

UFRRJ
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO

DISSERTAÇÃO

**Efeito da Aplicação de Resíduo de Perfuração de
Poço de Petróleo no Desenvolvimento de Cevada**
(Hordeum vulgare L.)

Michel Miranda de Carvalho

2013



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO

**EFEITO DA APLICAÇÃO DE RESÍDUO DE PERFURAÇÃO
DE POÇO DE PETRÓLEO NO DESENVOLVIMENTO DE
CEVADA (*Hordeum vulgare* L.)**

MICHEL MIRANDA DE CARVALHO

Sob a Orientação do Professor
Nelson Mazur

e Co-orientação do Professor
Everaldo Zonta

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre**, no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração em Ciência do Solo.

Seropédica, RJ
Abril de 2013

633.16

C331e

T

Carvalho, Michel Miranda de, 1984-

Efeito da aplicação de resíduo de perfuração de poço de petróleo no desenvolvimento de cevada (*Hordeum vulgare* L.) / Michel Miranda de Carvalho. – 2013.

54 f.: il.

Orientador: Nelson Mazur.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo, 2013.

Bibliografia: f. 51-54.

1. Cevada – Cultivo – Teses. 2. Cevada - Solos - Teses. 3. Resíduos industriais - Reaproveitamento – Teses. 4. Resíduos industriais – Lixiviação - Teses. 5. Poços de petróleo – Perfuração – Teses. 6. Indústria petrolífera – Aspectos ambientais – Teses. I. Mazur, Nelson, 1955- II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo. III. Título.

É permitida a cópia parcial ou total desta Dissertação, desde que seja citada a fonte

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA – CIÊNCIA DO SOLO

MICHEL MIRANDA DE CARVALHO

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre**, no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, área de Concentração em Ciência do Solo.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 25/04/2013

Nelson Mazur. Dr. UFRRJ
(Orientador)

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Dr. UFRRJ

Fabiana Soares dos Santos. Dra. UFF

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me permitir chegar até aqui. Aos meus pais Milton Soares de Carvalho e Solange Duarte Miranda de Carvalho por terem me apoiado de todas as formas possíveis. Aos meus avós que me deram muito carinho e me ajudaram a ser a pessoa que sou hoje. Aos meus parentes, TODOS, mas em especial à Tia Lea e ao Tio Paulo que foram meus guardiões nessa minha transição. À Tia Silveria com todo seu carinho. Juninho, Marcinho e Marquinho que me receberam como a um irmão. E aos grandes amigos que estiveram comigo nessa minha caminhada e me deram forças para continuar.

Tenho muito a agradecer ao Laboratório de Química e Poluição do Solo, assim como ao Laboratório Relação Solo Planta. Nesses muitos anos de trabalho e diversão, pude viver inúmeras experiências de vida, que me fizeram aprender, às vezes à força, como conviver bem. Como não agradecer ao meu Amigo Prof. Dr. Everaldo Zonta que sempre me escutou, mesmo nos momentos de fúria. Ao Prof. Dr. Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho e ao Prof. Dr. Nelson Mazur que tiveram paciência para me orientar. Agradeço ao Dr. Marcio Oswaldo Lima Magalhães, que foi um grande amigo que tive o prazer de conhecer nessa minha caminhada (obrigado pelo apoio). Agradeço muito aos meus companheiros de estudo e agradeço muito aos estagiários que me auxiliaram na condução desse trabalho; sem eles não haveria a possibilidade de concluir no tempo previsto. Muito obrigado mesmo, a todos. Agradeço ao CNPQ, à UFRRJ e ao CPGA-CS por me conceder essa oportunidade de aprendizado.

Agora por ultimo e mais importante, agradeço a Mestre e em breve Doutora Leilane da Silva Lima, minha PRETA que esteve comigo em todos os momentos dessa minha jornada e espero tê-la comigo pelo resto de meus dias. Sem ela isso não teria sido tão gratificante. Fui abençoado no dia em que ela aceitou caminhar ao meu lado.

BIOGRAFIA

Michel Miranda de Carvalho, filho de Milton Soares de Carvalho e Solange Duarte Miranda de Carvalho, nasceu na cidade de São Bernardo do Campo – SP, em 19 de Julho de 1984. Concluiu em 2001 o Ensino Médio. Em 2005 ingressou no curso de Graduação em Agronomia na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, com conclusão em 2011. Durante a graduação foi bolsista de Iniciação Científica pelo Laboratório de Fertilidade (Labfer) e Química e Poluição do Solo (LQPS), onde pode contribuir com diversos projetos com orientação do Professor Dr. Everaldo Zonta e Professor Dr. Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Em 2011 ingressou no curso de Mestrado em Agronomia – Ciência do Solo da UFRRJ, com ênfase em Química e Poluição do Solo, sob orientação do Professor Dr. Nelson Mazur.

RESUMO GERAL

CARVALHO, Michel Miranda de. **Efeito da aplicação de resíduo de perfuração de poço de petróleo no desenvolvimento de cevada (*Hordeum vulgare L.*)**. 2013. 54f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2013.

Diante da necessidade de implementar o desenvolvimento sustentável, buscando soluções para a proteção do meio ambiente, a gestão de resíduos tem passado por mudanças marcantes. As empresas estão cada vez mais envolvidas na otimização de resíduos produzidos em seus processos produtivos. A indústria petrolífera participa dessa busca por soluções através do financiamento de pesquisas e do desenvolvimento de tecnologias ambientalmente seguras. Este trabalho teve como objetivo avaliar o desenvolvimento de plantas de cevada (*Hordeum vulgare L.*) em solos incubados com resíduos de perfuração de poço de petróleo tratados com lavagem para eliminar a influência do sódio. Foram selecionados dois resíduos gerados durante a perfuração do Poço7-SMC-50D-AL para serem utilizados em dois ensaios: um com vasos cultivados com cevada e outro com colunas de lixiviação. Para o ensaio com vasos foi feita a lavagem dos resíduos em água, na proporção 1:5, visando diminuir os efeitos do sódio. Dessa forma, o tratamento de lavagem definiu duas condições: resíduo lavado e resíduo não lavado. A quantidade de resíduo adicionada ao solo foi definida de modo a atingir as concentrações de bário de 300 mg kg^{-1} , 600 mg kg^{-1} e 1200 mg kg^{-1} . A umidade do solo foi mantida a 70% da capacidade de campo. As unidades experimentais permaneceram incubadas por 30 dias, cobertas com sacos plásticos para evitar a perda de água por evaporação. Em seguida foi feita a semeadura, utilizando 10 sementes em cada vaso, e com o desbaste após 30 dias restaram apenas 4 plantas por vaso. Após a coleta as plantas foram separadas em raiz, parte aérea e grãos e foi avaliada a absorção dos elementos bário, ferro, manganês, cálcio, sódio, zinco e potássio. Os resultados obtidos demonstraram que os resíduos do secador e da centrífuga promoveram aumento da produção de matéria seca pelas plantas, principalmente no tratamento lavado. Para o ensaio com colunas não houve lavagem dos resíduos. Foram testadas as mesmas doses em duas condições de umidade (70% da capacidade de campo e ambiente reduzido com presença de lâmina de água). Durante a incubação foi feito o monitoramento de pH e potencial redox (Eh) até que, na condição de redução, fossem atingidos valores próximos de -200 mV, aguardando por 30 dias para assegurar a ocorrência das reações de redução. Em seguida foi feito o ensaio de lixiviação, simulando uma precipitação e coletando o extrato lixiviado para avaliação quanto ao teor de bário. Foi feito o fracionamento geoquímico do elemento bário utilizando-se o método BCR com algumas modificações. Os resultados mostraram que no fracionamento as frações biodisponível para ambos os resíduos na condição de redução proporcionou uma maior disponibilidade do bário. Na lixiviação houve um aumento dos teores de bário na condição de redução proporcionado pela redução de sulfato a sulfeto.

Palavras chave: Lavagem de Resíduo. Lixiviação. Potencial Redox.

GENERAL ABSTRACT

CARVALHO, Michel Miranda de. **Effect of application of drill cuttings from oil well in the development of barley (*Hordeum vulgare* L.)** 2013. 54p. Dissertation (Master Science in Agronomy, Soil Science). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2013.

Faced with the need to implement a sustainable development, and seeking solutions for protecting the environment, the management of residues has undergone marked changes. Companies are increasingly involved in the optimization of residues produced in their production processes. The oil industry participates in this search by funding research and development of environmentally sound technologies. This study aimed to evaluate the development of barley plants (*Hordeum vulgare* L.) in soils incubated with drill waste from oil well treated by washing to eliminate the influence of sodium. Two residues generated during drilling of the well 7-SMC-50D-AL were selected to be used in two assays: one in pots planted with barley, and one with leaching columns. For the pots testing the residues were washed with water, using a ratio of 1:5, aiming to reduce the effects of the sodium. Thus, the washing treatment defined two other conditions: residue washed and unwashed. The quantity of residue added to the soil was defined in order to obtain the barium concentrations of 300 mg kg^{-1} , 600 mg kg^{-1} and 1200 mg kg^{-1} . The soil moisture was maintained at 70% of field capacity. The experimental units were kept incubated for 30 days, and covered with plastic bags to prevent water loss by evaporation. The plants sowing was made using 10 seeds in each pot, and after the thinning with 30 days there was left 4 plants per pot. After the harvesting, the plants were separated into root, shoot and grain; and it was evaluated the absorption of the elements barium, iron, manganese, calcium, sodium, zinc and potassium. The results showed that the residues of the centrifugal and the dryer promoted an increased production of plant dry matter, especially in the treatment with the residue washing. For the test columns, there was no washing of the residues. The same doses were tested with two conditions of humidity (70% of field capacity and reduced condition, simulating the presence of a ground water table). During the incubation the pH and the redox potential (Eh) were monitored until, in the reduction condition, values close to -200 mV were obtained, and then, waiting for 30 days to ensure the occurrence of the reduction reactions. After that, the leaching test proceeded, simulating rainfall and collecting the extract leachate to evaluate the barium content. The geochemical fractionation of barium was done using a modification of the BCR method. The fractionation results showed that the reduction condition provided greater availability of barium, increasing the bioavailable fraction for both cuttings. In the leaching test, there was an increase in barium level in the reduction condition, due to the reduction of sulfate to sulfide.

Keywords: Residue Washing. Leaching. Redox Potential.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	2
2.1 Classificação de Resíduos	2
2.2 Fluido de Perfuração.....	2
2.3 Geração do Resíduo de Perfuração de Poços de Petróleo	4
2.4 Uso de Resíduos Industriais na Agricultura	5
2.5 Limites dos Níveis de Contaminação	5
2.6 Salinidade	7
2.7 Potencial Redox nos Solos	7
2.8 Cultura da Cevada	8
3. CAPÍTULO I AVALIAÇÃO DO DESENVOLVIMENTO DE PLANTAS DE CEVADA EM SOLO QUE RECEBEU RESÍDUO DE PERFURAÇÃO DE POÇO DE PETRÓLEO COM TRATAMENTO DE LAVAGEM	9
4. RESUMO.....	10
5. ABSTRACT.....	11
6. INTRODUÇÃO	12
7. MATERIAL E MÉTODOS.....	13
7.1 Coleta do Resíduo de Perfuração.....	13
7.2 Coleta do Solo	14
7.3 Caracterização dos Resíduos de Perfuração	14
7.4 Caracterização do Solo do Entorno do Poço de Petróleo	18
7.5 Adição do Resíduo de Perfuração ao Solo	18
7.6 Teores de Umidade no Solo.....	19
7.7 Tratamento dos Resíduos.....	19
7.8 Ensaio em Vasos Cultivados com Cevada	20
7.9 Análises Laboratoriais	21
7.9.1 Fracionamento geoquímico	21
7.9.2 Ensaio com plantas	23
7.10 Validação e Análise de Dados.....	23
7.11 Análise Estatística.....	23
8. Resultados e discussão.....	24
8.1 Eficiência da Extração.....	24
8.2 Ensaio de Vasos Cultivados com Cevada	25
8.2.1 Produção de matéria seca	25
8.2.2 Concentração de bário	26
8.2.3 Concentração de sódio.....	28
8.2.4 Concentração de potássio	30
8.2.5 Concentração de cálcio.....	31
8.2.6 Concentração de ferro.....	32
8.2.7 Concentração de manganês	33
9. CONCLUSÕES	35
10. CAPÍTULO II ENSAIO EM COLUNAS DE LIXIVIAÇÃO COM SOLO QUE RECEBEU RESÍDUO DE PERFURAÇÃO DE POÇO DE PETRÓLEO	36
11. RESUMO.....	37

12. ABSTRACT.....	38
13. INTRODUÇÃO	39
14. Material e métodos.....	40
14.1 Análises Laboratoriais	42
14.1.1 Fracionamento geoquímico	42
14.1.2 Teores pseudototais.....	42
14.1.3 Ensaio com colunas	42
14.2 Análise Estatística.....	42
15. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
15.1 Potencial Redox (Eh).....	43
15.2 Fracionamento Geoquímico	45
15.2.1 Secador	45
15.2.2 Centrifuga.....	46
15.3 Ensaio de Lixiviação	47
16. CONCLUSÕES	49
17. CONCLUSÕES GERAIS	50
18. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Aditivos de fluidos de perfuração.	3
Tabela 2. Valores orientadores para os solos (mg kg^{-1}).	6
Tabela 3. Teores pseudototais de metais pesados, nitrato e sódio nas amostras compostas dos resíduos de perfuração (mg kg^{-1}).	15
Tabela 4. Ensaio de Lixiviação - NBR 10005, nas amostras compostas dos resíduos de perfuração provenientes do secador e da centrífuga em (mg L^{-1}).	16
Tabela 5. Ensaio de Solubilização - NBR 10006, nas amostras compostas dos resíduos de perfuração provenientes do secador e da centrífuga em (mg L^{-1}).	17
Tabela 6. Análise de Fertilidade.	18
Tabela 7. Teores pseudototais presentes nas amostras de solo do entorno.	18
Tabela 8. Atributos físicos do solo coletado no entorno da área de perfuração.	18
Tabela 9. Quantidades dos resíduos aplicados no solo (Mg ha^{-1}) e dos elementos analisados (mg kg^{-1}) nas diferentes doses adotadas.	19
Tabela 10. Eficiência de extração de metais dos resíduos do secador e da centrífuga. .	24
Tabela 11. Produção de massa seca (g) pelas plantas de cevada nas diferentes condições de lavagem e doses de aplicação do resíduo do secador.	25
Tabela 12. Produção de massa seca (g) pelas plantas de cevada nas diferentes condições de lavagem e doses de aplicação do resíduo da centrífuga.	26
Tabela 13. Concentração de bário (mg kg^{-1}) na parte aérea, raiz e grãos das plantas de cevada, nas diferentes condições de lavagem e doses de aplicação dos resíduos do secador e da centrífuga.	28
Tabela 14. Concentração de sódio (mg kg^{-1}) na parte aérea, raiz e grãos das plantas de cevada, nas diferentes condições de lavagem e doses de aplicação dos resíduos do secador e da centrífuga.	29
Tabela 15. Concentração de potássio (mg kg^{-1}) na parte aérea, raiz e grãos das plantas de cevada, nas diferentes condições de lavagem e doses de aplicação dos resíduos do secador e da centrífuga.	30
Tabela 16. Concentração de cálcio (mg kg^{-1}) na parte aérea, raiz e grãos das plantas de cevada, nas diferentes condições de lavagem e doses de aplicação dos resíduos do secador e da centrífuga.	32
Tabela 17. Concentração de ferro (mg kg^{-1}) na parte aérea, raiz e grãos das plantas de cevada, nas diferentes condições de lavagem e doses de aplicação dos resíduos do secador e da centrífuga.	33
Tabela 18. Concentração de manganês (mg kg^{-1}) na parte aérea, raiz e grãos das plantas de cevada, nas diferentes condições de lavagem e doses de aplicação dos resíduos do secador e da centrífuga.	34

Tabela 19. Distribuição do bário (mg kg^{-1}) nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração sequencial, em função da aplicação do resíduo gerado no secador e do potencial redox.....	46
Tabela 20. Distribuição do bário (mg kg^{-1}) nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração sequencial, em função da aplicação do resíduo gerado na centrífuga e do potencial redox.....	47
Tabela 21. Teores de bário (mg L^{-1}) coletados no extrato lixiviado, em função da aplicação das diferentes doses de bário e teores de umidade, simulando taxa de precipitação de 200 mm dia^{-1}	48

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Sistema de circulação e recuperação do fluido durante a perfuração do poço 7–SMC–50D–AL (Alagoas) e a geração dos diferentes resíduos e respectivos equipamentos.5
- Figura 2.** A) Fases da perfuração; B) Sistema de secagem do resíduo e recuperação do fluido de perfuração.....13
- Figura 3.** Incubação do solo com resíduo a 70% da capacidade de campo.20
- Figura 4.** Semeadura, emergência das plântulas e desbaste 30 DAP.21
- Figura 5.** Plantas em desenvolvimento e detalhe de vaso próximo do fim do ciclo.21
- Figura 6.** Adição da mistura de solo e resíduo, adição de água e colunas dispostas em bancadas.40
- Figura 7.** Determinação do potencial redox (Eh) e do pH nas colunas de lixiviação.41
- Figura 8.** Coleta dos extratos lixiviados utilizando recipientes plásticos.....41
- Figura 9.** Valores de potencial redox (Eh) do solo após incorporação do resíduo do secador, em dois teores de umidade (redução e oxidação) em função do tempo. Testemunha – Sem aplicação de resíduo; Dose 1=300 mg ha⁻¹; Dose 2= 600 mg ha⁻¹; Dose 3 = 1200 mg ha⁻¹.43
- Figura 10.** Valores de potencial redox (Eh) do solo onde foi incorporado o resíduo da centrifuga, em dois teores de umidade (redução e oxidação) em função do tempo. Testemunha – Sem aplicação de resíduo; Dose 1= 300 mg ha⁻¹; Dose 2= 600 mg ha⁻¹; Dose 3 = 1200 mg ha⁻¹.44

1. INTRODUÇÃO GERAL

A população mundial está em uma busca constante por melhores condições de vida. As empresas se esforçam ao máximo para atender essa demanda e garantir o bem estar dos seus consumidores. O nível de desenvolvimento industrial atual viabiliza essa relação, mas a implicação para o meio ambiente é a produção cada vez maior de resíduos.

Diante da necessidade de planejamento e implementação do desenvolvimento sustentável, buscando soluções para a proteção do meio ambiente, a gestão de resíduos tem passado por mudanças marcantes. As empresas estão cada vez mais empenhadas e envolvidas na otimização de resíduos produzidos ao longo de seus processos produtivos.

Nos dois últimos séculos fez-se indispensável a utilização do petróleo e seus derivados, e, mesmo diante de notáveis avanços tecnológicos na busca por fontes de energia menos impactantes ao meio ambiente nossa base energética atual ainda se vê dependente desse recurso.

A indústria petrolífera participa da busca por soluções através do financiamento de pesquisas e do desenvolvimento de tecnologias ambientalmente seguras. Do processo de prospecção de petróleo até a utilização dos produtos finais pelo consumidor são gerados resíduos altamente poluentes. Durante a perfuração de poços de petróleo são gerados resíduos que podem aumentar a disponibilidade de alguns elementos no solo, inclusive metais pesados, dependendo das condições de exposição. Os resíduos gerados na perfuração de um poço consistem em rocha moída e fluido, que é utilizado para a lubrificação da broca e para auxiliar a retirada dos fragmentos de rocha do fundo do poço. Estudos mostram que esses resíduos contem altas concentrações de sódio e bário, que podem prejudicar o desenvolvimento de plantas e contaminar lençóis freáticos, representando um grande risco ambiental.

