UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

ANA PAULA STOCCO

ANÁLISE QUÍMICA DO LIXIVIADO DA ÁGUA DE XISTO EM UM LATOSSOLO VERMELHO ESCURO DISTRÓFICO

PONTA GROSSA
2009

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

ANA PAULA STOCCO

ANÁLISE QUÍMICA DO LIXIVIADO DA ÁGUA DE XISTO EM UM LATOSSOLO VERMELHO ESCURO DISTRÓFICO

Dissertação apresentada para a obtenção do grau em Mestre em Química Aplicada, Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Jeremias Borges da Silva
Co-orientador: Prof. Dr. Wilson Costa

PONTA GROSSA
2009

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

Stocco, Ana Paula

S864a Análise química do lixiviado da água de xisto em um latossolo vermelho escuro distrófico. / Ana Paula Stocco . Ponta Grossa, 2009.

72f.

Dissertação (Mestrado em Química Aplicada – Área de Concentração : Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Jeremias Borges da Silva

Co-orientador : Prof. Dr. Wilson Costa

1. Espécies metálicas. 2. Macronutrientes. 3. Micronutrientes. I. Silva, Jeremias Borges da. II. Costa, Wilson. III.T

CDD: 540

TERMO DE APROVAÇÃO

ANA PAULA STOCCO

"ANÁLISE QUÍMICA DO LIXIVIADO DA ÁGUA DE XISTO EM UM LATOSSOLO VERMELHO ESCURO DISTRÓFICO"

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador: Prof. Dr. Jeremias Borges da Silva
Departamento de Física, UEPG/PR

Prof. Dr. André Maurício Brinatti
Departamento de Física,UEPG/PR

Prof. Dr. Jadir Aparecido Rosa
IAPAR/PR

Ponta Grossa, 02 de março de 2009.

Dedico aos meus pais, Carolina Maria (in memorian) e Arcelino Stocco (in memorian), que trabalharam muito de sol-a-sol se privando de tantas coisas para guiar meus passos até aqui. Principalmente meu pai, que em seus últimos anos de vida se privou de minha companhia para que esse estudo fosse realizado.

Obrigado pai, obrigado mãe pelo carinho, enorme e verdadeiro exemplo de amor que vocês sempre tiveram comigo. Amo vocês! Imensa é a minha saudade.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por ter me dado os meus pais, que se sacrificaram e fizeram de tudo pela minha vida e me encaminharam para que este trabalho se concretizasse. Mais uma vez a Deus pelos irmãos maravilhosos que me destes e por ter me amparado com suas bênçãos nas horas difíceis e em todos os percalços que me sucederam durante este percurso.

Aos meus irmãos Edilson, Edson, Moisés, Gedson e Elizete pelo carinho, pela ajuda financeira, pelas orações, pelo imenso apoio, cuidado e o carinho com o "Gu".

À minha irmã Maria Aparecida (in memorian), pelas orações, por todo apoio e carinho com que me recebia em sua casa quando eu chegava de viagem.

Ao meu filho Gustavo, por ter sido meu incentivo, dando-me forças para seguir adiante.

Ao meu marido, amigo e companheiro, Emílio Gabriel, pelo carinho, compreensão das ausências e por cuidar do Gustavo com todo o amor de um pai zeloso.

À minha sogra Sandra e ao meu sogro Edson por me acolherem com os braços de pais e por terem auxiliado em todos os cuidados com o Gustavo.

As minhas cunhadas Maristela, Mirian, Mabel e Nádia, por sempre de uma forma ou de outra terem contribuído para o andamento desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Jeremias Borges da Silva por ter aceitado me orientar, por ter sido tolerante e me compreendido muitas vezes, pela sua paciência e por toda a ajuda prestada. Muito obrigada!

Ao Prof. Dr. Wilson Costa pelas informações, pela atenção ao ter-me co-orientado na a realização das diversas análises.

Ao prof. André Brinatti por ter fornecido as amostras de solo.

À Prof.ª Christiane, pela amizade, pela confiança, pela atenção, por todas suas formas de ajuda, muito obrigada.

À Prof.ª Sandra, pela compreensão, pelas conversas e pelo carinho.

Ao prof. Jarem, por ter sido tão compreensivo.

À Prof.ª Silvana do Departamento de Agronomia por instruções.

À amiga Marilei pela amizade,carinho com que me escutou e pelas inúmeras e diversas maneiras com que me auxiliou no decorrer desse trabalho.

Às amigas: Silvia Scheid, Margarete Oles, Edinéia Sartori e ao amigo Daniel.

À "Sandrinha" do Departamento de Química, pela receptividade, atenção e gentileza.

Aos funcionários de Laboratório de Química Analítica da Universidade Estadual de Ponta Grossa, em destaque meu obrigado ao José Luiz Ferrari por todo o auxílio e por sua disposição no que fosse necessário para a realização das análises.

A todos os funcionários do CIPP que me auxiliaram, sendo prestativos, em especial a Ana e ao Elias, que prontamente me atenderam quando solicitado.

Ao Dr. Jadir Aparecido Rosa, pesquisador do IAPAR, pelo fornecimento da água de xisto.

A PETROBRAS, por fornecer dados e possibilitar a visita ao Parque de Industrialização do Xisto.

A todas as pessoas que contribuíram para a realização desse trabalho.

"Quando hoje, por exemplo, um estudioso da natureza escava um solo para examiná-lo, o simples lavrador que assim o vê pode não entendê-lo, mas normalmente aceita o que está sendo feito em sua terra como um estudo, do qual ele e seus filhos futuramente poderão se beneficiar."

(Igo F. Lepsch)

RESUMO

Os processos industriais geram uma série de subprodutos, que muitas vezes sem aplicabilidade se tornam resíduos que contribuem na poluição do solo, do ar e da água. Alguns subprodutos podem ser reaproveitados e/ou transformados em matéria prima para outros processos. Nesse contexto, analisou-se a água de xisto (um subproduto do processo da obtenção do óleo de xisto) utilizando-se Técnicas Instrumentais (UV/VIS; Fotometria de Chama; Absorção Atômica; Potenciometria) e Analíticas (Permanganometria, Complexometria com EDTA, Nitrogênio Total pelo método de Kjeldahl). Na água de xisto verificou-se teores significativos de alguns elementos macronutrientes na forma disponível para a planta como o fosfato e o sulfato, além de teores de nitrogênio total e alta concentração de matéria orgânica. O caráter básico da água de xisto poderia auxiliar na correção da acidez do solo. Após ensaio de lixiviação em coluna de um Latossolo Vermelho Distrófico em três profundidades diferentes, o percolado foi submetido às mesmas análises feitas para a água de xisto. Os dados de Espectroscopia de Absorção Atômica revelaram na água de xisto baixos teores de cálcio e magnésio, e concentrações de micronutrientes como zinco, manganês e ferro, além de baixos teores de chumbo, cádmio e cromo. Concentrações de cálcio, magnésio e potássio na forma disponível para a planta não foram detectadas na água de xisto. A análise do percolado demonstrou variação de pH que ficou ligeiramente ácido, além da redução na concentração de nitrogênio, sulfato e fosfato e matéria orgânica. Concentrações de cálcio, magnésio e potássio na forma disponível para a planta que não haviam sido detectadas antes da percolação, pelos métodos clássicos de análises, aparecem nas análises do percolado, indicando que foram retirados do solo durante o processo. Dados de Espectroscopia de Absorção Atômica indicam a retirada significativa de cálcio, magnésio e potássio do solo para as três profundidades, sendo que a camada mais superficial foi a que apresentou uma maior quantidade de cálcio e magnésio. Outro elemento que sofreu lixiviação e em alta concentração foi o ferro, sendo que na camada mais profunda a lixiviação pela água de xisto ocorreu com maior intensidade. O Manganês também foi do solo em todas as profundidades, sendo que a camada mais profunda foi a que apresentou o teor mais elevado. O zinco foi em maior proporção na camada mais superficial. Chumbo, cádmio e cromo se mantiveram no percolado praticamente nas mesmas concentrações que na água de xisto, indicando que os mesmos não foram incorporados ao solo. O cobre manteve sua concentração constante no percolado comparado à água de xisto de modo geral, todos os cátions do solo foram s do solo pela água de xisto.

Palavras chave: espécies metálicas, macronutrientes, micronutrientes.

ABSTRACT

Industrial processes generate a series of products, often without applicability becomes waste that contribute to pollution of soil, air and water. Some products may be reused and / or processed into raw materials for other processes. In this context, analyzed the water of oil shale (a byproduct of the process of obtaining the oil shale) using an Instrumental techniques (UV / VIS; of Flame Photometry, Atomic Absorption, potentiometry) and Analytical (Permanganometria, complexometry with EDTA, Total Nitrogen by the Kjeldahl method). In water of shale it was found significant levels of some nutrients in the form elements available to the plant as the phosphate and sulfate, and total nitrogen content and high concentration of organic matter. The basic character of water in shale could assist in the correction of soil acidity. After testing of a column leaching in Oxisol in three different depths, the leachate was subjected to the same analysis for the water of oil shale. Data from atomic absorption spectroscopy revealed the shale of low water levels of calcium and magnesium, and concentrations of micronutrients such as zinc, manganese and iron, and low levels of lead, cadmium and chromium. Concentrations of calcium, magnesium and potassium in the form available to the plant were not detected. The analysis of the leachate showed that variation of pH was slightly acid, besides the reduction in the concentration of nitrogen, phosphate and sulfate and organic matter. Concentrations of calcium, magnesium and potassium in the form available to the plant that had not been detected before the percolation, the traditional methods of analysis, appear in the analysis of the leachate, indicating that the soil was removed during the process. Data of Atomic Absorption Spectroscopy indicate significant withdrawal of calcium, magnesium and potassium for the three soil depths, and the most superficial layer was the one with a greater quantity of calcium and magnesium. Another element that has undergone leaching and the iron concentration was high, with the layer deeper water by the leaching of shale occurred with greater intensity. The manganese was leached soil at all depths, and the deepest layer presented the highest content. The zinc was leached in greater proportion in the most superficial layer. Lead, cadmium and chromium in the leachate remained virtually the same concentrations in the water of oil shale, indicating that they were not incorporated into the soil. The copper remained constant in its concentration compared to leachate water from shale In general, all soil cations were leached by ground water from shale.

Keywords: metal species, macronutrients, micronutrients.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - Mapa de distribuição das reservas de xisto no mundo..... 17

FIGURA 2 - Mapa da localização de são Mateus do Sul..... .. 17

FIGURA 3 - Mapa da reserva de xisto de são Mateus do Sul (em amarelo) e da área já explorada (1); sendo minerada (2); e a próxima a ser explorada (3)..... 18

FIGURA 4 - Representação da camada de xisto superior e inferior..... 19

FIGURA 5 - Imagem da camada de xisto superior e inferior..... 19

FIGURA 6 - Ilustração do processamento do xisto..... 20

FIGURA 7 - Fluxograma dos produtos e subprodutos do xisto..... 21

FIGURA 8 - Efeito da fertilização foliar no arroz irrigado com água de xisto..... 24

FIGURA 9 - Efeito da fertilização foliar no rendimento de grãos de milho com água de xisto..... 25

FIGURA 10 - Água de xisto gotejando no solo..... 42

FIGURA 11 - Frasco de Mariotte (no alto) alimentando a coluna de solo..... 42

FIGURA 12 - Proveta coletando o percolado..... 43

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Micronutrientes, funções e sintomas de deficiência..... 27

TABELA 2 - Macronutrientes, funções e sintomas de deficiência..... 28

TABELA 3 - Espécies metálicas..... 36

TABELA 4 - Valores encontrados nas análises de pH, OC, fosfato, sulfato,cálcio magnésio, potássio, nitrogênio total na água de xisto..... 44

TABELA 5 - Valores de concentração por Espectroscopia de Absorção Atômica, dos elementos encontrados na água de xisto..... 50

TABELA 6 - Análise química do solo..... 52

TABELA 7 - Valores obtidos no percolado das análises de pH, OC, fosfato, sulfato, cálcio magnésio, potássio, nitrogênio total..... 53

TABELA 8 - Valores de concentração por Espectroscopia de Absorção Atômica, dos elementos encontrados no percolado..... 58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CEDETEG Centro de Desenvolvimento Tecnológico de Guarapuava.

CIXB Comissão de Industrialização do Xisto Betuminoso

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

DQO Demanda Química de Oxigênio

EDTA Etilenodiaminatetracético

EMBRAPA Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FASCA Física Aplicada a Solos e Ciências ambientais

GLP Gás liquefeito de Petróleo

IAPAR Instituto Agronômico do Paraná

OC Oxigênio Consumido

pH Potencial Hidrogeônico

REPAR Refinaria do Paraná

SIX Superintendência de Industrialização do Xisto

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO..... 13

1.1 XISTO..... 15
1.1.1 HISTÓRICO..... 15
1.1.2 ORIGEM E RESERVAS DE XISTO..... 16
1.1.3 EXTRAÇÃO DOS PRODUTOS E SUBPRODUTO DO XISTO..... 18
1.1.4 SUBPRODUTOS DO XISTO APLICADOS NA AGRICULTURA..... 22

1.2 MICRONUTRIENTES E MACRONUTRIENTES..... 26
1.3 FUNÇÕES DOS ELEMENTOS ESSENCIAIS..... 26

1.4 O SOLO E ALGUMAS DE SUAS CARACTERISTICAS..... 29

1.5 LIXIVIAÇÃO DE COMPONENTES NO SOLO..... 32

1.6 OXIGÊNIO CONSUMIDO (OC)..... 34

1. 7 ESPÉCIES METÁLICAS..... 35

2 MATERIAIS E MÉTODOS..... 37
2.1 ANÁLISES DA ÁGUA DE XISTO ANTES DO ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO..... 37
2.1.1pH..... 37
2.1.2 OC..... 37
2.1.3Fosfato..... 37
2.1.4 Sulfato..... 38
2.1.5 Cálcio..... 38
2.1.6Magnésio..... 38
2.1.7 Potássio..... 39
2.1.8 Nitrogênio Total..... 39
2.1.9 Absorção Atômica..... 40
2.2 ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO..... 40

CAPÍTULO 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 44
3.1 ANÁLISES DA AGUA DE XISTO, DILUÍDA 50 VEZES, ANTES DO ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO..... 44

3.1.1 Determinação de pH, OC, fosfato, sulfato, cálcio, magnésio, potássio, nitrogênio total..... 44
3.1.2 Análises por espectroscopia de absorção atômica..... 50
3.2 ANÁLISES DO PERCOLADO DE ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO..... 52
3.2.1 Determinação de pH, OC, fosfato, sulfato, cálcio, magnésio, potássio, nitrogênio total no percolado..... 53

3.2.2 Análises por Espectroscopia de Absorção Atômica..... 58

CAPÍTULO 4 CONCLUSÕES..... 61
4.1 ANÁLISES DA ÁGUA DE XISTO ANTES DA LIXIVIAÇÃO..... 61
4.1.2 ANÁLISES DO PERCOLADO DO ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO..... 62

4.2 PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS..... 64

REFERÊNCIAS..... 65

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico mundial tem demandado um grande consumo de energia. Esta energia é gerada predominantemente a partir da queima de combustíveis fósseis, tal como o petróleo. Apesar da queima desses combustíveis ser umas das principais causas do aquecimento global, eles não deixarão de ser utilizados até o fim das reservas mundiais. Busca por novos combustíveis não tem se restringido apenas àqueles ecologicamente corretos, mas por aqueles economicamente viáveis.

