmio) na camada superficial (0 a 40 cm) do solo.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Projeto Xisto Agrícola (cooperação técnica entre Unidade de Industrialização do Xisto - Petrobras-SIX, Embrapa Clima Temperado e Fundação de Apoio à Pesquisa e desenvolvimento Dr. Edmundo Gastal - Fapeg), pelo apoio técnico e financeiro, e à Universidade Federal de Santa Maria pela disponibilidade da área experimental.

## REFERÊNCIAS

ARAÚJO, V. F. **Adubação do solo e foliar a base de co-produtos de xisto em sistema de sucessão com hortaliças**. 2015. 148 f. Tese (Doutorado) - Curso de Agronomia, Programa de Pós-graduação em Sistemas de Produção Agrícola Familiar, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability**. 3rd ed. UK: Springer, 2013.

CARDOSO, E. M. da C. **Caracterização espectroscópica de substâncias húmicas de solos condicionados com subprodutos do xisto**. 2013. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química Analítica, Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução 420: critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas**, de 28 de dezembro de 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.

DOUMER, Marta Eliane. **Impacto de subprodutos sólidos da industrialização do xisto sobre atributos biológicos do solo**. 2011. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência do Solo, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

DOUMER, M. E. et al. Atividade microbiana e enzimática em solo após a aplicação de xisto retornado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.46, p.1538-1546, 2011.

DOUMER, M. E. et al. Efeito da ativação química nas propriedades de superfície de xisto retornado. **Química Nova**, [si], v. 39, n. 4, p.431-436, 2016.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA-EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3.ed. Brasília: Embrapa Solos, 2013. 353p.

LEÃO, R. E. et al. A adição de xisto retornado aumenta a retenção do carbono de resíduos vegetais no solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, [s.l.], v. 49, n. 10, p.818-822, out. 2014.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA. Instrução normativa nº. 5. Definições, classificação, exigências, especificações, garantias e registro. Diário oficial da união, Brasília, DF. 10 de março de 2016.

MCBRIDE, M.B. **Environmental Chemistry of Soils**. New York: Oxford University Press, 1994.

SWAINE, D. J. **Why trace elements are important**. Fuel Processing Technology, 65-66, 21-33. 2000.

TEDESCO, M. J. et al. Resíduos orgânicos no solo e impactos no ambiente. In: SANTOS, G.A. & CAMARGO, F.A.O., eds. **Fundamentos da matéria orgânica do solo**. Porto Alegre, Gêneses, 1999. p.159-192.

TSUTIYA, M.T. Metais pesados: O principal fator limitante para o uso agrícola de bio-sólidos das estações de tratamento de esgotos. In: **Congresso brasileiro de engenharia sanitária e ambiental**, 20, Rio de Janeiro, 1999. Anais. Rio de Janeiro, ABES, 1999. p.753- 761.