O fluido mais comumente utilizado é um composto sintético que utiliza baritina como adensante do fluido, em função da sua elevada densidade ($4,2 \text{ g cm}^{-3}$). O sulfato de bário (BaSO_4) ocorre na natureza como o mineral baritina, considerado como um dos sais mais insolúveis conhecidos ($2,47 \text{ mg L}^{-1}$ a 25°C), e por isso mesmo ele é amplamente utilizado na indústria petrolífera. O bário contido na baritina é relativamente imóvel e pouco biodisponível, devido à baixa solubilidade da baritina em água. Entretanto, todos os compostos solúveis de bário são tóxicos.

A disposição adequada ou o tratamento desses resíduos podem diminuir o impacto ambiental dessa atividade. Zonta et al., (2005) mostraram que, se atenuados os problemas com os principais componentes, é possível utilizá-los como condicionantes de solo, melhorando as propriedades físico-químicas do solo. A adoção e prática de programas de gerenciamento já é uma realidade, com resultados substanciais, porém insuficientes diante da magnitude da exploração do recurso. O investimento em pesquisa é a base, o início de um plano em longo prazo para o uso sustentável de recursos naturais com mínimas implicações para o meio ambiental.

O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos da aplicação de resíduos de perfuração de poço de petróleo em solos com distintas condições de oxirredução, verificando a possível liberação de elementos potencialmente tóxicos no ambiente, através de ensaios com colunas de lixiviação e em vasos cultivados com cevada.

Com base nas metas gerais, o trabalho de dissertação foi dividido em dois capítulos:

Capítulo I: Avaliação do Desenvolvimento de Plantas de Cevada em Solo que Recebeu Resíduo de Perfuração de Poço de Petróleo com Tratamento de Lavagem;

Capítulo II: Ensaio em Colunas de Lixiviação com Solo que Recebeu Resíduo de Perfuração de Poço de Petróleo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Classificação de Resíduos

A classificação de resíduos envolve a identificação do processo e/ou atividade que lhes deu origem, de seus constituintes e características, e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido. A classificação dos resíduos sólidos que é comumente adotada foi produzida pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

De acordo com a ABNT (2004), norma NBR 10004, os resíduos classificados como sólidos são aqueles que estão no estado sólido e estado semissólido, e são resultantes das atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível. De acordo com a ABNT (2004) os resíduos são classificados em resíduos classe I, classe II A e classe II B.

Os resíduos Classe I são aqueles que possam apresentar risco à saúde pública, provocando ou acentuando, de forma significativa, um aumento de mortalidade ou incidência de doenças; riscos ao meio ambiente, quando o resíduo é manuseado ou destinado de forma inadequada. A NBR 10004 classifica como perigosos, os resíduos que apresentam qualquer uma das seguintes características: corrosividade, inflamabilidade, patogenicidade, reatividade e toxicidade, ou constem nos anexos A ou B da referida norma.

Os resíduos classe II são considerados como resíduos não perigosos, e são divididos em resíduos classe II A (sendo estes não inertes) e os resíduos classe II B (sendo inertes).

Os resíduos classe II A (não inertes) são aqueles que podem ter propriedades tais como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

Os resíduos classe II B (Inertes), são aqueles que, quando submetidos ao teste de solubilização (NBR 10006), não tenham nenhum dos seus constituintes solubilizados, em concentrações superiores aos padrões definidos na NBR 10004, conforme anexo G.

2.2 Fluido de Perfuração

Os fluidos de perfuração são misturas complexas de sólidos, líquidos, produtos químicos e, por vezes, até gases. Do ponto de vista químico, eles podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, dependendo do estado físico dos componentes (LIMA, 2001).

Suas finalidades principais são: carrear os fragmentos das rochas perfuradas até a superfície; manter esses fragmentos em suspensão nas paradas de circulação de fluido no poço; resfriar e lubrificar a broca; sustentar hidráulicamente as paredes do poço; e conter os fluidos (óleo, gás ou água) no reservatório.

Para cumprir suas finalidades, o fluido necessita possuir a capacidade de não reagir com as formações com as quais entre em contato (SOUZA & LIMA, 2002).

Dois tipos de formações podem ser encontrados:

- Formações com rochas ativas: são aquelas em que as rochas, devido às suas características argilosas, podem interagir com o fluido, absorvendo água do mesmo e causando a hidratação das argilas ou folhelhos, o que causa o inchamento da rocha;

- Formações com rochas inertes: são aquelas em que as rochas não sofrem interação com a água do fluido, como por exemplo, os arenitos.

A classificação de um fluido de perfuração se dá em função do constituinte principal da fase contínua ou dispersante, sendo a seguinte:

a) Fluidos à base de água: a água é a fase contínua, podendo ser doce ou salgada. A principal função da água é prover o meio de dispersão para os materiais coloidais. Estes, principalmente as argilas e polímeros, controlam a viscosidade, entre outros.

b) Fluidos à base de óleo: a fase contínua é o óleo, que pode conter até 45 % de água (emulsão inversa, na qual as gotas de água ficam encapsuladas pelo óleo, tendo uma maior dificuldade de interagir com as rochas ativas). As principais características dos fluidos à base de óleo, e que lhes confere vantagens sobre os fluidos à base de água, são: grau de inibição elevado em relação às rochas ativas; baixíssima taxa de corrosão; propriedades controláveis acima de 175°C; grau de lubrificação elevado; amplo intervalo de variação de densidade (de 0,89 a 2,4 g/l); baixíssima solubilidade de sais inorgânicos (SOUZA & LIMA, 2002).

Entretanto, os fluidos à base de óleo têm algumas desvantagens, sendo as mais significativas: maior grau de poluição e maior custo inicial. Recentemente muitos progressos têm sido alcançados em relação à pesquisa de novos sistemas à base de óleo, como óleos minerais e sintéticos, menos poluentes que o óleo diesel e com grau de biodegradabilidade muito maior.

A **Tabela 1** apresenta os diversos componentes químicos que fazem parte da composição básica dos fluidos de perfuração.

Com os Sais solúveis, como cloreto de sódio e cloreto de potássio, fazem parte da composição básica dos fluidos de perfuração de poços de petróleo. E a disposição desses sais no solo, dissolvidos nos resíduos da perfuração, pode trazer consequências graves ao meio ambiente.

Tabela 1. Aditivos de fluidos de perfuração.

ADITIVOS	FUNÇÃO
Argila ativada e polímeros	Viscosificantes e gelificantes
Lignossulfonatos, lignitos, poliacrilatos e tanatos	Dispersantes e afinantes
Amidos e polímeros	Controladores de filtrado
Hidróxido de sódio e hidróxido de potássio	Alcalinizantes
Sulfato de bário e hematita	Adensantes
Detergente	Detergente
Lubrificantes	Lubrificantes
Poliacrilamida	Inibidor de hidratação de argilas
Bactericidas	Bactericidas
Antiespumantes	Antiespumantes
Materiais granulares e laminares (mica, raspa de coco, casca de noz)	Obturantes, controladores de perda de circulação
Cloreto de sódio e cloreto de potássio	Inibidores de hidratação de argilas

A concentração excessiva desses sais solúveis no solo aumenta o potencial osmótico, que é a causa principal do dano e morte das plantas. O potencial osmótico é a força com que os constituintes dissolvidos tentam reter as moléculas de água, ou seja, o sal no solo compete com as plantas pelas moléculas de água (SOUZA & LIMA, 2002) Excesso de sal no solo faz com que as plantas tenham, prematuramente, stress por secura, mesmo que quantidades substanciais de água estejam disponíveis (GARCIA & VAQUEIRO, 2001). Além disso, a

lixiviação desse sal (por exemplo, pela chuva) pode vir a transportá-lo até lençóis de água doce subterrâneos, alterando a qualidade dessas águas.

2.3 Geração do Resíduo de Perfuração de Poços de Petróleo

O resíduo é oriundo da prospecção de poços de petróleo, e tem como base a rocha moída e o fluido de perfuração. O resíduo possui elevada concentração de fluido de perfuração, sendo necessária a recuperação do mesmo, e para isso as unidades de escavação possuem diferentes equipamentos de recuperação do fluido. Entretanto, mesmo com baixas concentrações do fluido no resíduo, se mal manejado ele poderá causar impactos ao meio ambiente.

A **Figura 1** demonstra o processo de perfuração de poço de petróleo, tendo como consequência a geração do resíduo e por fim a recuperação de parte do fluido. O sistema retratado é adotado na unidade exploradora da Petrobras SMC-772-8.908-914, localizada no estado de Alagoas, no município de São Miguel dos Campos, com a perfuração do poço 7-SMC-50D-AL.

O fluido de perfuração que está nos tanques (1) é bombeado pela bomba de fluido, passando pela tubulação (2), chegando à coluna de perfuração (3). Após perfuração, através dos orifícios contidos na broca (4), o fluido retorna à superfície misturado com o resíduo gerado pela perfuração do poço. A recuperação do fluido inicia-se quando a mistura (fluido + resíduo) passa por um conjunto de peneiras (5), ocorrendo a primeira recuperação do fluido, que seguirá para os tanques (6). Como o resíduo ainda possui elevado teor do fluido é necessário que passe por outros equipamentos mais eficientes na extração do fluido (7) e (10). O secador (8) retira a maior parte do fluido, gerando o resíduo S, que possui maior granulometria e com menor teor de fluido, e é o primeiro equipamento utilizado na recuperação do fluido. A centrífuga (10) exerce dupla função, ora trata o resíduo S (oriundo do secador), ora trata o fluido do sistema (tanque de fluido). O que determina qual fluido vai ser tratado pela centrífuga é a necessidade do fluido do sistema com menor densidade, e quando não está funcionando para baixar a densidade do fluido a centrífuga faz o tratamento do resíduo S. O fluido recuperado no Secador (resíduo S) é armazenado provisoriamente no tanque (9), e que em seguida é direcionado para a centrífuga de dupla função (10) gerando o resíduo C (11), o fluido recuperado retorna ao sistema (12). Quando novamente há a necessidade de diminuir a densidade do fluido do sistema é acionada a centrífuga de dupla função (13), na qual gera o resíduo C2 (14) e o fluido tratado volta ao sistema (12). O Mud Cleaner (limpeza de lama) é um equipamento que funciona constantemente, retirando partículas de areia e silte do fluido. O fluido sai dos tanques (15) passa pelo Mud Cleaner, gerando o resíduo M (16) e o fluido retorna ao sistema (17).

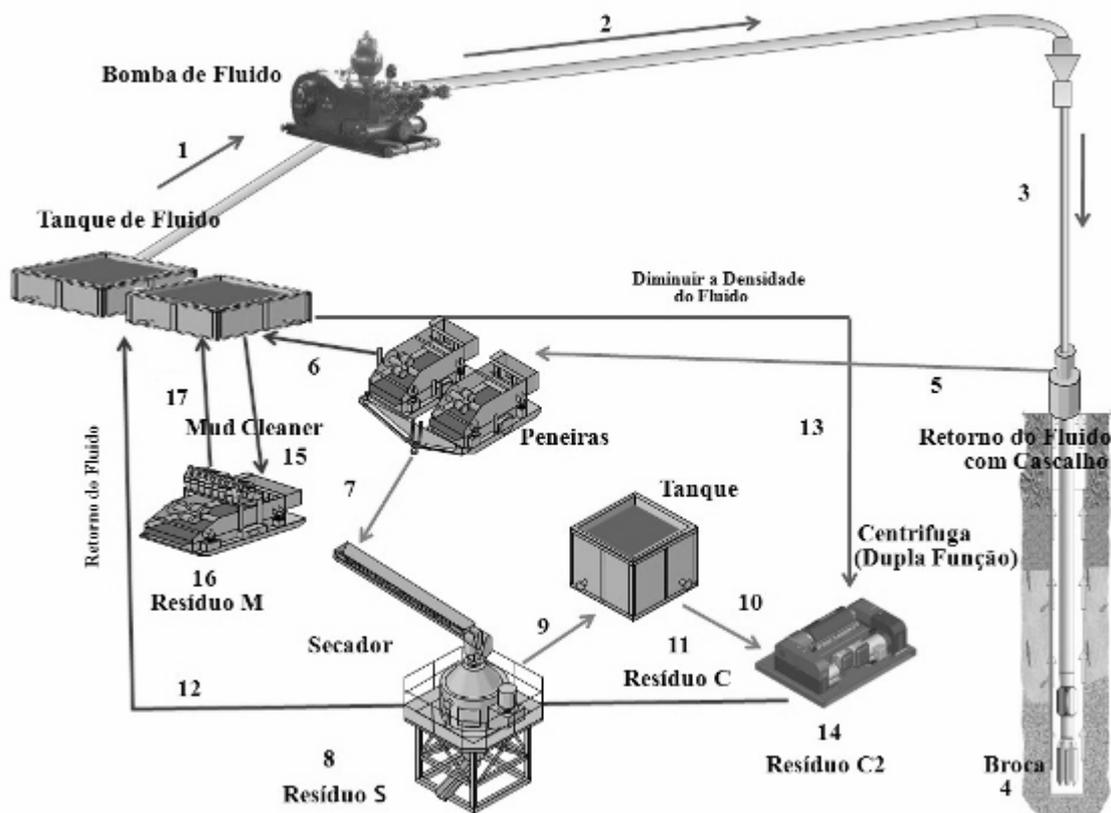


Figura 1. Sistema de circulação e recuperação do fluido durante a perfuração do poço 7-SMC-50D-AL (Alagoas) e a geração dos diferentes resíduos e respectivos equipamentos.

2.4 Uso de Resíduos Industriais na Agricultura

A utilização de alguns resíduos como fertilizantes ou corretivos agrícolas vem se mostrando uma alternativa viável (ACCIOLY et al., 2000). Já se faz uso de lodo de esgoto na agricultura em função dos teores de matéria orgânica e nutrientes, mas esse resíduo pode conter em sua composição metais pesados e seu uso indiscriminado pode acarretar no aumento dos teores desses elementos no solo (OLIVEIRA & MATTIAZZO, 2001). É necessário realizar estudos para saber qual a consequência da adição desses resíduos ao solo, quanto à relação solo-planta, e se o emprego deste material será positivo, seja como corretivo ou mesmo como fonte de nutrientes (PRADO & NATALE, 2005).

Estudos têm mostrado bons resultados na utilização de resíduos, tanto na agregação do solo quanto no fornecimento de nutrientes (OLIVEIRA et al., 2008).

2.5 Limites dos Níveis de Contaminação

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, CETESB (2005), e o Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA (2009), através de seus estudos estabeleceram valores orientadores das concentrações de substâncias químicas, fornecendo orientações sobre as condições da qualidade do solo e de águas subterrâneas. Entretanto, em relação ao termo de definição dos valores orientadores, o CONAMA (2009) utiliza a terminologia de valor de investigação no lugar do termo de valor de intervenção como é utilizado pela CETESB (2005). Contudo, os termos valor de referência de qualidade e valor de prevenção são utilizados por ambos os órgãos.

Valor de Referência de Qualidade - VRQ é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea, e é determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos e amostras de águas subterrâneas de diversos aquíferos do Estado de São Paulo. Deve ser utilizado como referência nas ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e de controle de áreas contaminadas.

Valor de Prevenção - VP é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea. Este valor indica a qualidade de um solo capaz de sustentar as suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Foi determinado para o solo com base em ensaios com receptores ecológicos. Deve ser utilizado para disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida a nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes procederem ao monitoramento dos impactos decorrentes.

Valor de Intervenção ou valor Investigação - VI é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, sendo considerado um cenário de exposição genérico. Para o solo, foi calculado utilizando-se o procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição Agrícola-Área de Proteção Máxima – APM_{ax}, Residencial e Industrial. A área será classificada como Área Contaminada sob Investigação quando houver constatação da presença de contaminantes no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos Valores de Intervenção.

Os valores de referência de qualidade terão que ser apresentados para cada estado, devido à diversidade no material de origem e a grande variedade dos solos brasileiros (CONAMA, 2009).

A **Tabela 2** apresenta os valores orientadores de algumas substâncias, em função da referência de qualidade, prevenção e intervenção, para os solos.

Tabela 2. Valores orientadores para os solos (mg kg⁻¹).

Substância	Referência de Qualidade ¹	Prevenção ^{1,2}	Intervenção ¹ ou investigação ²		
			Agrícola*	Residencial	Industrial
Antimônio	<0,5	2	5	10	25
Arsênio	3,5	15	35	55	150
Bário	75	150	300	500	750
Cádmio	<0,5	1,3	3	8	20
Chumbo	17	72	180	300	900
Cobalto	13	25	35	65	90
Cobre	35	60	200	400	600
Cromo	40	75	150	300	400
Mercúrio	0,05	0,5	12	36	70
Molibdênio	<4	30	50	100	120
Níquel	13	30	70	100	130
Prata	0,25	2	25	50	100
Selênio	0,25	5	-	-	-
Vanádio	275	-	-	-	-
Zinco	60	300	450	1000	2000

¹ CETESB (2005); ² CONAMA (2009); *Área de proteção máxima

2.6 Salinidade

Aproximadamente 30 milhões de hectares do planeta são afetados por sais, e de 0,25 a 0,5 milhões de hectares de área produtiva são perdidos a cada ano em função da salinização do solo (FAO, 2005). No Nordeste brasileiro os solos afetados por sais ocupam uma área de aproximadamente 9,1 milhões de hectares (PEREIRA, 1983). E área salinizada continua aumentando em função da utilização de sistemas de irrigação e do desmatamento. As áreas irrigadas são, particularmente, predispostas à salinização. Isto se deve tanto ao uso de água salina, quanto à elevação do lençol freático decorrente do excesso de rega associado a uma drenagem insuficiente. Aproximadamente, 20% do total das áreas irrigadas encontram-se salinizadas, o que representa cerca de 230 milhões de hectares (FAO, 2005). Os solos salinos (CE é maior que $4,0 \text{ dS m}^{-1}$) apresentam uma concentração de sais suficientemente alta para reduzir o crescimento da maioria das espécies vegetais. Considerando-se a previsão do aumento da população humana de 6,1 bilhões em 2001, para 9,3 bilhões, em 2050, a produção de alimentos tem que aumentar para que possa ser garantida a segurança alimentar (FLOWERS, 2004).

O incremento da tolerância à salinidade em plantas sensíveis, e a domesticação de espécies silvestres tolerantes, são fundamentais para o crescimento de culturas em áreas salinizadas ou em risco de salinização.

As respostas ao estresse salino variam amplamente dependendo do genótipo da planta. Enquanto algumas espécies apresentam elevada tolerância à salinidade, outras são altamente suscetíveis. As plantas podem ser classificadas como halófitas, aquelas que se desenvolvem naturalmente em ambientes com elevadas concentrações salinas (tipicamente Na^+ e Cl^-) e, glicófitas, as que não são capazes de se desenvolver em ambientes com elevadas concentrações salinas. A maioria das glicófitas apresenta redução no crescimento quando a salinidade supera 10 mM, enquanto que as halófitas crescem em ambientes nos quais a concentração salina varia de 50 a 500 mM (ORCUTT & NILSEN, 2000).

2.7 Potencial Redox nos Solos

A inundação altera o equilíbrio dos elementos e dos compostos no solo, resultando em importantes mudanças químicas, físicas, biológicas e mineralógicas, das quais a mais significativa é, possivelmente, o decréscimo no potencial eletroquímico de elétrons ou potencial redox (LIMA et al., 2005).