Nos últimos anos a preocupação com a situação ambiental de nosso planeta tem gerado novas linhas de pesquisa com intuito de reduzir a poluição e o desperdício, buscando o reaproveitamento e reutilização de matérias primas e seus resíduos, e promovendo um desenvolvimento mais responsável com a saúde das pessoas e do meio ambiente. O aproveitamento total ou parcial de substâncias que são resíduos beneficia a natureza pela redução de poluentes quando os mesmos possam contribuir sem impactos desastrosos para seu desenvolvimento, como por exemplo, na forma de nutrientes vegetais utilizados diretamente na planta ou mesmo no solo. As plantas obtêm do ambiente as substâncias básicas e específicas para a realização de complexas reações bioquímicas necessárias à manutenção de suas células e ao seu crescimento (RAVEN et al.,2007).

A maioria dos elementos químicos encontrados nas plantas é absorvida como íons inorgânicos a partir da solução do solo. Além da luz, a plantas necessitam de água e certos elementos químicos para o metabolismo e o crescimento. Certos elementos químicos quando estão ausentes nas plantas fazem com que as mesmas exibam anomalias de crescimento características ou sintomas de deficiência, e freqüentemente podem não se reproduzir normalmente. Existem dois critérios primários pelos quais um elemento é julgado como

essencial para a planta: (1) se ele é necessário para a planta completar seu ciclo de vida (produzir sementes viáveis) e/ou (2) se ele faz parte de uma molécula ou constituinte da planta que por si mesmo é essencial, como o magnésio na molécula da clorofila ou o nitrogênio nas proteínas (LEPSCH, 2002; RAVEN et al.,2007).

Com esse intuito, surgiu o interesse em se estudar o subproduto água de xisto proveniente do processamento do xisto, para avaliar e identificar a presença de componentes nutrientes para plantas. Sendo os macronutrientes elementos essenciais, analisar a água de xisto para verificar a presença dos mesmos através de análises Instrumentais e Analíticas. Verificar por Absorção Atômica a presença de micronutrientes na água de xisto e espécies metálicas como chumbo, cádmio, cromo e outras que possam oferecer riscos ao ambiente e aos organismos vivos. Com a água de xisto diluída realizar ensaio de lixiviação em Latossolo Vermelho Distrófico em diferentes camadas de acordo com a profundidade. Efetuar no percolado as mesmas técnicas de análise utilizadas anterior à lixiviação, comparando os resultados obtidos, e assim informações do comportamento dessa água de xisto diluída no solo. Deste modo, este trabalho busca informações que possam viabilizar a utilização da água de xisto na agricultura como fertilizante.

1.1XISTO

1.1.1 HISTÓRICO

O interesse pela potencialidade do xisto é antigo. Quando na Pensilvânia, em 1859 o norte-americano Edwin Draker se via coroado de êxito com a perfuração do primeiro poço produtor de petróleo, os ingleses já tinha registrado uma patente de uma retorta para obtenção de óleo a partir de alguns tipos de rochas oleíferas. No Brasil, a primeira extração de xisto aconteceu em 1884, na Bahia, que pelas dificuldades operacionais não se manteve muito tempo.

No ano de 1935, uma usina instalada em São Mateus do Sul (PR) chegou a produzir 318 litros de óleo de xisto por dia (RIBEIROet al.,1964).

Em 1950, o governo brasileiro criou a Comissão de Industrialização do Xisto Betuminoso (CIXB), para investigar cientificamente as potencialidades do xisto e a viabilidade econômica de sua industrialização. Com a criação da PETROBRAS em 1953, houve a incorporação dos estudos relacionados ao xisto feitos pela CIXB, que foi então extinta. Em 1954 foi criada a Superintendência de Industrialização do Xisto (SIX) e tudo que se conhecia sobre o xisto passou a fazer parte desse órgão, que constitui uma das unidades da PETROBRAS. Em 1959 foi desenvolvido o Petrosix®, o processo mais viável do mundo para a extração dos produtos do xisto, que ainda hoje continua sendo o mais avançado no aproveitamento industrial desse minério (RIBEIRO et al., 1964).

Várias patentes foram geradas, aperfeiçoamentos foram introduzidos, e na década de 80 do século passado o processo atingiu um alto grau de excelência por ser o único processo continuo para a retirada de óleo de xisto com baixo consumo de água para sua operação.

Posteriormente foi construída uma retorta de maior capacidade, a qual serviu para consolidar a aplicação industrial do Petrosix® (ATANÁSIO, 2002; PRODUTOS,20007)

1.1.2 ORIGEM E RESERVAS DE XISTO

Geologicamente, o xisto é uma das principais rochas metamórficas de origem sedimentar, de textura foliácea e de lâminas muito delgadas. Entretanto, as rochas oleíferas, no Brasil são comumente chamadas de xisto. O termo mais exato para as rochas oleíferas seria folhelhos. Os folhelhos podem ser classificados em:

1) *Folhelhos betuminosos*: rochas compactas de origem sedimentar, impregnadas de betume (óleo), podendo este ser facilmente extraído pelos solventes comuns

2) *Folhelhos pirobetuminosos*: rochas compactas, também de origem sedimentar, que contém um complexo orgânico de composição indefinida disseminado em seu meio, chamado de querogênio -apresenta constituição variada de acordo com o depósito, sendo sua constituição uniforme dentro de um mesmo depósito (RIBEIRO et al., 1964).

O querogênio não pode ser extraído pelos solventes comuns, mas se transforma em betume (misturas de hidrocarbonetos naturais, podendo apresentar-se nas formas líquida ou sólida), quando aquecido a temperaturas relativamente elevadas (RIBEIRO et al., 1964).

Xisto pode também ser definido como uma rocha formada há 250 milhões de anos a partir da deposição de sedimentos, especialmente algas e animais marinhos. Por ação de agentes químicos e microorganismos a matéria orgânica contida na rocha é transformada em um complexo orgânico chamado querogênio (ESPECIALISTAS, 2007; PILLON, 2006; PRODUTOS, 2007; XISTO, 2007).

O querogênio contido no xisto se decompõe termicamente liberando como produto principal óleo combustível, nafta, enxofre, gás e outros diversos subprodutos.

O Brasil é o país que possui a segunda maior reserva de xisto do mundo, seguido dos demais países como mostrado na figura 1.

FIGURA 1: Mapa de distribuição das reservas de xisto no mundo.
Fonte: Acervo da PETROBRAS

A Formação Irati, que abrange os estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Mato Grosso do Sul e Goiás. Na Figura 2 tem-se a localização de São Mateus Do Sul.

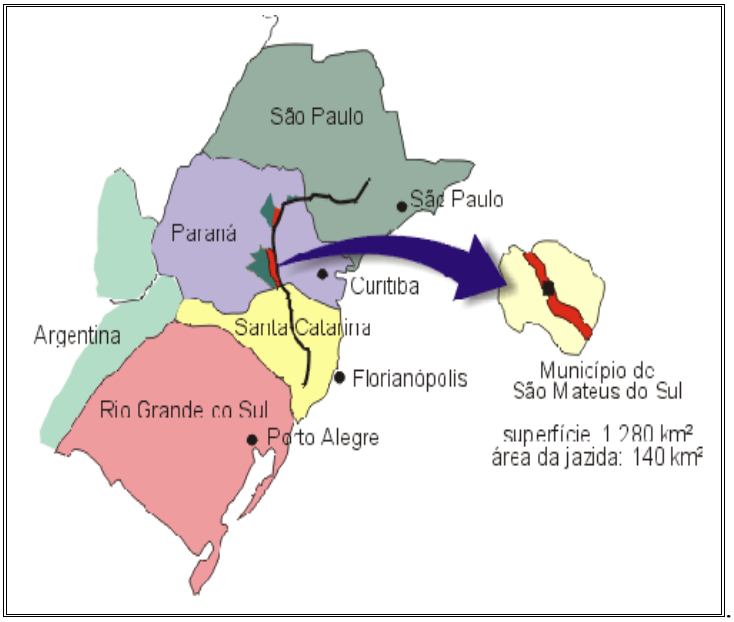

FIGURA 2: Mapa da localização de São Mateus do Sul.
Fonte: Acervo da PETROBRAS, 2009.

O Brasil tem um dos maiores volumes do mundo de xisto: reservas de 1,9 bilhão de barris de óleo, 25 milhões de toneladas de gás liquefeito, 68 bilhões de metros cúbicos de gás combustível e 48 milhões de toneladas de enxofre só na formação Irati (ATANÁSIO, 2002). A figura 3 nos indica em amarelo a reserva de xisto no estado do Paraná; especificando na região de São Mateus do Sul a área que já foi explorada, a que está sendo retirado o xisto e a próxima a ser explorada.

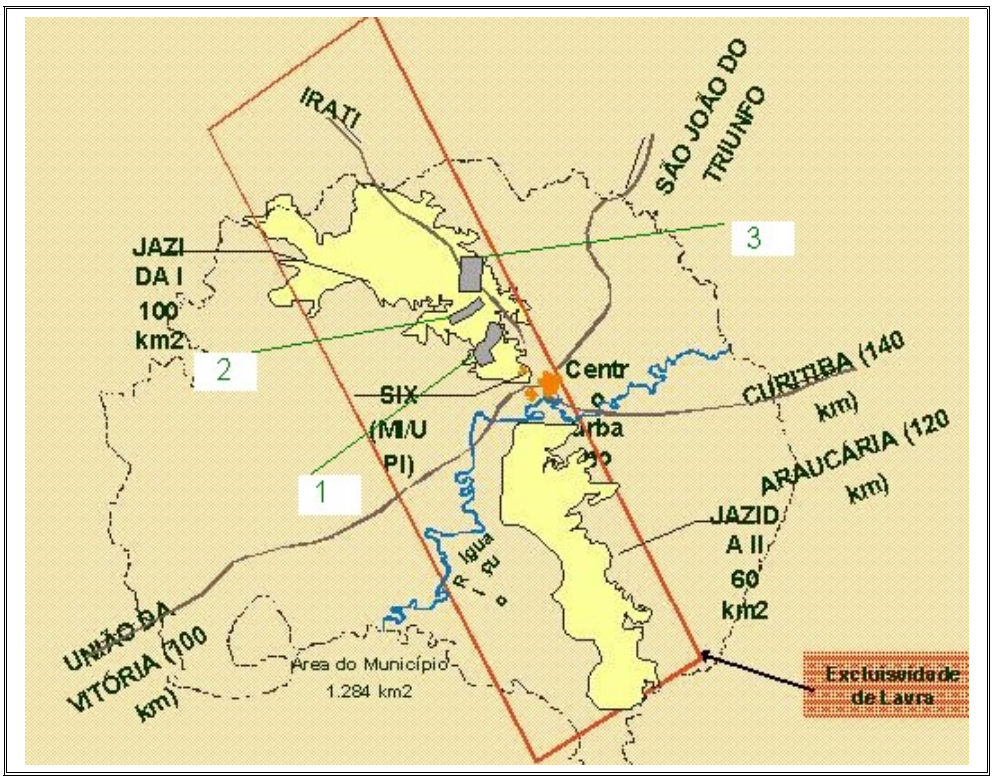

FIGURA 3: Mapa da reserva de xisto de São Mateus do Sul (em amarelo) e da área já explorada (1), Explorada no momento (2) e próxima a ser explorada (3).
Fonte: Acervo da PETROBRAS, 2009.

1.1.3 EXTRAÇÃO DOS PRODUTOS E SUBPRODUTO DO XISTO

A jazida de xisto de São Mateus do Sul está situada na Bacia do Paraná e pertence à Formação Irati. Nessa jazida o minério é encontrado em duas camadas: a camada superior de xisto com 6,4 metros de espessura e teor de óleo de 6,4%, e a camada inferior com 3,2 metros

de espessura e teor de óleo de 9,1% (PRODUTOS, 2009). A figura 4 mostra o desenho da lavra e as camadas de xisto.

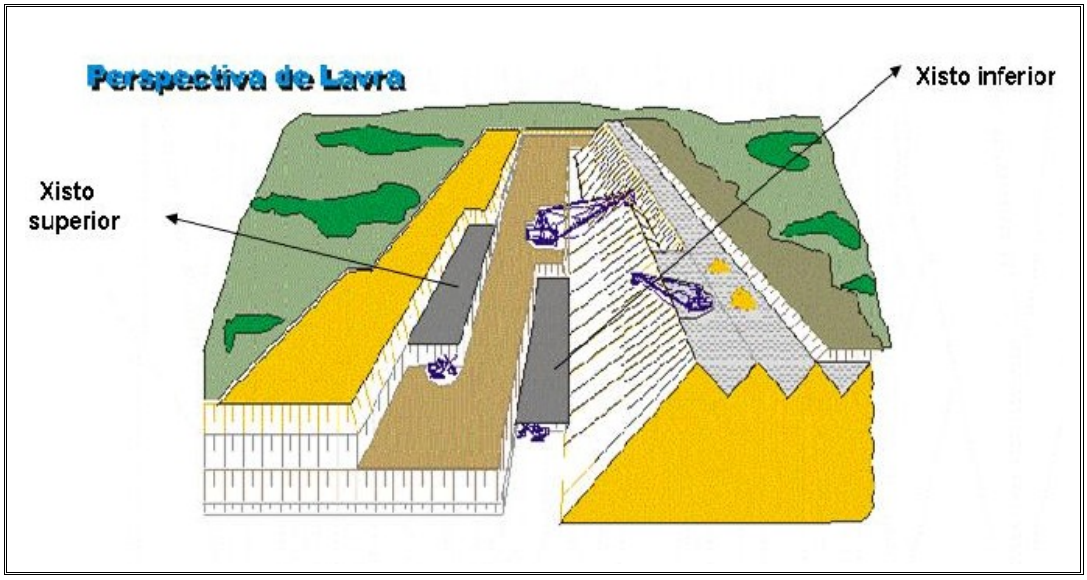

FIGURA 4: Representação da camada de xisto superior e inferior.
Fonte: Acervo da PETROBRAS, 2009.

A figura 5 nos mostra a imagem real dessas camadas.

FIGURA 5: Imagem da camada de xisto superior e inferior.
Fonte: autoria própria, 2009.

O xisto oriundo da mina, como mostrado pelo esquema da figura 6, é descarregado dos caminhões para o britador primário, de onde, após a redução inicial, é dirigido para restaurações de peneiramento e britagem secundária, de forma a adequá-lo à faixa granulométrica de 6 a 70 milímetros. Posteriormente são levadas a uma retorta, onde são pirolisadas (cozidas) a uma temperatura de aproximadamente 500 ºC, de onde se obtém os produtos e subprodutos que são mostrados na figura7 (PETROSIX, 2009; PRODUTOS, 2007). As características desses produtos e subprodutos dependem do tipo de matéria orgânica e inorgânica que possuem e do solo onde foram formados (PRODUTOS, 2007; XISTO, 2007). Após a exploração do local, a PETROBRAS faz a recomposição das áreas degradadas reintroduzindo espécies da fauna regional e floresta nativa.