O potencial redox ou atividade de elétrons influencia o estado de oxidação do oxigênio, nitrogênio, manganês, ferro, enxofre e carbono no sistema aquoso e, representa uma medida quantitativa da tendência de um dado sistema oxidar ou reduzir substâncias ou elementos susceptíveis a esses fenômenos. Valores altos e positivos do potencial indicam uma baixa atividade de elétrons e, portanto, condições oxidantes; enquanto valores baixos e negativos do potencial, condições redutoras. Um sistema natural raramente alcançará o equilíbrio entre oxidação e redução, em razão da contínua adição de doadores de elétrons, isto é, compostos orgânicos oxidáveis (BOHN et al, 1979).

A atividade biológica pode afetar a solubilidade dos metais, alterando seu estado de oxidação, apesar de este processo ser de difícil avaliação (DAVIES, 1986). Existe uma tendência de assumir que os processos redox no solo são intermediados por sistemas biológicos, mas este pensamento não deve ser generalizado (MCBRIDE, 1994).

Para uma reação intermediada por sistemas biológicos, o oxigênio é o principal receptor de elétrons, mas na sua ausência outros constituintes podem funcionar como receptores, reduzindo-se. Nunes & Corseuil, (2007) e Silva (2002) fornecem uma lista dos principais receptores de elétrons no solo, na ordem de sua tendência para serem reduzidos a pH 7: $\text{O}_2 > \text{NO}_3^- > \text{MnO}_2 > \text{FeOOH} > \text{SO}_4^{2-} > \text{H}^+ > (\text{CH}_2\text{O})_n$.

Segundo Camargo et al.,(2001), as reações de redução podem aumentar ou diminuir a concentração dos elementos em solução. Por exemplo, a redução do Mn (III) ou Mn (IV) para Mn (II) aumenta a concentração na solução porque o Mn^{2+} é mais solúvel.

Em ambiente reduzido a solubilidade pode ser controlada pela concentração de sulfato (MONNIN et al., 2001). Nesse ambiente, os microrganismos anaeróbios que utilizam os compostos oxidados do solo como receptores de elétrons no seu metabolismo, utilizam uma sequência na transferência desses elétrons. Ao reduzir o sulfato as bactérias geram sulfeto que podem precipitar os metais pesados (HARTLEY et al., 2003). Se a concentração de $BaSO_4$ for alta, a baritina pode servir como fonte de sulfato para as bactérias redutoras de sulfatos a sulfetos (ULRICH et al., 2003) e ocorrer a liberação do bário no ambiente (PHILLIPS et al., 2001).

2.8 Cultura da Cevada

A cevada (*Hordeum vulgare* L.) é uma espécie de planta anual, diplóide ($2n=14$), de autofecundação, pertencente à tribo Triticeae, da família Poaceae (Gramineae) (NONAHAY, 2002).

A cevada é um cereal de inverno que ocupa a quinta posição, em ordem de importância econômica no mundo, e a quarta maior cultura entre os cereais, sendo precedida por trigo, milho e arroz. O grão é utilizado na industrialização de bebidas (cerveja e destilados), na composição de farinhas ou flocos para panificação, na produção de medicamentos e na formulação de produtos dietéticos e de sucedâneos de café. A cevada é ainda empregada em alimentação animal como forragem verde e na fabricação de ração (MINELLA, 1999). No Brasil, a malteação é o principal uso econômico da cevada, já que o país produz apenas 30% da demanda da indústria cervejeira.

O Brasil produz cevada em escala comercial desde 1930. Desde o início, a produção é feita em resposta a demanda da indústria de malte cervejeiro. O malte é o produto obtido pelo processo de malteação. Este, consiste da germinação do grão de cevada, em condições controladas, por três a seis dias, interrompida bruscamente por secagem sob altas temperaturas (torração). No Brasil e no mundo, malte de cevada é destinado principalmente ao fabrico de cervejas (MINELLA, 1999).

Sendo plantada no outono/inverno, a cevada disputa espaço com as culturas de trigo, aveia e triticale cultivadas nesta época. O ciclo do plantio à colheita se completa entre 130 e 150 dias, dependendo da época de semeadura, região, cultivar e do ano. Na fase vegetativa a planta é semelhante a de trigo e aveia. Na emergência, a cevada apresenta rapidez na germinação e grande vigor de plântulas, cobrindo o solo mais rapidamente que as demais culturas. Apresenta também ciclo mais curto e maior tolerância a baixas temperaturas (geadas) que trigo ou aveia.

No Brasil, o plantio de cevada é realizado nas regiões de planalto dos Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, adequada às características de cultivo da espécie em regiões de clima temperado (MINELLA, 2000).

O comércio internacional de cevada é de, aproximadamente, 16 milhões de toneladas. O Brasil ocupa a 16ª posição entre os produtores mundiais do cereal, com média de 300 mil toneladas/ano, mas sobe para o 7º lugar no quesito importações, com a produção nacional suprimindo apenas 35% da demanda das maltarias.

3. CAPÍTULO I

AVALIAÇÃO DO DESENVOLVIMENTO DE PLANTAS DE CEVADA EM SOLO QUE RECEBEU RESÍDUO DE PERFURAÇÃO DE POÇO DE PETRÓLEO COM TRATAMENTO DE LAVAGEM

4. RESUMO

Diante da necessidade de implementar o desenvolvimento sustentável, buscando soluções para a proteção do meio ambiente, a gestão de resíduos tem passado por mudanças marcantes. As empresas estão cada vez mais empenhadas e envolvidas na otimização de resíduos resultantes de seus processos produtivos. A indústria petrolífera participa dessa busca por soluções através do financiamento de pesquisas e do desenvolvimento de tecnologias ambientalmente seguras. Este trabalho teve como objetivo avaliar o desenvolvimento de plantas de cevada (*Hordeum vulgare L.*) em solos incubados com resíduos de perfuração de poço de petróleo tratados com lavagem para diminuir a influência do sódio. Foram selecionados dois resíduos gerados durante a perfuração do Poço 7-SMC-50D-AL para serem utilizados no ensaio com vasos cultivados com cevada. Para o ensaio foi feita a lavagem dos resíduos em água, na proporção 1:5, visando diminuir os efeitos do sódio. Dessa forma, o tratamento de lavagem definiu duas condições: resíduo lavado e resíduo não lavado. A quantidade de resíduo adicionada ao solo foi definida de modo a atingir as concentrações de bário de 300 mg kg^{-1} , 600 mg kg^{-1} e 1200 mg kg^{-1} . A umidade do solo foi mantida a 70% da capacidade de campo. As unidades experimentais permaneceram incubadas por 30 dias, cobertas com sacos plásticos para evitar a perda de água por evaporação. Em seguida foi feita a semeadura, utilizando 10 sementes em cada vaso, e com o desbaste após 30 dias restaram apenas 4 plantas por vaso. Após a coleta as plantas foram separadas em raiz, parte aérea e grãos e foi avaliada a absorção dos elementos bário, ferro, manganês, cálcio, sódio, zinco e potássio. Os resultados obtidos demonstraram que os resíduos do secador e da centrífuga promoveram aumento da produção de matéria seca pelas plantas, principalmente no tratamento lavado.

Palavras chave: Lavagem de Resíduo. Cevada. Fluido de perfuração.

5. ABSTRACT

Faced with the need to implement a sustainable development, and seeking solutions for protecting the environment, the management of residues has undergone marked changes. Companies are increasingly involved in the optimization of residues produced in their production processes. The oil industry participates in this search for solutions by funding research and development of environmentally sound technologies. This study aimed to evaluate the development of barley (*Hordeum vulgare* L.) in soils incubated with drill waste from oil well treated by washing to eliminate the influence of sodium. Two residues generated during drilling of the well 7-SMC-50D-AL were selected to be used in the assay with cultured barley pots. For the test the residues were washed with water, using a ratio of 1:5, aiming to decrease the effects of sodium. Thus, the washing treatment defined two other conditions: residue washed and unwashed. The quantity of residue added to the soil was defined in order to obtain the barium concentrations of 300 mg kg⁻¹, 600 mg kg⁻¹ and 1200 mg kg⁻¹. The soil moisture was maintained at 70% of field capacity. The experimental units were kept incubated for 30 days, and covered with plastic bags to prevent water loss by evaporation. The plants sowing was made using 10 seeds in each pot, and after the thinning with 30 days there was left 4 plants per pot. After the harvesting, the plants were separated into root, shoot and grain; and it was evaluated the absorption of the elements barium, iron, manganese, calcium, sodium, zinc and potassium. The results showed that the residues of the centrifugal and the dryer promoted an increased production of plant dry matter, especially in the treatment with the residue washing.

Keywords: Residue Washing. Barley. Drilling Fluid.

6. INTRODUÇÃO

A indústria petrolífera é frequentemente questionada quanto aos impactos ambientais provocados pelos seus processos desde o planejamento da extração, passando pelo beneficiamento, até a entrega do produto ao consumidor final. Em todo esse fluxo organizacional a disposição de resíduos decorrentes da perfuração de poços de petróleo é um dos principais pontos de discussão. Existe alto potencial de dano caso a disposição desses resíduos seja feita de maneira inadequada, visto que, em sua composição estão presentes elementos tóxicos em altas concentrações, como o bário e o sódio. Esses elementos são adicionados através dos fluidos necessários no processo de perfuração; eles são misturados à rocha moída, liberando as substâncias tóxicas que estavam em sua estrutura (POZEBON et al., 2005). Estudos recentes demonstram que se esses contaminantes forem tratados convenientemente, os resíduos podem ser dispostos ou reutilizados, até mesmo como condicionadores do solo, melhorando suas propriedades físicas e químicas (ZONTA et al., 2005 e SOUZA & LIMA, 2002).

O monitoramento de atividades que trazem riscos ao meio ambiente é fundamental para o controle e minimização de danos, com responsabilidade ambiental. O aperfeiçoamento de técnicas e processos e o investimento em pesquisa viabilizam o alcance desse objetivo, reduzindo os riscos à saúde humana e ao meio ambiente. A exemplo disso, Magalhães et al. (2012), Lima et al. (2012) e Magalhães et al. (2011) estudaram a disposição no solo de resíduos provenientes da perfuração de poços de petróleo e observaram a sua influência nas condições oxirredutoras (Eh); quando foram alcançados os menores valores de Eh foi favorecida a solubilização do sulfato de bário puro e da baritina, disponibilizando grandes quantidades de bário na solução do solo, levando a um aumento da absorção pelas plantas do bário e dos demais elementos potencialmente tóxicos presentes no resíduo.

Este trabalho teve como objetivo verificar a influência da aplicação no solo de resíduos de perfuração de poço de petróleo, verificando a possível liberação de elementos potencialmente tóxicos no ambiente, através de ensaios em vasos cultivados com cevada.

7. MATERIAL E MÉTODOS

O ensaio com vasos foi conduzido em casa de vegetação, no Departamento de Solos do Instituto de Agronomia, na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ, no município de Seropédica – RJ.

O experimento foi constituído por vasos cultivados com plantas de cevada, utilizando diferentes doses de resíduos oriundos de perfuração de poço de petróleo (com elevadas concentrações de bário e sódio). Os resíduos foram coletados durante a perfuração do poço 7-SMC-50D-AL, localizada no município de São Miguel dos Campos, no estado de Alagoas.

7.1 Coleta do Resíduo de Perfuração

A coleta dos resíduos utilizados neste estudo se deu durante a perfuração do poço de petróleo 7-SMC-50D-AL, em Alagoas no ano de 2010. Foram feitas coletas do material (amostras simples), e após análise das características de cada fase do poço, etapas do processo de tratamento e recuperação do fluido, foram então formadas amostras compostas. A **Figura 2** apresenta os equipamentos utilizados para a prospecção do poço de petróleo e recuperação do fluido.

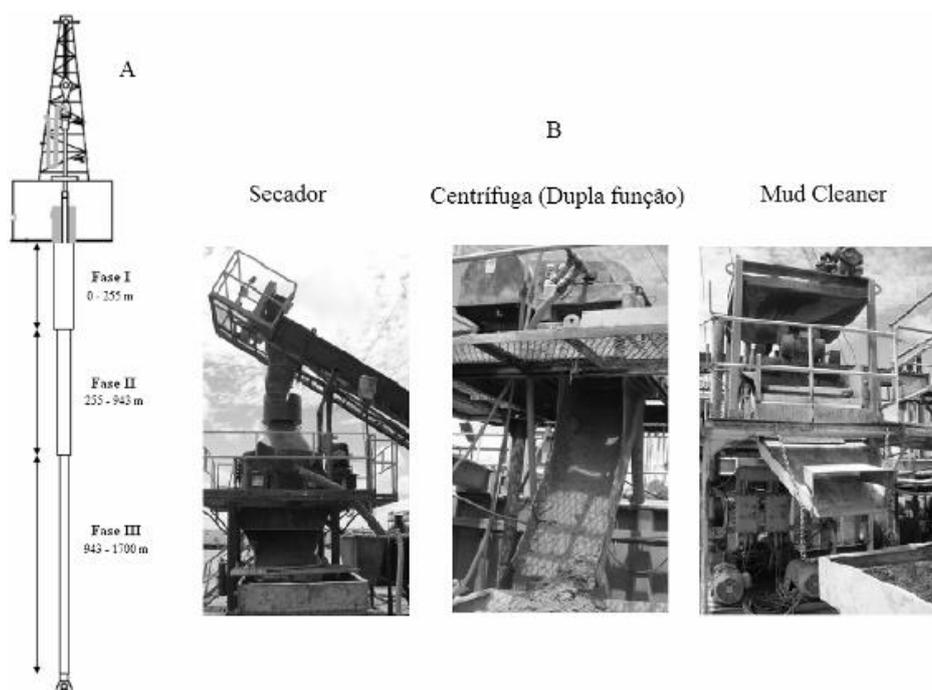


Figura 2. A) Fases da perfuração; B) Sistema de secagem do resíduo e recuperação do fluido de perfuração.

O poço teve profundidade final igual a 1.700 metros, resultando em um número total de 25 amostras simples para o secador, 10 para o Mud Cleaner, 21 para a centrífuga 1 e 11 para a centrífuga 2. A partir dessas amostras simples foram geradas amostras compostas para cada equipamento, sendo 6 para o secador, 3 para o Mud Cleaner, 3 para a centrífuga 1 e 3 para a centrífuga 2.

Para o desenvolvimento deste experimento foram utilizados apenas dois resíduos, correspondentes aos equipamentos secador e centrífuga 1. Essa escolha teve o objetivo de demonstrar a importância da segregação dos resíduos antes da sua disposição, visto que a

unidade exploradora mistura todos os resíduos gerados, independente da sua origem, após a recuperação do fluido, que retorna para ser reutilizado no sistema. Isso acontece sem atenção para o fato de que os resíduos gerados pelos equipamentos têm composições diferentes, devido a uma maior ou menor influência do fluido de perfuração, e, portanto, maior ou menor potencial de contaminação. Dessa forma, a seleção foi feita com base na sua composição química, após análise dos dados obtidos com a caracterização, mais especificamente devido ao teor de bário, sendo eleitas as amostras com os maiores teores do elemento.

7.2 Coleta do Solo

Foi realizada a coleta do solo no entorno da área onde foi feita a prospecção do poço de petróleo, a uma profundidade de 0-20 cm, sendo caracterizado, apenas no nível de ordem, como um Argissolo. Essa ordem representa 31% dos solos encontrados nessa região e 30% dos solos encontrados em todo o estado de Alagoas.

A classificação do solo foi feita primeiramente, em nível de campo, sendo as amostras levadas, posteriormente, ao laboratório para realização de análises físicas e químicas, para confirmar a identificação feita a campo.

7.3 Caracterização dos Resíduos de Perfuração

As amostras compostas selecionadas para o experimento foram secas ao ar, peneiradas e homogeneizadas. Em seguida foi realizada a caracterização de acordo com a Norma Técnica ABNT/NBR 10004 (2004) e classificação dos resíduos, com apoio dos testes de lixiviação (NBR 10005) e solubilização (NBR 10006), além da determinação de teores pseudototais de metais que ultrapassaram os limites utilizados nos testes.

A determinação dos teores pseudototais dos metais (ISO 11466, 1995) alumínio, antimônio, arsênio, bário, boro, cádmio, cálcio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, ferro, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, potássio, nitrato (como N), prata, selênio, vanádio, zinco e sódio (**Tabela 3**), foi realizada pela empresa *Analytical Solutions*. Os resultados mostram que os elementos alumínio, ferro e sódio estão presentes em altas concentrações nos dois resíduos. Há destaque também para a alta concentração de cálcio no resíduo da centrífuga e de potássio no resíduo do secador. A concentração de bário é alta nos dois resíduos, mas o resíduo da centrífuga triplica esse conteúdo em relação ao resíduo do secador, evidenciando a maior influência do fluido de perfuração no resíduo gerado por esse equipamento.

O ensaio de lixiviação (**Tabela 4**) mostrou que todos os valores estão adequados aos limites estabelecidos para a caracterização quanto à toxicidade, levando à classificação como Resíduos Classe II, Não Perigosos, de acordo com a norma NBR 10004:2004.

Os resultados do ensaio de solubilização (**Tabela 5**) mostraram que os teores de arsênio, alumínio, cloreto e surfactantes ultrapassaram os seus respectivos valores máximos permitidos (VMP). Dessa forma, com suporte da norma NBR 10004:2004, foi possível classificar os resíduos como NÃO PERIGOSOS E NÃO INERTES (CLASSE IIA).

Tabela 3. Teores pseudototais de metais pesados, nitrato e sódio nas amostras compostas dos resíduos de perfuração (mg kg^{-1}).

	Secador	Centrífuga
Alumínio	7772,3	1824,1
Antimônio	0,0	0,0
Arsênio	17,8	3,5
Bário	96100	291200
Boro	4,0	1,9
Cádmio	0,0	0,0
Cálcio	3280,0	11410,0
Chumbo	6,9	9,9
Cobalto	6,5	2,3
Cobre	14,7	8,3
Cromo	13,7	9,2
Ferro	29477,0	20138,3
Manganês	588,2	398,9
Mercurio	0,0	0,0
Molibdênio	0,0	0,6
Níquel	11,6	4,4
Potássio	7490,0	4070,0
Prata	0,0	0,0
Selênio	0,0	0,5
Vanádio	12,5	5,9
Zinco	64,3	116,6
Nitrato	11,2	0,0
Sódio	8809,2	5315,2

Tabela 4. Ensaio de Lixiviação - NBR 10005, nas amostras compostas dos resíduos de perfuração provenientes do secador e da centrífuga em (mg L⁻¹).

Lixiviado	VMP	Secador	Centrífuga
Inorgânico			
Arsênio	1,0	N.D.	0,01
Bário	70,0	0,882	0,587
Cádmio	0,5	0,001	N.D.
Chumbo	1,0	N.D.	N.D.
Cromo total	5,0	N.D.	N.D.
Fluoreto	150,0	0,31	0,45
Mercúrio	0,1	N.D.	N.D.
Prata	5,0	N.D.	N.D.
Selênio	1,0	0,014	N.D.
Pesticidas			
Aldrin	0,003	N.D.	N.D.
Dieldrin	0,003	N.D.	N.D.
Clordano (isômeros)	0,02	N.D.	N.D.
DDT	0,2	N.D.	N.D.
DDD	0,2	N.D.	N.D.
DDE	0,2	N.D.	N.D.
2,4 D	3,0	N.D.	N.D.
Endrin	0,06	N.D.	N.D.
Heptacloro	0,003	N.D.	N.D.
Heptacloro epóxido	0,003	N.D.	N.D.
Lindano	0,2	N.D.	N.D.
Metoxicloro	2,0	N.D.	N.D.
Pentaclorofenol	0,9	N.D.	N.D.
Toxafeno	0,5	N.D.	N.D.
2,4,5 T	0,2	N.D.	N.D.
2,4,5 TP	1,0	N.D.	N.D.
Outros Orgânicos			
Benzeno	0,5	N.D.	N.D.
Benzo(a)pireno	0,1	N.D.	N.D.
Clorofórmio	6,0	0,015	0,006
Cresol total	200,0	N.D.	0,0003
o cresol	200,0	N.D.	N.D.
m cresol	200,0	N.D.	N.D.
p cresol	200,0	N.D.	0,003
Hexaclorobutadieno	0,5	N.D.	N.D.
Hexacloroetano	3,0	N.D.	N.D.
Metiletilcetona	200,0	N.D.	N.D.
Piridina	5,0	N.D.	N.D.
Tetracloroeto de carbono	0,2	N.D.	N.D.
Tetracloroetileno	4,0	N.D.	N.D.
Tricloroetileno	7,0	N.D.	N.D.
2,4,5 triclorofenol	400,0	N.D.	N.D.
2,4,6 triclorofenol	20,0	N.D.	N.D.

N.D. = Não Detectado; VMP = Valor Máximo Permitido

Tabela 5. Ensaio de Solubilização - NBR 10006, nas amostras compostas dos resíduos de perfuração provenientes do secador e da centrífuga em (mg L⁻¹).

Solubilizado	VMP	Secador	Centrífuga
Inorgânicos			
Arsênio	0,010	0,012	0,012
Alumínio	0,20	0,069	1,04
Bário	0,7	0,139	0,249
Cádmio	0,005	N.D.	N.D.
Chumbo	0,01	N.D.	N.D.
Cianeto	0,07	0,014	0,022
Cloreto	250,0	3057,1	1914,2
Cobre	2,0	0,124	0,151
Cromo total	0,05	N.D.	N.D.
Ferro	0,3	0,071	N.D.
Fluoreto	1,5	0,081	N.D.
Manganês	0,1	N.D.	N.D.
Mercurio	0,001	N.D.	N.D.
Nitrato (expr. em N)	10,0	N.D.	N.D.
Prata	0,05	N.D.	N.D.
Selênio	0,01	N.D.	N.D.
Sódio	200,0	54,72	51,94
Sulfato (expr. em SO ₄)	250,0	182,73	52,95
Surfactantes	0,5	2,366	6,07
Zinco	5,0	0,012	N.D.
Orgânicos			
Aldrin	0,00003	N.D.	N.D.
Dieldrin	0,00003	N.D.	N.D.
Clordano (isômeros)	0,0002	N.D.	N.D.
DDT	0,002	N.D.	N.D.
DDD	--	N.D.	N.D.
DDE	--	N.D.	N.D.
2,4-D	0,03	N.D.	N.D.
Endrin	0,0006	N.D.	N.D.
Heptacloro	0,00003	N.D.	N.D.
Heptacloro epóxido	0,00003	N.D.	N.D.
Lindano	0,002	N.D.	N.D.
Fenóis totais	0,01	0,0007	0,0045
Metoxicloro	0,02	N.D.	N.D.
Toxafeno	0,005	N.D.	N.D.
2,4,5-T	0,002	N.D.	N.D.
2,4,5-TP	0,030	N.D.	N.D.
Hexaclorobenzeno	0,001	N.D.	N.D.

N.D. = Não detectado; VMP = Valor Máximo Permitido

7.4 Caracterização do Solo do Entorno do Poço de Petróleo

Foram realizadas análises químicas nas amostras de solo coletadas no entorno da área de prospecção do poço de petróleo para determinação de teores trocáveis de nutrientes, Al, Na, pH, C, CTC (EMBRAPA, 1997), como pode ser observado na **Tabela 6**.

Tabela 6. Análise de Fertilidade.

Prof. cm	Na	Ca	Mg	K	H+Al	Al	S	T	V	m	n	pH _{água}	C.org %	P mg L ⁻¹	K
					Cmol _c / dm ³			%							
0-20	0,2	1,1	0,7	0,1	2,0	0,2	2,1	4,1	51,2	9,0	-	5,2	-	19,4	48,3

Além disso, foi feita a determinação de teores pseudototais dos elementos bário, cálcio, ferro, manganês, potássio, sódio e zinco (**Tabela 7**).

Tabela 7. Teores pseudototais presentes nas amostras de solo do entorno.

Elementos (mg kg ⁻¹)						
Bário	Cálcio	Ferro	Manganês	Potássio	Sódio	Zinco
13,2	93,0	13605,7	26,0	47,0	24,5	4,1

A análise física (**Tabela 8**) realizada nas amostras do solo coletado no entorno da área de perfuração mostra que o solo apresentou textura franco-argiloarenosa ou média (simplificada), de acordo com o guia para grupamento de classes de textura do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2006).

Tabela 8. Atributos físicos do solo coletado no entorno da área de perfuração.

Prof cm	AG	AF	AT	Silte	Argila	Sil/Arg
g kg ⁻¹						
0-20	550	160	710	50	240	0,21

Prof= profundidade; AG= areia grossa; AF= areia fina; AT= areia total;
Sil/Arg= relação silte/argila.

7.5 Adição do Resíduo de Perfuração ao Solo

Foram aplicadas quantidades de resíduo de perfuração que foram determinadas com base nos valores orientadores propostos pela resolução 420 do CONAMA (2009) para o elemento bário. A referência utilizada foi o valor de investigação proposto na resolução.

Cada tratamento apresentou os seguintes teores de bário:

Testemunha - Sem aplicação de resíduo, contendo apenas o teor natural de bário do solo coletado;

Dose 1 (300 mg kg⁻¹) – Correspondente ao Valor de Investigação;

Dose 2 (600 mg kg⁻¹) – Correspondente a duas vezes o Valor de Investigação;

Dose 3 (1200 mg kg⁻¹) – Correspondente a quatro vezes o Valor de Investigação.

Com a abertura das amostras com água régia (ISO 11466, 1995) foi possível quantificar o teor de bário em cada resíduo, o que permitiu determinar a quantidade que cada unidade experimental receberia para atingir as doses do experimento. As quantidades são diferentes para cada resíduo devido aos seus teores diferentes de bário. Como visto anteriormente, o resíduo da centrífuga tem maior influência do fluido de perfuração, recebendo mais baritina (sulfato de bário), e como consequência é necessária uma menor quantidade de resíduo para atender as doses do experimento. Além do bário, outros elementos estão em maior ou menor concentração nos resíduos, como mostra a **Tabela 9**, com a

quantidade de cada resíduo aplicada em megagrama por hectare, de acordo com as doses adotadas.

Tabela 9. Quantidades dos resíduos aplicados no solo (Mg ha^{-1}) e dos elementos analisados (mg kg^{-1}) nas diferentes doses adotadas.

	Secador							
	Mg ha^{-1}	Bário	Sódio	Ferro	Potássio	Manganês	Cálcio	Zinco
Test	-	13,2	24,5	13605,7	47,0	26,0	93,0	4,1
Test+D1	9,36	313,2	52,0	13647,4	70,4	26,67	103,2	4,2
Test+D2	18,73	613,2	79,5	13689,2	93,7	27,34	113,5	4,3
Test+D3	37,46	1213,2	134,5	13772,6	140,6	28,68	134,0	4,5
	Centrífuga							
	Mg ha^{-1}	Bário	Sódio	Ferro	Potássio	Manganês	Cálcio	Zinco
Test	-	13,2	24,5	13605,7	47,0	26,0	93,0	4,1
Test+D1	3,09	313,2	30,0	13611,6	51,2	26,1	104,8	4,13
Test+D2	6,18	613,2	35,5	13617,5	55,4	26,3	116,5	4,17
Test+D3	12,36	1213,2	46,4	13629,3	63,8	26,5	140,0	4,23

Test= sem aplicação de resíduo; D1= 300 mg kg^{-1} ; D2= 600 mg kg^{-1} ; D3= 1200 mg kg^{-1} .

A quantidade de resíduo correspondente a cada unidade experimental foi adicionada ao solo e essa mistura foi agitada manualmente por alguns segundos dentro de um saco plástico até a homogeneização. Em seguida esse material foi depositado em um vaso plástico e disposto em bancadas para iniciar o ensaio com vasos cultivados.

7.6 Teores de Umidade no Solo

O solo foi mantido em condição de umidade correspondente a 70% da capacidade de campo. Essa condição de oxidação foi adotada por ser adequada para a cultura da cevada. Para alcançar os teores de umidade foi utilizada água deionizada. As unidades experimentais tiveram a drenagem impedida e foram cobertas com sacos plásticos para diminuir as perdas por evaporação.

7.7 Tratamento dos Resíduos

Os resultados obtidos por Guedes (2011) em ensaio desenvolvido como parte das suas atividades de doutorado deram suporte para o desenvolvimento do ensaio de tratamento dos resíduos utilizados neste estudo. Seu objetivo foi avaliar o potencial de extração de sódio, bário e outros elementos em diferentes proporções substrato/solução em amostras compostas de resíduos de perfuração de poços de petróleo. A proporção com melhores resultados de extração foi a de 1:5, sendo uma parte de substrato (resíduo) para 5 partes de solução (água deionizada). Esta foi a proporção adotada para o desenvolvimento deste experimento.

Para realizar esse pré-tratamento dos resíduos eles foram pesados em porções de 500 g e acondicionados em potes plásticos com capacidade total de 5 litros. Para essa quantidade de resíduo foram adicionados 2,5 litros de água deionizada. Os recipientes foram devidamente vedados e colocados para agitar em mesa agitadora durante 30 minutos com uma rotação de 120 rpm. A solução ficou em repouso por 24 horas para que ocorresse a decantação de todo o particulado, ficando a fase líquida com os sais oriundos da lavagem. A fase líquida foi coletada e armazenada em garrafas plásticas para análise e a parte sólida foi seca ao ar e

destorroada e peneirada. Esse tratamento de lavagem dos resíduos foi feito para cada dose do experimento.

Esse tratamento dos resíduos foi avaliado no ensaio com vasos, utilizando cada resíduo na forma lavada e não lavada, nas doses calculadas anteriormente.

7.8 Ensaio em Vasos Cultivados com Cevada

Para o desenvolvimento do ensaio com plantas foi utilizado 1 tipo de solo, 2 resíduos (um do secador e um da centrífuga), 2 condições de tratamento (lavado e não lavado), 3 tratamentos (doses), 1 condição de umidade (70% da capacidade de campo) e 3 repetições, totalizando 36 unidades experimentais, mais 3 testemunhas. O delineamento experimental utilizado para cada resíduo foi o fatorial (4 x 2). O objetivo desse ensaio foi avaliar a absorção de metais provenientes dos resíduos de perfuração de poços de petróleo pelas plantas de cevada (*Hordeum vulgare L.*). Além disso, foi possível avaliar a eficiência da lavagem dos resíduos e a sua influência na absorção de metais pelas plantas.

O experimento foi conduzido em vasos plásticos onde foram utilizados 9 kg de solo previamente homogeneizado, com a adição das doses dos resíduos. As unidades experimentais foram dispostas em bancadas e em seguida receberam o volume de água correspondente a 70% da capacidade de campo. Os vasos permaneceram incubados durante 30 dias, cobertos por sacos plásticos para evitar a perda de água por evaporação e para manter o teor de umidade desejado (**Figura 3**).



Figura 3. Incubação do solo com resíduo a 70% da capacidade de campo.

Após esse período foi feita a semeadura, utilizando-se dez sementes por vaso. Após uma semana, com a emergência das plântulas, foi feito o desbaste deixando somente seis plantas por vaso. Com 30 dias após o plantio foram retiradas mais duas plantas, assim ficando somente quatro plantas por vaso (**Figura 4**). Durante o seu desenvolvimento foi aplicada uma solução de N e P com o objetivo de atender as necessidades nutricionais da cultura.



Figura 4. Semeadura, emergência das plântulas e desbaste 30 DAP.

As plantas de cevada foram coletadas 150 dias depois do plantio, quando as plantas já estavam entrando em senescência, próximo de completarem seu ciclo (**Figura 5**). Elas foram segmentadas em raiz, parte aérea e grãos, e foram secas em estufa de circulação forçada de ar a 65°C. Após pesagem, foram processadas, digeridas (TEDESCO et al, 1995) e foram avaliados os teores de bário, ferro, manganês, cálcio, potássio, sódio e zinco.

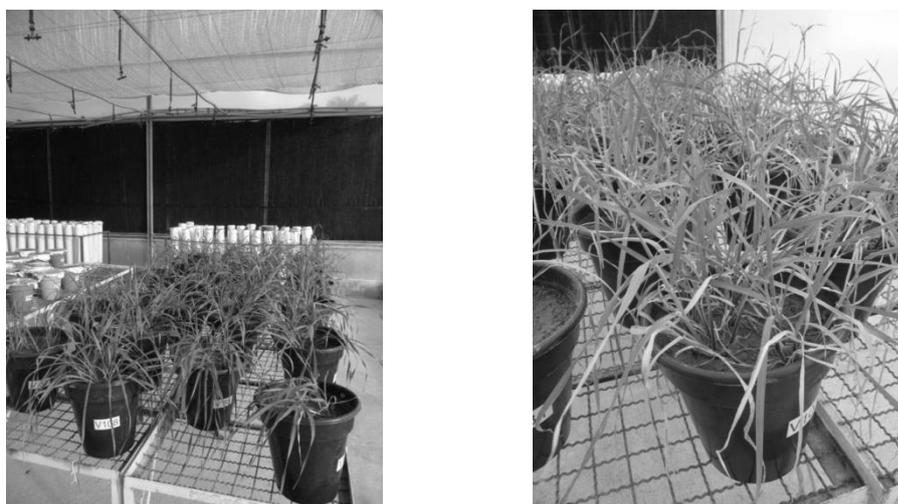


Figura 5. Plantas em desenvolvimento e detalhe de vaso próximo do fim do ciclo.

7.9 Análises Laboratoriais

7.9.1 Fracionamento geoquímico

A análise foi realizada pelo método BCR (Community Bureau of Reference) com algumas alterações, como utilizado por Sahuquillo et al. (1999) e Magalhães (2011). Houve acréscimo de duas frações: fração solúvel (F1) e fração trocável (F2). Essa análise foi realizada nas amostras de solo antes do plantio, para o resíduo lavado e não lavado. Os extratos obtidos foram analisados para determinação das concentrações dos elementos bário, ferro, manganês, cálcio, potássio, sódio e zinco.

O fracionamento geoquímico consiste na utilização das seguintes soluções extratoras: água deionizada (Solução A); cloreto de magnésio 1 mol L⁻¹ (Solução B); ácido acético

0,11 mol L⁻¹ (Solução C); cloridrato de hidroxilamina 0,1 mol L⁻¹ (Solução D); peróxido de hidrogênio 8,8 mol L⁻¹ a pH± 2,0 - 3,0 (Solução E); acetato de amônio (1,0 mol L⁻¹)(Solução F); e água régia (ISO 11466, 1995) (Solução G). As etapas e procedimentos para a realização das extrações são os seguintes:

1º Etapa: Extração da fração solúvel em água [F1]. Foram adicionados 50 mL da solução “A” sobre 1g de solo em tubo de centrífuga, tipo Falcon. As amostras foram colocadas em agitador de mesa horizontal por 1 hora à temperatura ambiente. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 RPM, a fase líquida foi retirada e a fase sólida foi mantida no tubo.

2º Etapa: Extração da fração trocável [F2]. Corresponde aos metais ligados eletrostaticamente à superfície dos colóides. Foram adicionados 40 mL da solução “B” sobre a fase sólida mantida no tubo de centrífuga na fase anterior. As amostras foram colocadas em agitador de mesa horizontal por 1 hora à temperatura ambiente. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 RPM, a fase líquida foi retirada e a fase sólida foi mantida no tubo e lavada com água deionizada. O procedimento de limpeza consiste em adicionar um volume de 10 mL de água deionizada aos tubos, que são agitados por mais 15 minutos e novamente centrifugados. A suspensão resultante foi adicionada à fase líquida obtida anteriormente, completando o volume de 50 mL. A fase sólida foi mantida no tubo.

3º Etapa: Extração da fração ligada a carbonatos [F3]. Fração associada predominantemente a precipitados de carbonatos. Foram adicionados 40 mL da solução “C” sobre a fase sólida mantida no tubo de centrífuga na fase anterior. As amostras foram colocadas em agitador de mesa horizontal por 20 horas sob temperatura ambiente. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 RPM, a fase líquida foi retirada e a fase sólida foi mantida no tubo e lavada com 10 mL de água deionizada. Os tubos foram agitados por 15 minutos e novamente centrifugados. A suspensão resultante foi adicionada à fase líquida obtida anteriormente, completando o volume de 50 mL. A fase sólida foi mantida no tubo.

4º Etapa: Extração da fração ligada a óxidos [F4]. Fração adsorvida especificamente, associada predominantemente à superfície de óxidos de ferro e manganês. Foram adicionados 40 ml da solução “D” sobre a fase sólida mantida no tubo na fase anterior. As amostras foram agitadas por 20 horas e depois centrifugadas por 15 minutos a 3000 RPM separando a fase líquida da fase sólida, que foi novamente lavada e o volume da amostra foi completado até 50 ml.

5º Etapa: Extração da fração associada à matéria orgânica [F5]. Fração ligada predominantemente à matéria orgânica e sulfetos. Foram adicionados 10 mL da solução “E” ao sólido lavado na 4º etapa. Repouso por 1 hora em temperatura ambiente com ocasional agitação manual. Em seguida, foram adicionados mais 10 ml da solução “E” aos tubos, que permaneceram em banho-maria a 85°C até a redução do volume a 2-3 mL. Após atingir esse volume, foram adicionados 50 mL da solução “F”, dando sequência à marcha analítica, colocando as amostras em agitação por 20 horas em temperatura ambiente. Após o período de agitação as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 RPM e a fase líquida foi coletada já com o volume de 50 mL.

6º Etapa: Pseudototais. Determinada de acordo com a ISO 11466 (1995). Consiste em pesar 1 g de amostra de solo em tubo de ensaio tipo Pyrex, e adicionar 10 cm³ de água régia (ácido nítrico e ácido clorídrico, na proporção de 1:3). Os tubos são mantidos à temperatura ambiente durante 16 horas e depois são colocados em bloco digestor seguindo uma marcha de tempo e temperatura, sob condições de refluxo. A suspensão obtida é então diluída a 50 cm³ com 0,5 mol L⁻¹ de ácido clorídrico, filtrada e armazenada.

A fração residual [F6] é obtida pela subtração da sexta etapa do somatório das frações anteriores. Está associada a compostos de ferro com alto grau de cristalinidade e formas oclusas.

Ao mesmo tempo é feita a extração em branco, sem a adição do solo, seguindo todos os procedimentos mencionados para cada etapa, com os mesmos reagentes e em 3 repetições.

A determinação nas amostras de solo de sódio, potássio e cálcio trocáveis, e pH foi realizada segundo metodologia preconizada pela EMBRAPA (1997).

Os extratos obtidos foram analisados por Espectrometria de Absorção Atômica com chama, marca VARIAN, modelo SpectrAA 55B.

7.9.2 Ensaio com plantas

O desenvolvimento das plantas de cevada foi avaliado quanto à produção de matéria seca. Foram determinadas as concentrações dos elementos bário, ferro, manganês, sódio, potássio, cálcio e zinco obtidas a partir de digestão nitroperclórica, na proporção de 6:1, de acordo com o método de Tedesco et al., (1995).