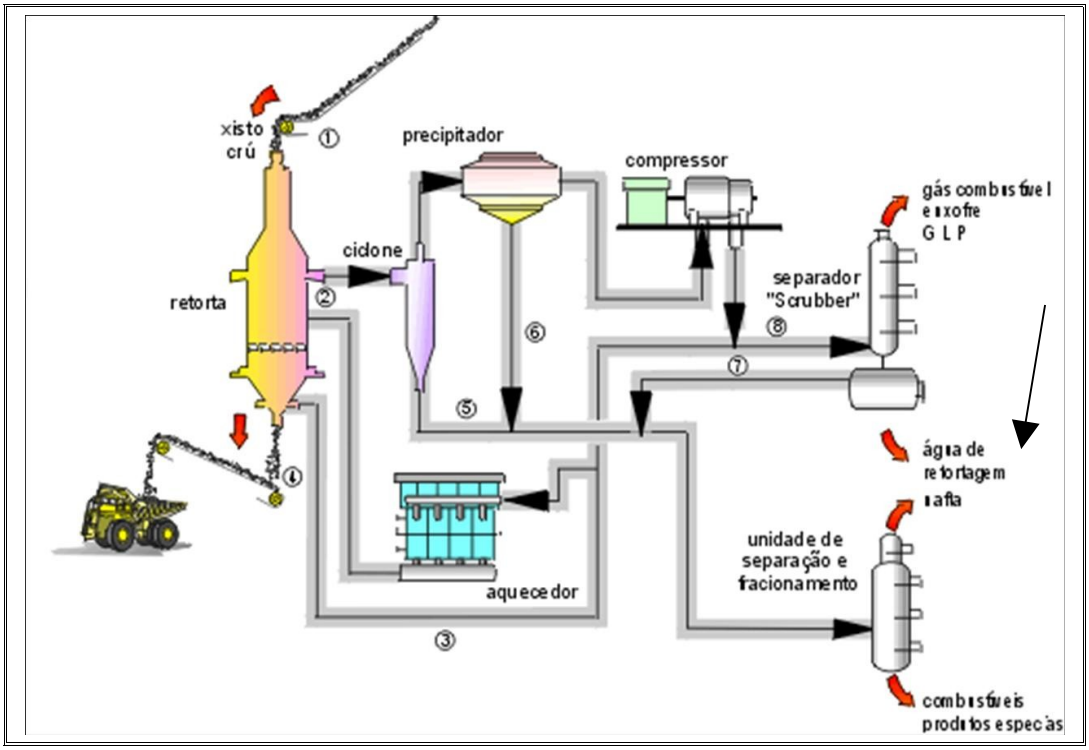

FIGURA 6: Ilustração do processamento do xisto
Fonte: Acervo da PETROBRAS, 2009.

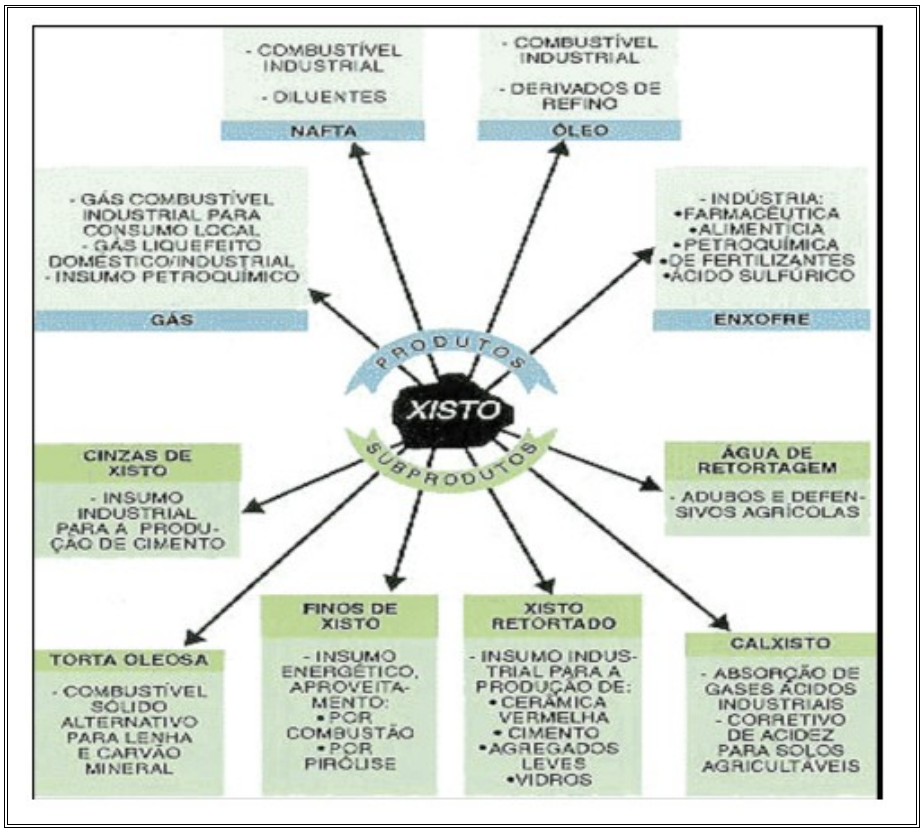

FIGURA 7: Fluxograma dos produtos e subprodutos do xisto.
Fonte: FACHINET, 2009

A produção diária dos produtos e subprodutos é da ordem de: Óleo Combustível 480 t; Nafta Industrial 90 t; Gás Combustível 132 t; Gás Liquefeito 50 t; Enxofre 80 t; Calxisto 8.000 t; Xisto Fino 1.500 t; Xisto Retortado 6.600 t; Água de Retortagem 300 $m^{3.}$

O óleo combustível representa 55% da receita, é vendido diretamente para as indústrias e também é enviado para a Refinaria do Paraná (REPAR). A nafta é toda processada pela REPAR, produzindo principalmente gasolina. O gás e o enxofre são vendidos diretamente para terceiros. Terminado o processo de retirada do óleo e gás da rocha, o xisto, agora "retortado" é removido do fundo das retortas por transportadores de correia, de onde seguem até os silos. Nos silos são carregados os caminhões que transportam a rocha exaurida até as cavas da mina (ATANÁSIO, 2007).

Os subprodutos do xisto podem ser empregados para diversos fins. O **xisto retortado** pode ser utilizado como matéria-prima na produção de argila expandida, que é empregada em

concretos estruturais e isolantes termo acústico. Pode ser usado também na produção de vidros, cerâmicas vermelhas e cimento. O **calxisto** é um dos rejeitos da mineração do xisto e é empregado na agricultura para corrigir a acidez do solo. **Cinzas de xisto**, como insumo para a produção de cimento; **torta oleosa**, como combustível sólido alternativo à lenha e ao carvão mineral; **finos de xisto**, como combustível e em cerâmica; **água de retortagem ou água de xisto**, para a produção de adubo e defensivos agrícolas (PRODUTOS, 2007; XISTO, 2007).

O xisto retortado representa cerca de 80% a 90% do xisto original que alimenta o processo de obtenção de seus derivados principais, além de quantidades ainda maiores de outro rejeito, a marga dolomítica, ambos rejeitos sólidos. A fusão de diferentes proporções desses rejeitos dá origem a dois vidros (PERRUSO, 2000).

A utilização de xisto na agricultura tem promovido resultados significativos, como na produção de tomate onde se verifica que o uso de xisto retortado aumentou a quantidade de silício no solo e na planta (PEREIRA, VITTI, 2004).

1.1.4 SUBPRODUTOS DO XISTO APLICADOS NA AGRICULTURA

O potencial de uso dos subprodutos do xisto na agricultura tem entusiasmado agricultores e pesquisadores brasileiros. A aplicação do xisto na agricultura representa oportunidades de negócio no mercado de crédito de carbono, mercado internacional que procura reduzir o chamado risco carbono ao permitir a geração de créditos na substituição de produtos e processos convencionais, o aumento da eficiência de produtividade e a fixação do carbono no solo (DIAS, 2007; ESPECIALISTAS, 2007; LINHA, 2007; PILLON, 2006; XISTO, 2007). A PETROBRÁS vem apoiando pesquisas e desenvolvimento de tecnologias para a aplicação dos subprodutos do xisto. A unidade de industrialização do xisto, da PETROBRÁS, em São Mateus do Sul (PR) em parceria com a EMBRAPA - Clima

Temperado e o IAPAR estão desenvolvendo o projeto de estudo da aplicação dos subprodutos do xisto na agricultura uma vez que possuem uma grande quantidade de nutrientes (DIAS, 2005; ESPECIALISTAS, 2005; LINHA, 2005; PRODUTOS, 2007; XISTO, 2005). O Grupo de Física Aplicada a Solos e Ciências Ambientais da UEPG participa desse esforço associado ao IAPAR.

Benefícios com o uso de rejeitos de xisto na agricultura e preocupações quanto à presença de metais pesados foram estudados por Anjos (1993) na cultura de aveia preta, obtendo-se resultados expressivos no desenvolvimento da planta. Verificou-se que o nível de metais pesados que possam proporcionar toxidez na planta e mesmo em animais está associado à quantidade de rejeito utilizado no solo.

Na cultura do milho também foram avaliados atributos químicos do solo e da planta, sendo que o uso de xisto retortado promoveu aumento significativo na soma de bases trocáveis e nos teores de enxofre e silício no solo, não alterando o pH. Quanto ao crescimento vegetativo das plantas de milho não foi influenciado pelas quantidades utilizadas de xisto retortado (CHAVES, VASCONCELOS, 2006).

Com o interesse econômico, tecnológico e ambiental em relação aos subprodutos do xisto é recente, o trabalho científico é incipiente. Inclusive as restrições em relação ao uso na agricultura estão baseadas no pouco de conhecimento científico desses subprodutos (DIAS, 2007; PIMENTEL et al., 2006; LINHA, 2007; PILLON, 2006; XISTO, 2007).

A potencialidade para aplicação na agricultura dos subprodutos do xisto tem sido questionada desde que trabalhos recentes mostram a existência de metais pesados no xisto retortado e finos de xisto (GONÇALVES et al., 2007**).**

A água de xisto é um dos subprodutos que está sendo estudado, juntamente com os subprodutos calcário de xisto, finos de xisto, xisto retortado e faz parte do projeto **Xisto Agrícola** que é um convênio firmado entre a PETROBRAS, a EMBRAPA e o IAPAR

(XISTO, 2008). Tem-se um estudo publicado sobre a água de xisto em que a mesma foi incorporada em um tratamento como fertilizante foliar na cultura de tomate e pimentão obtendo-se rendimento significativo na produção (PEREIRA; MELLO, 2002). Apesar desse rendimento não se tem dados de sua composição determinadas neste trabalho.

Informações sobre a água de xisto indicam que a mesma possui diversos componentes e é comercializada desde fevereiro de 2008 e que em 2009 e 2010, outros subprodutos do xisto também devem entrar no mercado (CARVALHO, 2008). O que se tem publicado sobre os estudos realizados pela EMBRAPA com a água de xisto, está divulgado em folder da PETROBRAS, em que mostra o rendimento de grãos de arroz irrigado, em que foi realizado duas aplicações de 3,0L/ ha de água de xisto (AX) como fertilizante foliar. Neste informativo também são apresentadas três aplicações de 2,0 L/ha de água de xisto pura e 2,0 L/ha de água de xisto com adição de diferentes micronutrientes, ambas como fertilizante foliar, onde se têm rendimento maior dos grãos de milho para a água de xisto acrescida de micronutriente em comparação com o fertilizante comercial. As figuras 8 e 9 ilustram dados dos rendimentos nessas culturas.

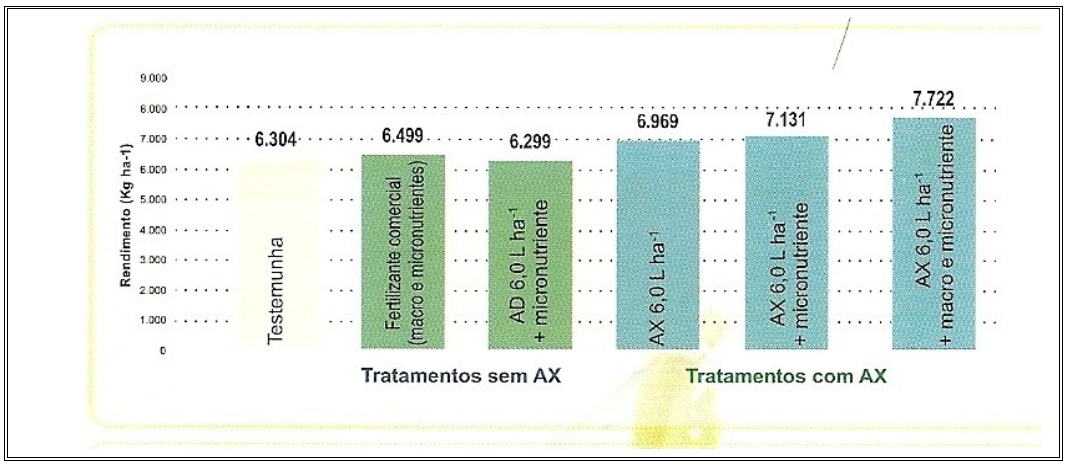

FIGURA 8: Efeito da fertilização foliar no arroz irrigado com água de xisto
Fonte: Acervo da PETROBRAS, 2009.

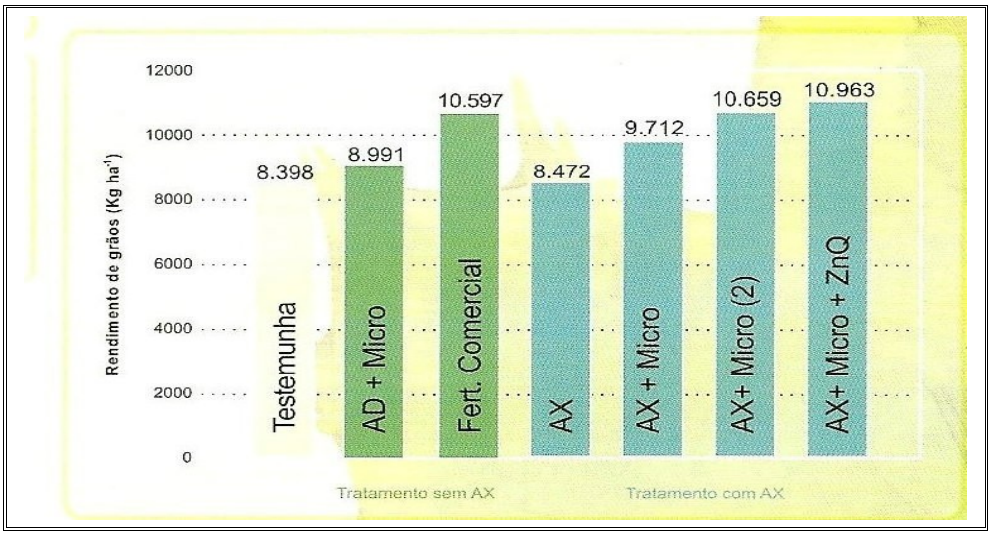

FIGURA 9: Efeito da fertilização foliar no rendimento de grãos de milho com água de xisto.
Fonte: Acervo da PETROBRAS.