7.10 Validação e Análise de Dados

Os teores de bário, cálcio, ferro e manganês nos extratos de solo e planta foram quantificados por Espectrometria de Absorção Atômica, marca VARIAN, com LD (mg kg^{-1}) de 0,021 para bário; LD (mg kg^{-1}) 1,55 para ferro; LD (mg kg^{-1}) 0,14 para manganês, e LD (mg kg^{-1}) 14,25 para cálcio. Os teores de sódio e potássio nos extratos de solo e plantas foram quantificados em aparelho Fotômetro de Chama Digimed modelo DM-62, com LD (mg kg^{-1}) de 3,3 para sódio, e LD (mg kg^{-1}) 0,8 para potássio. O limite de detecção (LD) do método foi calculado pela média dos valores dos brancos mais três vezes o desvio-padrão do branco de todas as análises (3 repetições). Para validação da determinação do teor pseudototal de bário, cálcio, ferro, manganês, sódio e potássio no solo e nas plantas, utilizaram-se os seguintes materiais certificados de referência: NIST SRM 2709a - San Joaquin Soil que apresenta concentração de bário de $979 \pm 28 \text{ mg kg}^{-1}$ - 99 % de recuperação; de sódio de $12,2 \pm 0,3 \text{ g kg}^{-1}$ - 99 % de recuperação; de manganês de $529 \pm 18 \text{ mg kg}^{-1}$ - 98% de recuperação; de ferro de $33,6 \pm 0,07 \text{ g kg}^{-1}$ - 98% de recuperação; de potássio de $21,1 \text{ g kg}^{-1}$ - 98% de recuperação; de cálcio de $19,1 \text{ g kg}^{-1}$ - 99% de recuperação. Nas plantas, utilizou-se o material certificado de referência NIST SRM 1573a Tomato Leaves, com concentração de bário de $63 \pm 0,7 \text{ mg kg}^{-1}$ - 90% de recuperação; de ferro de $368 \pm 7 \text{ mg kg}^{-1}$ - 95% de recuperação; de manganês de $246 \pm 8 \text{ mg kg}^{-1}$ - 96% de recuperação; de sódio de $136 \pm 4 \text{ mg kg}^{-1}$ - 82% de recuperação; de potássio de $27,0 \pm 0,05 \text{ g kg}^{-1}$ - 98% de recuperação; cálcio de $50,5 \pm 0,09 \text{ g kg}^{-1}$ - 95% de recuperação.

7.11 Análise Estatística

Os dados foram avaliados por análise de variância com aplicação do teste F ($\rho < 0,05$), sendo os valores médios comparados pelo teste de Tukey ($\rho < 0,05$). As análises foram realizadas utilizando os programas estatísticos Sisvar e SAS[®] versão 9.2 (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA).

8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.1 Eficiência da Extração

Após passarem pelo processo de lavagem foram realizadas análises nas amostras para se avaliar a eficiência do processo, como mostra a **Tabela 10**. Foi calculada a eficiência de extração (%) dos elementos bário, cálcio, ferro, manganês, potássio, sódio e zinco. Os valores iniciais indicam a massa (em mg) de cada elemento presente em 500 g de resíduo, que foi a quantidade usada no procedimento, e o removido, que corresponde à massa extraída em 2,5 litros de água deionizada.

Dos seis elementos avaliados os que apresentaram os melhores resultados de remoção no resíduo do secador foram: ferro com 90,7%, sódio com 72,8% e o cálcio com 49,8%. Os outros três elementos apresentaram resultados muito baixos, sendo o potássio de apenas 2%, o bário e o manganês apresentaram valores abaixo de 1%.

De acordo com a análise da amostra do resíduo da centrífuga, esse resíduo demonstra peculiaridades quando comparado ao resíduo do secador, já que dos seis elementos avaliados apenas três apresentaram valores maior 1%, o sódio apresentou uma remoção de 95%, o cálcio com 17,3% e o potássio com 4,1%. Os outros três elementos apresentaram valores menores que 1%.

Tabela 10. Eficiência de extração de metais dos resíduos do secador e da centrífuga.

Secador			
	Massa inicial	Massa removida	Eficiência de extração (%)
Potássio	3745,0	75,0	2,0
Sódio	4404,6	3208,3	72,84
Cálcio	1640,0	818,1	49,88
Bário	48050,0	1,1	0,002
Ferro	14738,5	13369,2	90,71
Manganês	294,1	0,0	0,0
Zinco	32,2	0,04	0,013

Centrífuga			
	Massa inicial	Massa removida	Eficiência de extração (%)
Potássio	2035,0	83,3	4,09
Sódio	2657,6	2524,7	95,0
Cálcio	5705,0	986,2	17,29
Bário	145600,0	0,5	0,0003
Ferro	10069,2	0,1	0,001
Manganês	199,4	0,0	0,0
Zinco	58,3	0,03	0,017

Massa inicial: Quantidade em mg presente em 500g de resíduo;

Massa removida: quantidade extraída em 2,5 litros de água.

8.2 Ensaio de Vasos Cultivados com Cevada

8.2.1 Produção de matéria seca

São demonstrados na **Tabela 11** os resultados de produção de massa seca pelas plantas de cevada desenvolvidas em solo que recebeu o resíduo do secador.

Analisando a produção de matéria seca na parte aérea, a aplicação das doses do resíduo levou a um aumento significativo em comparação com a testemunha. Com o uso do resíduo não lavado não houve diferença significativa entre as doses. No solo que recebeu o resíduo lavado a maior dose viabilizou uma produção de matéria seca 56% superior à testemunha. As doses 1 e 2 promoveram aumentos de 42% e 48%, respectivamente. Não houve efeito da lavagem do resíduo na produção de massa na parte aérea.

Nas raízes também houve aumento da produção de matéria seca com a aplicação de doses do resíduo nas duas condições de lavagem. Entretanto, com o uso do resíduo não lavado houve aumento significativo de produção apenas com a aplicação das doses 1 e 3. Houve expressão do efeito da lavagem do resíduo nas doses 2 e 3, com produção de matéria seca significativamente maior com o uso do resíduo lavado.

Para os grãos também foi observado efeito benéfico com a aplicação do resíduo, sendo encontrados os maiores valores de massa seca com o uso da maior dose. Similar ao observado nas raízes, houve efeito da lavagem do resíduo apenas na dose 3, onde o tratamento lavado se mostrou novamente superior.

Essas ocorrências de efeito de dose e de lavagem refletem no total vegetal. Nas duas condições de lavagem o resíduo favoreceu significativamente a produção de matéria seca, com destaque para a dose 3 do resíduo lavado. Não houve expressão do efeito da lavagem do resíduo no total de matéria seca produzido.

De modo geral, é possível dizer que o resíduo do secador foi benéfico ao desenvolvimento das plantas, favorecendo a sua produção de matéria seca até mesmo com o uso da menor dose. Além disso, a lavagem do resíduo foi claramente favorável ao aumento da quantidade de matéria seca, ainda que sem reflexo no total vegetal. O efeito foi percebido nas maiores doses, onde foi utilizada uma maior quantidade do resíduo e onde a remoção dos elementos na lavagem foi mais expressiva.

Tabela 11. Produção de massa seca (g) pelas plantas de cevada nas diferentes condições de lavagem e doses de aplicação do resíduo do secador.

	Tratamento	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	Lavado	13,42 Ca	22,93 Ba	25,87 ABa	30,55 Aa	9,09
	N. Lavado	13,42 Ba	26,65 Aa	28,09 Aa	29,39 Aa	
Raiz	Lavado	1,43 Ba	3,64 Aa	3,70 Aa	4,08 Aa	17,27
	N. Lavado	1,43 Ba	3,84 Aa	1,80 Bb	3,04 Ab	
Grãos	Lavado	4,05 Ca	8,03 ABa	6,80 Ba	9,88 Aa	11,73
	N. Lavado	4,05 Ba	7,48 Aa	6,95 Aa	7,56 Ab	
Total Vegetal	Lavado	18,90 Ca	34,60 Ba	36,37 Ba	44,50 Aa	8,12
	N. Lavado	18,90 Ba	37,90 Aa	36,84 Aa	39,98 Aa	

Médias seguidas de mesma letra (minúsculas na coluna e maiúscula na linha) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Testemunha= Sem aplicação de resíduo; Dose 1= 300 mg kg⁻¹; Dose 2= 600 mg kg⁻¹; Dose 3= 1200 mg kg⁻¹.

A **Tabela 12** apresenta os resultados da produção de massa seca pelas plantas de cevada que foram cultivadas em solo que recebeu o resíduo da centrífuga.

Na parte aérea e no total vegetal foram observados resíduos similares aos do resíduo do secador, com aumento da produção de matéria seca a partir da primeira dose, tanto para o resíduo lavado quanto para o resíduo não lavado.

Na raiz, com a utilização do resíduo lavado, as doses 1 e 2 tiveram resultados estatisticamente iguais. A dose 3 foi a que proporcionou maior produção em comparação com as demais doses. Para o resíduo não lavado não houve diferença entre as doses aplicadas e a testemunha.

Nos grãos, com a aplicação do resíduo não lavado não houve diferença significativa entre as doses, porém seus resultados foram superiores à testemunha. Com o resíduo lavado a maior dose foi a que mais favoreceu a produção de matéria seca.

A lavagem do resíduo foi expressiva apenas na raiz, com o uso da maior dose. Isso refletiu no total vegetal, com maior produção no tratamento lavado.

Assim como foi observado para o resíduo do secador, o resíduo da centrífuga mostrou-se benéfico para as plantas de cevada, pois a sua aplicação no solo levou a um aumento da produção de matéria seca.

Os resíduos de perfuração possuem em sua constituição nutrientes que são essenciais ao desenvolvimento das plantas e matéria orgânica. O que explica o aumento da massa seca com a aplicação dos resíduos.

Tabela 12. Produção de massa seca (g) pelas plantas de cevada nas diferentes condições de lavagem e doses de aplicação do resíduo da centrífuga.

	Tratamento	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	Lavado	13,42 Ca	22,66 Ba	25,57 ABa	26,43 Aa	7,30
	N. Lavado	13,42 Ba	24,72 Aa	25,84 Aa	24,48 Aa	
Raiz	Lavado	1,43 Ca	3,58 Ba	4,13 Ba	6,15 Aa	21,97
	N. Lavado	1,43 Ba	3,60 Aa	3,68 Aa	2,66 ABb	
Grãos	Lavado	4,05 Ca	6,00 BCa	6,78 Aba	8,52 Aa	15,17
	N. Lavado	4,05 Ba	6,47 Aa	7,06 Aa	7,37 Aa	
Total Vegetal	Lavado	18,90 Ca	32,24 Ba	36,49 Aba	39,84 Aa	8,02
	N. Lavado	18,90 Ba	34,79 Aa	36,58 Aa	34,51 Ab	

Médias seguidas de mesma letra (minúsculas na coluna e maiúscula na linha) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Testemunha= Sem aplicação de resíduo; Dose 1=300 mg kg⁻¹; Dose 2= 600 mg kg⁻¹; Dose 3= 1200 mg kg⁻¹.

8.2.2 Concentração de bário

A **Tabela 13** apresenta a concentração de bário na parte aérea, raízes e grãos das plantas de cevada cultivadas sob diferentes condições da lavagem dos resíduos do secador e da centrífuga, e diferentes doses de aplicação desses resíduos.

Avaliando a aplicação do resíduo do secador, observa-se que houve aumento da concentração de bário na parte aérea e na raiz com a aplicação das doses no solo. Esse aumento significativo foi observado nas duas condições de lavagem do resíduo.

Na parte aérea, na condição de resíduo não lavado, as doses foram significativamente superiores à testemunha, mas sem diferença entre elas. Com o resíduo lavado o destaque foi para a dose 1, que permitiu a maior absorção pelas plantas analisadas. Provavelmente o

elemento bário esteja mais disponível para as plantas com essa menor dose, ao contrario da dose 3, onde o bário pode competir pela sua absorção com outros elementos, que estão em maiores concentrações nessa quantidade de resíduo. Com relação à lavagem do resíduo, observam-se os menores teores nas plantas cultivadas com o resíduo lavado.

Quanto à raiz, não houve diferença estatística entre as doses com o resíduo lavado. Para o resíduo não lavado a dose que diferiu significativamente da testemunha foi a dose 2, com uma concentração de bário 2,4 vezes maior. A lavagem do resíduo não influenciou a absorção dos elementos pelas raízes.

Com a utilização do resíduo da centrifuga houve uma maior absorção de bário pela parte aérea e raiz das plantas, em comparação aos resultados do resíduo do secador. As doses foram significativamente superiores á testemunha nos tratamentos lavado e não lavado. Não houve efeito da lavagem na concentração do elemento na parte aérea. Na raiz, entretanto, a absorção de bário foi significativamente maior no tratamento lavado, nas três doses.

Para os dois resíduos não houve detecção dos teores de bário absorvidos pelos grãos, provavelmente devido a uma baixa translocação do elemento na planta.

A distribuição do bário em tecidos de planta indica que os níveis mais elevados estão localizados nas raízes. Varias plantas demonstraram sensibilidade ao bário, mas observou-se que o bário passa a ser tóxico às plantas somente na ausência de quantidades suficientes de cálcio (ROBINSON e WHETSTONE, 1950, citado por CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT, 1999).

Estudos realizados por Pais e Jones Jr. (1998) relatam concentrações acima de 500 mg Kg⁻¹ de bário como tóxica para as plantas.

Tabela 13. Concentração de bário (mg kg^{-1}) na parte aérea, raiz e grãos das plantas de cevada, nas diferentes condições de lavagem e doses de aplicação dos resíduos do secador e da centrífuga.

Secador						
	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	Lavado	1,75 Ba	48,88 Ab	22,10 ABb	15,83 Bb	27,85
	N. Lavado	1,75 Ba	77,17 Aa	77,80 Aa	90,25 Aa	
Raiz	Lavado	69,00 Aa	114,42 Aa	112,10 Aa	115,17 Aa	32,17
	N. Lavado	69,00 Ba	106,38 Aba	167,50 Aa	148,33 ABa	
Grãos	Lavado	N.D	N.D	N.D	N.D	-
	N. Lavado	N.D	N.D	N.D	N.D	
Centrífuga						
	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	Lavado	1,75 Ca	184,5 Aa	150,50 ABa	137,75 Ba	15,76
	N. Lavado	1,75 Ba	161,83 Aa	144,75 Aa	139,33 Aa	
Raiz	Lavado	69,00 Ba	134,75 Aa	138,87 Aa	154,87 Aa	9,52
	N. Lavado	69,00 Ca	102,41 Bb	111,00 ABb	132,41 Ab	
Grãos	Lavado	N.D	N.D	N.D	N.D	-
	N. Lavado	N.D	N.D	N.D	N.D	

Médias seguidas de mesma letra (minúsculas na coluna e maiúscula na linha) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Testemunha= Sem aplicação de resíduo; Dose 1=300 mg kg^{-1} ; Dose 2= 600 mg kg^{-1} ; Dose 3= 1200 mg kg^{-1} .

8.2.3 Concentração de sódio

A **Tabela 14** apresenta a concentração de sódio nas plantas de cevada cultivadas sob diferentes condições de lavagem dos resíduos do secador e da centrífuga, e diferentes doses de aplicação desses resíduos.

Analisando-se a concentração de sódio com o uso do resíduo do secador, na parte aérea observa-se um aumento da absorção de sódio no tratamento lavado com a aplicação da dose 3, que diferiu estatisticamente das demais doses. No tratamento não lavado a aplicação do resíduo na menor dose já promoveu um aumento da absorção de sódio em comparação com a testemunha. Essa e as demais doses foram significativamente superiores à testemunha. Quanto ao tratamento de lavagem do resíduo, o não lavado foi significativamente superior ao lavado nas três doses.

Na raiz, com o uso do resíduo lavado, a maior dose diferiu estatisticamente da testemunha, permitindo uma absorção de sódio 62% maior. Com o resíduo não lavado as doses 1 e 3 promoveram maior absorção em relação à testemunha, aumentos de 692,5 mg Kg^{-1} e 645 mg kg^{-1} , respectivamente. Não houve efeito da lavagem do resíduo na absorção de sódio pelas raízes.

Nos grãos houve efeito de dose apenas com o uso do resíduo lavado. A dose 2 promoveu uma redução da absorção de sódio, diferindo significativamente da testemunha. O tratamento de lavagem do resíduo promoveu efeito com a aplicação das doses 2 e 3, onde o não lavado foi significativamente superior ao lavado.

Com o uso do resíduo da centrífuga não houve diferença significativa entre as doses na concentração de sódio na parte aérea com o uso do resíduo lavado. Para o resíduo não lavado houve diferença significativa e a dose 3 se mostrou superior à testemunha, promovendo uma absorção de sódio 2,8 vezes maior.

Na raiz ocorreu efeito de dose, com destaque novamente para a dose 3, que foi significativamente superior à testemunha com o uso de resíduo lavado e também do não lavado.

Nos grãos a concentração de sódio diminuiu significativamente com o uso do resíduo lavado e não lavado. O resíduo lavado promoveu maior diferença entre a testemunha e as doses.

Quanto ao efeito da lavagem do resíduo, o não lavado foi significativamente superior ao lavado na parte aérea, nas doses 2 e 3, e na raiz e nos grãos apenas na dose 2. Cerca de 70% do sódio presente no resíduo de perfuração foi removido no processo de lavagem, diminuindo a quantidade disponível do elemento para ser absorvido pelas plantas.

Esses resultados corroboram com os resultados de matéria seca, no qual as plantas cultivadas no resíduo que sofreu o processo de lavagem obtiveram maior produção de massa seca, diminuindo o efeito negativo do sódio no desenvolvimento das plantas.

Tabela 14. Concentração de sódio (mg kg^{-1}) na parte aérea, raiz e grãos das plantas de cevada, nas diferentes condições de lavagem e doses de aplicação dos resíduos do secador e da centrífuga.

Secador						
	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	Lavado	300,8Ba	373,7Bb	433,3Bb	636,6Ab	13,11
	N. Lavado	300,8Ba	768,3Aa	895,0Aa	821,5Aa	
Raiz	Lavado	372,5Ba	784,1ABa	710,0ABa	972,5Aa	32,08
	N. Lavado	372,5Ba	1065,0Aa	766,7ABa	1017,5Aa	
Grãos	Lavado	706,2Aa	633,3Aa	316,7Bb	475,0ABb	20,80
	N. Lavado	706,2Aa	566,6Aa	750,0Aa	770,8Aa	
Centrífuga						
	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	Lavado	300,8Aa	370,8Aa	390,8Ab	472,5Ab	20,31
	N. Lavado	300,8Ca	480,8BCa	626,6ABa	847,5Aa	
Raiz	Lavado	372,5Ba	517,5ABa	458,3ABb	962,5Aa	33,83
	N. Lavado	372,5Ba	727,5ABa	905,0ABa	1074,1Aa	
Grãos	Lavado	706,2Aa	400,0Ba	354,1Bb	512,5ABa	22,12
	N. Lavado	706,2Aa	420,8Ba	606,2ABa	545,8ABa	

Médias seguidas de mesma letra (minúsculas na coluna e maiúscula na linha) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Testemunha= Sem aplicação de resíduo; Dose 1=300 mg kg^{-1} ; Dose 2= 600 mg kg^{-1} ; Dose 3= 1200 mg kg^{-1} .

8.2.4 Concentração de potássio

A **Tabela 15** apresenta as concentrações de potássio nas diferentes partes das plantas de cevada cultivadas em solo com a adição dos resíduos do secador e da centrífuga.