1.2 MICRONUTRIENTES E MACRONUTRIENTES

As análises químicas dos nutrientes inorgânicos essenciais são um meio útil para se determinar a quantidade relativa dos vários elementos necessários para o crescimento normal das diferentes espécies vegetais. Analisando-se quimicamente o material remanescente ou matéria seca de plantas sadias ou partes delas, colhidas frescas e aquecidas em estufa para retirada da água, pode-se determinar quais elementos são essenciais e em quais concentrações. Deste modo:

- Micronutrientes, ou elementos em quantidade mínima: são aqueles requeridos em quantidades muito pequenas ou traços nas plantas (concentrações iguais ou menores que 100mg/kg de matéria seca) (LEPSCH, 2002; RAVEN et al.,2007). São eles: molibdênio, níquel, cobre, zinco, manganês, boro, ferro, cloro.
- Macronutrientes: são aqueles requeridos em quantidades maiores na plantas (concentrações de1000 mg/kg de matéria seca ou mais) . São eles: enxofre, fósforo, magnésio, cálcio, potássio, nitrogênio, oxigênio, carbono, hidrogênio. Para o aproveitamento pela planta desses elementos micronutrientes e macronutrientes, os mesmos devem estar disponíveis em uma forma química adequada (RAVEN, et al, 2007).

1.3 FUNÇÕES DOS ELEMENTOS ESSENCIAIS

Funções estruturais, enzimáticas, regulatórias e iônicas são desempenhadas pelos elementos essenciais nas plantas. Por exemplo, o nitrogênio e o enxofre são os principais componentes de proteínas como de coenzimas, e o magnésio, além de fazer parte da molécula de clorofila, é um ativador de muitas enzimas. O cálcio é um elemento importante que

controla a abertura e o fechamento estomático por meio da regulação de gradientes iônicos estabelecido pelo potássio e diversos ânions. Todos os nutrientes possuem funções específicas bem conhecidas, as quais são prejudicadas quando o suprimento do nutriente é inadequado (LEPSCH, 2002; RAVEN *et al*,2007).

Nas tabelas 1e 2 são apresentados os macronutrientes e micronutrientes, e algumas funções desses elementos nas plantas e os sintomas característicos de sua deficiência.

TABELA 1: Micronutrientes, funções e deficiências na planta

Elemento	**Micronutrientes** Função	Sintomas de Deficiência
Molibdênio (Mo)	Necessário para a fixação do nitrogênio e a redução do nitrato.	Clorose internerval. Clorose seguida por uma necrose gradual das áreas internervais e depois dos tecidos remanescentes.
Níquel (Ni)	Parte essencial do funcionamento enzimático no metabolismo do nitrogênio.	Manchas necróticas nas pontas das folhas.
Cobre (Cu)	Ativador ou componente de algumas enzimas envolvidas em oxidação e redução.	Folhas jovens verde-escuras, enroladas, deformadas e geralmente com manchas necróticas.
Zinco (Zn)	Ativador ou componente de muitas enzimas.	Redução do tamanho das folhas e do comprimento do entrenó. Clorose internerval, margens das folhas freqüentemente distorcidas.
Manganês (Mn)	Ativador de muitas enzimas e requerido para a liberação de oxigênio na fotossíntese.	Clorose internerval em folhas jovens ou velhas, manchas necróticas internervais.
Boro (Bo)	Influência a utilização do Ca^{+2}, a síntese de ácidos nucléicos e a integridade da membrana.	Falha no alongamento das raízes, as folhas tornam-se enroladas e o sistema caulinar morre, começando pela gema terminal.
Ferro (Fe)	Requerido para a síntese da clorofila, componente dos citocromos e da nitrogenase.	Clorose internerval das folhas jovens, caules curtos e finos.
Cloro (Cl)	Envolvido na osmose e no equilíbrio iônico.	Folhas murchas com manchas cloróticas e necróticas, as raízes ficam atrofiadas em comprimento e engrossam no ápice.

Fonte: RAVEN et al.,2007

TABELA 2: Macronutrientes, funções e deficiências na planta.

	Macronutrientes	
Elemento	Função	Sintomas de deficiência
Enxofre (S)	Componente de alguns aminoácidos e proteínas, e da coenzima A.	Folhas jovens com nervuras verdes e ares internervais verdes- claras.
Fósforo (P)	Componente de compostos fosfatados que contém energia, ácidos nucléicos, várias coenzimas, vários fosfolipídios.	Plantas verdes escuras, usualmente acumulam antocianinas tornando-se vermelhas ou roxas, os caules ficam atrofiados, folhas mais velhas morrem.
Magnésio (Mg)	Componente da molécula da clorofila, ativador de muitas enzimas.	Ápices foliares e margens tornam-se curvados para cima; são afetadas principalmente as folhas mais velhas.
Cálcio (Ca)	Componente da parede celular, cofator de enzimas, envolvido na permeabilidade da membrana celular.	Ápices caulinares e radiculares morrem, folhas jovens morrem, dando a impressão de terem sido cortadas.
Potássio (K)	Envolvido na osmose e no equilíbrio iônico, e na abertura e no fechamento dos estômatos; ativador de muitas enzimas.	Folhas cloróticas, caules frágeis e estreitos.
Nitrogênio (N)	Componente de aminoácidos, proteínas, nucleotídeos, ácidos nucléicos, clorofilas e coenzimas.	Clorose generalizada; algumas plantas adquirem coloração púrpura devido a acumulação de antocianinas.

Fonte: RAVEN et al., 2007

De acordo com Gadotti (1997) apud Carvalho (2001) a determinação do nitrogênio total é feita quando se quantifica os teores de N nas quatro formas:

Ntotal = Norgânico + Namoniacal + Nnitritos + Nnitratos

1.4 O SOLO E ALGUMAS DE SUAS CARACTERISTICAS

A maior parte dos nutrientes existentes no solo é originada dos minerais que constituem as rochas na camada mais externa do globo terrestre, conhecida como litosfera Para que as plantas possam se beneficiar dos nutrientes contidos na rocha, a natureza realiza os processos de intemperismo ou meteorização, fenômeno responsável pela formação do material semiconsolidado que dará inicio a formação do solo. O material solto originado do intemperismo da rocha pode possibilitar a vida de plantas e pequenos animais, que ao morrer vão sendo adicionados ao solo, decompondo-se e formando o húmus. Os minerais menos resistentes ao intemperismo vão se transformando em argilas (LEPSCH, 2002).

A argila e o húmus são componentes do solo de pequeno tamanho, sendo chamados de colóides. Ao redor das argilas, alguns nutrientes são adsorvidos com intensidade um pouco maior que outros. O cálcio, o magnésio e o potássio, por exemplo, são mais fortemente adsorvidos por esses colóides que o sódio. São justamente os três primeiros que estão entre os macronutrientes essenciais para o crescimento das plantas. (LEPSCH, 2002).

A argila é muito ativa quimicamente devido ao pequeno tamanho de suas partículas o que faz com que tenha propriedades coloidais, como a principal delas sua afinidade pela água e por elementos químicos nela dissolvidos. Essa afinidade resulta de sua grande superfície específica e da existência de cargas elétricas nessa superfície, devido ao seu alto grau de divisão.

A matéria orgânica do solo é proveniente de restos de folhas, raízes, caules, frutas e outros detritos vegetais e também de restos de produtos de origem animal, como corpos, vermes e micróbios e da adição de esterco (BAIRD, 2002; LEPSCH, 2002; SILVA FILHO, 2007) .

Estes restos orgânicos ao se decomporem transformam-se em húmus. Sendo o húmus a parte mais estável da matéria orgânica, que de tão desintegrado atinge o estado coloidal, apresenta alta densidade de cargas elétricas em sua superfície capazes de adsorver e de trocar cátions (LEPSCH, 2002). Essas cargas em sua superfície como as que são presentes na superfície da argila apresentam de modo geral, um balanço de cargas elétricas negativas (-), desenvolvidas durante o processo de formação (RAVEN et al., 2007; LOPES, 1992).

O húmus, ou substâncias húmicas, são geralmente formados por humina, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos. Ambas as substâncias mencionadas apresentam grupos funcionais contendo oxigênio na forma de carboxilas, hidroxílicas fenólicas e carbonilas de diferentes tipos (ROSA, 1998; SILVA FILHO, 2007).

Outra importante questão em relação aos materiais orgânicos deve-se aos mesmos servirem de fonte de alimento para os microrganismos do solo. Muitos desses microrganismos são de grande importância na nutrição de vegetais, como certas bactérias que fixam nitrogênio do ar e o incorpora aos colóides do solo na forma de cátions (NH_4^+) e ânions (NO_3^-) que são formas disponíveis do nitrogênio ser absorvido pelas plantas (LEPSCH, 2002).

Adsorvido na superfície das partículas da argila é onde se encontram a maior parte dos nutrientes do solo. Como já mencionado anteriormente, a adsorção de íons carregados positivamente, como cátions de Ca^{+2}, K^+, Na^+, e Mg^{+2}, deve-se a presença de cargas elétricas negativas não neutralizadas ou compensadas na superfície da argila. Essas cargas atraem e retém cátions dissolvidos na água do solo (LEPSCH, 2002; RAVEN et al., 2007).

Este fenômeno é chamado de adsorção iônica. Esta adsorção é dinâmica, assim um íon adsorvido na superfície da partícula pode ser facilmente trocado ou substituído por outro e depois liberado na solução do solo, tornando-se disponíveis para o crescimento vegetal (RAVEN, 2007).

A quantidade e o tipo de elementos que se encontram dissolvidos na solução do solo dependem dos elementos e dos compostos químicos que estão adsorvidos em torno dos colóides. Entre esses sólidos coloidais e o líquido da solução do solo existe um equilíbrio que é mantido graças a capacidade de troca (LEPSCH, 2002).

O pH influência a capacidade de troca catiônica do solo e essa influência será mais relevante quanto maior for a presença de espécies minerais de argila com dominância de cargas dependentes do pH; e da presença de matéria orgânica (LOPES, 1992). Deste modo se o cálcio é o cátion que prevalece entre os adsorvidos, ele prevalecerá também na solução do solo, que será neutra ou quase neutra. Se, ao contrário, o alumínio predomina entre todos os cátions adsorvidos na superfície dos colóides, ele predominará também na solução do solo que, se tornará ácida (LEPSCH, 2002).

Existem diferentes classes de solos, como por exemplo os Latossolos, que são solos formados pelo processo denominado latolização que consiste basicamente na remoção da sílica e das bases do perfil (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, por exemplo), após transformação dos minerais primários constituintes. São definidas sete diferentes classes de latossolo, diferenciadas com base na combinação de características com teor de Fe2O3, cor do solo e relação (SiO2/Al2O3). Os latossolos são muito intemperizados, com pequena reserva de nutrientes para as plantas, representados normalmente por sua baixa a média capacidade de troca de cátions. Mais de 95% dos latossolos são distróficos (baixa saturação por bases) e ácidos, com pH entre 4,0 e 5,5 e teores de fósforo disponível extremamente baixos, quase sempre inferiores a 1 mg/dm³. Em geral, são solos com grandes problemas de fertilidade. Contudo, com aplicações adequadas de corretivos e fertilizantes, aliadas à época propícia de plantio de cultivares adaptadas, obtêm-se boas produções (SOUSA; LOBATO, 2009).

1.5 LIXIVIAÇÃO DE COMPONENTES NO SOLO

Alguns tipos de solos têm grandes reservas minerais, podendo sustentar, durante vários anos, uma agricultura sem reposição de nutrientes, pelo emprego de fertlizantes. Outros ao contrário, dispõem de uma reserva pequena, podendo sustentar a agricultura por um período de apenas dois a três anos, e outros são naturalmente tão pobres que precisam ser adubados desde inicio do plantio para sejam produtivos (LEPSCH, 2002).

A agricultura intensiva está sempre em busca de incrementos de produtividade, mas, em contrapartida, pouca atenção é dedicada a possíveis impactos ambientais. Portanto, o entendimento sobre processos de transporte de solutos no solo auxilia na redução da sua lixiviação para as camadas subsuperficiais (MIRANDA, DUARTE, 2002).

A lixiviação é um processo natural na formação dos solos (MARIA et al., 1993) que contribui para o empobrecimento químico do mesmo (LEPSCH, 2002) . Ela colabora para a perda de todos os tipos de nutrientes solúveis, principalmente potássio, nitrato, e sulfato. Os ânions são s do solo mais rapidamente que os cátions, porque eles não se ligam as partículas de argila. Os íons nitrato s, em particular, têm poluído fontes superficiais e subterrâneas de água. O fosfato comumente é retido em superfícies de compostos contendo ferro, alumínio e cálcio, com os quais forma compostos insolúveis (RAVEN et al., 2007).

Com o predomínio de cargas negativas na camada arável, a adsorção eletrostática de nitrato é insignificante. Desta forma, o nitrato permanece na solução do solo, o que favorece sua lixiviação no perfil para profundidades inexploradas pelas raízes (SANGOI et al., 2003).

Uma menor concentração de nitrogênio mineral no solo quando o milho estava sendo cultivado no sistema de plantio direto do que no sistema convencional. Os autores atribuíram parcialmente este fato à maior movimentação descendente da água através dos macroporos no

plantio direto, ocasionando lixiviação de nitrato para as camadas mais profundas neste sistema de cultivo (SANGOI et al., 2003).

Em regiões de clima úmido, grandes quantidades de chuva acarretam a lavagem progressiva de quantidades apreciáveis de bases (cálcio, magnésio, potássio e sódio) (LEPSCH, 2002).O principal processo de retirada destes elementos do perfil do solo é a lixiviação, através da água de percolação, que substitui as bases por hidrogênio e alumínio, intensificando a acidificação(MARIA et al, 1993).

Em situações onde o aprofundamento do sistema radicular de uma determinada cultura é expressivo, a lixiviação do cálcio aplicado, da superfície até camadas subsuperficiais, pode ser um fenômeno desejável. Contudo, a lixiviação pode arrastar outras bases, como magnésio e potássio, para fora do alcance das raízes (MARIA et al., 1993).

A lixiviação de substâncias no solo e o arraste dessas substâncias pela água das chuvas pode vir a contaminar diferentes cursos d'água (CASTILHOS JUNIOR, 2003).

Entre os nutrientes presentes nos resíduos sólidos, NO_{3-} e PO_4^{2-} podem promover a eutrofização de rios e lagos por favorecerem a proliferação de algas capazes de produzir toxinas e diminuir o conteúdo de oxigênio nas camadas subsuperficiais da água; ambos os problemas atuam negativamente nos organismos aquáticos.

Nos últimos anos, no Brasil, tem sido avaliado o efeito no solo e nas plantas de inúmeros subprodutos industriais, incluindo resíduos de curtume, de cervejaria, da exploração carbonífera, de estações de tratamento de esgoto e de indústrias de papel e celulose (ALMEIDA, 2008).

Em estudo realizado por Almeida et al. (2008), o uso de resíduo alacalino da industria de papel, o resíduo não lixiviou K, Ca e Mg. Com base nessas avaliações laboratoriais, presume-se que esse produto possa ser utilizado como corretivo da acidez para solos ácidos sem ocasionar efeitos negativos nas propriedades químicas e físicas.

1.6 OXIGÊNIO CONSUMIDO (OC)

Existem dois modos de verificar, indiretamente, a quantidade de material orgânico em águas através de agentes químicos: a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e o Oxigênio Consumido (OC) (NASCIMENTO, 2008).

A DQO é um indicador de matéria orgânica baseado na concentração de oxigênio consumido para oxidar a matéria orgânica, biodegradável ou não, em meio ácido e condições energéticas por ação de um agente químico oxidante forte. Esta técnica apenas estima a concentração de matéria orgânica em termos de oxigênio consumido já que nos corpos d'águas as condições não são tão energéticas, além do fato de que algumas espécies inorgânicas, tais como nitritos, compostos reduzidos de enxofre e substâncias orgânicas - como hidrocarbonetos aromáticos, compostos alifáticos e piridinas - não são oxidadas.

O OC quimicamente tem o mesmo significado que a DQO, mas o mesmo é mais utilizado quando o oxidante é o permanganato. Assim o oxigênio consumido, também conhecido como "matéria orgânica", é um indicador da concentração de matéria orgânica, como a DQO, no entanto a oxidação é realizada em condições menos energéticas (VALENTE et al. 2009).

1.7 ESPÉCIES METÁLICAS

Alguns metais são essenciais ao organismo em pequenas quantidades, porém, em altas concentrações podem tornar-se perigosos ou mesmo tóxicos (MARIA *et al*, 1993; JORDÃO, 2000; PAES, 2003). No solo algumas espécies metálicas podem diminuir a fertilidade do mesmo e causar toxidez para as plantas, reduzindo seu desenvolvimento (MARIA et al., 1993; NOVAIS, 2000; ROSA, 1998).

Através de adsorção ou ligações químicas, os íons metálicos interagem com a argila e as substâncias húmicas presentes no solo podendo retê-las (LOPES, 1992). A presença de cargas elétricas na estrutura das substâncias húmicas lhe permite formar ligações de hidrogênio com as águas de hidratação do cátion metálico, bem como interações eletrostáticas mais fracas como forças de Van der Waals (PAES, 2003).

Espécies metálicas em concentrações elevadas no ambiente aquático causam a mortalidade de peixes e seres fotossintetizantes (ROSA, 1998).

A seguir, tem-se uma breve descrição das espécies metálicas Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn quanto à sua importância e riscos aos organismos, conforme demonstrado na Tabela 3.

TABELA 3 – Espécies metálicas

ELEMENTOS	PROPRIEDADES
PRATA (Ag):	**-** a prata possui algumas aplicações como em fotografias, baterias, pilhas, adstringente e anti-séptico. Nos animais, a Ag absorvida permanece no sangue, se depositando nas membranas mucosas (COTTA et al., 2006).
CÁDMIO (Cd):	- tanto organismos aquáticos, como terrestres acumulam cádmio, que não apresenta função biológica essencial, sendo altamente tóxico para as plantas e animais (COTTA, 2003). Devido ao seu potencial tóxico, é irritante gastrointestinal e, na forma de sais solúveis, pode causar intoxicação aguda e crônica em seres humanos (CARVALHO A. L., 2001).
CROMO (Cr):	- é considerado um elemento essencial ao organismo humano (LARINI, 1997), contudo**,** na forma hexavalente, é um elementos tóxico, podendo causar lesões na pele e câncer no pulmão (CARVALHO A. L., 2001).
COBRE (Cu):	- é um nutriente indispensável às plantas (RAVEN et al., 2007) e aos seres humanos quando em baixas concentrações, mas adquire propriedades tóxicas quando em concentrações elevadas. A ingestão de doses excessivamente altas pode acarretar irritação e corrosão da mucosa, danos capilares, problemas hepáticose renais e irritação do sistema nervoso central, seguida de depressão. A intoxicação por cobre é muito rara apesar do metal ser bioacumulativo (acumula-se nos seres vivos, inclusive no homem), podendo acarretar problemas em invertebrados e algumas espécies de peixe (CARVALHO A.L., 2001).
FERRO:	- no solo é encontrado na forma de diversos minerais, entre eles muitos são tóxicos (MOREIRA; MOREIRA, 2006). Entre os nutrientes catiônicos, o ferro é o mais abundante no solo. É um micronutriente essencial as plantas (RAVEN et al., 2007).
MANGANÊS (Mn):	- é um micronutriente essencial para as plantas (RAVEN et al., 2007). No solo faz parte da estrutura cristalina de minerais, na forma de óxidos hidratados de baixa solubilidade e ligado a matéria orgânica (COTTA, 2003).
NIQUEL (Ni):	é um micronutriente essencial as plantas (RAVEN et al., 2007) e aos animais, porém, pode causar degeneração de tecidos e mesmo câncer (COTTA, 2003).
CHUMBO (Pb):	apresenta alta toxidez, tem efeito cumulativo e pode levar à intoxicação crônica, que pode ser fatal (CARVALHO A. L., 2001).
ZINCO (Zn):	é um micronutriente essencial as plantas, todavia em altas concentrações pode ser tóxico (COTTA, 2003).

CAPÍTULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 ANÁLISES DA ÁGUA DE XISTO ANTES DO ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO

As análises da água de xisto diluída 50vezes foram realizadas em triplicata. Foram analisados pH, OC, fosfato, sulfato, cálcio, magnésio, potássio, nitrogênio total e teor de espécies metálicas.

2.1.1 pH

A análise foi efetuada por Potenciometria em que a amostra foi analisada diretamente em pH-metro Quimis-400 (APHA).

2.1.2 OC

O Oc foi determinado por Permanganimetria, onde em um frasco Erlenmeyer foi colocado uma alíquota da amostra, onde então se adicionou H_2SO_4 1:3 e $KMnO_4$ 0,00268mol/L até a cor permanecer rosa. Essa mistura foi submetida a ebulição por 10 min, tendo que permanecer a cor rosa. Posteriormente, foi adicionado Na_2CO_4 0,00625 mol/L, ficando a solução incolor. Essa solução foi então titulada com $KMnO_4$ 0,00268 mol/L até a cor levemente rósea (APHA).

2.1.3 Fosfato

A uma alíquota da amostra foi adicionado molibdato de amônio e ácido ascórbico. A solução foi homogeneizada e ficou em repouso por uma hora. Posteriormente foi feita a leitura de absorbância em 660 nm, utilizando espectrofotômetro Perkin-Elmer 35. A curva de

referência foi preparada por soluções padrões de sal de di- hidrogenofosfato de potássio dessecado. Foram preparadas soluções de concentrações1; 2; 3; 4; 5; 6 mg/L de PO_4^{-3} (APHA).

2.1.4 Sulfato

A análise foi realizada por Turbidimetria; em que foi colocado em erlenmeyer uma alíquota da amostra, cristais de cloreto de cálcio ($BaCl_2$) e 20ml de tampão. A solução foi homogeneizada. Posteriormente foi feita a leitura de absorbância em 420 nm, utilizando espectrofotômetro Perkin-Elmer 35 spectrophotometer. A curva de referência foi preparada a partir de soluções padrões de sal de sulfato de sódio anidro. Foram preparadas concentrações de 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40mg/L de SO_4^{-2} (APHA).

2.1.5 Cálcio

Essa análise foi determinada por complexação com EDTA; em que uma alíquota da amostra foi colocada em erlenmeyer, foi acrescentado KOH 20% até pH12 e gotas de indicador calcon carboxílico. Posteriormente foi titulado com EDTA 0,01 mol/L até coloração azul (APHA).

2.1.6 Magnésio

A análise de magnésio, a exemplo da realizada para o cálcio, foi determinada por complexação com EDTA, onde foi colocado uma alíquota da amostra em erlenmeyer , amônio concentrado e pastilha de tampão indicador. Posteriormente foi titulado com EDTA 0,01 mol/L até coloração verde (APHA).

As análises mencionadas foram realizadas no Laboratório 53 de Química Analítica do Campus de Uvaranas da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

2.1.7 Potássio

O potássio foi determinado por Emissão atômica de Chama em aparelho Corning – EEL. A curva de referência foi preparada por soluções padrões de sal de cloreto de potássio dessecado. As concentrações padrões utilizadas foram de 0; 2,5; 5; 7,5; 10 mg/L. Essa análise foi realizada no Laboratório 52 de Química Instrumental e Analítica do Campus de Uvaranas da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

2.1.8 Nitrogênio Total

Essa análise foi realizada pelo Laboratório de Tecnologia de fermentações da Universidade Estadual de Ponta Grossa, localizado no Campus de Uvaranas. Foi utilizada a técnica de Kjeldahl, que determina a quantidade de nitrogênio em uma amostra nas formas orgânica e amoniacal.

Em um tubo de Kjeldahl, à amostra de água de xisto foi adicionado uma mistura digestora (100 partes de sulfato de potássio, K_2SO_4, 1 parte de sulfato de cobre, $CuSO_4$, e 0,8 parte de selênio metálico) e H_2SO_4 a 95-97%. O tubo foi aquecido em chapa digestora até seu conteúdo ficar límpido. Posteriormente foi resfriado.

A solução foi colocada em aparelho de Kjeldahl MA36, onde foi adicionado uma solução de NaOH 1mol/L e solução de H_3BO_3 0,65 mol/L e gotas de indicador vermelho de metila a 0,2%, para indicar a formação de amônia. Destilado o conteúdo foi verificado a alteração de vermelho para verde, sendo então titulado com ácido clorídrico (HCl) 0,02mol/L, até a mudança para vermelho novamente.

A % do nitrogênio na amostra foi calculado pela fórmula:

$$N\% = \frac{Vx\,14{,}008x\ n\ x\ fc_a}{p_a}$$

onde:

V = volume gasto de HCl

14,008 = massa molar de N x 100 / 1000

n = normalidade do ácido

fc_a = fator de correção do ácido

p_a = peso da amostra

2.1.9 Absorção Atômica

As análises para determinação das espécies metálicas presentes na água de xisto, foram efetuadas no Laboratório de águas do Campus universitário do Centro de desenvolvimento Educacional e Tecnológico de Guarapuava (CEDETEG), da Universidade Estadual do Centro-Oeste.

A análise foi realizada por espectroscopia de absorção atômica, em aparelho Varian Spectra AAS-220.

2.2 ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO

A metodologia utilizada para o desenvolvimento dos ensaios de lixiviação foi adaptada à apresentada por Carvalho (2001).

As amostras de solo utilizadas neste trabalho foram fornecidas já peneiradas em malha de 1 mm/µm ou 16 mesh, pois são remanescentes de um estudo já realizados na Universidade Estadual de Ponta Grossa (GONÇALVES, 2008). São oriundas da Estação Experimental do (IAPAR) - Pólo Regional de Pesquisa de Ponta Grossa. Essas amostras são de um Latossolo VermelhoEscuro Distrófico Distrófico coletadas em três profundidades diferentes: de 0 a 20 cm; 20 a 40 cm e 40 a 60cm.

As amostras são provenientes de uma área experimental com plantio convencional, o solo é preparado com uso de arado de disco hidráulico e reversível, da marca LAVRALE, seguido de duas gradagens leves, com grade hidráulica de 24 discos, feitas com a finalidade de criar condições favoráveis para o estabelecimento da cultura. Esse sistema tem como característica principal um revolvimento do solo de toda área a ser cultivada, onde o implemento atua com a incorporação total ou quase total do resíduo. Na área é feita a rotação de culturas, cultivando-se cultura de cobertura no inverno (aveia preta, ervilhaca) e soja ou milho no verão, em anos alternados.

As amostras de solo foram secas em estufa a temperatura de 40ºC, até atingir peso constante. Posteriormente, cada amostra de solo, de acordo com sua profundidade de coleta, foi acondicionada em uma coluna de PVC de 20 cm de altura e 7 cm de diâmetro; totalizando três corpos de prova. Os corpos de prova forma foram chamados de acordo com a profundidade em que foram coletados: **coluna 1** (0-20 cm); **coluna 2** (20-40cm); **coluna 3** (40-60cm).

Com o objetivo de impedir o escoamento preferencial entre a amostra de solo e o cilindro de PVC, o espaço que ficaria entre a amostra de solo e o cilindro foi preenchido com uma mistura de 70% parafina mais 30% de vaselina.

Na base das colunas foi colocado um anel de PVC, com diâmetro igual ao do cilindro e com altura de 1,0 cm, para fixar uma tela de aço, com o objetivo de impedir o carreamento de partículas do solo.

Depois de colocado o solo nas colunas de PVC, as mesma receberam um fluxo constante de água de xisto diluída 50 vezes, de aproximadamente 75 gotas por min. (figura 10), foi fornecido por um conjunto de alimentação automática, chamada frascos de Mariotte como mostrado na figura 11.

FIGURA 10: Água de xisto gotejando na coluna de solo
Fonte: autoria própria, 2008

FIGURA 11: Frasco de Mariotte (no alto), alimentando a coluna de solo com água de xisto diluída 50 vezes.
Fonte: Autoria própria, 2008

Em cada corpo de prova foi colocado um litro de água de xisto diluída 50 vezes para percolar, por um tempo de aproximadamente 4 horas, e coletado em provetas como é mostrado na figura 12.

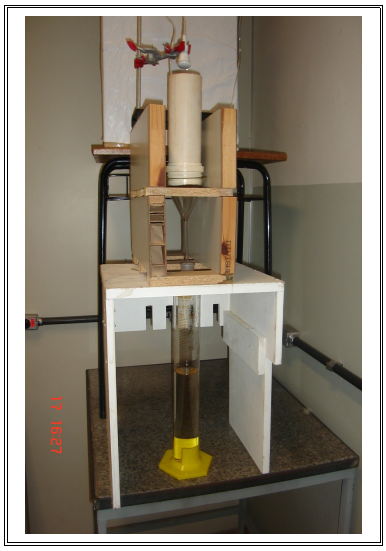

FIGURA 12: Proveta coletando o percolado
Fonte: Autoria própria, 2008

Após o ensaio, cada amostra de percolado passou pelas mesmas análises descritas anteriormente para a água de xisto (pH, OC, fosfato, sulfato, cálcio, magnésio, potássio, nitrogênio total, Absorção Atômica).

Os ensaios de lixiviação foram realizados no Laboratório de Física aplicada a Solos e Ciências Ambientais - FASCA, da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ANÁLISES DA AGUA DE XISTO, DILUÍDA 50 VEZES, ANTES DO ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO

3.1.1 Determinação de pH, OC, fosfato, sulfato, cálcio, magnésio, potássio, nitrogênio total

Na tabela 4 estão mostrados os resultados obtidos das análises químicas na amostra de água de xisto:

TABELA 4: Valores encontrados nas análises de pH, OC, fosfato, sulfato, cálcio, magnésio, potássio, nitrogênio total.

Análises	pH*	Cálcio (mg/L)	Magnésio (mg/L)	OC (mg/L)	Sulfato (mg/L)	Fosfato (mg/L)	Potássio (mg/L)	Nitrogênio Total (%)
Valores obtidos:	8,27	0	0	273,4	80,78	2,49	0	0,006

*(Amostra diluída 50 vezes)

pH

A água de xisto apresenta um caráter básico, uma vez que a média dos valores de pH encontrados correspondem a 8,27 na escala de pH.

Como a água de xisto é um subproduto do xisto, seu caráter básico pode apresentar atributos semelhantes ao de outros subprodutos dessa rocha, como o calxisto que é empregado na agricultura para corrigir a acidez do solo (PRODUTOS, 2007) e o xisto retortado que apresenta alta alcalinidade (PEREIRA; VITTI, 2004).

O caráter básico da água de xisto pode ser atribuído a uma série de substâncias desconhecidas e da interação dessas substâncias, cuja investigação poderá ser foco de estudos futuros.

CÁLCIO (Ca)

Os valores nulos para Ca podem ser atribuídos a baixas concentrações deste elemento, que não foi sensível a técnica de Complexação com EDTA, mas podem ser detectados por uma técnica de maior precisão, como a Espectroscopia de Absorção Atômica.

A importância da discussão acerca da não detecção de Ca deve-se a possibilidade da utilização dessa água como fertilizante foliar ou diretamente no solo, uma vez que o Ca^{+2} é um macronutriente que na planta faz parte da parede celular e é cofator de enzimas além de estar envolvido na permeabilidade celular (RAVEN et al., 2007). Baixos teores de Ca acidificam o solo pelo abaixamento do pH, o que faz com que aumente teores de Al^{+3} que é tóxico para as plantas cuja carência se manifesta principalmente pelo pequeno crescimento do sistema radicular (MARIA et al., 1993).