Com a utilização do resíduo do secador, a concentração de potássio na parte aérea e na raiz não apresentou diferença significativa entre as doses. Nos grãos, para o resíduo lavado, as doses foram significativamente superiores à testemunha. Com o resíduo não lavado a aplicação das três doses foi significativamente superior à testemunha, mas elas não diferiram entre si. Quanto à lavagem do resíduo observa-se, de um modo geral, que a lavagem do resíduo não apresentou efeito.

Com a utilização do resíduo da centrífuga a parte aérea e a raiz apresentaram efeito semelhante ao observado com o uso do resíduo do secador. Nos grãos, para o resíduo lavado e não lavado, a aplicação das doses promoveu maior absorção de potássio em comparação com a testemunha. A lavagem do resíduo expressou efeito apenas na raiz, onde na dose 1 o não lavado foi superior estatisticamente ao lavado, e na dose 3 o resíduo lavado promoveu maior absorção do elemento.

Comparando os altos teores de potássio presente no resíduo de perfuração (**Tabela 9**), com os baixos valores de potássio removido com a lavagem (**Tabela 10**) e os teores de potássio absorvidos pelas plantas, pode-se inferir que o potássio presente no resíduo está na forma de minerais primários. Minerais como moscovitas são ricos em potássio, no entanto esse potássio está pouco disponível (KER et al., 2012).

Tabela 15. Concentração de potássio (mg kg^{-1}) na parte aérea, raiz e grãos das plantas de cevada, nas diferentes condições de lavagem e doses de aplicação dos resíduos do secador e da centrífuga.

Secador						
	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	Lavado	19175,0Aa	17983,3Aa	14091,7Aa	19225,0Aa	21,01
	N. Lavado	19175,0Aa	15683,3Aa	16808,3Aa	19791,6Aa	
Raiz	Lavado	583,3ABa	768,7Aa	403,8Ba	495,0Ba	21,41
	N. Lavado	583,3Aa	625,0Aa	383,3Aa	528,7Aa	
Grãos	Lavado	2142,1Ca	15766,6Aa	5894,2Ba	5317,1Ba	21,37
	N. Lavado	2142,1Ba	5920,8Ab	6281,7Aa	7194,1Aa	
Centrífuga						
	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	Lavado	19175,0Aa	18558,3Aa	11937,5Aa	14008,3Aa	23,45
	N. Lavado	19175,0Aa	14550Aa	14387,5Aa	12641,7Aa	
Raiz	Lavado	583,3Aa	306,2Bb	396,25Ba	750Aa	14,32
	N. Lavado	583,3Aa	456,6Aa	479,16Aa	443,7Ab	
Grãos	Lavado	2142,1Ba	6431,6Aa	6060,8Aa	6019,1Aa	11,21
	N. Lavado	2142,1Ba	6498,3Aa	6548,3Aa	6481,6Aa	

Médias seguidas de mesma letra (minúsculas na coluna e maiúscula na linha) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Testemunha= Sem aplicação de resíduo; Dose 1=300 mg kg^{-1} ; Dose 2= 600 mg kg^{-1} ; Dose 3= 1200 mg kg^{-1} .

8.2.5 Concentração de cálcio

A concentração de cálcio nas diferentes partes das plantas de cevada, diante da utilização dos resíduos do secador e da centrífuga, está apresentada na **Tabela 16**.

Avaliando-se a aplicação das doses do resíduo do secador, observa-se que na parte aérea houve diferença estatística entre as doses e a testemunha, para o resíduo lavado, onde as doses 1 e 2 promoveram maior absorção de cálcio em comparação com a testemunha.

Na raiz observa-se efeito nas duas condições de lavagem do resíduo. Para o resíduo lavado as doses 1 e 2 levaram a uma diminuição da absorção, porém a maior dose promoveu uma absorção 30% superior à testemunha. Efeito similar ocorreu para o resíduo não lavado, com a aplicação da dose 3, sendo que o aumento, nesse caso, foi de 38%.

Nos grãos houve uma diminuição da absorção de cálcio com a aplicação do resíduo, lavado e não lavado, em comparação com a testemunha.

Quanto à lavagem do resíduo, houve efeito na parte aérea, na dose 2, onde o tratamento lavado foi 2,2 vezes superior ao não lavado. Na raiz não houve diferença entre os tratamentos para as diferentes doses. Nos grãos, para a dose 2 o lavado foi estatisticamente superior ao não lavado e esse comportamento se fez inverso para a dose 3.

Para o resíduo da centrífuga, avaliando-se a concentração de cálcio nas diferentes doses e na testemunha é possível observar o mesmo comportamento apresentado diante do uso do resíduo do secador para a parte aérea e grãos. Já para a raiz no resíduo lavado a maior dose foi superior estatisticamente ao controle.

Houve efeito da lavagem apenas com a aplicação da dose 3, na raiz e nos grãos, onde o resíduo lavado mostrou-se superior ao não lavado.

Tabela 16. Concentração de cálcio (mg kg^{-1}) na parte aérea, raiz e grãos das plantas de cevada, nas diferentes condições de lavagem e doses de aplicação dos resíduos do secador e da centrífuga.

Secador						
	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	Lavado	2149,6Ba	3771,6Aa	4209,0Aa	3049,0ABa	23,27
	N. Lavado	2149,6ABa	3471,0Aa	1878,0Bb	2600,8ABa	
Raiz	Lavado	3203,0ABa	1347,5Ca	1692,0BCa	4551,0Aa	23,50
	N. Lavado	3203,0Ba	1283,0Ca	1847,7BCa	5123,6Aa	
Grãos	Lavado	5693,5Aa	1392,0Ba	2346,0Ba	1581,5Bb	14,12
	N. Lavado	5693,5Aa	2127,5Ca	1576,3Cb	3887,5Ba	
Centrífuga						
	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	Lavado	2149,6ABa	3806,3Aa	2088,6ABa	1637,6Ba	32,13
	N. Lavado	2149,6ABa	3588,3Aa	2651,0ABa	1634,8Ba	
Raiz	Lavado	3203,0Ba	1890,5Ba	2031,0Ba	4959,5Aa	24,75
	N. Lavado	3203,0Aa	2734,0Aa	1866,0Aa	2675,0Ab	
Grãos	Lavado	5693,5Aa	3379,0Ba	2102,5Ca	2222,6Ca	15,00
	N. Lavado	5693,5Aa	2656,3Ba	2766,0Ba	704,0Cb	

Médias seguidas de mesma letra (minúsculas na coluna e maiúscula na linha) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Testemunha= Sem aplicação de resíduo; Dose 1=300 mg kg^{-1} ; Dose 2= 600 mg kg^{-1} ; Dose 3= 1200 mg kg^{-1} .

8.2.6 Concentração de ferro

A **Tabela 17** apresenta a concentração de ferro nas plantas de cevada cultivadas em diferentes condições de lavagem, com a utilização dos resíduos do secador e da centrífuga.

De acordo com os resultados do resíduo do secador, a aplicação das doses analisadas influenciou de forma positiva a absorção de ferro pelas plantas, não havendo diferença estatística entre as doses, tanto no resíduo lavado quanto no não lavado na parte aérea, raízes e grãos. Quanto ao tratamento de lavagem do resíduo, só é possível observar diferença estatística na parte aérea nas doses 1 e 2, sendo o resíduo não lavado superior ao lavado.

Com a utilização do resíduo da centrífuga houve efeito de dose apenas na parte aérea, onde a aplicação do resíduo na menor dose promoveu a maior absorção de ferro. De maneira geral, não houve efeito da lavagem do resíduo.

Tabela 17. Concentração de ferro (mg kg^{-1}) na parte aérea, raiz e grãos das plantas de cevada, nas diferentes condições de lavagem e doses de aplicação dos resíduos do secador e da centrífuga.

Secador						
	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	Lavado	485,8Aa	174,7Ab	1280,0Ab	2602,5Aa	75,65
	N. Lavado	485,8Ba	3712,5ABa	4012,6Aa	2087,8ABa	
Raiz	Lavado	1953,8Aa	3379,6Aa	2493,0Aa	2493,8Aa	51,78
	N. Lavado	1953,8Aa	2083,25Aa	3457,5Aa	3400,6Aa	
Grãos	Lavado	48,8Aa	156,0Aa	117,2Aa	101,9Aa	46,44
	N. Lavado	48,8Aa	95,39Aa	145,8Aa	135,4Aa	
Centrífuga						
	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	Lavado	485,8Ba	6844,1Aa	1572,5Ba	1476,2Ba	36,5
	N. Lavado	485,8Ba	3137,7Ab	1943,6ABa	2193,5ABa	
Raiz	Lavado	1953,8ABa	1584,5Ba	2670,1ABa	2950,5Aa	24,74
	N. Lavado	1953,8Ba	2210,8ABa	2081,1Ba	3497,3Aa	
Grãos	Lavado	48,8Ba	113,57Aa	74,3ABa	78,3ABa	31,58
	N. Lavado	48,8Aa	93,49Aa	81,7Aa	85,3Aa	

Médias seguidas de mesma letra (minúsculas na coluna e maiúscula na linha) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Testemunha= Sem aplicação de resíduo; Dose 1=300 mg kg^{-1} ; Dose 2= 600 mg kg^{-1} ; Dose 3= 1200 mg kg^{-1} .

8.2.7 Concentração de manganês

A **Tabela 18** apresenta a concentração de manganês nas plantas de cevada cultivadas em diferentes condições de lavagem, com a utilização dos resíduos do secador e da centrífuga.

Quando avaliada a concentração de manganês nas plantas é possível observar que para o resíduo do secador há um aumento da concentração na parte aérea, nas duas condições de lavagem. Para o resíduo lavado a dose 3 é significativamente superior às demais doses, com uma absorção 16,4 vezes maior que a proporcionada pela testemunha. Com o resíduo não lavado a aplicação das três doses promoveu absorção significativamente maior, sendo a dose 2 a que apresentou maior resultado, 13,6 vezes maior que o controle.

Nos grãos, com o uso do resíduo lavado, as três doses foram superiores à testemunha, com uma absorção até 7,6 vezes maior (dose 2). Para o resíduo não lavado os resultados das doses 1 e 2 mostram aumento significativo da absorção em comparação com as outras doses, sendo que o melhor resultado é proporcionado pela dose 1.

A lavagem do resíduo do secador foi expressiva na parte aérea, onde nas doses 1 e 2 houve maior absorção no tratamento não lavado, e na dose 3 o resultado é o oposto, com uma absorção 65% maior no tratamento lavado.

A aplicação do resíduo da centrífuga proporcionou menos efeitos na absorção de manganês pelas plantas. Apenas nos grãos, nas duas condições de lavagem, houve diferença na concentração, na comparação do controle com as doses, onde nesse caso as doses foram

estatisticamente superiores, chegando a 7,7 vezes para a dose 1 no tratamento lavado e o mesmo resultado na dose 2 do tratamento não lavado.

Quanto à lavagem do resíduo houve expressão de efeito apenas na raiz, nas doses 1 e 3, onde para a dose 1 o tratamento não lavado foi 50% superior ao lavado, e para a dose 3 ocorreu o inverso, sendo o tratamento lavado 45% superior ao tratamento não lavado.

Tabela 18. Concentração de manganês (mg kg^{-1}) na parte aérea, raiz e grãos das plantas de cevada, nas diferentes condições de lavagem e doses de aplicação dos resíduos do secador e da centrífuga.

Secador						
	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	Lavado	110,4Ba	103,2Bb	118,0Bb	1808,5Aa	28,08
	N. Lavado	110,4Ba	1416,5Aa	1506,8Aa	1090,1Ab	
Raiz	Lavado	59,2Aa	54,8Aa	62,1Aa	72,8Aa	15,59
	N. Lavado	59,2ABa	46,7Ba	76,6Aa	66,7ABa	
Grãos	Lavado	5,8Ba	37,3Ab	44,2Aa	37,7Aa	26,54
	N. Lavado	5,8Ca	64,1Aa	56,9Aa	32,6Ba	
Centrífuga						
	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	Lavado	110,4Aa	1158,1Aa	958,2Aa	2629,5Aa	108,26
	N. Lavado	110,4Aa	1204,3Aa	1093,8Aa	1216,5Aa	
Raiz	Lavado	59,2Aa	34,5Bb	40,8ABa	62,0Aa	19,01
	N. Lavado	59,2Aa	51,8Aa	52,8Aa	42,75Ab	
Grãos	Lavado	5,8Ba	44,6Aa	38,4Aa	32,3Aa	34,99
	N. Lavado	5,8Ba	42,6Aa	44,5Aa	39,7Aa	

Médias seguidas de mesma letra (minúsculas na coluna e maiúscula na linha) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Testemunha= Sem aplicação de resíduo; Dose 1=300 mg kg^{-1} ; Dose 2= 600 mg kg^{-1} ; Dose 3= 1200 mg kg^{-1} .

Os resultados obtidos com a quantificação dos elementos nas plantas evidenciaram que, de um modo geral, a aplicação do resíduo ocasionou um maior fornecimento de macronutrientes como cálcio e de micronutrientes como ferro e manganês. Esse fornecimento é devido a esses elementos estarem presentes no resíduo de perfuração.

9. CONCLUSÕES

A lavagem do resíduo favoreceu a diminuição da concentração de sódio.

O resíduo de perfuração aplicado promoveu um aumento da disponibilidade de macronutrientes como o cálcio, e micronutrientes, como ferro e manganês.

A aplicação do resíduo favoreceu o desenvolvimento das plantas.

10. CAPÍTULO II

ENSAIO EM COLUNAS DE LIXIVIAÇÃO COM SOLO QUE RECEBEU RESÍDUO DE PERFURAÇÃO DE POÇO DE PETRÓLEO

11. RESUMO

A disposição de resíduos provenientes da perfuração de poços de petróleo pode resultar em danos ao meio ambiente caso seja feita sem os devidos cuidados. Dessa forma é possível que ocorra a liberação de elementos tóxicos no solo, principalmente se houver diferentes condições de oxirredução. Esta é uma área ainda pouco estudada. Diante disto, esse trabalho teve como objetivo avaliar esses efeitos, através de ensaios de colunas de lixiviação. Foram utilizados dois resíduos gerados durante a perfuração do Poço7-SMC-50D-AL. A quantidade de resíduo adicionada ao solo foi definida de forma a atingir as concentrações de bário de 300 mg kg^{-1} , 600 mg kg^{-1} e 1200 mg kg^{-1} . O solo foi mantido em duas condições de umidade (70% da capacidade de campo e saturado com presença de lâmina de água). Foi feito o monitoramento do potencial redox (Eh) em cada unidade experimental até que, na condição de saturação, fossem atingidos valores de -200mV. Após atingir esses valores, aguardou-se 30 dias para o início da realização dos ensaios. O ensaio de lixiviação consistiu em aplicar uma lâmina de água simulando uma precipitação pluviométrica. Foi feita a coleta do extrato lixiviado, onde foram analisados os teores de bário. Foi feito o fracionamento geoquímico do elemento bário utilizando-se o método BCR com algumas modificações. Os resultados mostraram que no fracionamento as frações biodisponíveis para ambos os resíduos na condição de redução proporcionaram uma maior disponibilidade de bário. Na lixiviação houve um aumento dos teores de bário na condição de redução proporcionado pela redução de sulfato a sulfeto.

Palavras chave: Potencial Redox. Lixiviação. Fluido de perfuração.

12. ABSTRACT

The waste disposal from the oil well drilling may result in damage to the environment if it is done without due care. Thus it is possible to occur the release of toxic elements in the soil, especially if there are different conditions of redox. This is a poorly studied area. In view of this, this study aimed to evaluate these effects by using column leaching tests. Two residues generated during the drilling of well 7-SMC-50D-AL were used. The amount of residue added to the soil was set to achieve barium concentrations of 300 mg kg^{-1} , 600 mg kg^{-1} and 1200 mg kg^{-1} . The soil was kept in two conditions of humidity (70% of field capacity and reduced condition, simulating the presence of a ground water table). The redox potential (Eh) was monitored in each experimental unit until the overrun condition, -200mV of values are attained. After reaching these values, we waited for 30 days to start the tests. The leaching test consisted on applying a water slide simulating rainfall. The leachate extract was collected, and the barium levels were analyzed in these samples. The barium geochemical fractionation was made using the BCR method with some modifications. The fractionation results showed that in the bioavailable fraction, of both residues, the reduction condition provided greater availability of barium. The increase in the leaching of barium contents in reducing condition was provided by the sulfate reduction to sulfide.

Keywords: Redox Potential . Leaching. Drilling fluid.

13. INTRODUÇÃO

Atualmente muito se tem feito para reduzir os impactos gerados pelo crescente avanço tecnológico. As grandes empresas vêm cada vez mais investindo em pesquisas que possam atenuar os impactos gerados por suas produções. A indústria de exploração de petróleo é um exemplo dessa necessidade de adequação, pois suas atividades geram uma gama de resíduos que, se dispostos sem controle, podem contaminar os solos e afetar a biota e águas subterrâneas. Dessa forma, há uma demanda pelo estudo da disposição correta desses materiais, desde a sua caracterização, passando pela sua dinâmica no solo, até as implicações ambientais.

Esses resíduos são ricos em bário e sódio, e quando dispostos em tanques de deposição, ficam a mercê do clima, onde poderão receber chuvas intensas que farão com que esse resíduo seja submerso, permanecendo assim por vários dias. E em caso de transbordamento o efluente liberado pode conter elevada concentração desses elementos. Quando os solos sofrem o processo de alagamento, o equilíbrio dos elementos e o metabolismo microbiano são alterados, desencadeando uma série de transformações físicas, químicas e biológicas. É criado um novo estado de equilíbrio no ambiente, pois a mudança no estado de oxirredução modifica a biodisponibilidade e a mobilidade dos diferentes elementos presentes no solo (MAGALHÃES, 2011). Nessas condições, os microorganismos anaeróbios que utilizam os compostos oxidados do solo como receptores de elétrons no seu metabolismo passam por alterações desses receptores. Conforme o ambiente é reduzido, a sequência de transferência de elétrons passa a ser a seguinte: o primeiro receptor é o nitrato, depois os óxidos de Mn (IV), óxidos de Fe (III), seguido pelo sulfato e por último o carbono, sendo reduzidos, respectivamente, a N_2 , Mn^{+2} , Fe^{+2} , sulfeto e metano. Diante disso, Em um ambiente reduzido, a solubilidade do sulfato de bário pode ser alterada (MONNIN et al., 2001), e a baritina pode servir como fonte de sulfato para as bactérias redutoras de sulfatos a sulfetos promovendo o aumento da solubilidade e uma possível liberação do bário no ambiente (PHILLIPS et al., 2001; ULRICH et al, 2003).

O ensaio objeto de estudo deste capítulo propõe o uso de colunas de lixiviação para avaliar os riscos de lixiviação de metais e contaminação de águas subterrâneas. O objetivo deste trabalho foi verificar as alterações na solubilização do $BaSO_4$ em condições de solos reduzidos e uma possível liberação do bário no ambiente.

14. MATERIAL E MÉTODOS

O ensaio com colunas de lixiviação foi conduzido em casa de vegetação, no Departamento de Solos do Instituto de Agronomia, na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ, no município de Seropédica – RJ. Foram utilizados resíduos oriundos de perfuração de poço de petróleo coletados durante a perfuração do poço 7-SMC-50D-AL, localizado no município de São Miguel dos Campos, no estado de Alagoas. Foram os mesmos resíduos do ensaio com vasos cultivados, assim como o solo do entorno do poço. Também foram adotadas as mesmas doses do ensaio com vasos. No entanto, neste ensaio não foi feito o tratamento de lavagem dos resíduos.

Para avaliar o potencial de contaminação de águas subterrâneas por metais pesados provenientes dos resíduos, foi feito ensaio com colunas de canos de PVC de 100 mm de diâmetro e 65 cm de altura. Na base de cada coluna foi usado conjunto de reduções, de 100 mm para 50 mm e ainda outra redução para 20 mm na ponta, resultando em formato afunilado, para facilitar a coleta do extrato lixiviado. Nessa extremidade foi acoplado um cano de 15 cm com um tampão na ponta para evitar a perda de água durante o período de incubação. Após todos os tubos serem conectados foi colocada pequena bolsa de nylon contendo brita, para reter o solo que foi depositado posteriormente, também reduzindo a perda do material na ocasião do ensaio de lixiviação. Ao longo das colunas, na parte interna, foi aplicada parafina inerte para evitar o escoamento preferencial pelas paredes dos tubos.

O ensaio com colunas de lixiviação foi composto por 1 tipo de solo, 2 resíduos (um do secador e um da centrífuga), 2 condições de umidade (70% da capacidade de campo e saturação), 3 tratamentos (doses) e 3 repetições, totalizando 36 unidades experimentais, mais 6 testemunhas (3 em condição de oxidação e 3 em condição de redução). O delineamento experimental utilizado para cada resíduo foi o fatorial (4 x 2).

O material de solo no ensaio foi previamente preparado, sendo seco, destorroado, peneirado e homogeneizado. Para cada coluna foi necessário um volume de cerca de 4 dm³ do solo, misturado ao resíduo de perfuração de poço de petróleo nas doses calculadas. A mistura foi acomodada dentro das colunas, que foram dispostas em bancadas desenvolvidas especialmente para o ensaio, facilitando a coleta do extrato lixiviado. Em seguida cada unidade experimental recebeu o volume de água correspondente aos teores de umidade de 70% da capacidade de campo e saturação (**Figura 6**). Esse material permaneceu incubado, coberto com papel alumínio para evitar perdas por evaporação, enquanto eram feitas leituras de pH e de potencial redox (Eh), até que os valores de potencial redox estivessem próximos de -150 a -250 mV, para as unidades saturadas.



Figura 6. Adição da mistura de solo e resíduo, adição de água e colunas dispostas em bancadas.

As unidades experimentais foram constantemente monitoradas (**Figura 7**), com medições de pH e potencial redox (Eh). Na primeira semana foram feitas duas leituras e a partir da segunda semana as leituras passaram a ser semanais. Quando foram atingidos os valores de estabilização o monitoramento foi cessado e aguardou-se 30 dias para assegurar a ocorrência das reações de redução no solo. As unidades mantidas a 70% da capacidade de campo permaneceram incubadas pelo mesmo período que as unidades saturadas.



Figura 7. Determinação do potencial redox (Eh) e do pH nas colunas de lixiviação.

Após a estabilização foi conduzido o teste de lixiviação, no qual foi utilizada água deionizada para aplicar uma lâmina equivalente à precipitação de 625 mm dia^{-1} , equivalentes ao volume de 5 L, em cada unidade experimental.

Nas colunas sob condição de saturação foram adicionados 5 L, com coleta simultânea na saída de cada coluna, armazenando o extrato em garrafas plásticas descontaminadas (**Figura 8**). Nas unidades a 70% da capacidade de campo foi adicionado previamente um volume de água necessário para atingir a saturação e só depois foram aplicados os 5 L.



Figura 8. Coleta dos extratos lixiviados utilizando recipientes plásticos.

Após a coleta os extratos obtidos passaram por filtração para eliminar as partículas suspensas, deixando as amostras adequadas para análise.

14.1 Análises Laboratoriais

14.1.1 Fracionamento geoquímico

A análise foi realizada pelo método BCR (Community Bureau of Reference) com algumas alterações, como utilizado por Sahuquillo et al. (1999) e Magalhães (2011). Houve acréscimo de duas frações: fração solúvel (F1) e fração trocável (F2). Essa análise foi realizada nas amostras de solo antes da lixiviação. Os extratos obtidos foram analisados para determinação das concentrações dos elementos bário, ferro, manganês, cálcio, potássio, sódio e zinco.

14.1.2 Teores pseudototais

A determinação de teores pseudototais nas amostras de solo antes do plantio foi feita de acordo com a ISO 11466 (1995). Consiste em pesar 1 g de amostra de solo em tubo de ensaio tipo Pyrex, e adicionar 10 cm³ de água régia (ácido nítrico e ácido clorídrico, na proporção de 1:3). Os tubos são mantidos à temperatura ambiente durante 16 horas e posteriormente são colocados em bloco digestor seguindo uma marcha de tempo e temperatura, sob condições de refluxo. A suspensão obtida é então diluída a 50 cm³ com 0,5 mol L⁻¹ de ácido clorídrico, filtrada e armazenada.

Todos os extratos obtidos foram analisados por Espectrometria de Absorção Atômica com chama, marca VARIAN, modelo SpectrAA 55B.

14.1.3 Ensaio com colunas

Os extratos lixiviados coletados foram analisados quanto aos teores de bário e sódio, e comparados com os valores orientadores para potabilidade da resolução 357 do CONAMA (2005).

Os valores da condutividade elétrica foram obtidos de forma direta, com a utilização de condutivímetro marca Hanna. O eletrodo foi colocado diretamente no solo, a uma profundidade aproximada de 8 cm, e os valores da leitura foram obtidos após a estabilização.

14.2 Análise Estatística

Os dados foram avaliados por análise de variância com aplicação do teste F ($p < 0,05$), sendo os valores médios comparados pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). As análises foram realizadas utilizando os programas estatísticos Sisvar e SAS[®] versão 9.2 (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA).

15. RESULTADOS E DISCUSSÃO

15.1 Potencial Redox (Eh)

O potencial redox (Eh) é um parâmetro utilizado para medir a intensidade de redução dos constituintes do solo (SOUSA et al., 2009), ou seja, quanto mais baixo for o (Eh), maior é a concentração de substâncias reduzidas, e maior é o estado de redução no solo.

Os dois resíduos utilizados apresentaram comportamentos semelhantes nas duas condições de umidade. A variação do potencial redox no solo, nas diferentes condições de umidade e em função das semanas, é demonstrada na **Figura 9** e na **Figura 10**.

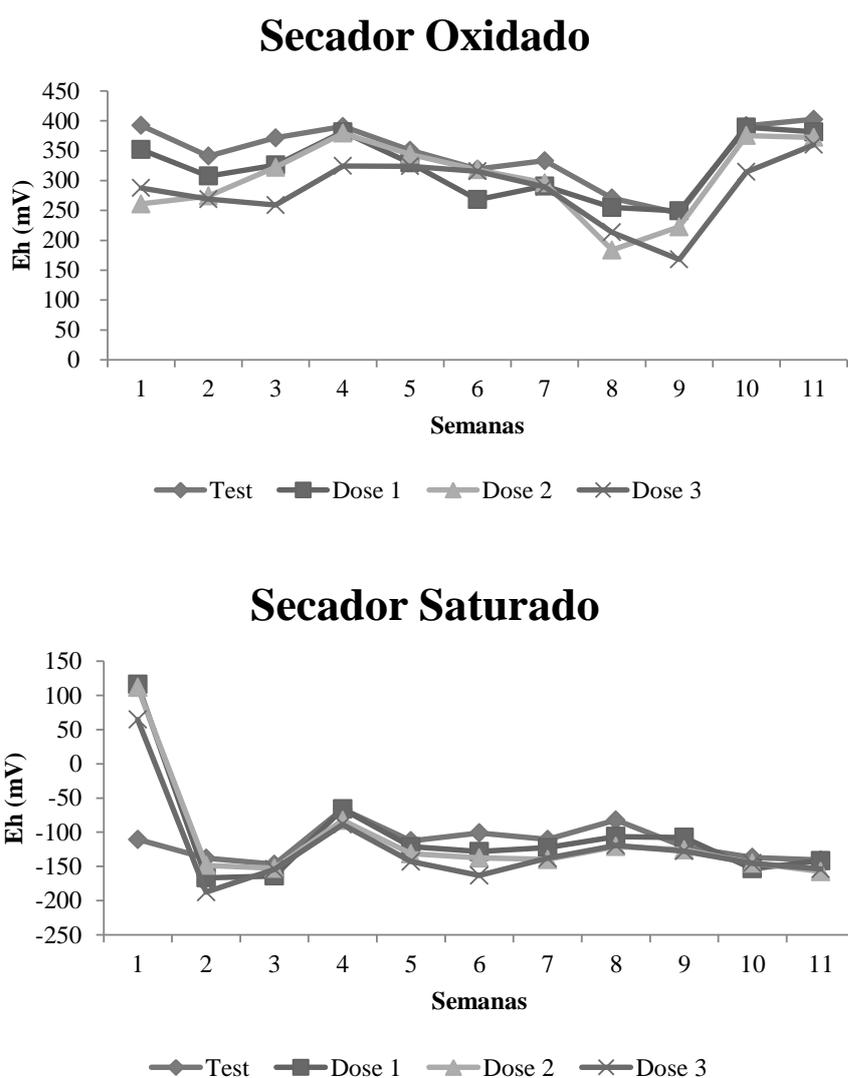


Figura 9. Valores de potencial redox (Eh) do solo após incorporação do resíduo do secador, em dois teores de umidade (redução e oxidação) em função do tempo. Testemunha – Sem aplicação de resíduo; Dose 1=300 mg ha⁻¹; Dose 2= 600 mg ha⁻¹; Dose 3 = 1200 mg ha⁻¹.

Nas unidades experimentais mantidas em condição de oxidação os valores de Eh permaneceram oscilando entre 300 e 400 mV. Esses valores estão dentro da faixa que

considera o solo como oxidado, ou seja, apresentam predomínio de O₂ e materiais na forma oxidada (CAMARGO et al., 2001; TIAN-YEN, 1985).

Solos que apresentam valores entre -150 e -200 mV são considerados bem reduzidos, e sob essas condições poderá ocorrer a redução de sulfato a sulfeto por bactérias presentes nesse ambiente extremamente reduzido (SOUSA, 2001). Este foi o cenário observado nesse ensaio, onde o monitoramento das unidades experimentais em condição de saturação indicou que os valores de Eh se encontravam entre -150 e -200 mV. Resultados semelhantes foram alcançados por Magalhães (2011), Machado (2012) e Sampaio Júnior (2012).

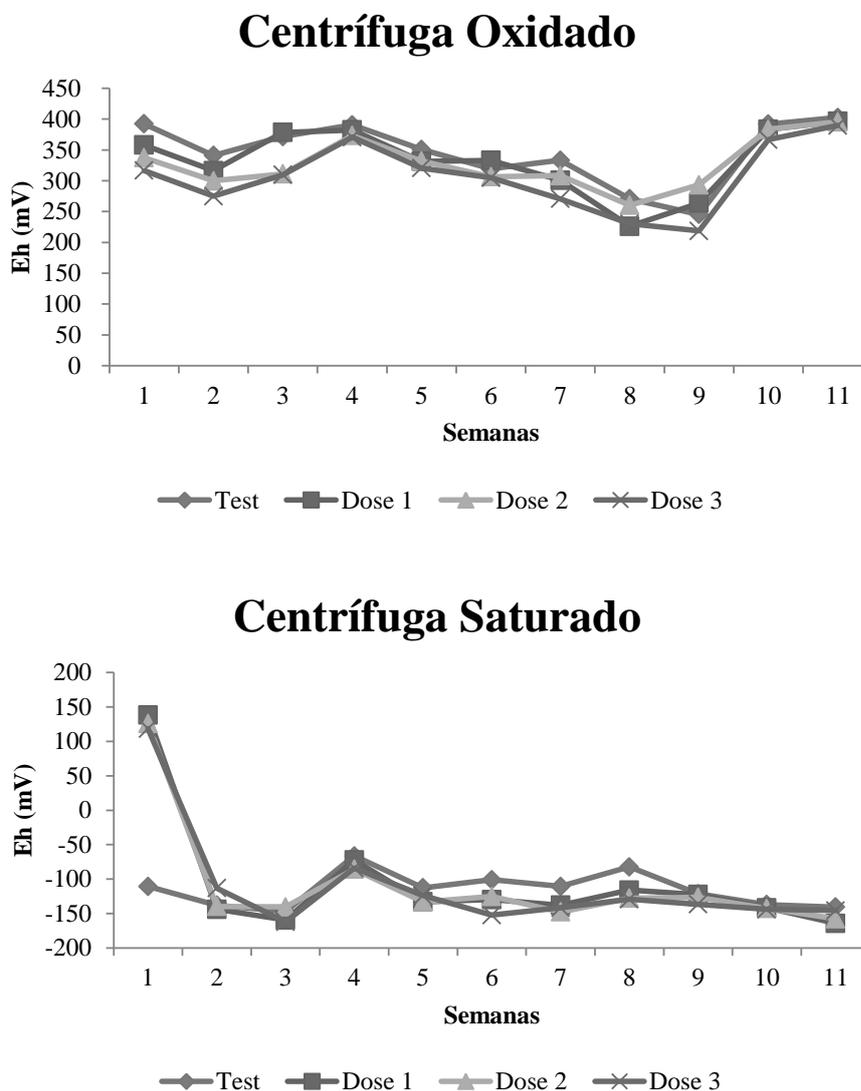


Figura 10. Valores de potencial redox (Eh) do solo onde foi incorporado o resíduo da centrífuga, em dois teores de umidade (redução e oxidação) em função do tempo. Testemunha – Sem aplicação de resíduo; Dose 1= 300 mg ha⁻¹; Dose 2= 600 mg ha⁻¹; Dose 3 = 1200 mg ha⁻¹.

A ausência de O₂ em condições de redução faz com que as bactérias se utilizem de compostos oxidados com receptores finais de elétrons, modificando os valores de pH e Eh na solução do solo (PONNAMPERUMA, 1972).

A condição de alagamento prolongado altera o equilíbrio dos elementos e dos compostos do solo, resultando em importantes alterações químicas, físicas, biológicas e

mineralógicas, sendo a mudança mais significativa o decréscimo no potencial redox (LIMA et al., 2005).

15.2 Fracionamento Geoquímico

15.2.1 Secador

As médias da distribuição do bário nas diferentes frações geoquímicas do solo que recebeu o resíduo do secador, obtidas pelo método BCR, estão apresentadas na **Tabela 19**.

A aplicação do resíduo do secador nas diferentes doses trabalhadas promoveu um aumento significativo dos teores de bário extraídos. Esse efeito foi observado em todas as frações geoquímicas, onde a maior dose aplicada permitiu maiores extrações. Além disso, observa-se melhor esse efeito em solos sob condição de redução.

O efeito da condição de umidade foi expressivo no fracionamento geoquímico das amostras de solo que receberam o resíduo do secador. Na fração solúvel (F1), nas três doses trabalhadas, houve aumento significativo no teor de bário extraído do solo em condição de redução quando em comparação com o solo oxidado. A diferença de extração foi de 20,67 mg kg⁻¹ na dose 1; 22,42 mg kg⁻¹ na dose 2 e 11,67 mg kg⁻¹ na dose 3.

Na fração trocável (F2) houve efeito da umidade apenas na maior dose, com diferença significativa entre solo oxidado e reduzido. O mesmo resultado foi observado na fração ligada a óxidos de ferro e manganês (F4) e na fração ligada à matéria orgânica. Provavelmente essa diferença significativa apenas na maior dose se deve ao aumento do pH, favorecido pela aplicação da maior dose de solo.

Na fração associada a carbonatos (F3) não houve expressão significativa do efeito da umidade, em nenhuma das doses aplicadas.

Na fração residual (F6) houve diferença significativa entre as condições de umidade apenas na maior dose, onde a condição de oxidação promoveu uma extração 11,7% maior que a condição de redução.

De maneira geral, a condição de redução favoreceu a extração de bário do solo que recebeu o resíduo do secador. Esses resultados evidenciam o efeito do potencial redox na redução de sulfato a sulfeto, promovendo a solubilização do bário presente no resíduo. Além disso, essa condição propicia a dissolução de compostos formados por óxidos de ferro e manganês, levando a uma diminuição dos sítios de ligação. Isso reflete no aumento da disponibilidade do bário, como observado nos resultados da fração solúvel (F1). Se a sua solubilidade aumenta, conseqüentemente há um aumento da suscetibilidade das plantas a esse elemento, que pode ser facilmente absorvido e/ou lixiviado. Os estudos de Magalhães et al. (2011), Lima et al (2012), Machado (2012) e Sampaio Junior (2012) reforçam esses resultados com a análise do efeito da umidade e do potencial redox em solos expostos ao elemento bário, de diferentes formas. E nessas condições houve um aumento do teor de bário nas frações de menor estabilidade, em detrimento das mais estáveis, resultando em maior mobilidade e biodisponibilidade do elemento.

Tabela 19. Distribuição do bário (mg kg^{-1}) nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração sequencial, em função da aplicação do resíduo gerado no secador e do potencial redox.

	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
F1	Oxidado	0Ba	0Bb	3,75Bb	10,00Ab	21,90
	Reduzido	0Ca	20,67Ba	26,17Aa	21,67ABa	
F2	Oxidado	3,5Ca	26,50Ba	27,67Ba	48,00Ab	24,68
	Reduzido	3,5Ca	30,67Ba	30,17Ba	69,75Aa	
F3	Oxidado	27,33Ca	50,17BCa	67,67ABa	86,50Aa	18,38
	Reduzido	27,33Ca	52,50Aa	66,17Aa	72,67Aa	
F4	Oxidado	5,42Ba	24,73Ba	275,45Aa	279,58Ab	5,66
	Reduzido	5,42Da	26,33Ca	263,02Ba	307,86Aa	
F5	Oxidado	6,83Ba	17,33Aa	17,83Aa	20,33Ab	12,08
	Reduzido	6,83Ca	19,33Ba	18,17Ba	32,00Aa	
F6	Oxidado	47,25Ca	271,60Ba	297,97Ba	550,92Aa	7,78
	Reduzido	47,25Ca	240,86Ba	286,65Ba	486,39Ab	

F1- Fração solúvel; F2- Fração trocável; F3- Fração ligada a carbonato; F4- Fração ligada a óxido de ferro e manganês; F5- Fração ligada à matéria orgânica e a sulfetos; F6- Residual; Médias seguidas de mesma letra (minúsculas na coluna e maiúscula na linha) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Testemunha= Sem aplicação de resíduo; Dose 1=300 mg kg^{-1} ; Dose 2= 600 mg kg^{-1} ; Dose 3= 1200 mg kg^{-1} .

15.2.2 Centrifuga

A **Tabela 20** apresenta as médias da distribuição do bário nas diferentes frações geoquímicas do solo que recebeu o resíduo da centrifuga.

Os resultados se assemelham aos que foram obtidos com o uso do resíduo do secador. De maneira geral, a aplicação do resíduo em doses crescentes favoreceu o aumento dos teores de bário extraídos, com destaque para a maior dose.

Na fração solúvel (F1), de maior disponibilidade, houve aumento significativo nos teores de bário na condição de redução, em comparação com o solo oxidado, nas três doses aplicadas. O incremento foi de 14,3 mg kg^{-1} na dose 1, 17,8 mg kg^{-1} na dose 2 e 12 mg kg^{-1} na dose 3.

A fração trocável (F2) apresentou efeito significativo da condição de umidade apenas nas doses 2 e 3, com aumento de 39% e de 47%, respectivamente, em comparação com a condição oxidada.

Na fração ligada a óxidos (F4), na fração ligada a carbonatos (F3) e na fração ligada à matéria orgânica (F5) não houve efeito significativo da condição de umidade. Os maiores valores foram observados na fração associada a óxidos, após a adição das doses do resíduo. Rodriguez et al. (2009) salientam que a associação dos metais com os óxidos não garante a imobilização em superfície, pois nessa fração esses elementos ainda são instáveis e podem ser liberados pela redução dos óxidos. Consequentemente, pode haver um impacto negativo sobre o solo e a biota (CHOLPECKA, 1996).

Para o resíduo do secador os maiores valores foram observados na fração residual (F6). Essa informação corrobora os dados obtidos, visto que essa é a fração mais estável, menos solúvel e menos biodisponível.

Na fração residual (F6) houve efeito significativo da condição de umidade apenas na maior dose, assim como para o resíduo do secador. Em condição oxidada o teor de bário foi 15% maior que em solo reduzido. Esses dados obtidos com o fracionamento geoquímico mostram que o aumento nos teores de bário nas frações mais biodisponíveis é acompanhado da sua diminuição nas frações mais estáveis. Além disso, evidenciam que a condição de redução influencia esse aumento da biodisponibilidade do bário presente nos resíduos de perfuração.

Tabela 20. Distribuição do bário (mg kg^{-1}) nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração sequencial, em função da aplicação do resíduo gerado na centrífuga e do potencial redox.

	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
F1	Oxidado	0Ca	22,2Bb	26Bb	37,2Ab	8,82
	Reduzido	0Ca	36,5Ba	43,8Aa	49,2Aa	
F2	Oxidado	3,5Ba	34,8Aa	38,5Ab	33Ab	24,10
	Reduzido	3,5Ca	35Ba	63,2Aa	62Aa	
F3	Oxidado	27,3Ba	49ABa	63,5Aa	80,3Aa	23,80
	Reduzido	27,3Ca	53,5BCa	76Aba	88,7Aa	
F4	Oxidado	5,4Ba	243,2Aa	274,2Aa	284,5Aa	14,20
	Reduzido	5,4Ba	241,4Aa	245,6Aa	252,6Aa	
F5	Oxidado	6,8Ca	27,8BCa	40,8Ba	71,3Aa	31,10
	Reduzido	6,8Ca	34,5BCa	43,3Ba	79,5Aa	
F6	Oxidado	47,3Ca	57,8Ca	215,9Ba	431Aa	18,85
	Reduzido	47,3Ca	57,8Ca	162,1Ba	367Ab	

F1- Fração solúvel; F2- Fração trocável; F3- Fração ligada a carbonato; F4- Fração ligada a óxido de ferro e manganês; F5- Fração ligada à matéria orgânica e a sulfetos; F6- Residual; Médias seguidas de mesma letra (minúsculas na coluna e maiúscula na linha) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Testemunha= Sem aplicação de resíduo; Dose 1=300 mg kg^{-1} ; Dose 2= 600 mg kg^{-1} ; Dose 3= 1200 mg kg^{-1} .

15.3 Ensaio de Lixiviação

A **Tabela 21** apresenta os teores de bário coletados no extrato lixiviado, durante o ensaio de colunas, em função das diferentes doses aplicadas e dos teores de umidade, para o resíduo do secador e da centrífuga.

Para o resíduo do secador não houve diferença significativa entre as doses testadas em condição oxidada. Entretanto, em condição de redução a maior dose foi significativamente superior às demais doses, com teor de bário 87% superior ao extraído na testemunha.

Quanto ao efeito da umidade no teor de bário coletado, houve diferença significativa apenas na maior dose, onde a maior extração foi do solo em condição reduzida. A saturação do solo influenciou significativamente a extração de bário pelo lixiviado. A aplicação das doses na condição de oxidação não aumentou, de forma significativa, as concentrações de bário nos extratos lixiviados.

Para o resíduo da centrífuga houve diferença significativa entre as doses apenas em condição de redução, similar ao ocorrido ao resíduo do secador. As doses 1 e 2 não diferiram

entre si, e viabilizaram uma extração 68% e 71% superiores à testemunha, respectivamente a maior dose foi estatisticamente superior às demais doses, e permitiu a extração de um teor de bário 80% maior do que com a testemunha.

A umidade teve efeito marcante nas unidades experimentais que receberam o resíduo da centrifuga. A condição de redução foi significativamente superior à condição oxidada, com a aplicação das três doses. A diferença no teor de bário extraído entre a condição oxidada e reduzida foi de 0,5 mg L⁻¹ na dose 1, 0,64 mg L⁻¹ na dose 2 e 0,98 mg L⁻¹ na dose 3.

Novamente a condição de redução levou a um aumento significativo do teor de bário extraído no lixiviado, sendo encontrados os maiores teores de bário com a aplicação da maior dose do resíduo.

Os resultados obtidos no ensaio de lixiviação corroboram com os resultados obtidos com o fracionamento geoquímico, em que a condição de redução propiciou aumento da solubilidade do bário.

A condição de redução propicia a redução de sulfato a sulfeto, liberando o bário para o sistema. Alguns estudos demonstraram o aumento dos teores de bário lixiviado em solos sob condição de redução, como Magalhães et al., (2011) e Lima et al., (2012).

Para ambos os resíduos a maior dose sob condição de redução apresentou teores superiores aos padrões aceitáveis para potabilidade da água, de acordo com a resolução 357 do Conama (2005), que determina o limite de 0,7 mg L⁻¹ de bário como valor de referência. Para as outras situações avaliadas os valores estão dentro dos limites previstos na resolução.

Tabela 21. Teores de bário (mg L⁻¹) coletados no extrato lixiviado, em função da aplicação das diferentes doses de bário e teores de umidade, simulando taxa de precipitação de 200 mm dia⁻¹.

Secador					
	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
Oxidado	0,31Aa	0,23Aa	0,47Aa	0,26Ab	21,88
Reduzido	0,23Ca	0,42BCa	0,51Ba	1,82Aa	
Centrífuga					
	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
Oxidado	0,31Aa	0,22Ab	0,15Ab	0,15Ab	11,50
Reduzido	0,23Ca	0,72Ba	0,79Ba	1,13Aa	

Médias seguidas de mesma letra (minúsculas na coluna e maiúscula na linha) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Testemunha= Sem aplicação de resíduo; Dose 1=300 mg kg⁻¹; Dose 2= 600 mg kg⁻¹; Dose 3= 1200 mg kg⁻¹.

Em ambientes que apresentam extrema redução, bactérias anaeróbicas aumentam a solubilidade do BaSO₄, resultando em maiores concentrações de bário na solução (ALBERTA ENVIRONMENT, 2009; CRECELIUS et al., 2007) estudando a solubilidade da baritina em diferentes condições ambientais, verificaram que em condições de oxidação houve baixa liberação de bário, enquanto que condições de redução resultavam em concentrações elevadas de bário em solução. Diversos evidenciam que em solos com valores baixos de Eh < - 110 mV e na presença de BaSO₄, bactérias redutoras de sulfato são responsáveis pela solubilização e aumento do bário em solução (ROMER & SCHUWARTZ, 1965; BOLZE et al., 1974; MC CREADY & KROUSE, 1980; BALDI et al, 1996).

16. CONCLUSÕES

A condição de redução favoreceu a disponibilidade de bário presente no resíduo de perfuração de petróleo.

Houve aumento da disponibilidade de bário nas maiores doses do resíduo.

17. CONCLUSÕES GERAIS

Os resultados mostram que se os resíduos oriundos da perfuração de poços de petróleo forem dispostos de maneira inadequada no solo aumentam das concentrações de alguns elementos, como o bário e sódio.

Também foi observado que a condição de redução do solo promove a redução do sulfato presente no $BaSO_4$, com conseqüente liberação do bário na solução do solo, aumentando a concentração do elemento nas fases de maior labilidade, ocasionando maior perda por lixiviação e maior absorção pelas plantas.

O sódio é o elemento presente nos resíduos que se mostrou como fator mais limitante quando os resíduos foram aplicados no solo, principalmente no que diz a respeito ao desenvolvimento de plantas.

18. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-10004: Classificação de resíduos. Rio de Janeiro, 2004. 71p.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-10005: Lixiviação de resíduos. Rio de Janeiro, 2004. 16p.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-10006: Solubilidade de resíduos. Rio de Janeiro, 2004. 3p.
- ACCIOLY, A. M. A.; FURTINI NETO, A. E.; MUNIZ, J. A. Pó de forno elétrico de siderurgia como fonte de micronutrientes e de contaminantes para plantas de milho. *Pesq. agropec. bras.* 2000, vol. 35, no. 7, pp. 1483-1491.
- ALBERTA ENVIRONMENT. Soil Remediation Guidelines For Barite: Environmental Health And Human Health. 2009. Disponível em: <http://www.environment.gov.ab.ca/info/library/6298.pdf>
- BALDI, F.; PEPI, M.; BURRINI, D.; KNIEWALD, G.; SCALI, D.; LANCIOTTI, E. Dissolution of Barium from Barite in Sewage Sludges and Cultures of *Desulfovibrio desulfuricans*. *Applied and environmental microbiology*, v. 62, p. 2398–2404, 1996.
- BOLZE, C. E.; MALONE, P.G.; SMITH, M.J. Microbial mobilization of barite. *Chem. Geol.* v. 13, p.141–143. 1974.
- BOHN, H. L.; McNEAL, B. L. & O'CONNOR, G. A. Soil chemistry. New York, John Wiley, 1979. 329 p.
- CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B. van; ABREU, C.A. Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. p.89-124.
- CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. 1999. Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Barium (1999). In: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.
- CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB; 2006. Disponível em < http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>.
- CHLOPECKA, A. Assessment of form of Cd, Zn and Pb in contaminated calcareous and gleyed soils in southwest Poland. *Sci. Total Environ.* 188, 253–262. 1996.
- CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA n. 375, de 29 de agosto de 2005. Brasília, 2005. 32 p.
- CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA n. 420, de 28 de janeiro de 2009. Brasília, 16 p
- CRECELIUS, E. J.; TREFRY, J.; MCKINLEY, B.; LASORSA, D.; TROCINE, R.. Study of barite solubility and the release of trace components to the marine environment. U.S. Dept. of the Interior, Minerals Management Service, Gulf of Mexico OCS Region, New Orleans, LA. OC5 Study MMS 2007-061. 2007. 176 p.

- DAVIES, S. H. R. Mn (II) oxidation in the presence of lepidocrecite: The influence of other ions. In: DAVIS, J. A. & HAYES, K. F. (Ed.). Geochemical processes at mineral surfaces. Washington, ACS. p. 487-502. 1986
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de métodos de análises de solos. 2ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPS, 1997, 214p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 2ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPS, 2006, 306p.
- FAO: Global network on integrated soil management for sustainable use of salt affected soil. Rome, Italy: FAO - Land and Plant nutrition management service. <http://www.fao.org/ag/agl/agll/spush>. 02 Out. 2005.
- FLOWERS, T. J. Improving crop salt tolerance. Journal of Experimental Botany, v.55, p.307-319, 2004.
- GARCIA, R. L. P.; VAQUEIRO, R. L. C. Viabilidade da aplicação das tecnologias landtreatment, dilution burial e roadspreading para disposição/remediação de resíduo de perfuração na UN-BA. Rio de Janeiro: Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello, 2001. Comunicação técnica CT BIO 88/2001.
- GUEDES, J. N. Comparação de estratégias utilizadas na remediação de resíduos de perfuração de poços de petróleo e solos por metais pesados (pesquisa em desenvolvimento). 2011.
- HARTLEY, J; TRUEMAN, R; ANDERSON, S; NEFF, J; FUCIK, K; DANDO, P. Drill Cuttings Initiative: Food Chain Effects Literature Review. United Kingdom Offshore Operators Association, Aberdeen, Scotland, 2003. 118 p.
- ISO 11466 International Standard: Soil quality– Extraction of trace elements soluble in aqua regia, 03–01, 1995.
- KER, J.C.; CURTI, N. SCHAEFER, C.E.G.R.; VIDAL-TORRADO, P. Pedologia: Fundamentos. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, 2012. 343p.
- LIMA, Heitor R. P. Fundamentos de Perfuração. Apostila do curso de formação de engenheiros de petróleo da Petrobras, Centro de Desenvolvimento de Recursos Humanos Norte-Nordeste, Salvador: 2001, cap. I, II e 9, p. 1-14 e 159-166.
- LIMA, E.N.; MELLO, J.W.V.; SCHAEFER, C.E.G.R.; KER, J.C. Dinâmica da mobilização de elementos em solos da Amazônia submetidos á inundação. Acta Amazônica, v. 35, p. 317 – 330. 2005
- LIMA, E.S.A., AMARAL SOBRINHO, N.M.B., MAGALHÃES, M.O.L., GUEDES, J.N., ZONTA, E. 2012. Absorção de bário por plantas de arroz (*Oryza sativa* L.) e mobilidade em solo tratado com baritina sob diferentes condições de potencial redox. Quim. Nova. 35, 1746-1751.
- MACHADO, H. M. Efeitos da aplicação de resíduos da perfuração e recuperação de fluídos de poço de petróleo no solo, no desenvolvimento de plantas de arroz e no comportamento de *Eisenia fetida*. 2012. 135f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.
- MAGALHÃES, M. O. L.. Dinâmica do bário em solos contaminados por resíduos oriundos da perfuração de poços de petróleo. 2011. 161f. Tese (Doutorado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2011.

- MAGALHÃES, M. O. L.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; ZONTA, E.; LIMA, L. S.; PAIVA, F. S. D. Mobilidade de Bário em Solo Tratado com Sulfato de Bário Sob Condição de Oxidação e Redução. *Química Nova*, v. 34, p. 1544-1549. 2011.
- MAGALHÃES, M.O.L., AMARAL SOBRINHO, N.M.B., ZONTA, E. CARVALHO, M.M., TÓLON-BECERRA, A. 2012. Effect of variations in the redox potential of Gleysol on barium mobility and absorption in rice plants. *Chemosphere*. 89, 121–127.
- McBRIDE, M. B. *Environmental chemistry of soils*. New York, 1994. 416 p.
- McCREADY, R. G. L.; & KROUSE, H.R. Sulfur isotope fractionation by *Desulfovibrio vulgaris* during metabolism of BaSO₄. *Geomicrobiol. J.* v. 2, p. 55–62. 1980.
- MINELLA, E. Melhoria da cevada. In: BOREM, A. (Ed.) *Melhoria de espécies cultivadas*. 1999. p.252-272.
- MINELLA, E. Safra brasileira de cevada de 1999. *Anais da XX Reunião Anual de Pesquisa de Cevada*. Passo Fundo/RS: Embrapa Trigo, 2000. 420p.
- MONNIN, C; DUPRE,C.G; ELDERFIELD, H; MOTTTL,M.M. Barium geochemistry in sediment pore waters and formation waters of the oceanic crust on the eastern flank of Juan de Fuca Ridge (ODP Leg 168). *Geochem. Geophys. Geosyst.* v. 2, p 15-18. 2001.
- NONAHAY. J.S..Transformação Genética em Cevada por bombardeamento de partículas.137p. Tese. (Doutorado em Genética e Biologia Molecular). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS. 2002.
- NUNES, C.C.; CORSEUIL, H.X. A Importância da biodegradação Anaeróbica em Aquíferos Impactados por Gasolina e Etanol. In: 23º Congresso Brasileiro de engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande - MS. 2007
- OLIVEIRA, D.Q.L de.; CARVALHO, K.T.G; BASTOS, A.R.R.; ALVES DE OLIVEIRA, L.C.; MELO MARQUES, J.G.S.; NASCIMENTO, R.S.M.P. Utilização de resíduos da indústria de couro como fonte nitrogenada para o capim-elefante. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 32, p. 417-424, 2008.
- OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E. Mobilidade de metais pesados em um latossolo amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. *Scientia Agrícola*, v. 58, n. 4, p.807-12, out./dez. 2001.
- ORCUTT, D.M.; NILSEN, E.T. *Physiology of Plants Under Stress*. New York, John Willey & Sons, 2000.
- PAIS, I. & JONES JR., J.B. *The handbook of trace elements*. Boca Raton: St. Lucie Press, 1998. 223p.
- PEREIRA, J.R. Solos salinos e sódicos. In: 15ª Reunião brasileira de fertilidade do solo, Campinas, SP, SBCS, p.127-143, 1983.
- PHILLIPS, E.J.P; LANDA, E.R; KRAEMER, T; ZIELINSKI,R. Sulfate-reducing bacteria release barium and radium from naturally occurring radioactive material in oil-field barite. *Geomicrobiol. J.*, v. 18, p. 167-182. 2001.
- PONNAMPERUMA, F.N. *The chemistry of submerged soils*. *Adv. Agron.*, v. 24, p. 29-96. 1972.
- POZEBON, D.; LIMA, E.C.; MAIA, S.M.; FACHEL, J.M.G. Heavy metals contribution of non-aqueous fluids used in offshore oil drilling. *Fuel*, v. 84, p. 53-61. 2005.
- PRADO, R.M. & NATALE, W. Development and nutritional status of passion fruit cuttings in response to application of textile sludge. *Pesq. agropec. bras.* 2005, v. 40, n. 6, p. 621-626.

- ROMER, R.; & SCHWARTZ, W. Geomikrobiologische untersuchungen V. Verwertung von sulfatmineralien und schwermetall-toleranz bei desulfurizierern. *Z. Allg. Mikrobiol.*, v. 5, p. 122–135. 1965.
- SAHUQUILLO, A., LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F., RUBIO, R., RAURET, G., THOMAS, R. P., DAVIDSON, C. M., URE, A. Use of certified reference material for extractable trace metals to asses sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chemical Acta*. 382, 317-327. 1999.
- SAMPAIO JÚNIOR, Jesús. Efeitos da Aplicação de Resíduo de Perfuração de Poços de Petróleo no Desenvolvimento de Plantas e o Risco de Contaminação de Águas Subterrâneas. 2012. 76f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.
- SILVA, R.L.B. Contaminação de poços rasos no bairro Brisamar, Itaguaí, RJ, por derramamento de gasolina; concentração de BTEX e avaliação da qualidade da água consumida pela população. 2002. 182p. Tese (Doutorado em Saneamento Ambiental). Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro.
- SOUSA, R.O. Oxirredução em solos alagados afetada por resíduos vegetais. 2001. 164f. Tese (Doutorado em Agronomia, Ciência do Solo). Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2001.
- SOUSA, KALLY ALVES DE. Avaliação da biogênese de sulfeto sob diferentes concentrações de bactérias redutoras de nitrato, bactérias redutoras de sulfato e nitrato. Rio de Janeiro, 2009. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- SOUZA, P.J.B, LIMA, V.L., Avaliação das técnicas de disposição de rejeitos da perfuração terrestre de poços de petróleo, Monografia de Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais na Indústria, UFBA, 2002.
- TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C. A.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. Análise de solo, plantas e outros materiais. 2. ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p. (Boletim Técnico, n° 5)
- TIAN-YEN, Y. Soil and plants. In: TIAN-YEN, Y. Physical chemistry of paddy soils. Berlin, 1985, p. 197-214.
- ULRICH, GA; BREIT, GN; COZZARELLI, IM; SUFLITA, J.M. Sources of sulfate supporting anaerobic metabolism in a contaminated aquifer. *Environ. Sci. Technol.* v.37, p. 1093-1099, 2003.
- ZONTA, E.; LIMA, E.; BALIEIRO, F.; CEDDIA, M.B.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; FREITAS, F.C.; VILLELA, A.L.O. Avaliação de sítios de disposição, no solo, de Resíduos da Exploração & Produção, Relatório Parcial. PETROBRAS-PDP/TEP n° 005, 2005.