Sendo pequeno o desenvolvimento das raízes; menor será o volume de solo que a planta será capaz de explorar o que implica em uma baixa captação de nutrientes e água, tornando as culturas sujeitas as deficiências minerais e suscetíveis a déficits hídricos (MARIA et al. , 1993).

MAGNÉSIO (Mg)

O Mg é também um macronutriente e para ser absorvido pelas plantas deve estar na forma de Mg^{+2}. A análise quantitativa desse nutriente por complexação com EDTA, não se mostrou apropriada, pois as concentrações presentes poderiam se encontrar abaixo do limite de detecção dessa técnica, mas que por Espectroscopia de Absorção Atômica podem ser quantificadas.

OC

Na determinação da matéria orgânica a análise foi realizada pelo método do OC por ser eficiente e rápido comparado com o método de DQO, o qual leva cerca de duas horas de refluxo para a oxidação dos compostos (PEREIRA, 2008).

Avaliando os valores de OC na amostra de água de xisto diluída, verifica-se um alto teor de matéria orgânica que pode ser benéfica para o solo, uma vez que da degradação da mesma ocorre a formação de húmus que adsorve substâncias essenciais às plantas (LEPSCH , 2002). Tendo em vista a possibilidade da aplicação de água de xisto diluída 50 vezes no solo, uma quantidade considerável de matéria orgânica poderia ser incorporada ao mesmo e assim contribuir para a sua fertilidade (RAVEN et al, 2007; LEPSCH, 2002).

Apesar desse valor de OC ser significativo, o mesmo poderia ser maior, pois em trabalho realizado por Aquino et al (2006), a presença de interferentes como sulfeto, nitrito, tiossulfato, Fe^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2} e cloretos reduz a concentração da matéria oxidada, sendo que a presença de sulfeto combinado com Fe^{+3} (Fe_2S_3) reduz em 18% o valor teórico esperado, a presença de sulfeto combinado com Fe^{+2} (FeS) em 56% e ainda uma redução de 60% para a presença somente de sulfetos.

ENXOFRE (S)

No solo, o S encontra-se nas formas orgânica e inorgânica. A forma orgânica representa mais de 90% do S total na maioria dos solos (RHEINHEIMER et al., 2007). Porém, as plantas absorvem S do solo na forma inorgânica de sulfato (SO_4^{-2}) (RAVEN et al, 2007), que se encontra na solução do solo ou adsorvidos nos colóides (LEPSCH, 2002). A concentração de S na forma de sulfato detectada na amostra de água de xisto é alta, como mostrado na Tabela 4. Essa concentração pode ser atribuída ao conteúdo piritoso do xisto

(FERNANDES, 1999) em que o S na forma de sulfeto é com o tempo oxidado a sulfato. Isso explica o alto teor de S na amostra, na forma de sulfato, disponível para a planta, denotando a viabilidade da utilização da água de xisto como fertilizante.

A associação desse nutriente com nitrogênio em adubação foliar pode auxiliar na recuperação de pastagens de capim-braquiária (*Brachiaria decumbens* Stapf), como mostra o estudo realizado por Bonfim Silva et al (2007), onde se observou aumento da área foliar e da produção de massa seca, elevando o consumo e a eficiência no uso de água pela planta.

FÓSFORO (P)

A importância das concentrações de P, na forma de fosfato na amostra de água de xisto deve-se ao P ser um fator limitante da produtividade nos solos brasileiros (SOUZA, 1996). Segundo Araújo (1996), a produção de feijão (Phaseolus vulgaris L.) nos solos tropicais é freqüentemente limitada pela baixa disponibilidade de P. Carências de P podem acarretar atrofiamento de caule - baixo desenvolvimento - bem como morte das folhas (RAVEN et al., 2007).

A forma de P disponível para aproveitamento pela planta é PO_4^{-3}, $H_2PO_4^{-1}$ e HPO_4^{-2} (RAVEN et al, 2007). Juntamente com o K e o N, o P está entre os elementos que constituem o grupo nobre da adubação (MELLO, 1988).

Deste modo, como mostrado na Tabela 4, a concentração de fosfato é significativa, podendo auxiliar no desenvolvimento de culturas como feijão e milho, aumentando sua produtividade.

POTÁSSIO (K)

Quanto à Análise de P por Fotometria de emissão pela chama, não foi obtido valor de concentração. Este fato pode ser explicado devido a existência de uma pequena concentração de K na amostra para ser detectados pela técnica, uma vez que se descarta a possibilidade de compostos insolúveis desse cátion, já que o mesmo apresenta raros compostos dessa natureza (LEE, 2001).

Considerando que o objetivo desse trabalho é a possível utilização da água de xisto como fonte de macronutrientes e micronutrientes, a ausência ou baixa concentração de K é indesejável, já que este é um macronutriente (RAVEN, 2007) de extrema importância, uma vez que o K participa diretamente ou indiretamente de diversos processos bioquímicos envolvidos com o metabolismo de carboidratos, como a fotossíntese e a respiração, atuando como ativador de um grande número de enzimas encontradas na célula vegetal (THEODORO; MARINGONI, 2006).

NITROGÊNIO (N)

A presença de N na água de xisto, mesmo que em baixa concentração confere uma importância para a amostra em estudo, já que gastos altos são despreendidos com o uso de adubação nitrogenada. O N possui papel fundamental no metabolismo vegetal por participar diretamente na biossíntese de proteínas e clorofilas (ANDRADE et al., 2003). A produção de matéria seca (MS) das gramíneas tropicais está diretamente relacionada à aplicação de níveis crescentes de nitrogênio (QUADROS et al., 2002).

No entanto, na maioria dos solos brasileiros encontra-se o N em quantidades insuficientes, tornando-se importantíssimo um fornecimento exógeno em concentração adequada para garantir o crescimento, desenvolvimento e a produtividade das plantas de milho (BELARMINO et al., 2003).

A forma como o N é absorvido pelas plantas é como nitrato (NO_3^{-2}) e amônio (NH_4^+) (LUZ, 2008; RAVEN, 2007), e deste modo para avaliar o conteúdo de N da amostra, optou-se pela análise de nitrogênio total, em que obteve-se 0,006%. Este valor não é um valor considerável se levarmos em conta a quantidade de 125 kg ha^{-1} de N, utilizadas na cultura do girassol como no estudo realizado por Carvalho & Pissaia (2002). Mas deve ser considerado se analisarmos que com fertilizante de uso rotineiro (uréia), em trabalho realizado com híbrido de milho BR 206 por Deuner et al (2008), a aplicação de 0,5% de uréia no solo, proporcionou maior altura de plantas. No entanto, quando a concentração aumentou para 1,0% houve uma tendência a decréscimo na altura das plantas, indicando que esta concentração pode ter sido um nível elevado ou tóxico de uréia, afetando negativamente a altura das plantas. Com isso, seria interessante estudar o desenvolvimento de plantas pelo uso de água de xisto quanto aos teores de N no solo.

Quando da utilização da uréia via foliar nas concentrações de 0,5 e 1,0% Deuner (2008), observou que em ambos teores, o N foi efetivamente absorvido e utilizado para o crescimento em altura das plantas. Trabalho realizado com a aplicação de água de retortagem de xisto a 0,5% como fertilizante foliar aumentou em 27,4% a produção de pimentão (PEREIRA; MELLO, 2002), contudo o trabalho não apresenta dados em teores de N. Assim, sugere-se a viabilidade de estudos com a água de xisto para aplicação via foliar uma vez que pouco se conhece sobre as situações nas quais os fertilizantes foliares podem complementar os fertilizantes aplicados via solo, visando ao aumento da eficiência de uso do nutriente, da produtividade e lucratividade (CARVALHO et al. 2001).

3.1.2 Análises por espectroscopia de absorção atômica

Na tabela 5 são mostradas as concentrações das análises por Absorção Atômica da água de xisto através da técnica de espectroscopia por absorção atômica. Estes resultados são referentes à água de xisto diluída 50 vezes, que não passou pelo processo de lixiviação.

TABELA 5: Valores de concentrações dos elementos na água de xisto (diluída 50 vezes) por Espectroscopia de Absorção Atômica

Elementos	Fe	Cu	Pb	Cr	Zn	Mn	Ca	Mg	K	Cd
Valores obtidos	0,09	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	0,36	0,05	0,20	0,02
Unidade	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Valores de efluentes industriais permitidos pelo CONAMA 357 de 17/03/05	15	1,0	0,5	0,5	5,0	1,0	**	**	**	0,2
Unidade	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L

** : não especificado pelo CONAMA

Observando os valores especificados pelo CONAMA para efluentes industriais, verifica-se que todas as espécies metálicas presentes na água de xisto, estão abaixo do limite máximo permitido.

Os valores obtidos para Ca e Mg mostrados na Tabela 5, indicam a presença dos mesmos, mas em concentrações muito pequenas, que como já discutidos anteriormente, não seriam sensíveis à técnica de Complexação com EDTA. O mesmo pode ser considerado para o K, que não foi detectado por Fotometria de Emissão de chama.

A existência de micronutrientes na água de xisto é importante, pois no Brasil, os micronutrientes que limitam a produção dos citros são principalmente o zinco(Zn) o manganês (Mn) e o boro (Bo), seja pela falta real no solo ou pela influência de fatores que limitem sua disponibilidade. Altos índices de produção bem como uma ótima qualidade de

frutos cítricos somente é alcançada através do equilíbrio no fornecimento de macro e micronutrientes, os quais atuam direta ou indiretamente no metabolismo vegetal (VITTI, 1989).

O chumbo (Pb) e o cádmio (cd) não desempenham nenhum papel de importância biológica (são elementos poluentes mutagênicos perigosos). Suas concentrações apesar de estarem abaixo das permitidas pelo CONAMA devem ser consideradas, uma vez que o volume de água de xisto produzido por dia é $300m^3$; e esses elementos se acumulam nos organismos, principalmente o Pb, sendo muito tóxicos (COTTA, 2003; CARVALHO, 2001).

Para o uso da água de xisto como fertilizante foliar se faz necessário um tratamento dessa água para remover esses elementos, pois com a aplicação de doses sucessivas há o acúmulo dessas espécies metálicas, que quando disseminadas no meio ambiente podem contaminar plantas, animais e os indivíduos, seja pela alimentação ou por qualquer outro motivo.

Segundo Singh et al. (1991) *apud* Rossi & Lima (2001), analisando o efeito do Cd em vegetais aquáticos, relataram que, quando as plantas são expostas a este elemento, ocorre um desarranjo no desenvolvimento e na diferenciação celular no estágio juvenil e no crescimento, provocando portanto, estresse nestas plantas.

O Cd pode ser adicionado ao solo via fertilizantes fosfatados. É facilmente absorvido nas plantas e tem potencial de entrar na cadeia alimentar humana, causando sérios problemas de saúde (DIAS et al., 2001)

O Cr apesar de ter papel biológico importante para os indivíduos (LARINI, 1997) e estar em concentrações abaixo dos limites do CONAMA, quando se encontra na forma de Cr^{+6} é muito tóxico (CARVALHO, 2001). A técnica utilizada não nos permite especificidade, e assim não se têm informações de qual estado de oxidação ele se encontra.

O Mn dentre os micronutriente, juntamente com o ferro (Fe) e o cloro (Cl), é exigido em maior quantidade pela planta. Sua ausência faz com que o crescimento seja prejudicado e desenvolvam-se sintomas característicos de deficiência. Por outro lado, na presença de quantidades excessivas de suas formas trocável e solúvel no meio de crescimento, os tecidos vegetais também apresentarão elevadas quantidades desse nutriente, podendo atingir níveis tóxicos. A toxidez de Mn geralmente afeta mais severamente a parte aérea do que as raízes Aparentemente, as plantas absorvem e transportam esse nutriente em excessivas quantidades, do que resulta acúmulo nas folhas, produzindo-se sintomas bem definidos FOY (1973) *apud* VELOSO et al.(1995).

As concentrações de Zn são significativas se considerarmos que plantas mantidas em estágios extremos de deficiência de Zn, o aumento de auxina ocorre em poucos dias após a aplicação de Zn na solução. O Zn não é requerido somente na síntese de auxina, mas para a manutenção de um estado ativo da planta (KERSTEN et al., 1995).

3.2 ANÁLISES DO PERCOLADO DE ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO

A tabela 6 nos mostra os valores da análise química do solo utilizado no ensaio de lixiviação:

Tabela 6: Análise química do solo

	mg/dm³		**Unidade: $cmol_c$ / dm³ de solo**			
Amostras de solo	P	*pH*	Al	Ca	Mg	K
Coluna 1: 0-20	10.3	4,60	0,30	3,95	1,75	0,28
Coluna 2: 20-40	2,1	4,80	0,10	3,45	1,80	0,13
Coluna 3: 40-60	3,8	4,80	0,15	3,85	1,90	0,10

Fonte: IAPAR

3.2.1 Determinação de pH, OC, fosfato, sulfato, cálcio, magnésio, potássio, nitrogênio total no percolado

Os resultados das análises do percolado, proveniente das colunas de lixiviação estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7: Valores obtidos do percolado das análises de pH, cálcio, magnésio, OC, sulfato, fosfato, potássio e nitrogênio total

Amostra / Análises	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3
pH	6,92	6,73	6,42
Cálcio (mg/L)	50,86	27,26	21,24
Magnésio (mg/L)	30,80	13,12	15,56
OC (mg/L)	158,98	156,2	153,34
Sulfato (mg/L)	40,68	33,26	37,82
Fosfato (mg/L)	0,864	0,808	0,654
Potássio (mg/L)	8,703	8,373	3,336
Nitrogênio Total (%)	n.d*.	n.d*.	n.d*.

n.d*. (não detectado).

pH

Pelos resultados, o pH do percolado para as três profundidades de solo ficou menor que o valor anterior à lixiviação, e inferior a 7. O solo apresenta um caráter ácido, como mostrado na tabela 6, que alterou o pH da água de xisto. Porém, o aumento da acidez a medida que se avança em profundidade não condiz com o pH do solo nessas profundidades, como mostra a tabela 6, onde se observa um leve aumento no pH.

CÁLCIO e MAGNÉSIO

Valores de Ca^{+2} e Mg^{+2} não foram detectados por Complexação com EDTA na água de xisto, contudo no percolado os valores encontrados por Complexação com EDTA são muito significativos, o que implica na lixiviação dos mesmos pela água de xisto.

Os valores de Ca no percolado vão diminuindo a medida que se tem maior profundidade e essa concentração maior na camada mais superficial pode estar associada também a maior quantidade desse nutriente no solo devido a este ter sido acrescido por calagem, como corretivo de acidez. A concentração maior de Ca na coluna 1 está de acordo com a análise química do solo como mostrado na tabela 6, uma vez q se tem maior concentração nessa camada, espera-se que um teor maior seja sido .

De modo semelhante ao Ca, pode ter ocorrido com o Mg, que no percolado a concentração é maior na coluna 1, porém o valor de Mg na coluna 3 é mais elevado que na coluna 2, o que pode ser explicado por uma mobilidade maior desse cátion nessa camada de solo (MARIA et al., 1993). Esses valores no percolado condizem com o mostrado para o solo na tabela 6. A lixiviação pode ter sido favorecida pela acidez do solo que possibilitou o arraste desses cátions que estariam na solução do solo.

Todavia, pela análise como um todo do solo nas três colunas em comparação com o percolado dessas colunas, o maior teor de Mg no solo é verificado na coluna3 que corresponde a maior profundidade, não concordando com os valores do percolado, em que a maior concentração desse nutriente corresponde a camada 1, camada mais superficial, e portanto, nesse caso, a lixiviação não se deu de acordo com a maior concentração no solo, como para o Ca.

OC

O resultado para o OC denota que a quantidade de matéria orgânica no percolado foi menor que a existente na água de xisto, indicando que foi incorporada no solo.

A análise de como ocorreu a incorporação da matéria orgânica é um dos possíveis temas para trabalhos. A análise de C orgânico total e C na forma de ácidos húmicos e fúlvicos pode constatar como se deu essa incorporação (PEREIRA et al, 2008).

ENXOFRE

Os níveis de S na forma de sulfato também foram menores que os da água de xisto antes da lixiviação o que pode ser atribuído a sua adsorção no solo, e discordam do apontado por Raven et al. (2007), que indica que devido as cargas negativas do solo (matéria orgânica e argila), a tendência dos ânions é serem s.

O ocorrido com o sulfato pode ser explicado pelo trabalho realizado por Franchini (2000) em que nas camadas mais profundas do solo a adsorção de fosfato é maior possivelmente devido ao menor teor de matéria orgânica, a qual apresenta alta capacidade de troca de cátions. Dessa forma, o sulfato é mais facilmente da camada arável do solo e retido em maior quantidade no subsolo. Assim, baseado na concentração antes e após lixiviação cerca de 49,64 % de sulfato ficou retida na camada de 0-20 cm , 58,83 % na 20-40 cm e 53,18 % correspondente a 40-60 cm, onde porém ocorre uma discrepância, e o valor é menor que na profundidade intermediária. Outro fator na adsorção do sulfato é explicado por Franchini (2000) pelo valor do pH. A diminuição na adsorção de sulfato é ocasionada pela elevação do pH do solo, uma vez que o solo pode apresentar elevação do número de cargas negativas com a elevação da alcalinidade. Considerando um raciocínio contrário, em que há diminuição do pH do solo (diminuição de cargas negativas),como mostrado na tabela 6, a conseqüência seria a adsorção do sulfato iria aumentar, condizendo com o proposto por Franchini (2000). Análogo pode ter ocorrido nesse experimento em decorrência do pH do percolado ter caráter ácido como mostrado na tabela 7, favorecendo a adsorção de sulfato.

FÓSFORO

O fosfato a exemplo do sulfato, por apresentar cargas negativas (ânion), e as cargas do solo ser predominantemente negativas, deveria ser repelido e (RAVEN et al., 2007). Porém, como mostrado pela concentração após lixiviação, o valor de fosfato diminuiu.

Em pH 5 e 7 a tendência do fosfato é formar precipitados insolúveis que ficam adsorvidos principalmente na superfície de compostos contendo ferro, alumínio e cálcio (LUCHESE; FAVERO; LENZI, 2001; MELLO, 1988), como sugere a reação:

$$Al^{3+}{}_{(aq)} + H_2PO_4^- + 2H_2O \rightarrow 2H^+{}_{(aq)} + \underset{\textbf{insolúvel}}{Al(OH)_2H_2PO_4}$$

Em solos predominantemente ácidos a presença de alumínio (Al^{+3}) pode levar a precipitação de fosfato de alumínio ou combinações com ferro (LUCHESE et al.,2001; VIEIRA, PASSARELLI, 1996), o que pode explicar a adsorção do fosfato, tendo em vista que o pH da água de xisto acidificou após percolação. Pela tabela 6, a adsorção de fosfato se faz coerente, pois observa-se a presença de alumínio e o pH do solo é ácido, promovendo a formação dos precipitados.

Ainda, em solos ácidos na presença de óxidos hidratados de ferro, alumínio, titânio e manganês o fosfato pode ficar retido na forma de fosfato básico na superfície desses óxidos. Argilas silicatadas fixam fósforo por substituição de OH de suas superfícies (LUCHESE et al 2001; VIEIRA; PASSARELLI, 1996). Os valores de fosfato encontrados no percolado, corresponde a possibilidade da formação de precipitados e com a influência do pH do solo, ao se levar em consideração os valores de pH e alumínio no solo, mostrados na tabela 6.

De acordo com a diferença existente nas concentrações de fosfato na água de xisto e no percolado, pode se realizar uma estimativa em porcentagem de quanto de fosfato ficou no solo. Os dados mostram que: à medida que se têm maior profundidade os teores de fosfato retidos no solo vão aumentando: 65,31% para a coluna 1; 67,60 % na coluna 2 e 73,76 % na coluna 3 e apesar do valor de pH do solo ter um leve aumento na camada mais profunda, ainda é ácido, favorecendo a formação dos compostos insolúveis.

NITROGÊNIO

Quanto a concentração de nitrogênio total que não foi detectada após á lixiviação. Araújo et al.(2007) que sugere que em regiões úmidas ou que receberam grande quantidade de material orgânico, o comportamento do N no solo é mais complexo e dinâmico e tem havido dificuldades em se utilizar apenas a análise do teor de N-total ou N-NO_3 no solo para avaliar as carências de N. Nesses casos, a determinação da quantidade de nitrogênio a ser aplicada pode então ser baseada no potencial de produção de frutos do sistema ou na necessidade da cultura (ARAÚJO et al., 2007).

Outro fator pode ser devido a adsorção nos colóides do solo, ou então devido a perdas de N por volatizarão como NH_3, que ocorre principalmente na aplicação de fertilizantes amídicos em solo seco (SANGOI et al., 2003).

POTÁSSIO

O K foi , pois por Fotometria de Chama realizada na água de xisto antes da percolação não foi detectado, enquanto que no percolado, como mostrado na Tabela 7, foram encontradas concentrações consideráveis desse macronutriente demonstrando sua retirada do solo. Apesar da alta mobilidade do K em solo (MARIA et al., 1993), as concentrações de K foram menores na coluna 3, comparada com a 2 e a 1 e isso pode ser explicado com base na

maior disponibilidade desse elemento nas camadas mais superficiais, porque podem ter ficado em contato com restos de vegetais deixados na superfície do solo que contribuíram para o maior índice de potássio nessa camada (ROSOLEM et al., 2006). Os valores de concentração de K no correspondente aos valores do solo na camada mais superficial e estão de acordo com a maior disponibilidade desse elemento nessa camada, como mostrado na tabela 6.

3.2.2 Análises por Espectroscopia de Absorção Atômica

Na tabela 8 são mostradas as concentrações dos elementos obtidas por Espectroscopia de Absorção Atômica do líquido percolado.

TABELA 8: Valores de concentrações dos elementos no percolado por Espectroscopia de Absorção Atômica

Elementos	Unidade	Água de xisto (antes da percolação)	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3
Ferro	mg/L	0,09	0,60	0,52	2,05
Cobre	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Chumbo	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cromo	mg/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Zinco	mg/L	0,02	0,06	0,03	0,04
Manganês	mg/L	<0,01	0,63	0,50	0,77
Cálcio	mg/L	0,36	43,8	22,6	22,2
Magnésio	mg/L	0,05	20	7,87	7,44
Potássio	mg/L	0,20	9,15	9,85	3,04
Cádmio	mg/L	0,02	0,02	<0,01	0,02

Faz necessário salientar que análises por Absorção Atômica indicam os elementos presentes, mas não fornecem especificidade, ou seja, se estão na forma metálica ou de íons. Deste modo, concentrações de um determinado elemento não necessariamente se encontram em uma forma passível de serem aproveitados pela planta.

Avaliando as concentrações dos elementos no percolado percebe-se que independente da profundidade o elemento que teve maior lixiviação foi o Ca, seguido do Mg e do K. A lixiviação tanto de Ca como de Mg se deu em maior intensidade na camada mais superficial que corresponde a coluna 1, provavelmente como já discutido anteriormente devido a maior disponibilidade desses elementos nessa camada pela possível aplicação dos mesmos como corretivos de acidez, porém o valor para o magnésio ainda é discrepante se comparado com a análise química do solo.

O K apresentou uma maior concentração no percolado correspondente a coluna 2, devido a sua maior mobilidade no solo e assim foi em maior concentração nessa camada intermediária. Rosolem et al. (2006) observou que nas camadas até 4 cm de profundidade, parece ocorrer saturação dos sítios de retenção do K, mesmo no caso do K não trocável e deste modo, o K que fica na solução do solo é passível de lixiviação às camadas mais profundas. Os valores de Cu, Pb e Cr no percolado, quando comparados ao da água de xisto, percebe-se que se mantiveram inalterados para qualquer profundidade, não sendo incorporados ao solo.

A concentração de Cd teve uma alteração na coluna 2, mostrando que nessa profundidade provavelmente o Cd pode ter sido adsorvido.

O fe e o Mn foram s em todas as profundidades, sendo que no percolado correspondente a camada mais profunda foi o que apresentou a maior concentração desses elementos.

O Zn apresentou teores maiores no percolado correspondente a camada mais superficial. Os valores de cátions s podem ser associados a concentrações de alumínio no solo, como mostrada na tabela 6, em que esses cátions foram s provavelmente por terem sido substituídos pelo alumínio.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

4.1 ANÁLISES DA ÁGUA DE XISTO ANTES DA LIXIVIAÇÃO

O pH da água de xisto apresenta caráter básico, semelhante a outros subprodutos do processo de retortagem da rocha, como o calxisto e o xisto retortado.

Ca e Mg demonstraram valores de concentração nulos por complexação com EDTA, possivelmente pela concentração presente ser menor que o limite de detecção para esta técnica. Apesar da análise por Absorção Atômica revelar uma certa concentração de Ca e Mg, a concentração é pequena, demonstrando carência desse nutriente na água de xisto.

O OC foi significativo, demonstrando uma boa concentração de matéria orgânica que investigada quanto sua composição poderá ser benéfica na fertilidade do solo.

A concentração de S na forma de sulfato, forma disponível para a planta, é grande. Esse valor pode ser atribuído ao grande teor de sulfeto presente na rocha na forma de pirita. Esse sulfeto, em reação com o oxigênio dá origem ao sulfato explicando o alto valor obtido desse macronutriente.

O P na forma disponível para a planta como fosfato encontrado na água de xisto vem enumerar a viabilidade da utilização dessa água como fertilizante.

O teor de nitrogênio total encontrado na água de xisto em torno de 0, 006% não é muito alto. Contudo, se considerarmos que esse nutriente estivesse em uma forma disponível para a planta, pode-se tornar viável a utilização dessa alternativa de adubação considerando os custos e possíveis benefícios na produtividade.

Pela técnica de Emissão por Fotometria de Chama, não se obteve valor de concentração de K dentro dos limites de detecção. Todavia, por Absorção Atômica verifica-se valor significativo desse nutriente na água de xisto e micronutrientes como Mn, Zn, Cu, e espécies metálicas como Pb, Cd, Cr, e Fe.

4.1.2 ANÁLISES DO PERCOLADO DO ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO

O pH do percolado apresentou caráter ácido, tendo um leve aumento nessa acidez nas amostras correspondentes a maior profundidade, o que pode ter sido ocasionado por adição de corretivos de acidez do solo, demonstrando então a camada mais superficial um caráter de menor acidez.

O valor de concentração de Ca e Mg determinado no percolado tanto por Complexação com EDTA e principalmente por Absorção Atômica, indicam que esses cátions foram s do solo, pois apresentavam baixas concentrações na água de xisto. As concentrações de Ca na coluna 3 e 2 foram maiores que na coluna 1 como mostrado na Tabela 7 e confirmados na Tabela 8 por Absorção Atômica e pode ser devido a sua maior disponibilidade no solo pela adição dos mesmos como corretivos de pH.

O OC apresentou um valor muito menor para o percolado de cada coluna se comparado com o valor existente na água de xisto antes da lixiviação. Comparando o valor de OC entre as colunas, verificou-se que o valor obtido na coluna 3 foi menor em relação a coluna 2 e a 1, indicando que a medida que se avança em profundidade do solo, o teor de matéria orgânica no percolado diminui, o que pode indicar que a mesma foi incorporada no solo e que essa incorporação ocorreu principalmente nas camadas mais profundas do solo.

Os valores de sulfato encontrado no percolado foram menores que os presentes na água de xisto antes da lixiviação, mostrando que o mesmo ficou no solo, principalmente na camada de profundidade 20-40 cm, o que corresponde a um valor de 58,83% de fosfato adsorvido no solo.

As concentrações de fosfato também foram menores no percolado que na água de xisto, mostrando que esse nutriente ficou no solo. A camada do solo que apresentou maior retenção de fosfato foi a de maior profundidade, cerca de 73,76%.

Nitrogênio total não foi detectado no percolado, provavelmente foi incorporado ao solo ou ainda pode ter sido volatilizado. Considerando, mesmo que sendo pequeno o teor de N na água de xisto, seria de grande importância que o mesmo fosse incorporado ao solo, pois contribuiria com a sua fertilidade. Todavia, para que isso também fosse relevante esse N deveria estar em uma forma disponível para a planta ou passível de ser aproveitada.

A amostra de água de xisto não apresentou valor relevante de K, sendo carente nesse nutriente, porém, no percolado em todas as profundidades, principalmente na camada mais superficial que corresponde à raízes de muitas culturas, o valor de K foi considerável, demonstrando que o mesmo foi pela água de xisto.

No percolado se obteve alta concentração de ferro, sendo que na camada mais profunda a lixiviação pela água de xisto ocorreu com maior intensidade. O Mn também foi do solo em todas as profundidades, sendo que a camada mais profunda foi a que apresentou o teor mais elevado. O Zn foi em maior proporção na camada mais superficial. Pb, Cd e Cr se mantiveram no percolado praticamente nas mesmas concentrações que na água de xisto, indicando que os mesmos não foram incorporados ao solo. O Cu manteve sua concentração constante no percolado comparado à água de xisto. De modo geral, todos os cátions do solo foram s do solo pela água de xisto.

O uso da água de xisto como uma alternativa de fertilizante pode ser viável devido possível adsorção de alguns nutrientes no solo. Contudo proporcionou principalmente a lixiviação de Ca, K e Mg.

4.2 PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Realizar ensaio de lixiviação com água de xisto com diferentes tipos de solo em mesma profundidade, para verificar como se dá a lixiviação dos componentes presentes.

Efetuar no solo antes e após o ensaio de lixiviação, as mesmas análises que serão feitas para o percolado, tendo assim um parâmetro mais preciso do que ficou retido.

Fazer análises de teor de carbono do solo antes e após o ensaio de lixiviação e deste modo determinar a relação C/N, e com isso explicar a natureza da matéria orgânica do solo e da água de xisto.

Efetuar análise de IV da água de xisto e do percolado e assim deduzir os grupos funcionais e suas contribuições nas propriedades da água de xisto.

Fazer um estudo mais detalhado da matéria orgânica presente na água de xisto, separando o material húmico do não – húmico através do fracionamento das substâncias húmicas.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, H. C. ; ERNANI, P. R. ; ALBUQUERQUE, J. A. ; NICABO JR, J. ; ALMEIDA, D. Influência da adição de um resíduo alcalino da indústria de papel celulose na lixiviação de cations em um solo ácido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. V. 32, n. 4. Viçosa-SP, ago2008.

ANDRADE, A. C.; FONSECA, D. M.; QUEIROZ, D. S.; SALGADO, L. T.; CECON, P. R. Adubação nitrogenada e potássica em capim-elefante (*pennisetum purpureum* schum. cv. napier). **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, p. 1643-1651, dez. 2003.

ANJOS, A. R. M. **Influência dos resíduos da mineração do xisto no crescimento e na composição química da aveia preta cultivada em vaso com ênfase em metais pesados**. 1993, 159 f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1993.

APHA – AWWA – WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 20. ed. Washington: American public Health Association, 1998.

AQUINO, S. F. de; SILVA, S. de Q.;CHERNICHARO, C. A. L.; Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbicos. **Engenharia Sanitária e Ambiental,** Vol 11, N° 4, Rio de Janeiro: 2006.

ARAÚJO, A. P. **Eficiência de absorção e utilização de fósforo em genótipos de feijoeiro (Phaseolus vulgaris L.) sob fixação biológica de nitrogênio.** 1996, 313 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996.

ARAUJO, C. de; FONTES, P. C. R.; SEDIYAMA, C. S.; COELHO, M. B. Critérios para a determinação da dose de nitrogênio a ser aplicada no tomateiro em ambiente protegido. **Horticultura Brasileira**, v.25 n.3 Brasília jul./set. 2007.

ATANÁSIO, G. Relatório da Graduação do PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS DA ANP PARA O SETOR PETRÓLEO E GÁS – PRH – ANP/MME/MCT. Florianópois, UFSC, 2002. Disponível em: WWW.anp.gov.br/capital. Acesso jan. 2009.

BAIRD, C. **Química ambiental**. Tradução de Maria Angeles Lobo e Luiz Carlos Marques Carrera. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BASTOS, A. L. **Fluxo difusivo, desenvolvimento do milho e atributos do solo influenciados por doses de fósforo em solos do Estado de Alagoas.** 2006, 100 f, Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Federal da Paraíba, Areia, 2006.

BELARMINO, M. C. J.; PINTO, J. C.; ROCHA, G. P.; FERREIRA NETO, A. E.; MORAIS, A. R. de. Altura de perfilho e rendimento de matéria seca de capim-tanzânia em função de diferentes doses de superfosfato simples e sulfato de amônio. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 27, n. 4, p. 879-885, jul./ago. 2003.

BONFIM SILVA, E. M.; MONTEIRO, F. A.,SILVA,I.J.A. Nitrogênio e enxofre na produção e no uso de água pelo capim-bráquiária em degradação. Revista Brasileira de Ciências do Solo, v. 31, n. 2, Viçosa, p.309-307, abr.2007.

CARVALHO, A. L de**. Contaminação de águas subsuperficiais em área de disposição de resíduos sólidos urbanos:** o caso do antigo lixão de Viçosa – MG. 2001, 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

CARVALHO, D. B.; PISSAIA, A. Cobertura nitrogenada em girassol sob plantio direto na palha. **Scientia Agrária**, Piracicaba, v. 1/2, p. 41-45, 2002.

CARVALHO, J. Xisto pode ser alternativa na agricultura. Artigo disponível em: <http://www.paranaonline.com.br/canaltecnologia> Acesso jan 2008.

CARVALHO, M. A. C. de; PAULINO, H. B.; FURLANI-JUNIOR, E.; BUZETTI, S.; SÁ, M. E. de; ATHAYDE, M. L. F. de. **Uso da adubação foliar nitrogenada e potássica no algodoeiro**. Campinas: Bragantia, 2001.

CASTILHOS JÚNIOR,A.B. de (Coord.). **Resíduos sólidos urbanos**: aterro sustentável para municípios de pequeno porte. Rio de Janeiro: ABES, RIMA, 2003. 294p**.**

CONAMA. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama> Acesso em jan 2009.

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 Química e Ambiental,** Campina Grande, v.10, n.1, p. 84-88, Mar. 2006.

COTTA, J.A.O. **Diagnóstico ambiental do solo e sedimento do parque estadual turístico do Alto Ribeira (PETAR)**. 2003, 116f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

COTTA, J.A.O.; REZENDE, M.O.; PIOVANI, M.R. Avaliação do teor de metais em Sedimento do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – Petar, São Paulo, Brasil. **Quím. Nova**, São Paulo, v.29, n° 1, p. 40-45, jan./fev. 2006.

DEUNER, S; NASCIMENTO, R. do; FERREIRA, L. S.; BADINELLI, P. G.; KERBER, R. S. Adubação foliar e via solo de nitrogênio em plantas de milho em fase inicial de desenvolvimento. **Ciência e Agrotecnologia,** v. 32, n. 5. Lavras set./out. 2008.

DIAS, M.C. Região sul avança nas pesquisas com o mineral. 2005 Disponível em: <http://www.camara.gov.br/internet/agencia> . Acesso em: 25 jan. 2007.

DIAS, N. M. P.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácricos. Revista Brasileira de Engenharia agrícola e Ambiental, Campina Grande, v. 5, n. 2, Ago. 2001.

ESPECIALISTAS defendem o uso de xisto na agricultura. Disponível em: <http: www.agrosof.com>. Acesso em: 25 jan. 2007.

FACHINET , Willian. Xisto betuminoso. Artigo disponível em <http://www.colaweb. com/quimica/xisto> Acesso em jan 2009.

FERNANDES, A. M. P. Caracterização da variação do lençol freático nas áreas de mineração de "xisto" (folhelho pirobetuminoso) em São Mateus do Sul- Paraná. 165f. Dissertação (Mestrado em Geologia). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1999.

FOY, C.D. Manganese and plants: Washington, National Academy of Sciences, 1973. p. 51-76.

FRANCHINI, C. da C. **Adsorção de Fosfato e Sulfato em Solos com Cargas Elétricas Variáveis da Região de Ribeirão Preto - SP**. 88f. Dissertação (Mestrado em Geologia). Universidade Est.Paulista Júlio de Mesquita Filho/Rio Claro, 2000.

GADOTTI, R.F. **Avaliação da contaminação das águas superficiais e subterrâneas adjacentes ao "lixão" da cidade de São Carlos.** São Carlos: EESC/USP, 1997. 150p. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, 1997.

GONÇALVES, D. **Caracterização Mineratológica por Difração de rios X e Método de Rietveld da Fração Argila de um Latossolo Vermelho Distrófico em Três Manejos Diferentes.** 176 f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada). Universidade Estadual d ePonta Grossa, Ponta Grossa, 2008.

GONÇALVES, P. B.; MIYAZAWA, M.; OLIVEIRA, E. L. de; PAVAN, M. A. **Disponibilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo de xisto pirobetuminoso para o feijoeiro.** 2004**.** Disponível em: <https://sec.sbq.org.br/cd29ra/resumos> . Acesso em 01 fev. 2007.

JORDÃO, C.P. et al. Adsorção de íons Cu^{2+} em latossolo vermelho – amarelo húmico. **Quím.Nova**, Rio de Janeiro, v.23, n.1, p.6-11, jan/fev. 2000.

KERSTEN, E. LUCCHESI, , A. A.; GUTIERREZ, L. E.. Efeitos do boro e zinco no teor de carboidratos solúveis, aminoácidos totais e no enraizamento de estacas de ramos de ameixeira *(prunus salicina* lindl). **Scientia Agrícola**. Piracicaba, v.52 n.2. Piracicaba, maio/ago. 1995.

LARINI, L. **Toxicologia**. 3.ed. São Paulo: Manole, 1997.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa.** Volume único, 5. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2001.

LEPSCH, I. F. **Formação e Conservação dos solos**. 1. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2002, 178f.

LINHA ABERTA EMBRAPA CLIMA TEMPERADO. Disponível em: <http://www.cpact.embrapa.br/linha>**.** Ano 11, n.465, abr. 2005. Acesso em: 25 jan. 2007.

LOPES, A.S.; GUILHERME L. R. G. ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. **Boletim técnico n° 2 interpretação de análise do solo: conceito e aplicações**. São Paulo: ANDA, 1992. 64 p.

LUCHESE, A. V. ; COSTA, A. C. S. da ; SOUZA JR, I. G. Lixiviação de íons após a aplicação de resíduos orgânicos de uma indústria farmoquímica. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental** V. 12, n. 2. Campina Grande-PB, abril 2008, p. 189-199.

MARIA de, I.C; ROSSETO, R.; AMBROSANO E.J.; CASTRO de, O.M.; NEPTUNE, A. M. L. Efeito da adição de diferentes fontes de cálcio no movimento de cátions em colunas de solo. **Ciência Agrícola**, Piracicaba, v. 50, n.1, p. 87-98, Mai 1993.

MELLO, F.A.F.de. et al. **Fertilidade do Solo**. 3. ed. São Paulo: Nobel, 1988. 400p.
MIRANDA, J. H. de; DUARTE , S. N.. Manejo de água e solo: modelo para simulação da dinâmica de nitrato em colunas verticais de solo não saturado. **Revista Brasileira de Eng. Agrícola Ambiental.** Vol. 6, n. 2. Campina Grande, 2002.

NASCIMENTO, D. **Estudo químico do solo e do aterro controlado do Botuquara.** 138f. Mestrado (Mestrado em Química Aplicada). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.

NOVAIS, R. F. de.; ALVAREZ, V.H.; SCHAEFER, E.G.R. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. v. 1, 2000.

PAES, R.F.C. **Caracterização do chorume produzido no aterro da Murbeca – PE.** 2003, 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Estadual de Campina Grande, Campina Grande, 2003.

PEREIRA, C. E. B.;ORNELAS, R.M.; SÁ, P.F.G. de. **Estimativa e Quantificação de Matéria Orgânica em Águas** – Uma Avaliação Metodológica e Proposição de Mudanças. ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Disponível em: < http:// www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes97/estimativa.pdf >. Acesso em: 10 jan. 2008.

PEREIRA, H. S.; MELLO, S. C. Aplicações de fertilizantes foliares na nutrição e na produção do pimentão e do tomateiro. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v.20, n.4, p. 597-600, Dez. 2002.

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. 317-321, Jun. 2004.

PERUSSO, C. R. **Aproveitamento do xisto retortado da Formação Irati: Obtenção de sílica e desenvolvimento de compósitos com copolímero de estireno e butadieno – SBR.** 2000, 200 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

PETROSIX é referência mundial. Disponível em: <http://www2.petrobras. com.br/portugues/ ads/Petrobras.html> Acesso em jan de 2009.

PILLON, C. N. Nichos e oportunidades para novos insumos agrícolas. 2006. Artigo em Hypertexto Disponível em:<http://www.infobibos.com/Artigos/2006_3/Nichos>. Acesso em: 25 jan. 2007.

PIMENTEL P. M.; SILVA JÚNIOR, C. N.; MELO D. M. A; MELO, M. A. F.; MALDONATO, G. ; HENRIQUE D. M. Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução. **Cerâmica,** São Paulo v.52, n.323, p. 194-199, jul./set. 2006.

PRODUTOS. 2007. Disponível em: <http://www2.petrobras.com.br/espaçoconhecer>. Acesso em: 25 jan.2007.

QUADROS, D.G.; RODRIGUES, L.R.A.; FAVORETTO, V. et al. Componentes da produção de forragem em pastagens dos capins Tanzânia e Mombaça adubados com quatro doses de NPK. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.31, n.6, p.1333-1342, 2002.

RAVEN, H. P.; EVER, R.F.; EICHHORN, S. E. **Biologia Vegetal**. 7. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A, 2007.

RHEINHEIMER, D.S. et al. **Situação da fertilidade dos solos no Estado do Rio Grande do Sul**. Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Solos, 2001. 41p. (Boletim técnico, 2).

RIBEIRO,C.A. S.; RIGHESSO, E. D´OLIVEIRA, G.S.M.; IVO, O.C. Xisto energia em potencial: PETROBRAS, 1964.

ROSA A.H. **Desenvolvimento de metodologia para extração de substâncias húmicas de turfas utilizando-se hidróxido de potássio**, 1998, 99p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho, Araraquara, 1998.

ROSOLEM, C. A.; SANTOS, E. P.; FOLONI, J. S. S.; CALONEGO, L. R. F. Potássio no solo em conseqüência da adubação sobre a palha de milheto e chuva simulada. **Pesquisa Agropecuária Brasileira,** Brasília, v. 41, n. 6, p. Jun. 2006.

ROSSI, C.; LIMA. G.P.P. Cádmio e a atividade de peroxidase durante a germinação de semente de feijão. Ciência Agrícola. V. 58, n1, Piracicaba, São Paulo, mar. 2001.

SANGOI, L.; ERNANI, P. R.; LECH, V. A.; RAMPAZZO, C. Lixiviação de nitrogênio afetada pela forma de aplicação da uréia e manejo dos restos culturais de aveia em dois solos com texturas contrastantes. Scientia. Agrícola. Piracicaba, Braz., v. 52, n.2. Piracicaba maio/ago. 1995.

SANGOI, L.; ERNANI, P. R.; LECH, V. A.; RAMPAZZO, C. Lixiviação de nitrogênio afetada pela forma de aplicação da uréia e manejo dos restos culturais de aveia em dois solos com texturas contrastantes. **Ciência Rural**, v.33 n.1 Santa Maria jan./fev. 2003

SILVA FILHO, A.V. da.; SILVA, M.I.V.da. **Importância das Substâncias Húmicas para a agricultura**. Disponível em <http:// www.emepa.org.br/anais/volume2/av209.pdf>. Acesso em 6 set. 2007.

SINGHT, T.; DEVI, S; CHAWLA, G.;GUPTRA, M.; VISWANATHN,P.N. Ultrastructural and biochemical effects of cadmium on the aquatic Marsilea Minuta Linn. Ecotoxicology and Environmental Safity. V.21, p. 171-181, 1991.

SOUZA, C. R. **Biodisponibilidade e transformações de formas de fósforo em camas de aviário por meio de fracionamento químico e ressonância magnética nuclear do 31P.** 1996, 84 f, Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1996.

SOUSA, D.M.G.; LOBATO, E. Latossolos. Disponivel em: <www.agencia.cnptia. embrapa.br>. Acesso em: 26 abr 2009.

THEODORO, G. de F.; MARINGONI, A. C. Efeito de doses de potássio na severidade da murcha-de-curtobacterium em cultivares de feijoeiro comum. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.30 n.5 Viçosa set./out. 2006.

VALENTE, J. P.S.; PADILHA, P.M.; SILVA, A.M.M. Oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) como parâmetros de poluição no ribeirão Lavapés/Botucatu- SP. **Eclética Química**, São Paulo, v.22, 1997. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-46701997000100005&script= sci_arttext >. Acesso em: 21 jan 2009.

VELOSO, C.A.C.; Muraoka, T.; MALAVOLTA, E.; CARVALHO, J.G. de. Influência do manganês sobre a nutrição mineral e crescimento da pimenteira do reino (*Piper nigrum,* L.). Scientia. Agrícola. (Piracicaba, Braz.) v. 52, n.2. Piracicaba maio/ago. 1995.

VIEIRA, J.L.F.; PASSARELLI, M.M. Determinação de mercúrio total em amostras de corpos aquáticos por espectroscopia de absorção atômica com gerador de vapor a frio. **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, v.30, n.3, p. 159-162, jun. 1996.

VITTI, G.C. Calagem e adubação de citros. **Informações Agronômicas**, v.48, p.1-3, 1989.

XISTO Agrícola, o adubo ecológico. 2005 Disponível em: <http://www2.petrobras.com.br/ Petrobras>. Acesso em: 25 jan. 2005.

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo