

UFRRJ

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

TESE

**Dinâmica do Bário em Solos Contaminados Por
Resíduos Oriundos da Perfuração de Poços de
Petróleo**

Marcio Osvaldo Lima Magalhães

2011



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

**DINÂMICA DO BÁRIO EM SOLOS CONTAMINADOS POR
RESÍDUOS ORIUNDOS DA PERFURAÇÃO DE POÇOS DE
PETRÓLEO**

MARCIO OSVALDO LIMA MAGALHÃES

Sob a Orientação do Professor

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho

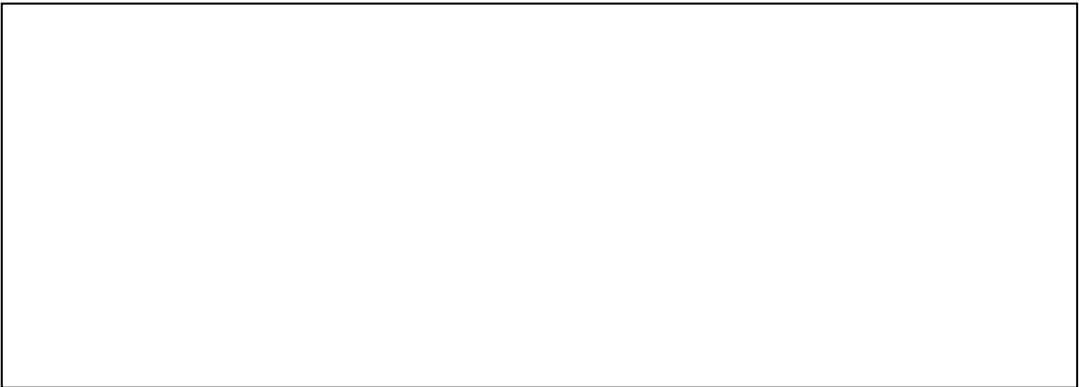
e Co-orientação do Professor

Everaldo Zonta

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

Seropédica, RJ

Dezembro de 2011



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

MARCIO OSVALDO LIMA MAGALHÃES

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

TESE APROVADA EM 19/12/2011

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Dr. UFRRJ (Orientador)

Daniel Vidal Pérez Dr. Embrapa CNPS

Alicia Fabrizio de Iorio Dra. FAUBA

Fabiana Soares dos Santos Dra.UFF

Nelson Mazur Dr. UFRRJ

AGRADECIMENTOS

Agradeço a toda minha família, pelo carinho eterno e compreensão nos momentos de ausência. A minha mãe que, com muito sacrifício, me deu as condições e oportunidades de ser o que sou. Ao “tio neto” que foi muito importante numa hora muito difícil para mim e meu irmão, e que sem a sua ajuda muitas coisas que fiz não teria como fazer.. Ao meu Irmão Marcello que sempre esteve ao meu lado, mesmo nos afastando por um período de nossas vidas. Ao meu Pai que sempre me ensinou a lutar pelos nossos objetivos sem esquecer de Deus e sempre ser honesto e bom com todas as pessoas, sem distinção de raça, cargo ou classe social. E espero seguir sempre esses ensinamentos.

Agradeço ter conhecido essa pessoa que, num momento em que estava muito preocupado e nervoso, sem saber o que aconteceria no final daquela jornada de pré-vestibular me passou muita paz e carinho. Agradeço a Deus todos os dias por ter te conhecido Nandinha e agradeço a você por toda paciência que teve durante essa tese (pode parecer uma cópia do mestrado, mas é que o sentimento continua o mesmo). A minha cunhada Érica que mais uma vez me ajudou em vários momentos.

Ao amigo Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho pela orientação e confiança depositada na realização dos trabalhos. Agradecimento especial por ter dado as oportunidades de conhecer diferentes lugares, principalmente Cuba, Argentina e Chile. Além de boa parte do Nordeste Brasileiro.

Aos professores e amigos Zonta e Nelson Mazur, pelos valiosos ensinamentos, amizade, dedicação e confiança no trabalho.

Aos amigos de laboratório Amanda, Ana Lígia, Bruna, Érica, Fábio, Filipe, Hugo Zóffoli, Hugo Maia, Izabella, Jair, José Antônio, Juninho, Laura, Leilane, Matheus, Michel, Simone e Vinícius, por terem feito parte desse trabalho, já que sem eles as dificuldades seriam muito maiores.

Ao amigo Fábio Freitas, pela excelente companhia de viagem (Sergipe e Alagoas), durante a coleta do cascalho de perfuração, além do auxílio durante a realização dos trabalhos.

Ao Pamphille e Arnaldo pelo auxílio e informações referentes a perfuração de poços de petróleo.

A Fabiana Soares pelos anos de ensinamentos e paciência na hora das dúvidas (desde 2002).

A Universidade Agrária de Havana por ter me acolhido muito bem no período de minha estadia em Cuba, principalmente os professores e amigos: Andrés Calderin, Fernando Guridi, Jose Manoel Febles, Maria Irene Balbin, Ramiro Carmenate, Sael Sanches e Yusimi. Além de todos os outros profissionais dessa instituição e amigos que fiz durante essa viagem.

A Universidade Agrária de Buenos Aires, principalmente aos amigos e professores Célio Chagas e Filipe Behrends. As professoras Alícia Iorio e Alicia Rendina, pela grande ajuda no entendimento de alguns resultados.

A CAPES, CNPq, FAPERJ, PETROBRÁS/ANP e FAPUR pelo apoio financeiro;

À UFRRJ e ao CPGA-CS, pelas oportunidades de poder estudar e desenvolver meus trabalhos.

Aos colegas do curso e aos professores do Departamento de Solos; Aos funcionários do Departamento de Solos, em especial Marcos, Roberto, Crís e Wagner.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho o meu muito obrigado.

BIOGRAFIA

Marcio Osvaldo Lima Magalhães, filho de Osvaldo Vale Magalhães e Maria das Graças de Souza Lima, nasceu na cidade do Rio de Janeiro – RJ em 02 de janeiro de 1981. Iniciou o curso de graduação em Engenharia Agrônômica na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro em 2001, diplomando-se em 2006. Durante a graduação foi bolsista de Iniciação Científica no Departamento de Solos, área de Química e Poluição de Solos de fevereiro de 2002 à fevereiro de 2006 sob a orientação do Prof^o Dr. Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Em março de 2006 ingressou no Mestrado no Curso de Pós-Graduação em Agronomia -Ciência do Solo na UFRRJ. Em fevereiro de 2008 defendeu e obteve o título de Mestre em Ciências. Em março de 2008 ingressou no doutorado, também no Curso de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo sob a orientação do Prof^o Dr. Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Em janeiro de 2009 viajou para Cuba, através de Doutorado sanduiche, onde permaneceu por três meses na Universidade Agrária de la Habana (UNAH) realizando as atividades do projeto de cooperação internacional CAPES-MES, intitulado “ Estimativas das concentrações naturais de metais pesados e proposição de valores de referências para algumas classes de solos da província de Havana – Cuba”. Em Setembro de 2011 viajou para Argentina, através de Doutorado sanduiche, onde permaneceu por três meses na Faculdade de Agronomia de Buenos Aires (FAUBA), realizando as atividades do Programa de Centros Associados da Pós-Graduação Brasil-Argentina (CAPG-BA), intitulado “Impactos ambientais provenientes da produção agrícola: contaminação por metais pesados, degradação e emissão de gases de efeito estufa.”

RESUMO GERAL

MAGALHÃES, Marcio Osvaldo Lima. **Dinâmica do bário em solos contaminados por resíduos oriundos da perfuração de poços de petróleo.** 2011. 167f. Tese (Doutorado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2011.

Apesar da verificação de problemas ocasionados pelo uso de produtos gerados a partir da exploração do petróleo, essa atividade é uma realidade nos próximos 50 anos. A indústria de perfuração e exploração de petróleo é uma atividade que gera muitos resíduos que, caso dispostos de forma inadequada, podem ocasionar problemas ambientais. Um dos principais contaminantes relacionados aos resíduos de perfuração de poços de petróleo é o elemento bário. A proposta desse estudo foi de avaliar a contaminação dos solos com bário e seu impacto no desenvolvimento de plantas de arroz (*Oryza sativa*) e o risco de contaminação do lençol freático. Para isso o trabalho foi dividido em quatro capítulos. O primeiro capítulo teve como objetivo avaliar a variabilidade espacial dos teores de bário em antiga área de disposição de resíduo de perfuração de poços de petróleo. Nesse estudo foram coletados solos em pontos georreferenciados e analisados quanto aos teores pseudototais e feito o fracionamento geoquímico do bário, classificando o material de acordo com a resolução 420 do Conama (2009). No segundo capítulo foi avaliado o efeito do potencial redox do solo na mobilidade e absorção de bário por arroz, tendo como fonte do elemento o sulfato de bário P.A. Esse efeito foi avaliado através de ensaios em vasos com cultivo de arroz e em colunas de lixiviação. O terceiro capítulo teve como objetivo a caracterização e rastreabilidade de metais pesados em resíduos gerados na recuperação do fluido de perfuração de poços de petróleo. O resíduo foi coletado durante a perfuração do poço 7-MGP-98D-BA, onde os materiais foram separados em amostras compostas em função da profundidade e do equipamento. No quarto capítulo foi analisado o efeito do potencial redox na interação solo e metais pesados provenientes de resíduos oriundos da perfuração de poços de petróleo “onshore”. Esse capítulo foi semelhante ao capítulo 2, diferindo principalmente na fonte de bário que foi o resíduo gerado no poço 7-MGP-98D-BA. Os resíduos selecionados foram os que apresentaram como os mais restritivos com relação aos teores de arsênio, cádmio, bário, chumbo e sódio. Os resultados obtidos evidenciaram que os resíduos oriundos da perfuração de poços de petróleo possuem altos teores de bário, que quando dispostos nos solos podem contribuir significativamente para a contaminação das áreas, tendo como referência os valores orientadores do Conama (2009). Entretanto, o bário presente nessa área estava sob forma de baixa solubilidade, evidenciada pelo fracionamento geoquímico do elemento. Também foi observado que a condição de baixos valores de potencial redox (-200 mV) promoveu o aumento do bário nas frações de maior mobilidade, ocasionando maiores perdas do elemento por lixiviação e maior absorção pelas plantas. Dentre os resíduos estudados, os resíduos do secador e da centrífuga 1 apresentaram como maior limitação os altos teores de sódio, o que afetou o desenvolvimento das plantas.

Palavras chave: Contaminação. Potencial redox. Fluido de perfuração.

GENERAL ABSTRACT

MAGALHÃES, Marcio Osvaldo Lima. **The dynamics of barium in soil contaminated by the waste generated from oil well drilling**. 2011. 162f. Thesis (Doctorate in Agronomy, Soil Science). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro [Agronomy Institute, Soil Department, Federal Rural University of Rio de Janeiro], Seropédica, RJ, 2011.

Despite the known problems caused by the by-products generated from the exploration of oil, this activity will be a part of our reality for the next 50 years. The oil drilling and exploration industry creates a substantial amount of waste that, if not adequately disposed of, could cause environmental problems. One of the main contaminants found in the waste related to oil drilling is the element barium. The purpose of this study was to evaluate the contamination of soil containing barium, its impact on the growth of rice plants (*Oryza sativa*) and potential risk of contaminating groundwater. This paper was divided into four chapters. The goal of the first chapter was to evaluate the spatial variability of barium levels found in former oil well drilling waste disposal sites. For this study, soil was collected from georeferenced points, analyzed in terms of its pseudo total levels, and prepared for the geochemical fractionation of barium, classifying the material in accordance with resolution 420 of CONAMA [Brazilian National Counsel on the Environment] (2009). In the second chapter, the effect of redox potential in soil on the mobility and absorption of barium by rice, having barium sulfate P.A. as the element's source, was assessed. The effect was evaluated by performing rice culture pot and column leaching tests. The aim of the third chapter was the characterization and traceability of heavy metals in waste generated during the recovery of oil well drilling fluids. The waste was collected during the drilling of well 7-MGP-98D-BA, where the material was separated by composite sample, based on depth and equipment. In the fourth chapter, the effects of redox potential in soil interaction and heavy metals coming from the waste generated from onshore oil well drilling were analyzed. This chapter was similar to chapter two, with the main difference being the waste generated from well 7-MGP-98D-BA, which supplied the source of barium. The waste materials selected were those that displayed the lowest levels of arsenic, cadmium, barium, lead, and sodium. The obtained results showed that waste generated from oil well drilling contains high levels of barium, and that when disposed of in soil can significantly contribute to site contamination, having used the guiding values of CONAMA (2009) as a reference. As such, the barium present in this area was in the form of low solubility, as evidenced by the geochemical fractionation of the element. It was also observed that the conditions of low values of redox potential (-200 mV) promoted an increase of barium in fractions of greater mobility, causing major losses of the element by leaching, and increased absorption by plants. Among the studied waste materials, the waste from the dehydrator and the centrifuge 1 presented high levels of sodium as its greatest limitation, which affected the development of plants.

Key words: Contamination. Redox potential. Drilling fluids.

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Organograma para caracterização e classificação dos resíduos.....	3
Figura 2. Esquema com a circulação do fluido de perfuração.	5
Figura 3. Fluxograma com a sequência para classificação das áreas Segundo CONAMA (2009).....	10
Figura 4. GPS topográfico com correção diferencial pós processada (DGPS) modelo Pro XT da Trimble.....	16
Figura 5. Pontos de amostragem e sistema de coordenada em Mato Rico. No local foi encontrado um terceiro dique (Dique enterrado) devidamente referenciado neste croqui.	17
Figura 6. Semivariogramas experimentais dos atributos altitude, pH, Log de bário e Log de chumbo para a profundidade de 30cm.	20
Figura 7. Semivariogramas experimentais dos atributos pH, Log de bário e Log de chumbo para a profundidade de 60cm.	20
Figura 8. Semivariogramas experimentais dos atributos pH, Log de bário e Log de chumbo para a profundidade de 90cm.	21
Figura 9. Semivariogramas experimentais dos atributos pH, Log de bário e Log de chumbo para a profundidade de 120cm.	21
Figura 10. Variabilidade espacial do teor de bário (mg kg^{-1}) na profundidade de 0-30cm.	24
Figura 11. Variabilidade espacial do teor de bário (mg kg^{-1}) na profundidade de 30-60cm...	25
Figura 12. Variabilidade espacial do teor de bário (mg kg^{-1}) na profundidade de 60-90cm...	26
Figura 13. Variabilidade espacial do teor de bário (mg kg^{-1}) na profundidade de 90-120cm.	27
Figura 14. Distribuição percentual para as classes de teores totais de bário para as diferentes profundidades.....	28
Figura 15. Sistema de circulação e recuperação do fluido durante a perfuração do poço 7–MGP–98D-BA (Bahia) e a geração dos diferentes resíduos e respectivos equipamentos.	37
Figura 16. A) Fases da perfuração; B) Sistema de secagem do cascalho e recuperação do fluido de perfuração. Poço 7-MGP-98D-BA.	39
Figura 17. Teores pseudototais de metais nas diferentes amostras composta por equipamento (secador e centrífuga 1) do poço 7MGP-98D-BA.	50
Figura 18. Teores pseudototais de As, Ba, Pb e Zn nas diferentes amostras composta por equipamento (secador e centrífuga 1) do poço 7MGP-98D-BA.	52
Figura 19. Teores pseudototais de As, Ba, Pb, Mo e Zn na centrífuga 2 antes e após a zona aparente de kick para o poço 7MGP-98D-BA.....	53
Figura 20. Relação da composição de n-alcanos da primeira composta do secador e da centrífuga do poço 7MGP-98D-BA.....	54
Figura 21. Relação da composição de n-alcanos da segunda composta do secador e da centrífuga do poço 7MGP-98D-BA.....	54
Figura 22. Relação da composição de n-alcanos da terceira composta do secador e da centrífuga do poço 7MGP-98D-BA.....	55
Figura 23. Relação da composição de n-alcanos da quarta composta do secador e da centrífuga do poço 7MGP-98D-BA.....	55

Figura 24. Relação da composição de n-alcenos da quinta composta do secador e da centrífuga do poço 7MGP-98D-BA.....	56
Figura 25. Relação da composição de n-alcenos da sexta composta do secador e da centrífuga do poço 7MGP-98D-BA.....	56
Figura 26. Relação da composição de n-alcenos da sétima composta do secador e da centrífuga do poço 7MGP-98D-BA.....	57
Figura 27. Resultados de HTP das amostras. compostas oriundas dos resíduos gerados no secador e centrífuga 1, do poço 7MGP-98D-BA.....	58
Figura 28. Localização do município de Pinheiral no Estado do Rio de Janeiro.....	64
Figura 29. Fotos com a sequência no preparo dos solos: secagem, destorroamento, peneiramento e homogeneização.	65
Figura 30. Fotos do preparo das unidades experimentais, colunas (A) e vasos (B).....	69
Figura 31. Determinação de forma direta do pH e potencial redox no ensaio em vasos.	70
Figura 32. Método de produção de mudas de arroz, adotado pelo Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas da UFRRJ.....	70
Figura 33. Mudas de arroz, cultivar Bico Ganga, com idade aproximada de 10 dias e transplântio das mudas nas diferentes unidades experimentais.	71
Figura 34. Unidades experimentais após o plantio das mudas de arroz em casa de vegetação.....	71
Figura 35. Foto com as unidades experimentais antes de ser realizada a coleta.....	72
Figura 36. Sequência com a coleta, separação, primeira lavagem e secagem das raízes.....	73
Figura 37. Determinação de forma direta do pH e potencial redox no ensaio com colunas de lixiviação.....	74
Figura 38. Coleta dos volumes referentes a maior chuva nos últimos 40 anos, proposto no ensaio de lixiviação. Em cada frasco foi coletado volume de 100 mL, corresponde a 1/16 do volume poro.	75
Figura 39. Filtração lenta dos frascos coletados que apresentavam partículas de solo na solução.	75
Figura 40. Valores de potencial de oxirredução (Eh) do Latossolo e do Gleissolo, para dois teores de umidade e relação entre Eh e pH da solução em função das semanas após o alagamento nas colunas.	80
Figura 41. Valores de potencial de oxirredução (Eh) do Latossolo e do Gleissolo, para dois teores de umidade e relação entre Eh e pH da solução em função das semanas após o alagamento nos vasos.....	81
Figura 42. Concentração de bário nos volumes coletados dos extratos lixiviados do Latossolo Vermelho Amarelo, após simulação de precipitação pluviométrica equivalente a 200 mm dia ⁻¹ , nas diferentes doses de bário e condições de umidade.	88
Figura 43. Concentração de bário nos volumes coletados dos extratos lixiviados do Gleissolo Háplico, gerado após simulação de precipitação pluviométrica equivalente a 200 mm.dia ⁻¹ , nas diferentes doses de bário e condições de umidade.....	90
Figura 44. Quantidade de bário (mg) removido em cada volume coletado em função da doses e condições de umidade para o Latossolo.....	93
Figura 45. Quantidades de bário, em mg, removido em cada volume coletado em função da doses e condições de umidade para o Gleissolo.	94

Figura 46. Fração ácido solúvel do elemento bário antes e após a lixiviação, no solo saturado em função das doses de sulfato de bário.....	95
Figura 47. Preparo das amostras simples por equipamento e geração das compostas.....	112
Figura 48. Componentes que constituem as colunas de lixiviação. A - Mangueira de silicone; B - funil; C - tela de nylon; D – brita; E – Tubo PVC.	113
Figura 49. Fotos com o preparo das unidades experimentais dos vasos (A) e colunas (B)..	114
Figura 50. Bentoneira utilizada para homogeneização das unidades experimentais.....	115
Figura 51. Plantio do arroz após o período de incubação dos vasos com o Gleissolo Háplico.....	116
Figura 52. Valores de potencial de redox (Eh) do Gleissolo em dois teores de umidade em função do tempo após o alagamento.....	120
Figura 53. Desenvolvimento das plantas de arroz em função das diferentes doses de bário provenientes do resíduo secador e teor de umidade.	135
Figura 54. Desenvolvimento das plantas de arroz em função das diferentes doses de bário provenientes do resíduo centrífuga 1 e teor de umidade.	137
Figura 55. Desenvolvimento das plantas de arroz em função das diferentes doses de bário provenientes do resíduo centrífuga 2 e teor de umidade.	139

INDICE DE TABELAS

Tabela 1. Componentes e suas respectivas concentrações básicas do fluido N-Parafina.....	5
Tabela 2. Valores orientadores para solos segundo a CETESB (2005) e CONAMA (2009). Valores para solo em mg kg^{-1} e água subterrânea em mg L^{-1} . 700 - 0,7	8
Tabela 3. Parâmetros dos modelos ajustados aos semivariogramas experimentais.	19
Tabela 4. Valores médios, máximos e mínimos de bário e chumbo (mg kg^{-1}) e pH nas amostras coletadas.	22
Tabela 5. Frações geoquímicas, em porcentagem do total, de Bário e Chumbo nas diferentes profundidades.....	29
Tabela 6. Teores totais, lixiviados e solubilizados de bário e chumbo nas amostras e os limites máximos pela NBR10004 (anexos F e G).	30
Tabela 7. Informações de todas as amostras coletadas nos equipamentos secador e centrífuga 1, no poço 7-MGP-98D-BA e formação das amostras compostas.	41
Tabela 8. Informações de todas as amostras coletadas na centrífuga 2, que trata o fluido do sistema, no poço 7-MGP-98D-BA e formação das amostras compostas.	43
Tabela 9. Resumo dos volumes gerados por fase de perfuração e equipamento no poço 7 MGP-98 D BA.	46
Tabela 10. Resultado de análise dos teores de pseudototais de metais pesados e totais de sódio, cálcio magnésio e potássio, nas amostras compostas dos resíduos gerados no secador, centrífuga 1 e centrífuga 2, durante a recuperação de fluido de perfuração.....	48
Tabela 11. Atributos físicos dos solos estudados.	65
Tabela 12. Concentrações pseudototais de bário, ferro, manganês, cádmio zinco, chumbo, níquel e cobre nas amostras do Latossolo Vermelho Amarelo e Gleissolo Háplico utilizados no estudo.	66
Tabela 13. Atributos químicos, relação Ki e teores de ferro pelo método citrato bicarbonato (Fed) e oxalato ácido de amônio (Feo) dos solos estudados.....	67
Tabela 14. Distribuição do bário (mg kg^{-1}) nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração sequencial, em função das doses e teor de umidade para o Latossolo Vermelho Amarelo. Valores entre parênteses representam o percentual de cada fração em relação ao total.	84
Tabela 15. Distribuição do bário (mg kg^{-1}) nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração sequencial, em função das doses aplicadas e teor de umidade para o Gleissolo Háplico. Valores entre parênteses representam o percentual de cada fração em relação ao total.	86
Tabela 16. Teores* de bário (mg L^{-1}) coletados nos extratos lixiviados do Latossolo em função das diferentes doses e teores de umidade, simulando taxa de precipitação de 200 mm dia^{-1}	89
Tabela 17. Teores* de bário (mg L^{-1}) coletados nos extratos lixiviados do Gleissolo em função das diferentes doses, tipos de solos e teores de umidade, simulando taxa de precipitação de 200 mm dia^{-1}	91
Tabela 18. Teores* de ferro (mg L^{-1}) coletados nos extratos lixiviados em função das diferentes doses, tipos de solos e teores de umidade, simulando taxa de precipitação de 200 mm dia^{-1}	96

Tabela 19. Teores* de manganês (mg L^{-1}) coletados nos extratos lixiviados em função das diferentes doses, tipos de solos e teores de umidade, simulando taxa de precipitação de 200mm dia^{-1}	97
Tabela 20. Produção de massa seca pelas plantas de arroz e quantidades de panículas, grãos cheios e vazios, nas diferentes doses de bário, condição de umidade para o Latossolo Vermelho Amarelo.	99
Tabela 21. Produção de massa seca pelas plantas de arroz e quantidades de panículas, grãos cheios e vazios, nas diferentes doses de bário e condição de umidade para o Gleissolo Háptico.....	101
Tabela 22. Concentração de bário (mg kg^{-1}) nas raízes, parte aérea e grãos das plantas de arroz, nas diferentes doses de bário, condição de umidade para o Latossolo Vermelho Amarelo e Gleissolo Háptico.....	103
Tabela 23. Acúmulo de bário (mg) nas raízes, parte aérea, grãos e total das plantas de arroz, nas diferentes doses de bário, condição de umidade para o Latossolo Vermelho Amarelo e Gleissolo Háptico.....	105
Tabela 24. Quantidades de resíduos aplicados nos solos para cada tipo e em cada dose de bário.	113
Tabela 25. 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 teor de umidade.....	121
Tabela 26. Distribuição do bário (mg kg^{-1}) nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração sequencial, em função da aplicação do resíduo gerado na centrífuga 1 e do teor de umidade.....	123
Tabela 27. Distribuição do bário (mg kg^{-1}) nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração sequencial, em função da aplicação do resíduo gerado na centrífuga 2 e do teor de umidade.....	124
Tabela 28. Valores de sódio trocável, condutividade elétrica (CE) e pH nas diferentes doses de bário e condição de umidade.....	127
Tabela 29. 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 200mm dia^{-1}	129
Tabela 30. Teores de sulfato (mg L^{-1}) coletados no primeiro extrato lixiviado, em função da aplicação das diferentes doses de bário e teores de umidade, simulando taxa de precipitação de 200mm dia^{-1}	130
Tabela 31. Teores de sódio (mg L^{-1}) coletados no primeiro extrato lixiviado, em função da aplicação das diferentes doses de bário e teores de umidade, simulando taxa de precipitação de 200mm dia^{-1}	131
Tabela 32. Teores de ferro (mg L^{-1}) coletados no primeiro extrato lixiviado, em função da aplicação das diferentes doses de bário e teores de umidade, simulando taxa de precipitação de 200mm dia^{-1}	132
Tabela 33. Teores de manganês (mg L^{-1}) coletados no primeiro extrato lixiviado, em função da aplicação das diferentes doses de bário e teores de umidade, simulando taxa de precipitação de 200mm dia^{-1}	132
Tabela 34. Produção de matéria seca (g) pelas plantas de arroz e quantidades (unidades) de panículas, grãos cheios e vazios, nas diferentes taxas de aplicação do resíduo gerado no secador e condição de umidade.	134

Tabela 35. Produção de matéria seca (g) pelas plantas de arroz e quantidades (unidades) de panículas, grãos cheios e vazios, nas diferentes taxas de aplicação do resíduo centrífuga 1 e condição de umidade.....	136
Tabela 36. Produção de matéria seca (g) pelas plantas de arroz e quantidades (unidades) de panículas, grãos cheios e vazios, nas diferentes taxas de aplicação do resíduo centrífuga 2 e condição de umidade.....	138
Tabela 37. Concentração de sódio (mg kg^{-1}) na parte aérea, raízes e grãos das plantas de arroz, nas diferentes doses de bário e condição de umidade.	141
Tabela 38. Concentração de bário (mg kg^{-1}) na parte aérea, raízes e grãos das plantas de arroz, nas diferentes doses de bário e condição de umidade.	144
Tabela 39. Acúmulo de bário (mg) na parte aérea, raízes e grãos das plantas de arroz, nas diferentes doses de bário e condição de umidade.	146
Tabela 40. Concentração de ferro (mg kg^{-1}) na parte aérea, raízes e grãos das plantas de arroz, nas diferentes doses de bário e condição de umidade.....	148

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	1
2	REVISÃO DE LITERATURA	2
2.1	Definição e Classificação de Resíduos.....	2
2.2	Fluido e Resíduo de Perfuração de Poços de Petróleo	3
2.3	Bário - Características Químicas.....	6
2.4	Bário no Solo.....	6
2.5	Potencial Redox nos Solos	7
2.6	Valores Orientadores de Metais Pesados em Solos	8
2.7	Bário nas Plantas	11
3	CAPÍTULO I VARIABILIDADE ESPACIAL DO BÁRIO EM ÁREA DE DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS ORIUNDOS DA PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO	12
	RESUMO	13
	ABSTRACT	14
3.1	INTRODUÇÃO	15
3.2	MATERIAL E MÉTODOS	16
3.2.1	Localização e Amostragem	16
3.2.1	Variabilidade Espacial.....	18
3.2.2	Análises Laboratoriais e Classificação do Resíduo.....	18
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
3.4	CONCLUSÕES.....	31
	CAPÍTULO II CARACTERIZAÇÃO E RASTREABILIDADE DE METAIS PESADOS EM RESÍDUOS GERADOS NA RECUPERAÇÃO DE FLUIDO DURANTE A PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO <i>ONSHORE</i>	32
	RESUMO	33
	ABSTRACT	34
3.5	INTRODUÇÃO	35
3.6	MATERIAL E MÉTODOS	36
3.6.1	Geração do Cascalho	36
3.6.2	Amostragem	37
3.6.3	Caracterização do Resíduo de Perfuração de Poços de petróleo.....	44
3.7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
3.7.1	Geração de Resíduo por Equipamento	45
3.7.2	Caracterização do resíduo por equipamento.....	46
3.7.3	Teores pseudototais de metais pesados	47
3.7.4	Hidrocarbonetos totais de Petróleo (HTP).....	53
3.8	CONCLUSÕES.....	59
4	CAPÍTULO III EFEITO DO POTENCIAL REDOX DO SOLO NA MOBILIDADE E ABSORÇÃO DE BÁRIO POR ARROZ	60
	RESUMO	61
	ABSTRACT	62
4.1	INTRODUÇÃO	63
4.2	MATERIAL E MÉTODOS	64

4.2.1	Coleta dos Solos	64
4.2.2	Teores de Bário Aplicados ao Solo	68
4.2.3	Teores de Umidade no Solo	68
4.2.4	Instalação dos Experimentos	68
4.2.5	Condução do Experimento	69
4.2.6	Análises	76
4.2.7	Validação e Análise dos Dados	77
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
4.3.1	Variação do Potencial Redox (Eh) e pH.....	78
4.3.2	Fracionamento Geoquímico	82
4.3.3	Ensaio em Colunas de Lixiviação	86
4.3.4	Ensaio com Arroz (Vasos).....	98
4.4	CONCLUSÕES.....	106
5	CAPÍTULO IV INTERAÇÃO SOLO E METAIS PESADOS PROVENIENTES DE RESÍDUOS ORIUNDOS DA PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO <i>ONSHORE</i>	107
	RESUMO	108
	ABSTRACT	109
5.1	INTRODUÇÃO	110
5.2	MATERIAL E MÉTODOS	111
5.2.1	Escolha dos Resíduos	111
5.2.2	Preparo das Amostras	111
5.2.3	Teores de bário aplicados ao solo.....	112
5.2.4	Teores de Umidade no Solo	113
5.2.5	Preparo das Colunas de Lixiviação e Instalação dos Experimentos.....	113
5.2.6	Condução Experimental	115
5.2.7	Análises	116
5.2.8	Validação e Análises de Dados	118
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	119
5.3.1	Potencial Redox (Eh) e pH.....	119
5.3.2	Fracionamento Geoquímico	120
5.3.3	Sódio Trocável, Condutividade Elétrica e pH.....	124
5.3.4	Ensaio em Colunas de Lixiviação.....	127
5.3.5	Ensaio em Vasos Cultivados com Arroz	133
5.4	CONCLUSÕES.....	150
6	CONCLUSÕES GERAIS	151
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	152
8	ANEXOS	161

1 INTRODUÇÃO GERAL

O bário está presente em pequenas quantidades nas rochas ígneas, tais como feldspatos e micas, podendo ser encontrado como componente natural de combustíveis fósseis. É encontrado, principalmente, no mineral Baritina (BaSO_4) que é amplamente utilizado na indústria petrolífera como componente de fluidos de perfuração devido a sua elevada densidade ($4,2 \text{ g cm}^{-3}$). Durante a perfuração de poços para a prospecção e produção de petróleo, o fluido é misturado à rocha triturada, liberando substâncias que estavam em sua composição, e conseqüentemente, tornando-se uma das principais influências nos teores de bário e outras substâncias nos resíduos de poços de perfuração de petróleo.

O bário contido na baritina é relativamente imóvel e pouco biodisponível, devido à baixa solubilidade em água ($2,47 \text{ mg L}^{-1}$ a 25°C). Entretanto, a solubilidade do sulfato de bário é alterada em ambientes reduzido (-200 mV). Esses resíduos quando dispostos em solos sob condições de má drenagem poderão liberar para o ambiente o bário na sua forma mais tóxica (Ba^{+2}), podendo causar a contaminação dos corpos d'água, como também a sua introdução na cadeia trófica.

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 que levam a um novo estado de equilíbrio desse ambiente, com características bem distintas as encontradas inicialmente. Esse novo ambiente químico apresenta importância ecológica, pois a mudança no estado de oxirredução altera a mobilidade e a biodisponibilidade dos diferentes elementos presentes no solo. Nesse ambiente, os microorganismos anaeróbios que utilizam os compostos oxidados do solo como receptores de elétrons no seu metabolismo, apresentam a sequência de transferência de elétrons iniciada pelo 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.

Estudos indicam que a baritina pode servir como fonte de sulfato na respiração de bactérias anaeróbias (Baldi et al., 1996). Estes microorganismos reduzem sulfatos a sulfetos (Ulrich et al, 2003), promovendo o aumento da solubilidade (Phillips et al., 2001).

Esse trabalho teve como objetivo, gerar informações sobre a contaminação de solos com o bário proveniente de resíduo de perfuração de poços de petróleo e a influência do potencial redox na mobilidade e absorção do elemento por plantas de arroz.

Com base nas metas gerais, diferentes ensaios experimentais foram propostos e, portanto dividiu-se o trabalho de tese em quatro capítulos:

Capítulo I: Variabilidade Espacial do Bário em Área de Disposição de Resíduos Oriundos da Perfuração de Poços de Petróleo;

Capítulo II: Caracterização e Rastreabilidade de Metais Pesados em Resíduos Gerados na Recuperação de Fluido Durante a Perfuração de Poços de Petróleo *Onshore*;

Capítulo III: Efeito do Potencial Redox do Solo na Mobilidade e Absorção de Bário por Arroz;

Capítulo IV: Interação Solo e Metais Pesados Provenientes de Resíduos Oriundos da Perfuração de Poços de Petróleo *onshore*.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Definição e Classificação de Resíduos

É importante destacar que não há uma única definição para resíduos, tendo diferenciação entre as diversas legislações, sendo nesse trabalho adotada a definição da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Segundo a ABNT (2004), baseado na norma NBR 10004, os resíduos sólidos são “Os resíduos nos estados: sólido e semi-sólidos que resultam de atividades da comunidade de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição”. A denominação resíduo sólido inclui as descargas de materiais sólidos provenientes das operações industriais, comerciais, agrícolas e da comunidade. De maneira geral, são considerados resíduos sólidos qualquer lixo, refugo, lodo, lamas e borras resultantes de atividades de origem doméstica, profissional, agrícola, industrial, nuclear ou de serviço, que neles se depositam com a denominação genérica de lixo, o que se agrava constantemente em decorrência do crescimento demográfico dos núcleos urbanos e especialmente das áreas metropolitanas.

De acordo com a norma brasileira, os resíduos são classificados como:

Resíduo Classe I – Perigosos: Apresentam umas das características descritas, como inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade ou constam no anexos A ou B.

Resíduo Classe II – Não Perigosos:

Resíduo Classe II A – Não Inertes: Aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I, podendo ter propriedades tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

Resíduo Classe II B – Inertes: Qualquer resíduo que quando submetido ao teste de solubilidade, conforme ABNT NBR 10006, não tiveram nenhum dos seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões da potabilidade da água, excetuando-se aos aspectos turbidez, cor, dureza e sabor.

A Figura 1 mostra o organograma do protocolo para caracterização e classificação dos resíduos.

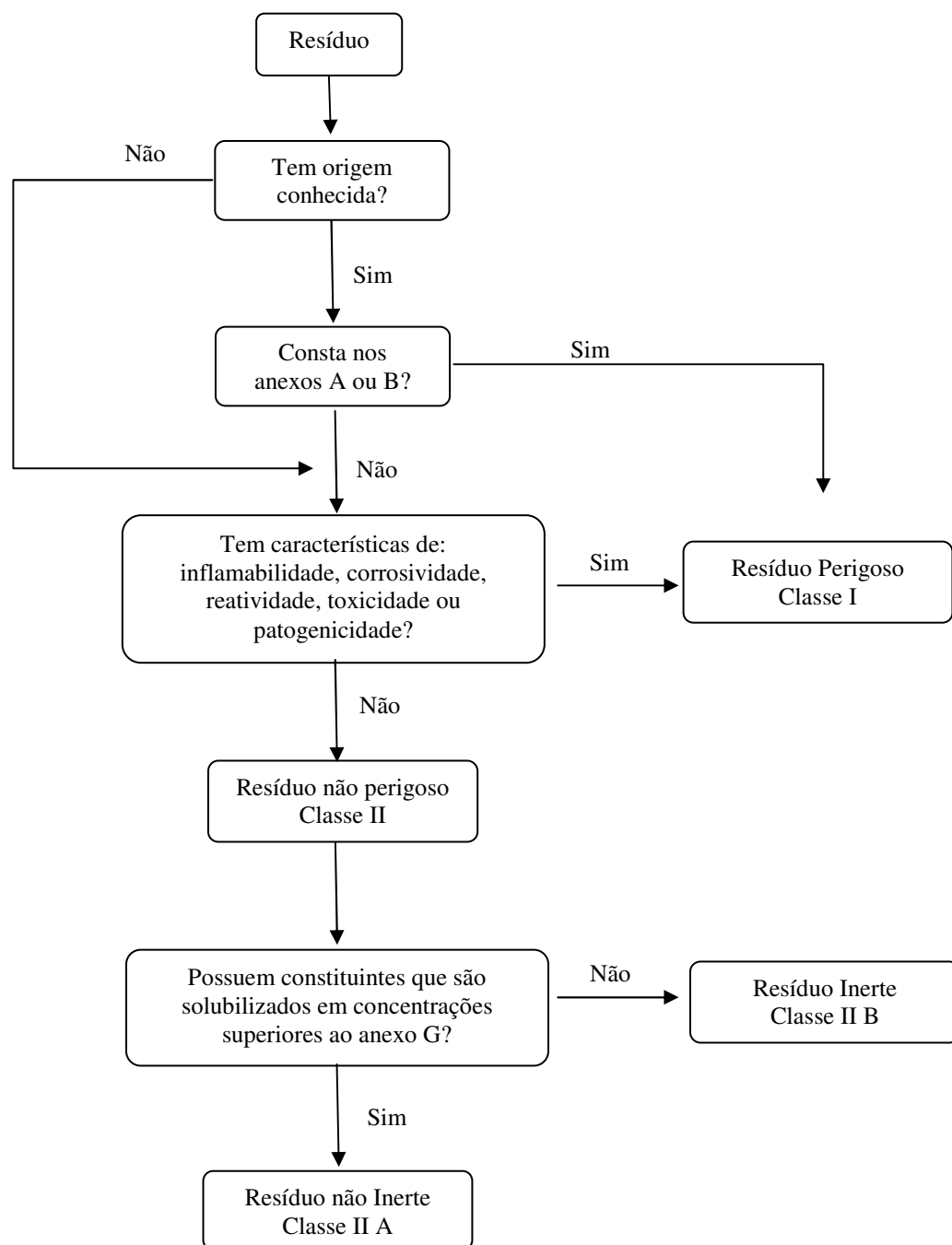


Figura 1. Organograma para caracterização e classificação dos resíduos.

2.2 Fluido e Resíduo de Perfuração de Poços de Petróleo

Embora a sociedade e os cientistas estejam conscientes da necessidade de mudança da matriz energética atual, prevê-se que ainda nos próximos 50 anos, o petróleo seja nossa realidade (Goldemberg e Villanueva, 2003). Foi anunciado no Brasil a descoberta de petróleo nas camadas ultra profundas, conhecidas como camada pré-sal, aumentando ainda mais as reservas petrolíferas do país. Essa descoberta pode transformar o Brasil em exportador e ocupar uma posição entre os dez maiores produtores de petróleo do mundo. Entretanto, com a elevação na exploração do petróleo também poderá ocorrer aumento da poluição do ambiente.

Durante suas operações, a indústria petrolífera produz efluentes líquidos, gasosos e resíduos sólidos que podem ser nocivos ao meio ambiente e à saúde pública. Através da

adesão a leis e regulamentos, elaborados por meio de consultas a todos os envolvidos, e tendo por objetivo os padrões internacionais, os efeitos nocivos podem ser reduzidos a níveis aceitáveis. Poluentes em potencial podem deixar de ser uma preocupação quando convenientemente tratados e adequadamente dispostos ou reciclados (Souza & Lima, 2002).

A sustentabilidade é um aspecto que, de fato, deve estar contemplado em todos os projetos de empreendimentos na atualidade, sobretudo no que diz respeito às atividades de reconhecido impacto ambiental como as de exploração e produção de petróleo (Dias et al., 2004). A manutenção dessa sustentabilidade é um desafio, visto a dificuldade de manter o equilíbrio ecológico e a fornecer a uma demanda cada vez mais crescente de necessidades da humanidade, como por exemplo, a geração de energia.

Neste contexto, a atividade petrolífera é desenvolvida em condições cada vez mais restritivas do ponto de vista ambiental, sendo incessantes os estudos e investimentos em busca da sustentabilidade. Não obstante, o impacto ambiental da atividade é inevitável, haja vista que, notadamente são gerados rejeitos.

Dentre os rejeitos produzidos pela atividade de exploração de poços de petróleo, o cascalho de perfuração merece destaque em razão da sua importância como potencial agente poluente, em função do fluido utilizado (Dias et al., 2004).

A perfuração é realizada por uma broca rotativa fixada a extremidade de um tubo oco, sendo essa estrutura conhecida como coluna de perfuração. O fluido de perfuração é um fluido circulante usado para tornar viável uma operação de perfuração. Ele é bombeado para a parte de baixo do tubo de perfuração e sai por orifícios presentes na broca, retornando a superfície através do espaço entre a coluna de perfuração e a parede do poço (Figura 2). Com a rotação da broca no fundo do poço, ocorre o rompimento da rocha, que é retirada com a entrada do fluido, saindo um resíduo, constituído de fluido e rocha, na qual serão parcialmente separados através de peneiramento.

Segundo Fam et al. (2003), os fluidos de perfuração são misturas de diferentes componentes utilizados em uma perfuração de poço, em que cada um deles é adicionado para acrescentar certas propriedades aos fluidos, como por exemplo: suportar a parede do maciço, limpeza do poço, evitar a invasão do filtrado e os danos na formação e para o controle da pressão e do teor de cascalhos em suspensão. Durante a perfuração dos poços, o fluido contendo substâncias tóxicas, acaba liberando-as no cascalho (Pozebon et al., 2005), sendo, portanto, uma das principais influências nos teores dessas substâncias nos resíduos de perfuração (Melton et al., 2000).

Segundo Souza & Lima (2002), a classificação de um fluido de perfuração se dá em função do constituinte principal da fase contínua ou dispersante, sendo a seguinte:

a) Fluidos aquosos: 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 não aquosos: 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 lubrificidade elevado; amplo intervalo de variação de densidade (de 0,89 a 2,4 g L⁻¹); baixíssima solubilidade de sais inorgânicos. Este tipo de fluido foram inicialmente utilizados, porém o impacto ambiental associado a esses fluidos resultou em severas restrições à sua utilização, como consequência, fluidos não aquosos menos poluentes devido ao menor conteúdo aromático tem sido utilizados, como o éster e a parafina sintética (Bezerra et al., 2006). Na Tabela 1 é mostrada a composição básica de um fluido base não aquosa (N-Parafina).

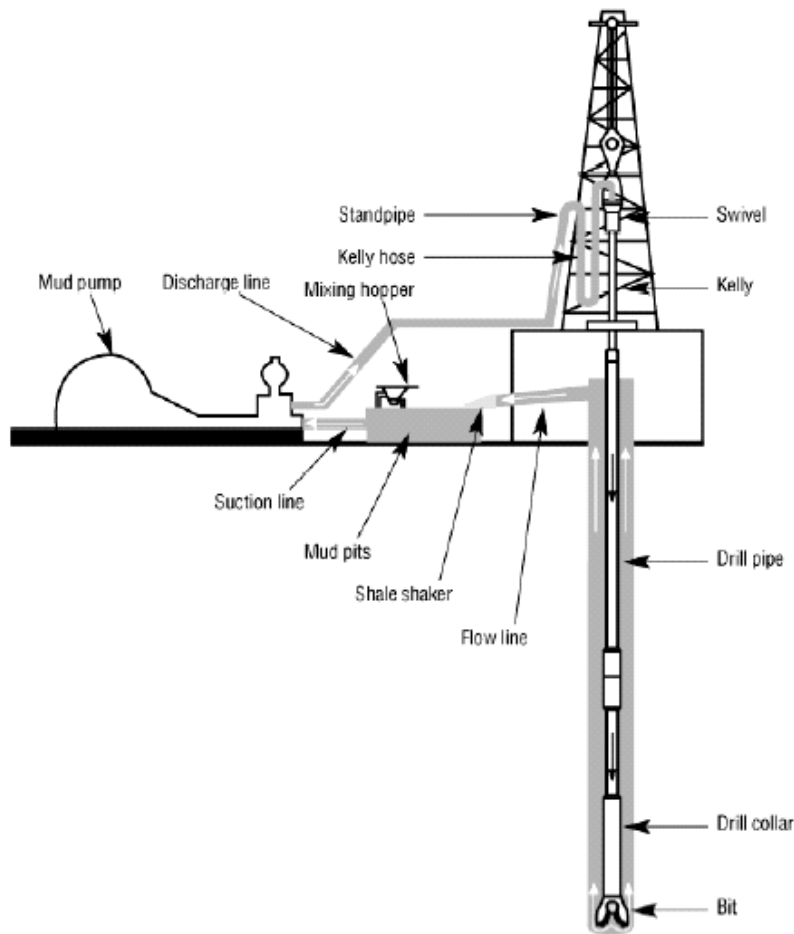


Figura 2. Esquema com a circulação do fluido de perfuração. Fonte: Neff (2005).

Tabela 1. Componentes e suas respectivas concentrações básicas do fluido N-Parafina.

Componente	Concentração
N-Parafina	50% (V/V)
Emulsificante Primário	19,9 kg m ⁻³
Agente de molhabilidade	2,1 kg m ⁻³
Cal Hidratada	31,4 kg m ⁻³
Argila organofílica	7,1 kg m ⁻³
Salmoura (saturada c/NaCl)	14,6 % (V/V)
Redutor de filtrado	4,3 kg m ⁻³
Baritina (BaSO ₄)	1557,7 kg m ⁻³

Dentre os insumos utilizados no fluido, pode-se destacar a baritina. A baritina é o sulfato de bário (BaSO₄) natural que é amplamente utilizado na indústria petrolífera, devido a sua elevada densidade (4,2 g cm⁻³), possuindo como característica ser inerte e possuir baixa toxicidade, devido à baixa solubilidade. Ansari et al., (2001) avaliando a composição química e mineralógica de baritina comercial de diferentes fontes, confirmou a presença de metais pesados associados aos minerais. Esses metais são relativamente imóveis e de baixa biodisponibilidade devido à baixa solubilidade da baritina em água.

2.3 Bário - Características Químicas

O bário possui nome derivado do grego Barys que significa pesado. Foi descoberto na Barita (minério) por Scheele em 1774 e isolado por Sir Humphry Davy em 1808. O bário é um elemento químico de símbolo Ba, número atômico 56 (56 prótons e 56 elétrons) com massa atômica 137 u. À temperatura ambiente, o bário encontra-se no estado sólido.

O bário está presente no resíduo de cascalho de perfuração de poços de petróleo sob a forma de sulfato de bário no qual apresenta baixa solubilidade, $K_{PS} = 1,0 \times 10^{-10}$, (Mc Carthy et al., 2007). O bário é um elemento químico tóxico, macio, de aspecto prateado, com alto ponto de fusão pertencente ao grupo dos metais alcalinos terrosos (2A, da tabela periódica). É encontrado no mineral barita (baritina), não sendo encontrado livre na natureza, devido a sua elevada reatividade. O bário também está presente em pequenas quantidades nas rochas ígneas, tais como feldspato e micas e também pode ser encontrado como componente natural de combustíveis fósseis. O íon Ba^{2+} pode ser precipitado da solução pela adição de carbonato (CO_3^{-2}), Sulfato (SO_4^{-2}), Cromato (CrO_4^{-2}), e fosfato (PO_4^{-3}). Todos os compostos solúveis de bário são tóxicos.

A maioria dos compostos de bário é produzida a partir do sulfato através da redução à sulfeto. Sulfato de bário ($BaSO_4$) ocorre na natureza como o mineral baritina, considerado como um dos sais mais insolúveis conhecido. É amplamente utilizado como enchimento (por exemplo, em papel e borracha) e encontra uma aplicação importante como um meio opaco no exame de raios X do trato gastrointestinal, mas é utilizado principalmente na indústria petrolífera, como componente do fluido de perfuração.

Em 2003 a população brasileira ficou alarmada com a notícia de que algumas pessoas vieram a óbito após a ingestão de sulfato de bário, usado como contraste em exame radiológico (Tubino & Simoni, 2007). Esse fato decorreu da contaminação do sulfato de bário com carbonato de bário. Ao entrar em contato com o ácido clorídrico do estômago, o carbonato reagiu e liberou os íons Ba^{2+} , sendo assim absorvido, ocasionando na intoxicação.

2.4 Bário no Solo

Todos os elementos metálicos estão presentes no ambiente desde a formação do planeta e sua distribuição nos solos sob condições naturais é generalizada (Soares, 2005). O bário, assim como os outros metais pesados, ocorre naturalmente nos solos e sua distribuição e concentração dependente da composição química dos minerais constituintes das rochas. A entrada de bário no ambiente ocorre através do intemperismo das rochas e mineral, além de emissões antropogênicas. A toxicidade do bário é produzida pelo cátion livre, sendo assim, os compostos solúveis são mais tóxicos do que compostos insolúveis.

Segundo a CETESB (2005), a concentração de bário encontrada nos solos e que é considerada como valor de referência, ou seja, valor encontrado normalmente em solos não contaminados é de 75 mg kg^{-1} . Kabata-Pendias (2010) rela intervalo entre $19\text{-}2.368 \text{ mg kg}^{-1}$ para o elemento bário no solo em condições naturais para uma escala global.

Diversos trabalhos relatam a contaminação dos solos por bário, principalmente, com a disposição de resíduos da perfuração e prospecção de poços de petróleo (Cipollini & Pickering, 1986; Ayers, 1994; Zonta et al., 2007). Entretanto, a maioria relata que apesar de os teores de bário ultrapassarem os valores orientadores, a maior parte do bário está ligada a fração residual, ou seja, não possui risco potencial de serem absorvidos ou lixiviados.

O bário é conhecido por ser bastante imóvel no solo, estando associado a feldspatos e a biotita, além de poder ocorrer substituição do K^+ por Ba^{+2} , já que ambos possuem raios iônicos semelhantes. O íon bário ao ser liberado na solução do solo, com o tempo, pode ser imobilizado por precipitação, adsorção na superfície dos óxidos e hidróxidos ou por fixação nas argilas (Bodek et al., 1988; Kabata-Pendias, 2010). Os sítios de troca das argilas possuem alta afinidade e seletividade por troca catiônica para Ba^{+2} sobre Ca^{+2} e Mg^{+2} . Já a complexação pela matéria orgânica, apesar de ocorrer de forma limitada (Bodek et al., 1988),

torna o bário mais imóvel no solo. Dessa forma, a mobilidade do bário é maior em solos arenosos, ácidos e com baixo teor de matéria orgânica .

Apesar da baixa solubilidade devemos considerar que uma pequena fração do bário contida na baritina possa ficar solúvel. Caso isso ocorra, o bário devido as suas características, tenderá a ocupar preferencialmente os sítios de troca dos colóides dos solos, aqueles ocupados por elementos de mesmo grupo (Ca e Mg), pois possui raio iônico hidratado menor, quando comparado com elementos de mesmo grupo, tendo assim uma maior força de ligação (Sposito, 2008).

2.5 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, 1970).

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, (2005) e Silva (2002) fornecem uma lista dos principais receptores de elétrons no solo, na ordem de sua tendência para serem reduzidos a pH 7: $O_2 > NO_3^- > MnO_2 > FeOOH > SO_4^{2-} > H^+ > (CH_2O)_n$.

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 microorganismos 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).

2.6 Valores Orientadores de Metais Pesados em Solos

Segundo a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB (2005), uma área contaminada pode ser definida como uma área, local ou terreno onde há comprovadamente poluição ou contaminação causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural.

Segundo a CETESB (2005), a área será classificada como contaminada sob investigação quando houver constatação da presença de contaminantes no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos Valores de Intervenção, indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco, devendo seguir os procedimentos de gerenciamento de áreas contaminadas.

Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente, (CONAMA, 2009) os valores orientadores apresentam as seguintes definições e tem a sua utilização como segue:

- Valor de referência de qualidade (VRQ): é a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos;
- Valor de prevenção (VP): é a concentração de determinada substância no solo, acima da qual podem ocorrer alterações da qualidade do solo quanto as suas funções principais;
- Valor de 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, considerando um cenário de exposição padronizado.

Vale ressaltar que o CONAMA (2009) adotou os valores de prevenção e intervenção apresentados pela CETESB (2005), modificando o termo intervenção por investigação e os valores de referência de qualidade terão que ser apresentados por estados, devido à diversidade no material de origem e a grande variedade dos solos brasileiros.

Na Tabela 2, são apresentados valores orientadores de algumas substâncias, em função da referência de qualidade (CETESB, 2005), prevenção e investigação (CONAMA, 2009).

Tabela 2. Valores orientadores para solos segundo a CETESB (2005) e CONAMA (2009).

Valores para solo em mg kg^{-1} e água subterrânea em mg L^{-1} .

Substância	Referência de Qualidade ¹	Prevenção ²	Investigação ²			Água Subterrânea
			Agrícola*	Residencial	Industrial	
Antimônio	<0,5	2	5	10	25	0,005
Arsênio,	3,5	15	35	55	150	0,010
Bário	75	150	300	500	750	0,700
Cádmio	<0,5	1,3	3	8	20	0,005
Chumbo	17	72	180	300	900	0,010
Cobalto	13	25	35	65	90	0,070
Cobre	35	60	200	400	600	2,000
Cromo	40	75	150	300	400	0,050
Mercúrio	0,05	0,5	12	36	70	0,001
Molibdênio	<4	30	50	100	120	0,070
Níquel	13	30	70	100	130	0,020
Prata	0,25	2	25	50	100	0,050
Selênio	0,25	5	-	-	-	0,010
Vanádio	275	-	-	-	-	-
Zinco	60	300	450	1000	2000	1,050

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

Segundo o Art. 12. da proposta de Valores Orientadores do CONAMA (2009), após a etapa de diagnóstico, a área será classificada de acordo com os valores das substâncias químicas, em 4 classes. Após a classificação das áreas, segundo o artigo Art. 19, deverão ser observados os procedimentos de prevenção e controle da qualidade do solo. Abaixo segue a classificação das áreas e os procedimentos de prevenção e controle.

- **Classe 1** - Solos que apresentam concentrações de substâncias químicas menores ou iguais ao VRQ. (Não requer ações);
- **Classe 2** - Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior do que o VRQ e menor ou igual ao VP. Poderá requerer uma avaliação do órgão ambiental, incluindo a verificação da possibilidade de ocorrência natural da substância ou da existência de fontes de poluição, com indicativos de ações preventivas de controle, quando couber, não envolvendo necessariamente investigação;
- **Classe 3** - Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VP e menor ou igual ao VI. (Requer identificação da fonte potencial de contaminação, avaliação da ocorrência natural da substância, controle das fontes de contaminação e monitoramento da qualidade do solo e da água subterrânea);
- **Classe 4** - Solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VI. (Requer as ações estabelecidas no Capítulo IV).

A Figura 3 demonstra o fluxograma com a sequência para a classificação das áreas.

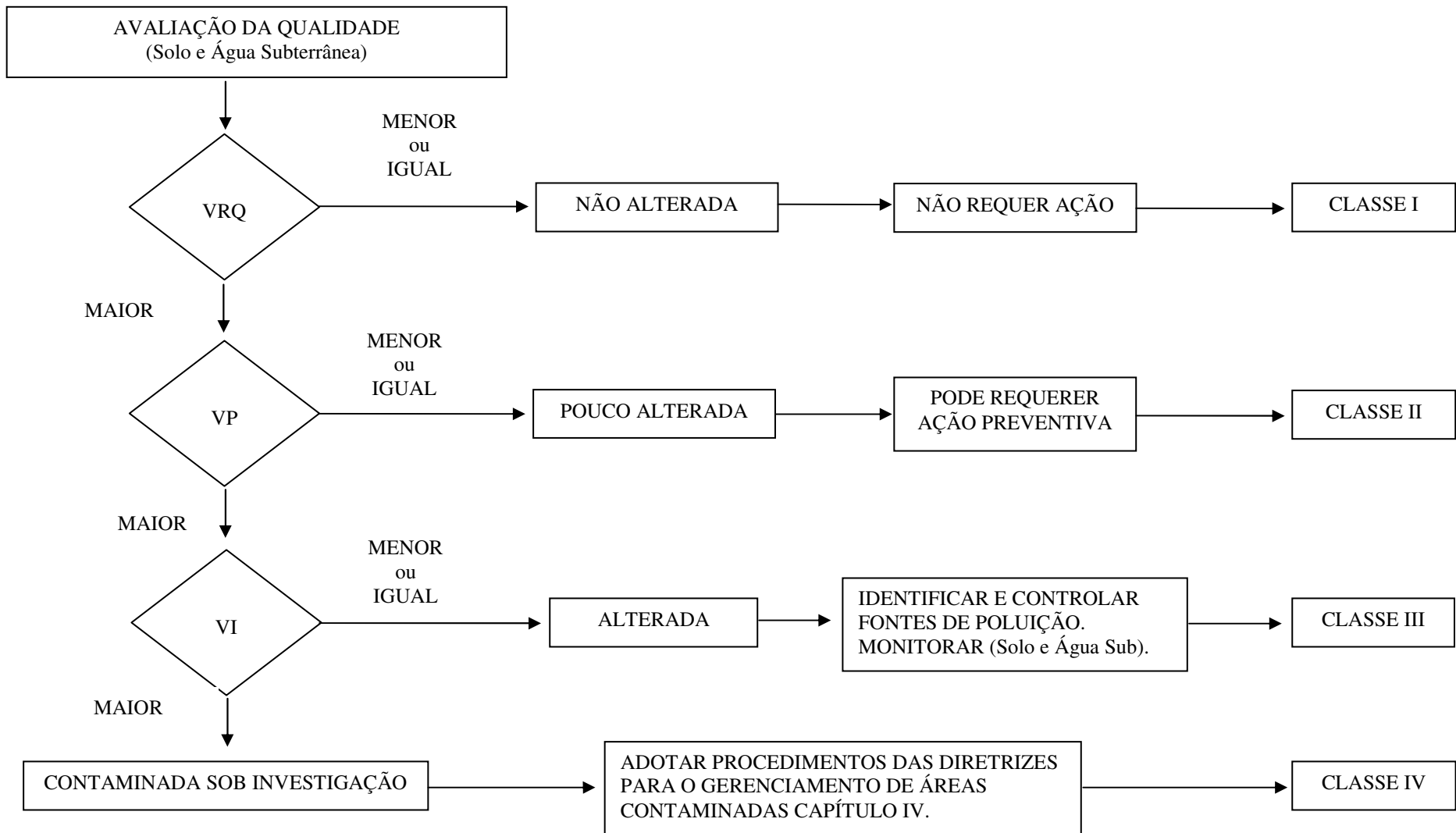


Figura 3. Fluxograma com a sequência para classificação das áreas Segundo CONAMA (2009).

2.7 Bário nas Plantas

Os elementos ocorrem no solo em várias formas sendo mais ou menos disponíveis para absorção pelas plantas. A disponibilidade é determinada por características dos elementos, tais como o comportamento do íon como um ácido de Lewis (receptor de elétrons) que determina o tipo predominante e força da ligação (iônica ou covalente) e, portanto, a mobilidade do metal no solo. As características do solo (pH, teor e tipo de argila, teor de matéria orgânica e teor de umidade), também determinam a disponibilidade para as plantas, controlando a especiação do elemento, a imobilização temporária nas superfícies de partículas (os processos de adsorção-dessorção), reações de precipitação, e disponibilidade na solução do solo. Apesar das partículas de matéria orgânica atuarem na imobilização do bário, a fração da matéria orgânica solúvel em água pode agir para manter metais em solução, facilitando a absorção e translocação para as plantas. O controle final sobre a disponibilidade de metais no solo e para as plantas é a absorção seletiva da solução do solo pelas raízes (USEPA, 2005).

O bário está na constituição dos solos e por isso todas as plantas contêm uma pequena quantidade, geralmente de 4-50 mg kg⁻¹ (Chaudhry et al., 1977). O bário está comumente presente nas plantas, mas não é um componente essencial dos tecidos vegetais.

Penna-Franca et al., (1968), estudando Castanha do Pará, verificou que além do selênio essa espécie possui potencial para acumular altas concentrações de bário, podendo chegar à níveis tóxicos.

A castanha acumula o bário de acordo com o tipo de solo em que está se desenvolvendo, ou seja, em solos ricos em bário ela acumula maiores quantidades. Pichtel et al., (2000), estudando Castanhas de diferentes regiões verificaram que as concentrações de bário nas amostras variaram de 96-1990 mg kg⁻¹, sendo superiores as concentrações propostas por Kabata-Pendias (2010), para cereais (6 mg kg⁻¹) e leguminosas (1-75 mg kg⁻¹). Essa diferença é explicada quando se compara os teores de bário dos solos nas diferentes regiões, sendo verificado as maiores concentrações nas castanhas cultivadas nas regiões ricas em bário.

Em experimentos conduzidos em condições de campo, Chaudhry et al. (1977) avaliaram os efeitos da bário sobre o peso da parte aérea de cevada (*Hordeum vulgare L.*) e feijão (*Phaseolus vulgaris L.*), em solo com textura franca. O crescimento da cevada foi reduzido de 38% após 14 dias pela adição de 500 ppm bário, a menor concentração testada. O crescimento do feijão foi reduzido de 30% após o mesmo período pela adição de 2000 ppm Ba, mas não foi reduzido no nível mais baixo na aplicação de 1000 ppm.

Não há dados de referência descrevendo a toxicidade de bário às plantas cultivadas em solução nutritiva. Apesar de não haver relatos dos sintomas provocados pela toxicidade de bário podemos associá-los aos de deficiência de outros elementos devido à competição, por exemplo, a competição com o cálcio na absorção radicular, devido a sua similaridade (Wallace & Romney, 1971).

3 CAPÍTULO I

VARIABILIDADE ESPACIAL DO BÁRIO EM ÁREA DE DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS ORIUNDOS DA PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

RESUMO

Com a utilização da geoestatística como ferramenta, avaliou-se os níveis de contaminação de bário e chumbo, através da construção de mapas de variabilidade espacial, em antiga área de perfuração de poços de petróleo, localizada no município de Mato Rico, Paraná. A amostragem foi realizada em quatro profundidades (0-30, 30-60, 60-90 e 90-120 cm), através de um gride amostral de 10 metros de distância, na qual todas as amostras de terra foram georreferenciadas e avaliadas quanto aos teores pseudototais. Nas amostras que apresentaram os teores elevados do elemento bário foi realizado o fracionamento geoquímico. Essas amostras também foram analisadas segundo Norma NBR 10004 para classificação do solo removido como resíduo sólido. Para tal, foram realizados os ensaios de lixiviação (NBR 10005) e solubilização (NBR 10006) restringindo-se aos elementos críticos. As concentrações Pb encontradas em todos os pontos amostrados encontravam-se abaixo dos valores de investigação (CONAMA, 2009), evidenciando que a área não estava contaminada com esse elemento. Contudo, para o bário apenas 8% da área superficial encontra-se classificada como limpa, ou seja, valores abaixo de 150 mg kg^{-1} . Verificou-se que os valores máximos apresentaram um aumento acentuado nas profundidades de 30-60 e 60-90 cm. O máximo atingido na camada de 0-30 cm foi cerca de 10 vezes superior ao limite máximo de investigação para o cenário agrícola/ApMax (300 mg kg^{-1}) e para as profundidades 30-60 e 60-90 cm os valores máximos foram cerca de 20 vezes superior a esse limite. Estes resultados indicam que a área apresentava alta contaminação por bário. Observou-se também que, 100% das amostras analisadas da área, apresentaram percentagens superiores a 99% na fração química mais estável. Os resultados de bário obtidos nos ensaios de lixiviação e de solubilização demonstraram que nenhum dos pontos analisados apresentaram valores que ultrapassaram os limites máximos permitidos nos anexos F e G da NBR 10004. Estes resultados indicam, de forma clara, que o bário encontrava-se em uma condição de baixa solubilidade, inclusive para as amostras que apresentavam as concentrações mais elevadas.

Palavras chave: Contaminação. Bário. Fluido de perfuração.

ABSTRACT

Using geostatistics as a tool, we assessed the levels of barium and lead contamination by creating spatial variability maps of old oil drilling wells, located in the municipality of Mato Rico, Parana. Sampling was conducted at four depths (0-30, 30-60, 60-90 e 90-120 cm), sampling over a grid of 10 meters, in which all the soil samples were georeferenced and analyzed for their pseudo total levels. In the samples that showed high levels of the element barium, geochemical fractionation was performed. These samples were also analyzed according to NBR 10004 for classification of soil removed as solid waste. To this end, the tests were leaching (NBR 10005) and solubilization (NBR 10006) restricted to the critical elements. The Pb concentrations found in all sampling sites were below the values of research (CONAMA, 2009), showing that the area was not contaminated with this element. However, for barium only 8% of the surface area was found to be classified as clean, or in other words, had values below 150 mg kg^{-1} . It was found that the highest values presented a marked increase in the depths of 30-60 and 60-90 cm. The maximum reached in the 0-30 cm layer was about 10 times higher than the ceiling of research for the agricultural landscape/ApMax (300 mg kg^{-1}) and for the 30-60 and 60-90 cm depths the maximum values were about 20 times greater than this limit. These results indicate that the site displayed high barium contamination. It was also observed that 100% of the analyzed site samples presented percentages above 99% of the most stable chemical fraction. The results obtained from the barium leaching and solubilization tests showed that none of the analyzed points presented values above the maximum allowed in Annexes F and G of NBR 10004. These results indicate clearly that the barium was in a condition of low solubility, even for samples that had the highest concentrations.

Key words: Contamination. Barium. Drilling fluids.

3.1 INTRODUÇÃO

Apesar da discussão sobre o aquecimento global e da necessidade da mudança na matriz energética atual, nos últimos anos, as atividades de exploração e perfuração de poços de petróleo expandiu-se globalmente. Com a elevação na exploração do petróleo também pode ocorrer aumento na poluição do meio ambiente, visto que, essa atividade possui grande impacto ambiental.

A sustentabilidade é um aspecto que, de fato, deve estar contemplado em todos os projetos de empreendimentos na atualidade, sobretudo no que diz respeito às atividades de reconhecido impacto ambiental como as de exploração e produção de petróleo (Dias et al., 2004). A sustentabilidade é um desafio, visto a dificuldade de manter o equilíbrio ecológico e atender a uma demanda cada vez mais crescente de necessidades da humanidade, como por exemplo, a geração de energia.

Neste contexto, a atividade petrolífera é desenvolvida em condições cada vez mais restritivas do ponto de vista ambiental, sendo incessantes os estudos e investimentos em busca da sustentabilidade. Não obstante, o impacto ambiental da atividade é inevitável, haja vista que, notadamente são gerados rejeitos. Dentre esses rejeitos, o cascalho de perfuração merece destaque em razão da sua importância como potencial agente poluente, podendo ocasionar a contaminação do solo e águas subterrâneas em função do fluido utilizado.

Dentre os insumos utilizados no fluido de perfuração, a baritina é um dos principais componentes. A baritina é o sulfato de bário ($BaSO_4$) natural, possuindo como principais características a alta densidade, baixa solubilidade em água e ser inerte, possuindo assim baixa toxicidade.

A avaliação de áreas contaminadas e seus níveis de contaminação, além do monitoramento, são de extrema importância para as questões ambientais. A caracterização da variabilidade espacial de um determinado elemento no solo é essencial para a melhor compreensão de seu comportamento no ambiente (Dayani & Mohammadi, 2010). Dentre as ferramentas utilizadas para o monitoramento ambiental, destaca-se pela intensa utilização a geoestatística. A geoestatística é um conjunto de diferentes métodos de análises e estimativas de dados correlacionados no espaço ou no tempo, sendo baseada na teoria das variáveis regionalizadas e tendo como idéia fundamental a importância não apenas do valor de uma variável, mas como também sua localização (Einx & Soldt, 1999). É uma ferramenta útil para a análise de dados espacialmente ou temporalmente correlacionados. Essa ferramenta vem sendo aplicada para avaliar os riscos em diferentes sítios contaminados por metais, hidrocarbonetos de petróleo entre outros tipos de contaminantes.

O objetivo deste trabalho foi avaliar os níveis de contaminação de bário, através da construção de mapas de variabilidade espacial, em antiga área de perfuração de poços de petróleo.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo foi proposto após a verificação de áreas que poderiam estar contaminadas devido à disposição de resíduos provenientes da perfuração de poços de petróleo. Inicialmente, foi realizado um estudo em um antigo poço de prospecção no qual foi verificada a contaminação da área com bário e chumbo (Zonta et al., 2007), já que se encontravam com concentrações acima dos padrões propostos pela CONAMA (2009).

3.2.1 Localização e Amostragem

A área estudada está localizada próxima a um antigo poço de prospecção de petróleo, situado no município de Mato Rico, a cerca de 300 km a oeste de Curitiba, no estado do Paraná.

Para a determinação da variabilidade espacial da contaminação de bário e chumbo na área de estudo, uma grade amostral foi criada e, durante a coleta de amostras de terra, efetuou-se o georrefenciamento de cada ponto amostral da grade através de um GPS topográfico com correção diferencial pós processada (DGPS – modelo Pro XT da Trimble; Figura 4).



Figura 4. GPS topográfico com correção diferencial pós processada (DGPS) modelo Pro XT da Trimble.

Foram coletadas amostras simples de terra nas profundidades de 30, 60, 90 e 120 cm, em cada ponto georreferenciado. Após a determinação analítica em laboratório, foram geradas 4 planilhas de dados (uma para cada profundidade), com informações sobre os teores de bário, chumbo, cádmio, pH e altitude e as coordenadas métricas de cada ponto amostrado (sistema de projeção UTM). Em função da precisão demandada pelo estudo, a correção diferencial foi feita com precisão sub métrica (erro médio de localização equivalente a 0,6 metros). A grade amostral constou de 44 pontos (Figura 5).

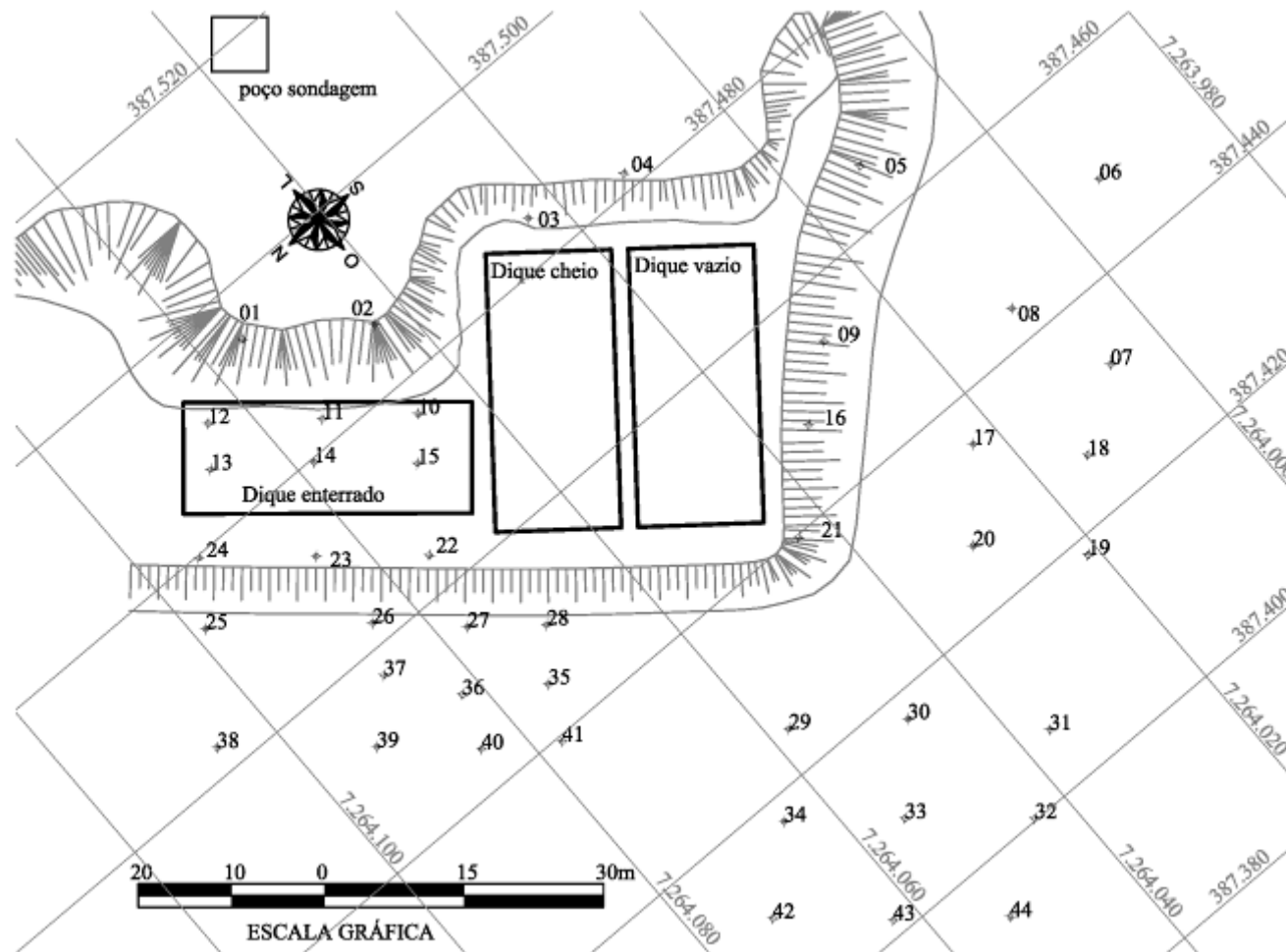


Figura 5. Pontos de amostragem e sistema de coordenada em Mato Rico. No local foi encontrado um terceiro dique (Dique enterrado) devidamente referenciado neste croqui.

3.2.1 Variabilidade Espacial

Após a coleta e organização dos dados de cada área de estudo por profundidade, efetuou-se o estudo de variabilidade espacial. Visando a geração de mapas com isolinhas de concentração de bário, procurou-se trabalhar com interpoladores geoestatísticos (krigagem ordinária), que, quando comprovada a existência de dependência espacial, geram mapas com precisão e sem tendência. Portanto, para a geração de mapas de isovalores de bário, foram executadas as seguintes atividades: 1- Análise estatística descritiva, 2- determinação da dependência espacial (variografia), modelagem e validação de semivariogramas experimentais e interpolação. Todas as etapas foram executadas por meio do software GEOSTAT (Vieira, 1983).

Dessa forma, os dados de concentração de bário, em todas as camadas de solo serão apresentados por classes de contaminação segundo CONAMA (2009), conforme Figura 3.

3.2.2 Análises Laboratoriais e Classificação do Resíduo

Foram determinados os teores pseudototais de bário e chumbo e o pH (H₂O) em todas as amostras coletadas. Os teores totais foram determinados de acordo com o descrito pela USEPA 3050, USEPA 6010 e USEPA 7000. Essas análises foram realizadas pelo laboratório *Analytical Solutions*.

As amostras que apresentavam teores elevados desses elementos foram submetidas ao fracionamento geoquímico com a finalidade de avaliar qual a proporção do total encontrava-se lábil, i.e, capaz de percolar e/ou ser transferido para a cadeia alimentar. As formas químicas avaliadas foram: muito lábil (hidrossolúvel), lábil e não lábil para os elementos bário, chumbo e cádmio. A forma Muito Lábil (hidrossolúvel) foi determinada com extração com água. A extração consistiu em agitar 5 g de solo, por uma hora, a temperatura ambiente, com 50 ml da solução de água deionizada. A forma Lábil foi realizada com extração com ácido acético conforme proposto por Ure et al (1993). Neste método foi utilizado CH₃COOH 0,043 mol L⁻¹. A extração consistiu em agitar 5 g de solo, por uma hora, a temperatura ambiente, com 50 ml da solução extratora. A forma não lábil foi determinada pela diferença entre o teor total e a forma Lábil.

As amostras submetidas ao fracionamento geoquímico também foram analisadas segundo norma NBR 10004 para classificação do solo removido como resíduo sólido. Para tal, foram realizados os ensaios de lixiviação (NBR 10005) e solubilização (NBR 10006) restringindo-se aos elementos críticos.

A classificação do nível de contaminação foi determinada segundo o fluxograma na Figura 3, onde foi considerado como limpa as áreas que se apresentavam nas Classes I e II, como alerta as áreas da Classe III e contaminadas as áreas na Classe IV, segundo CONAMA (2009).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os semivariogramas experimentais e os parâmetros dos modelos ajustados para as camadas de 0-30, 30-60, 60-90 e 90-120 cm são apresentados na Tabela 3 e Figuras 6, 7, 8 e 9.

Analisando os parâmetros de ajustes dos semivariogramas (efeito pepita (Co), contribuição (C1) e alcance (a), pode se constatar que, com exceção dos teores de chumbo (efeito pepita puro) na camada 30cm, todas as variáveis apresentaram dependência espacial, o que permite a utilização de interpoladores geoestatísticos para geração de mapas de variabilidade espacial. Como os teores de chumbo se enquadram na área considerada limpa, embora tenha sido encontrada dependência espacial nas camadas de 30-60, 60-90 e 90-120 cm, não serão apresentados os mapas de variabilidade espacial para esse elemento.

Os modelos ajustados aos semivariogramas experimentais foram o gaussiano (altitude, pH e bário (profundidade 30 cm)) e esférico. De acordo com Isaaks & Srivastavas (1989), os modelos ajustados aos semivariogramas experimentais permitem inferir sobre o padrão de variabilidade dos dados. Dados com modelo gaussiano ajustados apresentam uma função aleatória menos errática, ocorrendo o aumento nos que apresentam modelos esféricos e exponenciais, respectivamente.

Tabela 3. Parâmetros dos modelos ajustados aos semivariogramas experimentais.

Atributo	Modelo	Co	C ₁	Patamar	(Co/Co+C ₁)*100(%)	Alcance (m)	R ²
Altitude	Gaussiano	0,23	6,7	6,93	3,3	43,3	0,98
pH 30 cm	Gaussiano	0,14	0,15	0,28	50	34,4	0,48
pH 60 cm	Esférico	0	0,47	0,47	0	16,7	0,56
pH 90 cm	Esférico	0	0,64	0,64	0	20,1	0,65
pH 120 cm	Esférico	0	0,82	0,82	0	15,3	0,21
Bário 30 cm	Gaussiano	0,13	0,11	0,24	54,2	91,4	0,82
Bário 60 cm	Esférico	0,08	0,48	0,56	14,3	63,4	0,40
Bário 90 cm	Esférico	0,02	0,21	0,23	8,7	32,3	0,86
Bário 120 cm	Esférico	0	0,18	0,18	0	28,2	0,66
Chumbo 30 cm	Pepita puro	-	-	-	-	-	-
Chumbo 60 cm	Esférico	0,09	0,13	0,22	40,9	65,4	0,65
Chumbo 90 cm	Esférico	0,01	0,21	0,22	4,5	55,2	0,91
Chumbo 120 cm	Esférico	0,05	0,08	0,13	38,5	19,2	0,39

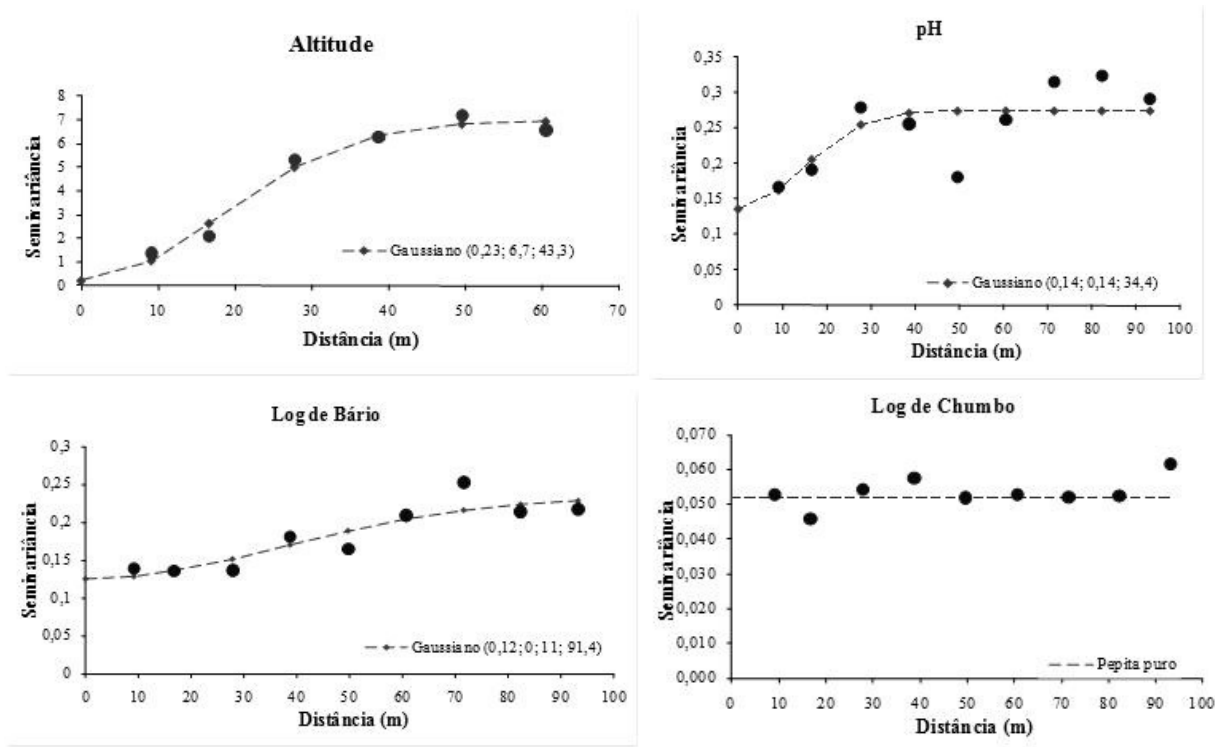


Figura 6. Semivariogramas experimentais dos atributos altitude, pH, Log de bário e Log de chumbo para a profundidade de 30cm.

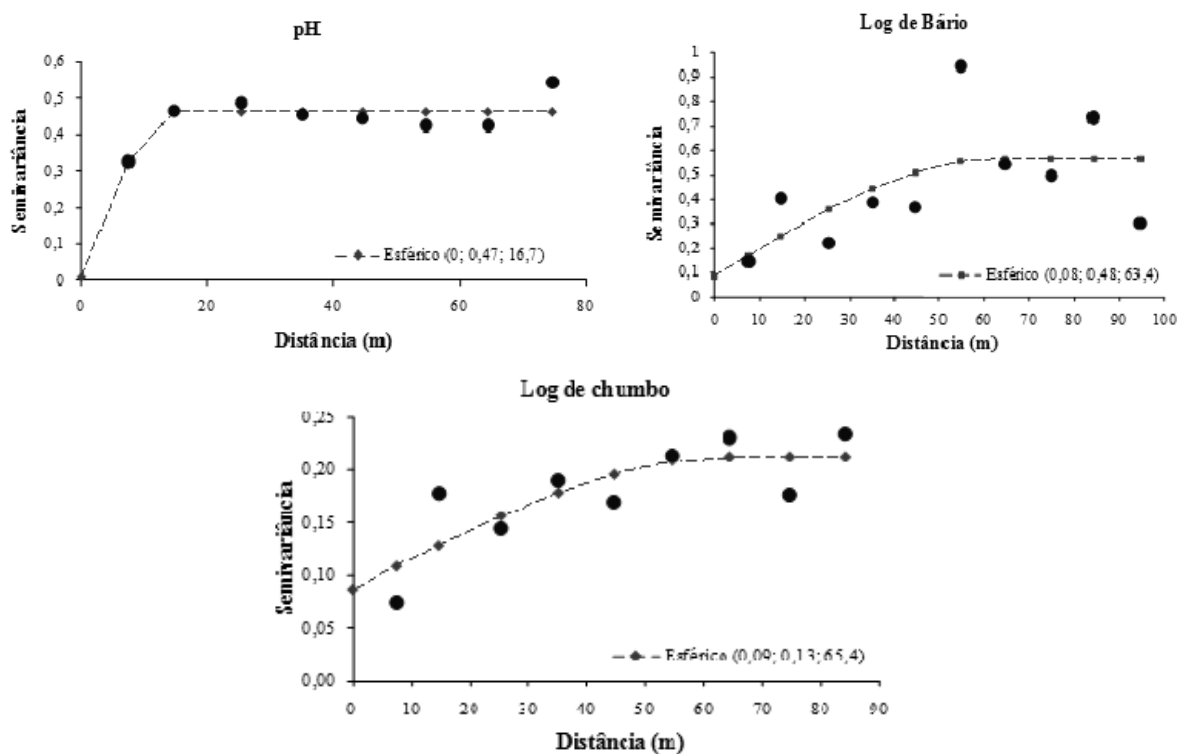


Figura 7. Semivariogramas experimentais dos atributos pH, Log de bário e Log de chumbo para a profundidade de 60cm.

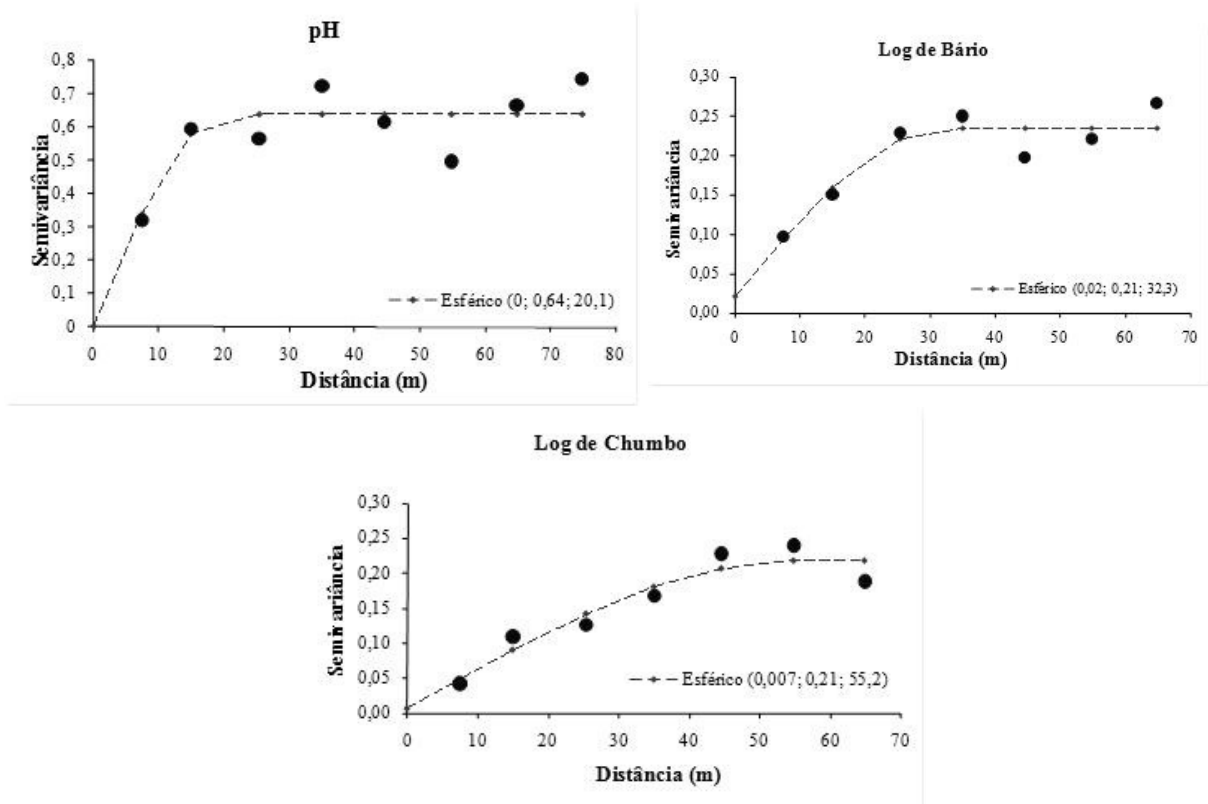


Figura 8. Semivariogramas experimentais dos atributos pH, Log de bário e Log de chumbo para a profundidade de 90cm.

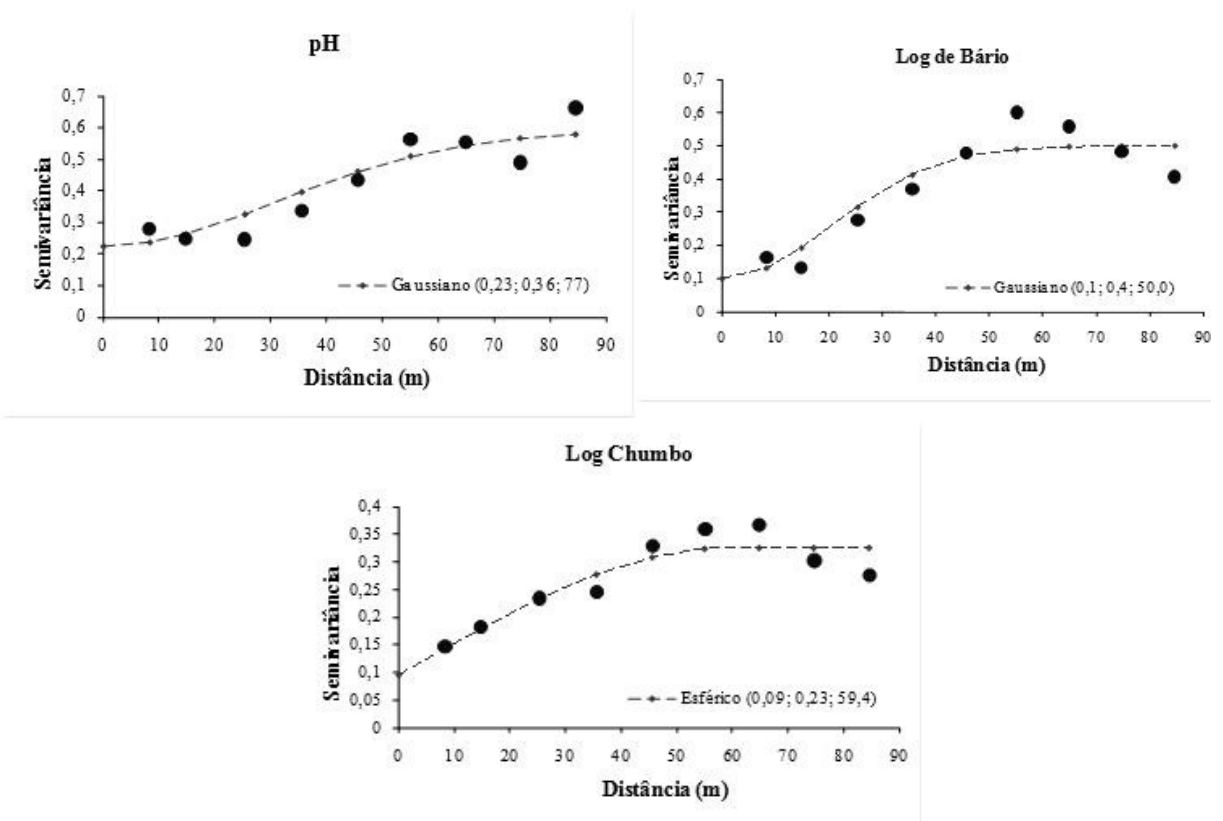


Figura 9. Semivariogramas experimentais dos atributos pH, Log de bário e Log de chumbo para a profundidade de 120cm.

A média dos teores de bário total, os máximos e mínimos de todas as amostras e por camada de solo estão apresentados na Tabela 4. A média geral dos teores de bário total das 176 amostras (44 pontos em 4 profundidades) coletadas foi de 598,00 mg kg⁻¹, sendo que o valor máximo foi de 6.976,62 mg kg⁻¹ e o mínimo (nd). Nas camadas de 0-30; 30-60; 60-90, e 90-120 cm as médias foram de: 549,75; 638,10; 756,22, e 447,93 mg kg⁻¹, respectivamente. Os valores máximos nas camadas de 0-30; 30-60; 60-90, e 90-120 cm foram de: 2.866,73; 6.315,94; 6.976,62, e 2.494,88 mg kg⁻¹, respectivamente, e o mínimo (nd) nas quatro profundidades. Os valores máximos de bário total para as profundidades 0-30; 30-60; 60-90, e 90-120 cm foram atingidos nos pontos 27; 11; 15 e 15 e os mínimos nos pontos 20; 8; 43, e 44, respectivamente.

Tabela 4. Valores médios, máximos e mínimos de bário e chumbo (mg kg⁻¹) e pH nas amostras coletadas.

	Prof (cm)			
	0-30	30-60	60-90	90-120
	Bário (mg kg ⁻¹)			
Média	549,75	638,10	756,22	447,93
Máximo	2866,73	6315,94	6976,62	2494,88
Mínimo	0,00	0,00	0,00	0,00
	Chumbo (mg kg ⁻¹)			
Média	8,05	9,66	8,83	7,57
Máximo	20,03	41,66	49,54	46,09
Mínimo	0,00	0,00	0,00	0,00
	pH			
Média	6,39	6,45	6,50	6,55
Máximo	7,80	8,60	9,40	10,00
Mínimo	5,50	5,30	5,30	5,20

Verifica-se que os valores máximos apresentaram um aumento acentuado nas profundidades de 30-60 e 60-90 cm, voltando atingir valores mais próximos da camada superficial de 0-30 cm. Entretanto, o máximo atingido na camada de 0-30 cm foi cerca de 10 vezes superior ao limite máximo de investigação para o cenário área agrícola/ApMax segundo CONAMA (2009). Para as profundidades 30-60 e 60-90 cm os valores máximos foram cerca de 20 vezes superior a esse limite. Estes resultados indicam a área encontra-se com alta contaminação com bário, principalmente em profundidade, corroborando com o primeiro estudo realizado por Zonta et al. (2007) que verificaram que as concentrações de bário estavam acima dos valores de investigação (CONAMA, 2009) em diversos pontos analisados.

Vale ressaltar que o elemento bário não encontra correspondência direta com a gênese das rochas locais ou de mineralizações associadas como pode ser constatado nos levantamentos geoquímicos locais, segundo Atlas Geoquímico do Estado do Paraná (2001). Possivelmente, essas altas concentrações do elemento decorrem da utilização de lamas de perfuração e outros materiais empregados nas atividades de perfuração de poços.

Os menores valores alcançados na camada superficial foram causados, provavelmente, por movimentos de terra que levou a mistura de material do dique com solo com menor contaminação contribuindo para redução nas concentrações de bário nessa camada.

Para os teores de chumbo total a média geral foi de 8,53 mg kg⁻¹ sendo que o valor máximo foi de 49,54 mg kg⁻¹ e o mínimo (nd). Os valores máximos nas camadas de 0-30; 30-60; 60-90, e 90-120 cm foram de: 20,03; 41,66; 49,54, e 46,09 mg kg⁻¹, respectivamente, e o

mínimo (nd) nas quatro profundidades. Os valores máximos de chumbo total para as profundidades 0-30; 30-60; 60-90, e 90-120 cm foram atingidos nos pontos 34; 12, 15, e 12 , respectivamente, e os mínimos em 16 pontos.

Em todas as camadas os valores máximos atingidos foram inferiores ao limite máximo de Prevenção segundo CONAMA (2009). Dessa forma, podemos considerar que não há alteração para as concentrações de chumbo na área.

A partir do tratamento geoestatístico verificou-se que as concentrações de bário apresentaram dependência espacial, o que permitiu a utilização de interpoladores geoestatísticos para geração de mapas de variabilidade espacial. Dessa forma, foram confeccionados mapas de “Níveis de Contaminação” para as quatro camadas de solo (0-30; 30-60; 60-90, e 90-120 cm) baseados no fluxograma da Figura 3. Esses mapas são apresentados nas Figuras 10, 11, 12 e 13.

As áreas do mapa foram divididas por faixa de concentrações de bário, considerando como limpa (concentrações variando entre 0-149 mg kg⁻¹); alerta (concentrações variando entre 150-299 mg kg⁻¹) e contaminada valores acima de 300 mg kg⁻¹. Em função da grande amplitude dos valores observados na área contaminada essa foi subdividida em cinco subclasses: de 300-1090 mg kg⁻¹, 1091-1880 mg kg⁻¹, 1881-2670 mg kg⁻¹, 2671-3459 mg kg⁻¹ e maior que 3459 mg kg⁻¹.

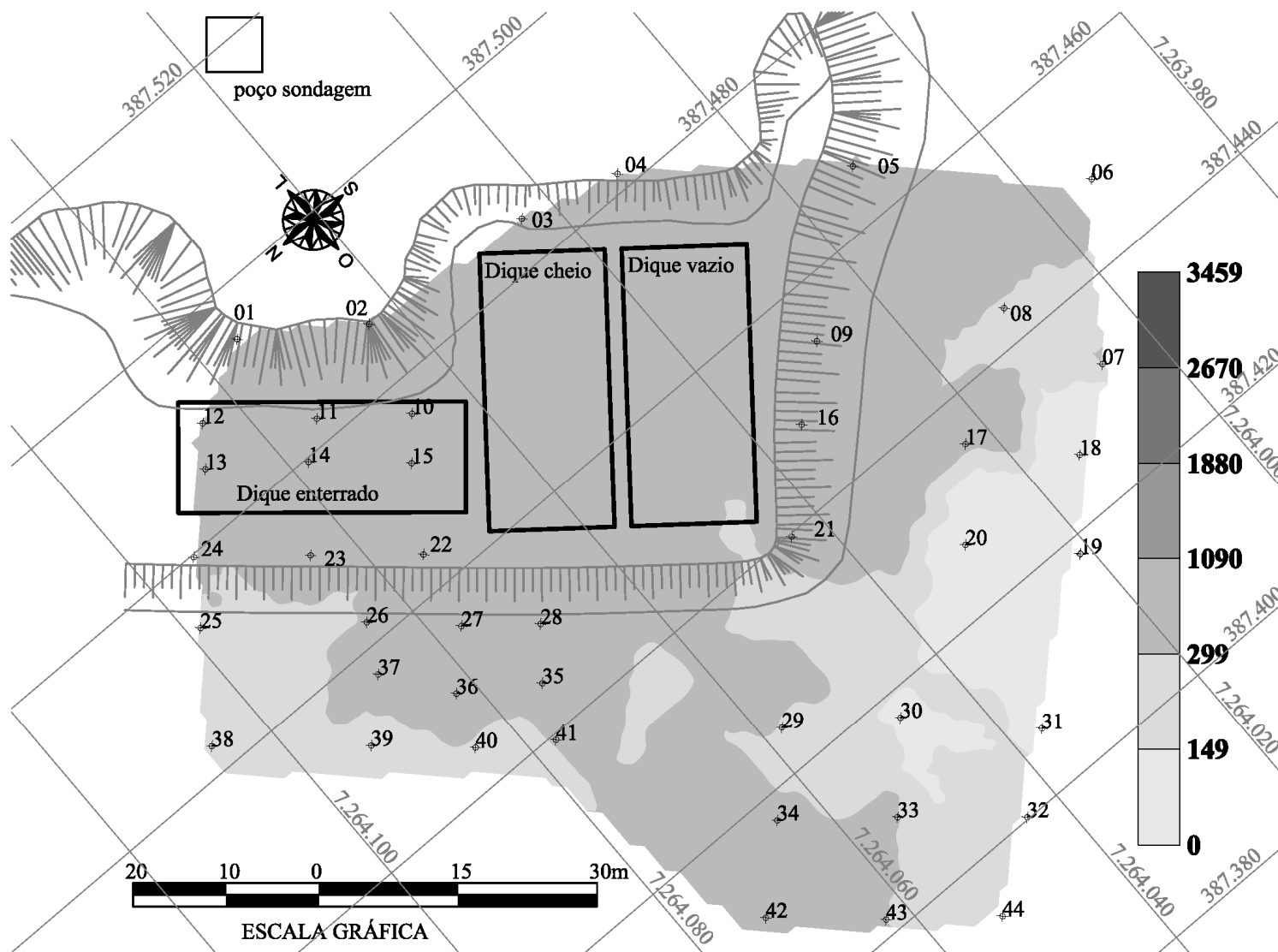


Figura 10. Variabilidade espacial do teor de bário (mg kg^{-1}) na profundidade de 0-30cm.

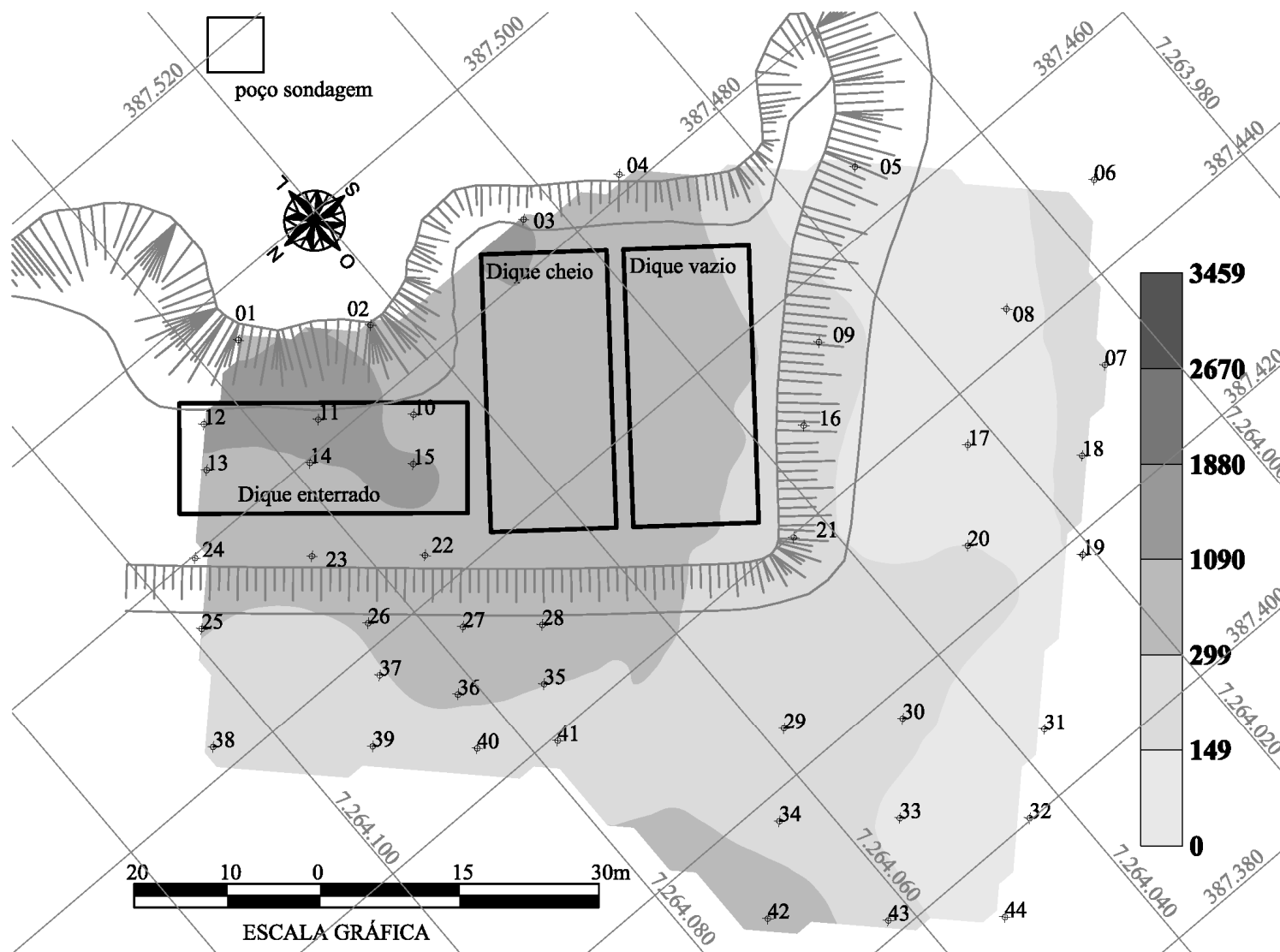


Figura 11. Variabilidade espacial do teor de bário (mg kg^{-1}) na profundidade de 30-60cm.

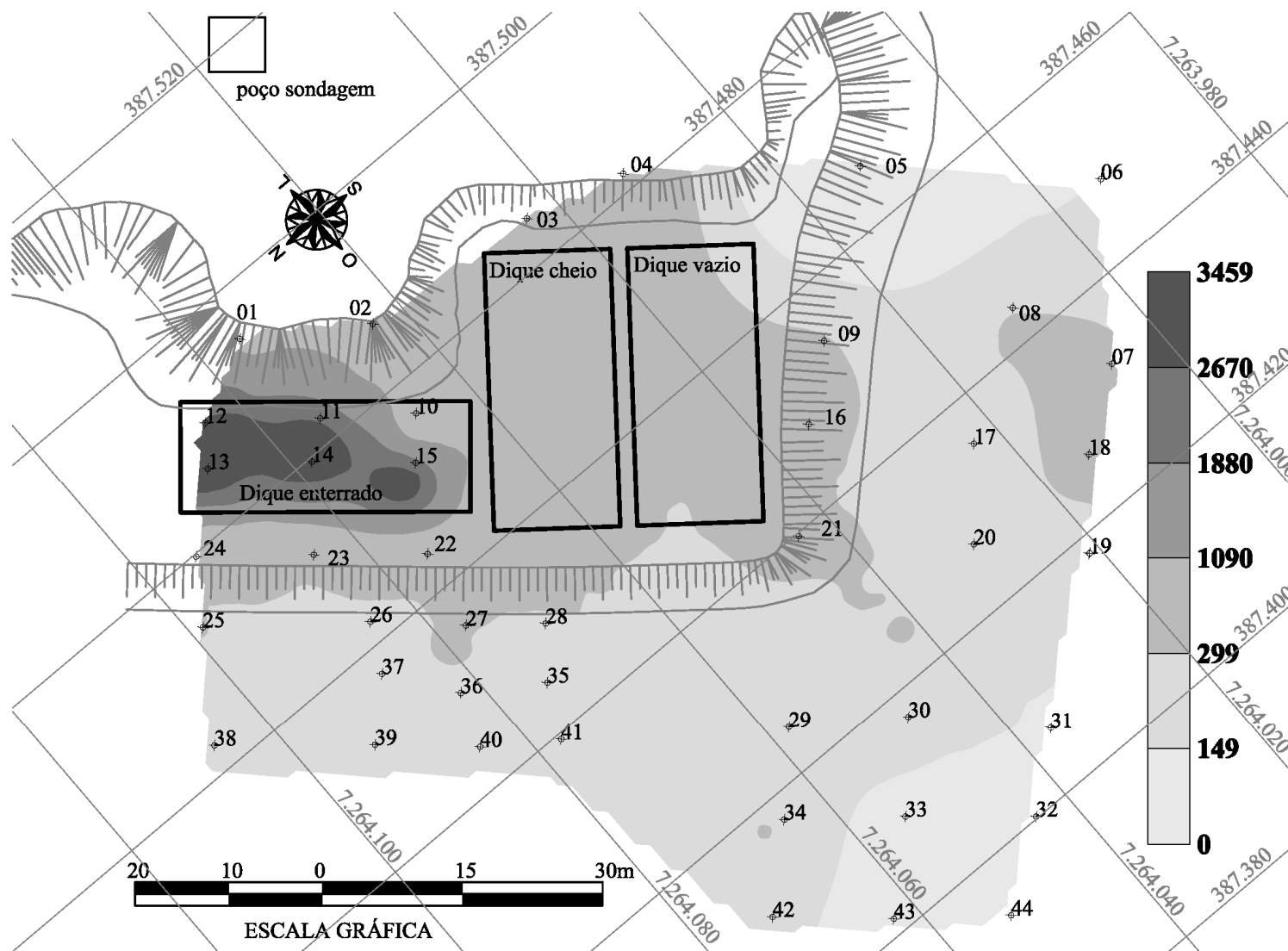


Figura 12. Variabilidade espacial do teor de bário (mg kg⁻¹) na profundidade de 60-90cm.

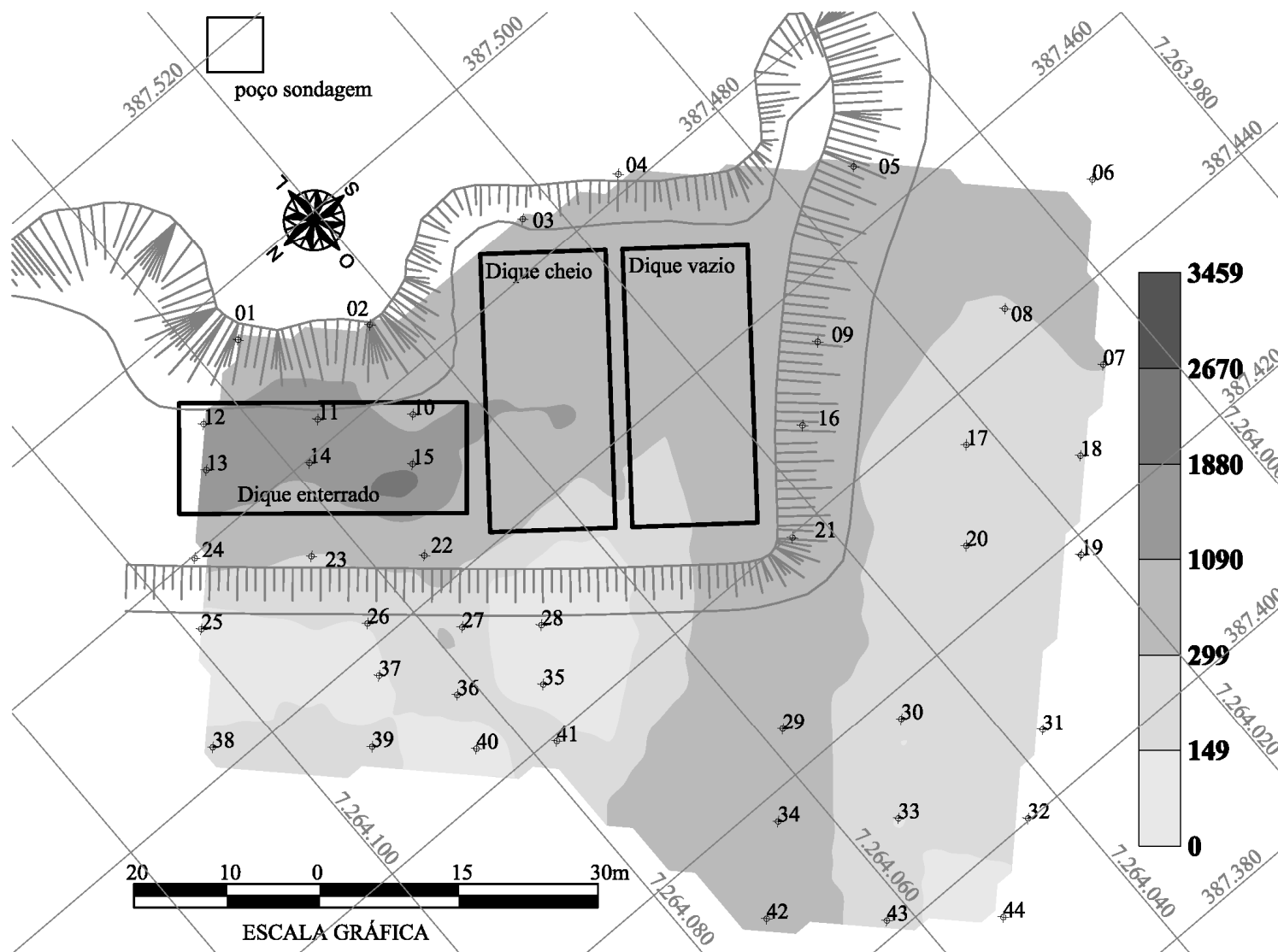


Figura 13. Variabilidade espacial do teor de bário (mg kg^{-1}) na profundidade de 90-120cm.

As distribuições percentuais nas classes: área limpa; área de alerta, e área contaminada, para as quatro camadas de solo, excluindo as áreas dos dois diques, são apresentadas na Figura 14.

Verifica-se na camada de 0-30 cm que a área considerada Limpa, nessa profundidade, corresponde a apenas 9% da área total e a área de Alerta de 24%. Nessa profundidade, a área contaminada, fora dos dois diques, foi de 3.606,29 m², correspondendo a 60% da área total. Entretanto, para a profundidade de 30-60 cm a área contaminada foi de 29%, ocorrendo uma redução de cerca de 50% em relação à camada superficial. Essa redução foi determinada pelo aumento expressivo das áreas consideradas limpa (24%) e de alerta. (40%). A área contaminada na profundidade de 60-90 cm foi igual a da observada na camada anterior correspondendo a 29% da área total. Nessa camada, observa-se, em relação à camada de 30-60 cm, aumento da área de alerta (51%) e redução de área limpa (13%). Verifica-se, também, o aparecimento de classes com maior contaminação na área interpolada pelos pontos 11; 12; 13; 14 e 15. Na última camada (90-120 cm) a área contaminada é de 2.721,66 m² (46%), portanto, superior às duas camadas superiores. Esse aumento de área contaminada levou a redução de área, principalmente, de alerta (38%). A área contaminada do dique correspondeu a 7% do total.

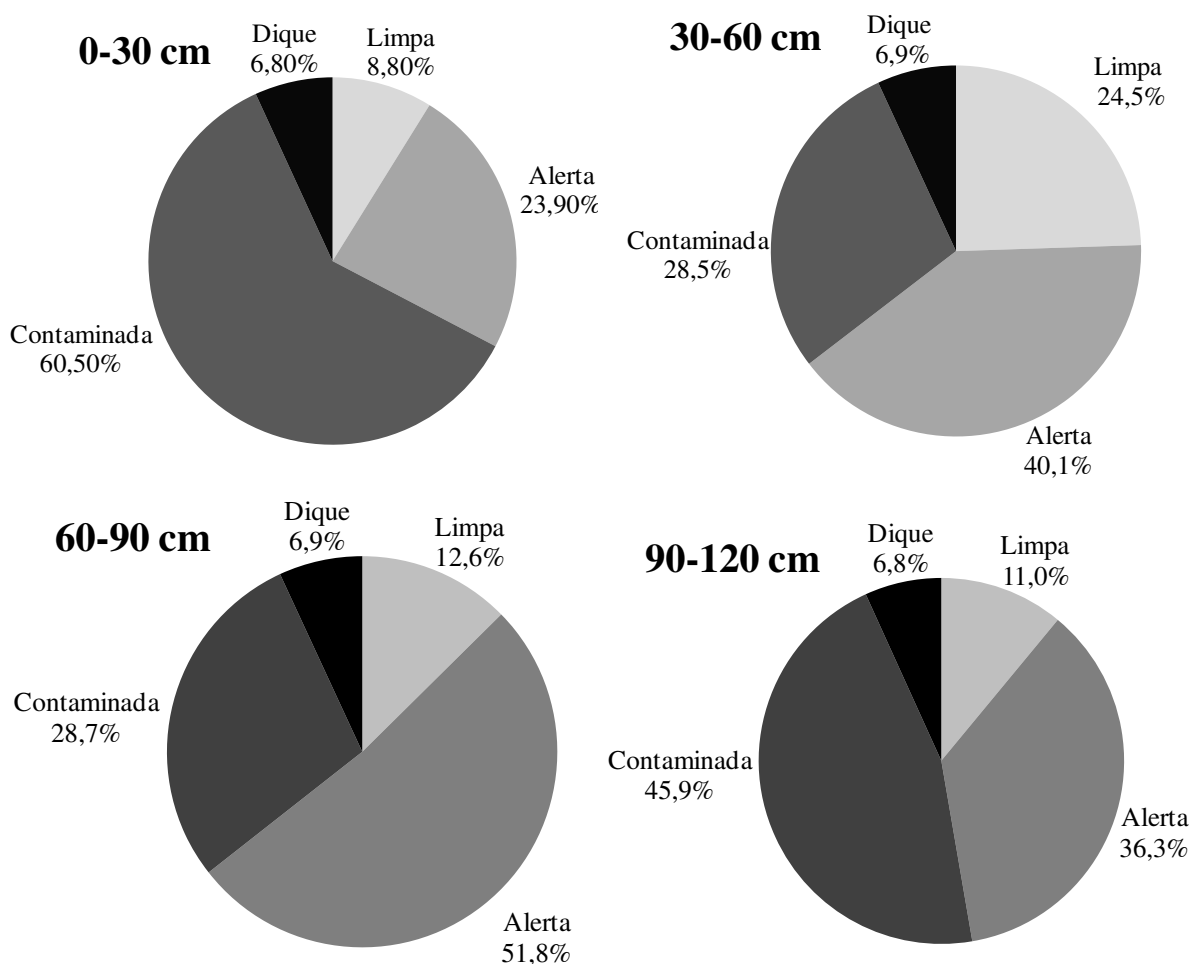


Figura 14. Distribuição percentual para as classes de teores totais de bário para as diferentes profundidades.

Foi realizado o fracionamento geoquímico em 10% das amostras que apresentavam os teores mais elevados de bário. O objetivo desse fracionamento foi de avaliar qual a proporção do total encontrava-se lábil, i.e, capaz de percolar e/ou ser transferido para a cadeia alimentar.

As formas químicas avaliadas foram: muito lábil (hidrosolúvel), lábil e não lábil.

Pode-se verificar na Tabela 5, que 100% das amostras analisadas da área apresentaram percentagens superiores a 99% na fração não-lábil. Podemos inferir que nessas áreas a mobilidade e biodisponibilidade do bário são muito baixas. Estes resultados indicam, de forma clara, que o bário encontrava-se em uma condição de baixa solubilidade, nas áreas, para as amostras que apresentavam as concentrações mais elevadas. Dessa forma, os riscos de contaminação da água subterrânea e transferência para a cadeia alimentar são muito baixos para as duas áreas. Os baixos valores de bário nas formas lábeis, comprovam a baixa solubilidade da baritina, composta principalmente por sulfato de bário (Nowka et al., 1999, Snyder et al., 2007, Sposito, 2008), que é utilizada como componente do fluido de perfuração (Neff et al., 2000).

Tabela 5. Frações geoquímicas, em porcentagem do total, de Bário e Chumbo nas diferentes profundidades.

Amostra	Prof. (cm)	Bário (%)			Chumbo (%)		
		Muito Lábil	Lábil	Não Lábil	Muito Lábil	Lábil	Não Lábil
1	60-90	0,002	0,337	99,7	0,00	0,00	100,0
3	90-120	0,002	0,244	99,8	0,00	0,00	100,0
4	0-30	0,001	0,123	99,9	0,00	0,00	100,0
5	0-30	0,003	0,280	99,7	0,00	0,00	100,0
9	90-120	0,003	0,496	99,5	0,00	0,00	100,0
11	30-60	0,003	0,048	100,0	0,00	0,00	100,0
12	30-60	0,002	0,080	99,9	0,00	0,00	100,0
13	60-90	0,001	0,068	99,9	0,00	0,00	100,0
14	60-90	0,001	0,247	99,8	0,00	0,39	99,61
15	30-60	0,002	0,154	99,8	0,00	0,00	100,0
20	0-30	0,005	0,392	99,6	0,00	0,00	100,0
27	0-30	0,002	0,120	99,9	0,00	0,00	100,0
34	0-30	0,002	0,136	99,9	0,00	0,00	100,0
42	30-60	0,003	0,313	99,7	0,00	0,00	100,0
Médias por profundidade	0-30	0,002	0,21	99,79	0,00	0,00	100,0
	30-60	0,003	0,15	99,85	0,00	0,00	100,0
	60-90	0,001	0,22	99,78	0,00	0,13	99,87
	90-120	0,002	0,37	99,63	0,00	0,00	100,0
Média Geral		0,002	0,22	99,78	0,00	0,03	99,97
Menor Valor		0,001	0,05	99,50	0,00	0,00	99,61
Maior Valor		0,005	0,50	99,95	0,00	0,39	100,0

Para classificação do solo escavado como resíduo sólido, as amostras submetidas ao fracionamento geoquímico também foram analisadas segundo Norma NBR 10004. Para tal, foram realizados os ensaios de Lixiviação (Norma - NBR 10005) e Solubilização (Norma - NBR 10006) restringindo-se aos elementos críticos.

Os resultados do ensaio de Lixiviação (NBR 10005) para os elementos bário e chumbo, para as amostras selecionadas, são apresentados na Tabela 6. Em 100% das amostras as concentrações desses elementos estiveram abaixo do limite, conforme anexo F da Norma 10004 da ABNT (2004). Para o bário esse valor é 70 mg L⁻¹ e para o chumbo é de 1,00 mg L⁻¹.

Tabela 6. Teores totais, lixiviados e solubilizados de bário e chumbo nas amostras e os limites máximos pela NBR10004 (anexos F e G).

Ponto	Prof.(cm)	Bário			Chumbo		
		Total mg kg ⁻¹	Lixiviado -----mg L ⁻¹ -----	Solubilizado	Total mg kg ⁻¹	Lixiviado -----mg L ⁻¹ -----	Solubilizado
1	60-90	858,95	1,452	0,033	3,638	0,000	0,000
3	90-120	1393,86	1,712	0,053	11,366	0,000	0,000
4	0-30	2134,60	1,324	0,040	7,834	0,000	0,000
5	0-30	2015,27	2,848	0,141	9,947	0,000	0,000
9	90-120	674,54	1,682	0,054	2,118	0,000	0,000
11	30-60	6315,94	1,609	0,522	35,995	0,000	0,000
12	30-60	3744,56	1,544	0,203	41,658	0,000	0,000
13	60-90	4454,76	1,536	0,123	18,201	0,000	0,000
14	60-90	3025,51	3,749	0,059	20,419	0,040	0,000
15	30-60	3985,94	3,107	0,174	23,498	0,000	0,000
20	0-30	681,66	1,353	0,083	10,804	0,000	0,000
27	0-30	2866,73	1,744	0,120	11,982	0,000	0,000
34	0-30	2429,13	1,669	0,116	20,032	0,000	0,000
42	30-60	1477,49	2,335	0,119	16,325	0,000	0,000
Limite Maximo (NBR10004)			Anexo F	Anexo G		Anexo F	Anexo G
			70	0,7		1	0,01

3.4 CONCLUSÕES

- Constatou-se a contaminação com o elemento bário que variou de acordo com a profundidade.
- A profundidade de 0-30 cm foi a que apresentou maior área contaminada, porém as maiores concentrações de bário foram encontradas na profundidade de 60-90 cm.
- Através dos resultados do fracionamento geoquímico para o bário e chumbo, verificou-se que todas as amostras analisadas da área apresentaram percentagens superiores a 99% na fração Não-Lábil (Residual).
- Nenhum ponto ultrapassou os valores máximos permissíveis para o ensaio de lixiviação e nem para o ensaio de solubilização para os elementos bário e chumbo.

CAPÍTULO II

CARACTERIZAÇÃO E RASTREABILIDADE DE METAIS PESADOS EM RESÍDUOS GERADOS NA RECUPERAÇÃO DE FLUIDO DURANTE A PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO *ONSHORE*

RESUMO

Apesar do grande número de perfuração e prospecção de poços *onshore*, no Brasil não se tem a classificação segundo a NBR 10004 e nem informações dos teores de metais pesados e outros contaminantes presentes nos resíduos gerados na recuperação de fluido de perfuração. Essas informações possuem grande relevância, visto que essa atividade possui grande impacto ambiental e gera um volume expressivo de resíduos. Esse trabalho teve como objetivo caracterizar, por fase e equipamento, os resíduos gerados na recuperação de fluido durante a perfuração de poços de petróleo, além de rastrear os teores de metais pesados presentes nesses resíduos. Para atender esse objetivo o estudo foi realizado com material coletado, por profundidade e equipamentos, durante a perfuração do poço 7-MGP-98D-BA, localizado no município de Pojuca-BA. Além da profundidade outras informações referentes ao poço como as diferentes formações geológicas, tipo e densidade do fluido, entre outras informações relevantes como camada de óleo, gás ou zona aparente de kick, também foram utilizadas na caracterização do poço. Foram coletadas amostras simples a cada 72 metros de profundidades por equipamento (secador e centrífuga 1) e por tempo de funcionamento para a centrífuga 2. Após analisar todas as informações geradas do poço em estudo, geraram-se 7 amostras compostas para o secador, 7 para a centrífuga 1 e 2 para a centrífuga 2. Após a coleta e geração das amostras compostas, foram quantificados os volumes gerados por cada fase e equipamentos, realizando a caracterização para resíduo sólido (NBR 10004, 2004), além dos teores totais de metais pesados. Com a quantificação dos volumes gerados em cada fase e por equipamento observou-se que durante a perfuração do poço, foram gerados aproximadamente 350 m³ de resíduo, sendo a primeira fase a que apresentou maior volume gerado. Em relação aos equipamentos, o secador é o equipamento que representa 85% do volume total gerado em todo o poço. Analisando os dados obtidos com os ensaios de lixiviação e solubilização, verifica-se que todos os resíduos gerados nos diferentes equipamentos foram classificados como Não Perigoso Não Inerte (Classe IIA). Os resíduos gerados no secador possuem maior influência da rocha moída, visto que apresentaram maiores teores, principalmente, de alumínio, ferro e manganês que são constituintes dos minerais primários formadores das rochas. Enquanto que os resíduos gerados pelas centrífugas possuem maior influência do fluido de perfuração, já que apresentaram maiores teores de bário e de sódio que são os principais metais constituintes do fluido. A centrífuga 2 foi o equipamento em que o resíduo apresentou os maiores teores de bário e arsênio, principalmente na amostra coletada após a zona aparente de kick. De acordo com os resultados obtidos verifica-se que as centrífugas foram os equipamentos que apresentaram os maiores valores de As, Ba, Pb e Na, no entanto geraram os menores volumes de resíduos, cerca de 15% do total gerado durante a perfuração do poço. Dessa forma, verifica-se que a simples segregação dos resíduos gerados por equipamentos contribuirá para redução do volume de resíduo que poderá ocasionar um maior impacto ambiental ou a ser tratado.

Palavras chave: Bário. Baritina. Classificação de resíduo.

ABSTRACT

Despite the large number of onshore drilling and exploration wells, Brazil has not been classified according to NBR 10004 and has no information on heavy metal levels and other contaminants present in the waste generated by the recovery of drilling fluids. These details have great relevance, since this activity has major environmental impacts and generates a significant volume of waste. This work aimed to characterize by stage and equipment piece, the waste generated by the recovery of oil well drilling fluids, and to trace the levels of heavy metals present in these waste materials. To meet this goal, the study was performed with material collected by depth and equipment during the drilling of well 7-MGP-98D-BA, located in the municipality of Pojuca-BA. Besides depth, other information such as different geological formations; fluid density and type; and layers of oil, gas or apparent kick zone was also used to characterize the well. Single samples were collected every 72 meters down by equipment (dehydrator and centrifuge 1) and by operating time for centrifuge 2. After reviewing all of the information generated from the well in question, 7 composite samples were created for the dehydrator, 7 for centrifuge 1 and 2 for centrifuge 2. After the collection and creation of the composite samples, the volume generated by each stage and equipment piece was quantified, carrying out the solid waste characterization (NBR 10004, 2004), and the total heavy metal content. With the amount of volume generated during each stage and by each equipment piece, it was observed that approximately 350 m³ of waste was generated during well drilling, being the first stage to produce such a large volume. In terms of equipment, the dehydrator is the piece of equipment that represents 85% of the total volume produced in the entire well. Analyzing the data obtained from the leaching and solubilization tests, it appears that all of the waste produced by the different equipment pieces was classified as Not Dangerous Not Inert (Class IIA). The waste generated by the dehydrator contributes the most to ground rock, seeing as it presents the highest levels mainly of aluminum, iron and manganese, which are the primary mineral components that form the rocks. While the waste generated by the centrifuges contributes the most to the drilling fluid, as it presents the highest levels of barium and sodium which are the main metal components of the fluid. The centrifuge 2 was the piece of equipment whose waste showed the highest levels of barium and arsenic, mainly in the sample collected after the apparent kick zone. According to the results obtained it appears that the centrifuges were the equipment pieces that showed the highest values of As, Ba, Pb and Na, while generating the lowest volume of waste, around 15% of the total generated throughout the well drilling. Thus, it appears that by simply segregating the waste produced by each piece of equipment one could help to reduce waste volume enabling that waste to be more easily treated, and avoiding what otherwise might cause great environmental harm.

Key words: Barium. Barite. Residue classification.

3.5 INTRODUÇÃO

Com a intensificação na utilização de bens e serviços e busca por produtos, há grande consumo energético que é suprido por diversas atividades. Muitas dessas atividades acabam acarretando a geração de grandes quantidades de resíduos, que, frequentemente, não possuem correta disposição. Para a correta disposição, inicialmente, um resíduo deverá ser classificado de acordo com a ABNT, através da NBR 10004 (2004). Os regulamentos internacionais, sobre gestão de resíduos, têm avançado consideravelmente, devido às exigências mais restritivas em relação à qualidade ambiental e à saúde humana. Estes regulamentos têm tratado de caracterizar, identificar e classificar os resíduos em função da periculosidade intrínseca dos mesmos (Ferreira Junior, 2004).

Para suprir a demanda crescente por energia, as atividades relacionadas à indústria petrolífera geram grandes volumes de resíduos. Com a elevação na exploração do petróleo também pode ocorrer aumento na poluição do meio ambiente, visto que, essa atividade possui grande impacto ambiental. Durante a perfuração de poços de petróleo são gerados resíduos que contém a mistura de fluidos de perfuração e material de rocha moído, que são previamente separados por peneiras. Esse material mesmo após essa prévia separação ainda apresenta influência da composição do fluido. Esse processo é realizado em equipamentos específicos que geram resíduos com características distintas. Por não ocorrer total remoção do fluido, esses resíduos podem apresentar contaminantes como metálicos, dentre eles o bário, sódio, entre outros. Esses resíduos podem conter elevadas concentrações de bário e sódio, visto que, durante a perfuração são utilizadas grandes quantidades de baritina como adensante do fluido e sais de sódio. Não há uma classificação, segundo a ABNT, do material gerado nesse processo, dessa forma tem-se a necessidade de se obter maiores informações com relação à classificação como resíduo sólido e aos níveis de metais pesados presentes nesses materiais.

Esse trabalho teve como objetivo caracterizar, por fase e equipamento, os resíduos gerados na recuperação de fluido durante a perfuração de um poço de petróleo da unidade exploradora da Petrobrás UNBA, além de rastrear os teores de metais pesados.

3.6 MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi conduzido a partir do material coletado durante perfurações provenientes da unidade exploradora da Petrobrás UNBA, através da prospecção do Poço 7-MGP-98D-BA.

Para atender os objetivos do trabalho, foram realizadas duas etapas. A primeira consistiu na quantificação do volume gerado e amostragem do resíduo proveniente da recuperação do fluido de perfuração de poços de petróleo, para os diferentes equipamentos (secador, centrífuga 1 e 2).

A segunda etapa foi à caracterização química do material por profundidade e principalmente equipamento utilizado e a classificação do resíduo segundo Norma 10004 da ABNT.

3.6.1 Geração do Cascalho

A Figura 15 demonstra o esquema simplificado do sistema de circulação e a geração dos diferentes resíduos pelos equipamentos que foram utilizados na recuperação do fluido durante a perfuração do poço 7-MGP-98D-BA (Bahia). Vale ressaltar que existem outros equipamentos e métodos que fazem a recuperação do fluido, sendo assim, o esquema demonstrado não é único e com isso pode haver variações para diferentes sondas de perfuração, contudo, esse modelo é o mais utilizado em sondas terrestres (*onshore*).

O fluido contido nos tanques (1) é bombeado para a coluna de perfuração (2 e 3), após passar por orifícios contidos na broca (4), retornando a superfície misturado com o material gerado pela perfuração do poço. Essa mistura (fluido mais rochas moídas) passa por um conjunto de peneiras (5) que realiza a primeira recuperação do fluido que segue para os tanques (6), enquanto que o material que contém alto teor de fluido passa para os equipamentos de recuperação – secador e centrífugas (7). O primeiro equipamento utilizado na recuperação do fluido é o secador (8) que retira a maior parte do fluido impregnado no material, gerando resíduo (denominado resíduo secador) com maior granulometria e com baixo teor de fluido. Após passar pelo secador, o fluido recuperado passa por uma centrífuga (9) para retirar as partículas menores, gerando assim um resíduo (denominado resíduo centrífuga 1) com textura mais fina e com teor de fluido maior do que o resíduo gerado pelo secador. O fluido recuperado retorna aos tanques (10). Ligado ao sistema tem o Mud Cleaner (11), que retira partículas do tamanho de areia e silte (desareador e dessiltador) do fluido dos tanques, porém o material gerado por esse equipamento vai para a linha que sai das peneiras e em seguida passa pelo secador (7) e o fluido retorna aos tanques (13). Portanto, para essa sonda, esse equipamento não gera resíduo.

Ainda há uma segunda centrífuga que é utilizada para diminuir a densidade do fluido do sistema, dessa forma o fluido sai direto dos tanques passa por ela, gerando o resíduo denominado resíduo centrífuga 2 (14). O fluido recuperado por esse equipamento retorna ao sistema (15).

Portanto, tem-se três equipamentos, gerando resíduos de características distintas. O secador gera resíduo com baixo teor de umidade e partículas maiores, tendo em sua constituição maior influência dos fragmentos de rochas gerados durante a perfuração. A centrífuga 1 que fica ligada diretamente ao secador, tratando o fluido recuperado pelo mesmo, gerando resíduo com maior teor de umidade e partículas menores do que as geradas no secador. A centrífuga 2 gera um resíduo com teor de umidade alto, sendo praticamente formado, principalmente, por componentes do fluido de perfuração.

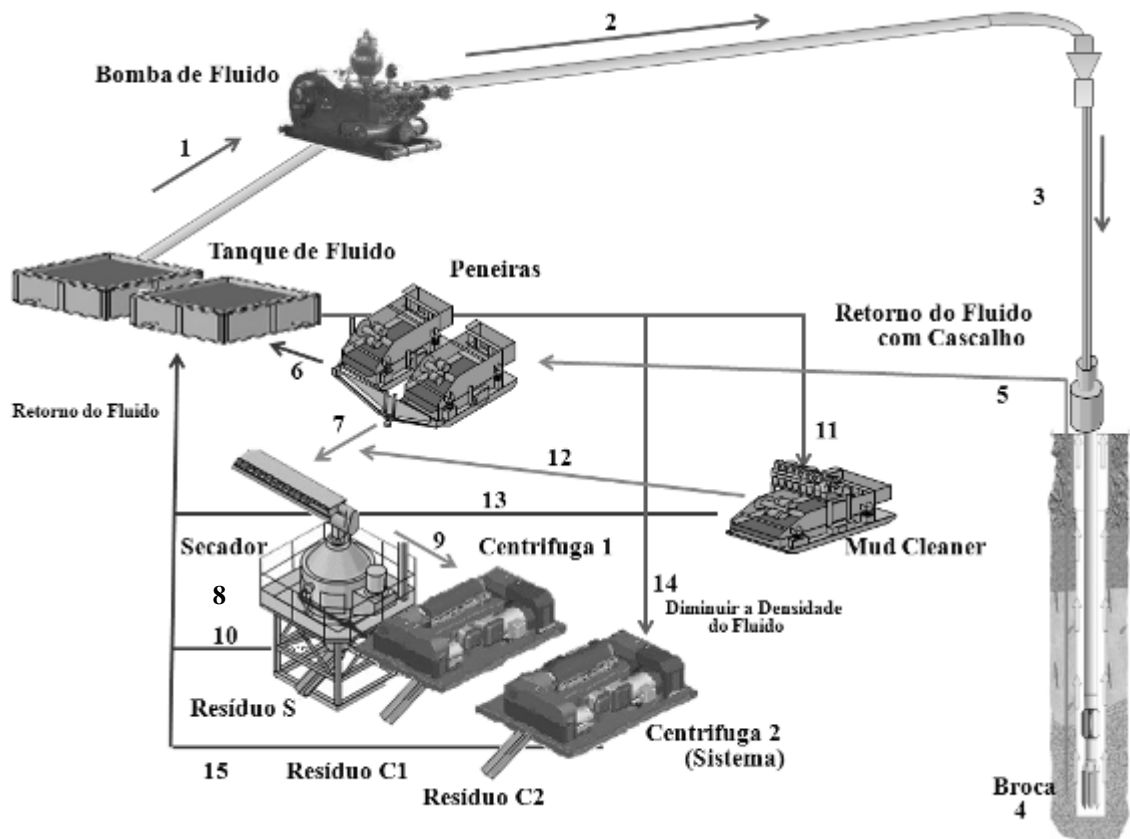


Figura 15. Sistema de circulação e recuperação do fluido durante a perfuração do poço 7-MGP-98D-BA (Bahia) e a geração dos diferentes resíduos e respectivos equipamentos.

3.6.2 Amostragem

A) Coleta do resíduo de perfuração de poços de petróleo

Nessa primeira etapa foi quantificado a geração de resíduos por fase e por equipamento, a fim de se obter a representatividade de cada equipamento, em relação ao total de resíduo gerado durante a perfuração do poço. Foram obtidas amostras compostas de acordo com as características do poço, a partir de amostras simples coletadas a cada 72 metros, por cada fase da perfuração e etapa do processo de recuperação do fluido, conforme apresentado na Figura 16.

As Tabelas 7 e 8 apresentam todas as informações referentes às coletas das amostras simples por fase e equipamentos e a geração das amostras compostas para as análises propostas no estudo.

Antes de analisar as informações contidas nas tabelas, vale recordar o funcionamento de cada equipamento (Figura 15) durante a recuperação do fluido de perfuração de poços de petróleo, para melhor entendimento das características de cada composta por equipamento. Ao final de cada fase da perfuração, uma fração das amostras simples foi utilizada para formar a referida amostra composta por equipamento. Uma parte do material amostrado foi utilizada para a caracterização e o restante do material, armazenado para determinações e utilização nos ensaios em colunas de lixiviação, ensaios com plantas e posterior tratamento (Capítulo IV).

No poço localizado no Estado da Bahia as amostras compostas foram geradas por cada etapa da perfuração e equipamento utilizado no processo de recuperação do fluido (secador e centrifugas), conforme apresentado na Figura 16. O resíduo gerado pelo secador foi coletado de acordo com a profundidade de perfuração, ou seja, a cada amostra coletada era anotada a

profundidade correspondente. Como a centrífuga 1 fica ligada diretamente ao secador, tratando o fluido recuperado pelo mesmo, ela também está relacionada com a profundidade da perfuração, ou seja, cada amostra simples coletada foi verificada a profundidade correspondente.

Entretanto, para a centrífuga 2 não foi relacionada a profundidade, pois como foi visto na Figura 15, ela só é acionada quando há necessidade de baixar a densidade do fluido, não tendo assim, uma relação direta com a profundidade. Portanto, a coleta dessas amostras ocorreu em função do tempo de funcionamento em cada fase e das diferentes densidades do fluido.

Neste poço, o fluido utilizado durante toda a perfuração, ou seja, nas 3 fases, foi o mesmo, sendo o não aquoso a base orgânica (N-Parafina) (Tabela 1)

Com profundidade final igual a 2.853 m, o poço 7-MGP 98-D BA resultou em número total de 40 amostras simples para o secador (Modelo Vert G) e 40 simples para a centrífuga 1. Para a centrífuga usada para baixar a densidade do fluido de perfuração (identificada neste estudo como centrífuga 2), foram coletadas 17 amostras simples.

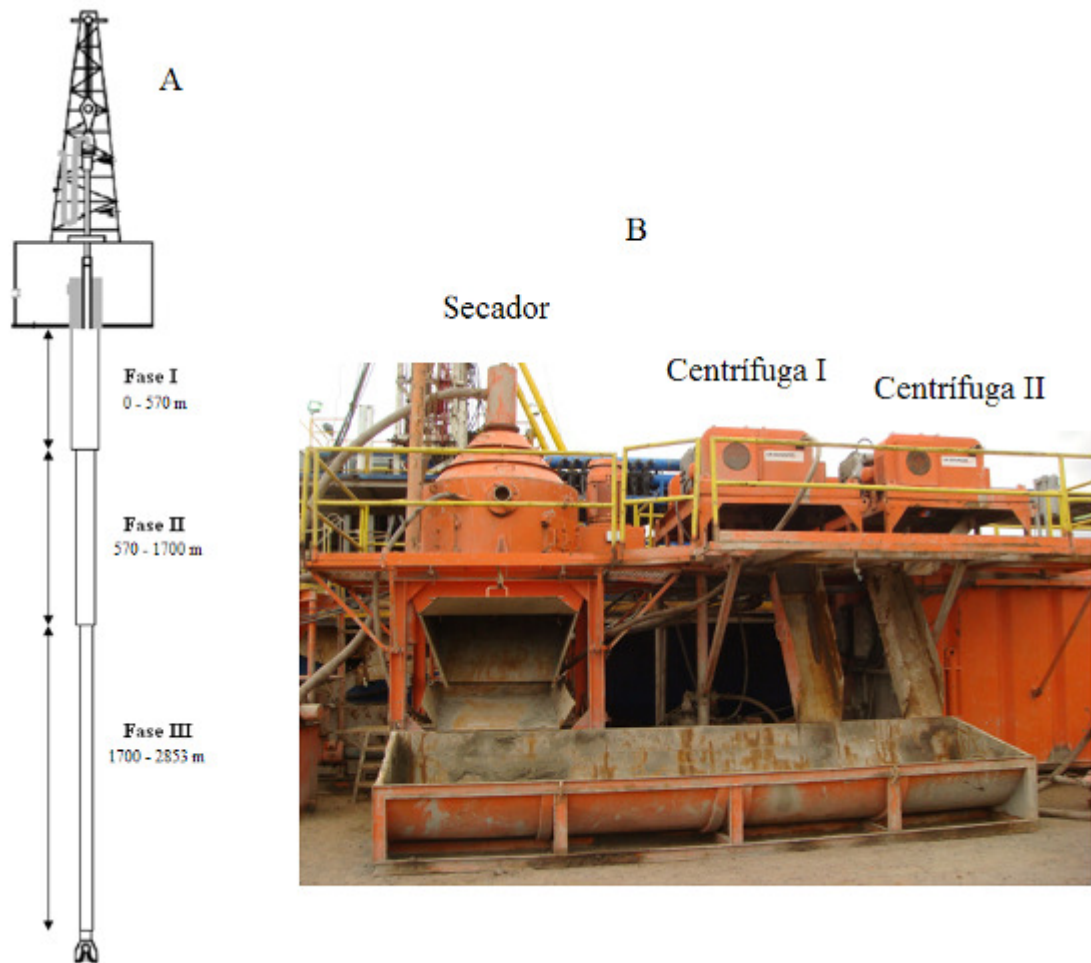


Figura 16. A) Fases da perfuração; B) Sistema de secagem do cascalho e recuperação do fluido de perfuração. Poço 7-MGP-98D-BA.

B) Geração das amostras compostas

Para a geração das amostras compostas do secador e da centrífuga 1 foram utilizadas as informações referentes à formação geológica e fluido (tipo e densidade), além de informações adicionais com relação à presença de camada de óleo e possibilidade de kick*. Como foi utilizado o fluido N- Parafina do início ao fim da perfuração a principal informação referente ao fluido, utilizada para a separação das compostas foi com relação à densidade.

As informações referentes às amostras simples e geração das amostras compostas do secador e da Centrífuga 1, para o poço 7-MGP-98D-BA, são apresentadas nas Tabelas 7 e 8.

A primeira composta do Secador (1S) e da Centrífuga 1 (1C1) foi gerada com todas as amostras simples coletadas na fase I (de 1 a 8), para cada equipamento. Essa separação foi devido à formação (São Sebastião) que não mudou e a pouca variação da densidade do fluido.

Na segunda fase houve a mudança da formação geológica de São Sebastião para Pojuca e em seguida para Marfim. Apesar de ter apenas três tipos de formação nessa fase, houve a geração de quatro amostras compostas, pois ocorre uma grande variação na densidade do fluido devido à presença de camada com óleo e uma zona de possível “kick”. Devido às informações, acima citadas, a segunda amostra composta para o secador (2S) e para a centrífuga 1 (2C1) foi formada pelas amostras simples de 9 a 16. A terceira amostra composta dos equipamentos (3S e 3C1) foi gerada com as amostras simples de 17 a 19, correspondentes a cada equipamento. A quarta amostra composta (4S e 4C1) foi formada pelas amostras simples de 20 a 22.

A terceira e última fase não houve mudança na formação geológica, sendo composta pela formação Maracangalha. Porém, houve constante diminuição na densidade do fluido, saindo no início da fase de 10,5 para 9,5 lb gal⁻¹ ao final da fase. Além disso, houve a presença de uma camada com gás e outra com óleo. Devido a essas informações as amostras compostas foram divididas em: quinta amostra composta (5S e 5C1) com as simples de 23 a 30, correspondentes a cada equipamento. A sexta amostra composta do secador (6S) e da centrífuga 1 (6C1) foram geradas a partir das amostras simples 31, 32 e 33. A sétima e última amostra compostas do secador (7S) e da centrífuga 1 (7C1) foi formada pelas amostras simples de 34 a 40 de cada equipamento.

As informações referentes às amostras simples e geração das amostras compostas da centrífuga 2, para o poço 7-MGP-98D-BA, são demonstradas na Tabela 8.

A centrífuga 2 fica ligada diretamente ao sistema, sendo acionada quando há a necessidade de diminuir a densidade do fluido, ou seja, retira praticamente baritina. Essa centrífuga foi separada de forma diferenciada para a formação das amostras compostas com relação aos equipamentos anteriores, ou seja, as amostras compostas foram geradas a partir das informações do fluido. Como não houve mudança do tipo de fluido e a principal variação foi na densidade, devido à zona de possível kick, onde houve adição de maiores quantidades de baritina (aumento na densidade), as amostras simples foram separadas em antes e depois da zona provável de kick, gerando assim duas amostras compostas para esse equipamento. A primeira amostra composta (1C2) foi gerada com as amostras simples de 1 a 5 e a segunda amostra composta (2C2) foi gerada com as amostras simples de 6 a 17.

Das 40 amostras simples coletadas no secador e na centrífuga 1 foram geradas 7 amostras compostas para cada equipamento. Para a centrífuga 2 foram geradas 2 amostras compostas, a partir das 17 amostras simples coletadas. A partir dessas amostras é que foram realizadas as análises de caracterização.

Tabela 7. Informações de todas as amostras coletadas nos equipamentos secador e centrífuga 1, no poço 7-MGP-98D-BA e formação das amostras compostas.

Id	Fase	Prof. (m)	Informações Geológicas		Informações do Fluido		Compostas por Equipamento		Observações
			Formação	Membro	Tipo	Dens. lb gal ⁻¹	Secador	Cent.1	
1	I	0 - 72	São Sebastião		N Parafina				
2	I	74 – 140	São Sebastião		N Parafina				
3	I	140 – 198	São Sebastião		N Parafina	8,9-9,2			
4	I	198 – 292	São Sebastião		N Parafina				
5	I	292 – 360	São Sebastião		N Parafina		1S	1C1	Zona de transição água doce/salgada
6	I	360 – 425	São Sebastião		N Parafina	9,5-9,7			
7	I	425 – 506	São Sebastião		N Parafina	9,4			
8	I	506 - 570	Pojuca		N Parafina	9,4			
9	II	570 – 640	Pojuca		N Parafina				
10	II	640 – 712	Pojuca		N Parafina				
11	II	712 – 778	Pojuca		N Parafina	9,5-9,9			
12	II	778 – 850	Pojuca		N Parafina				
13	II	850 – 922	Pojuca		N Parafina		2S	2C1	
14	II	922 – 994	Pojuca		N Parafina	10,2-10,6			
15	II	994 – 1066	Pojuca	Miranga	N Parafina	10,8-11,2			Objetivo Secundário - Óleo
16	II	1066 – 1127	Pojuca	Miranga	N Parafina	11,2-11,5			
17	II	1127 – 1220	Pojuca	Santiago	N Parafina	11,6			Objetivo Secundário – Óleo/ Zona de Kick
18	II	1220 – 1292	Marfim	Catu 1	N Parafina		3S	3C1	Objetivo Secundário - Óleo
19	II	1292 – 1364	Marfim	Catu 1	N Parafina	11,5			Zona de Kick
20	II	1364 – 1436	Marfim	Catu 1	N Parafina	11,5-11,6			
21	II	1436 – 1508	Marfim	Catu 1	N Parafina	11,5	4S	4C1	
22	II	1508 – 1600	Marfim	Catu 1	N Parafina	11,5			

Continua ...

Continuação da Tabela 7.

23	III	1600 – 1672	Maracangalha	Caruaçu 1	N Parafina				
24	III	1672 – 1744	Maracangalha	Caruaçu 1	N Parafina	10,5-9,5			
25	III	1744 – 1816	Maracangalha	Caruaçu 2	N Parafina				
26	III	1816 – 1888	Maracangalha	Caruaçu 2	N Parafina		5S	5C1	
27	III	1888 – 1960	Maracangalha	Caruaçu 2	N Parafina	9,5			
28	III	1960 – 2032	Maracangalha	Caruaçu 2	N Parafina	9,6			
29	III	2032 – 2104	Maracangalha	Caruaçu 2	N Parafina	9,6-9,5			
30	III	2104 – 2176	Maracangalha	Caruaçu 2	N Parafina	9,5-9,6			
31	III	2176 – 2320	Maracangalha	Caruaçu 3	N Parafina	9,5			
32	III	2320 – 2320	Maracangalha	Caruaçu 3	N Parafina		6S	6C1	Objetivo Secundário - Gás
33	III	2320 – 2392	Maracangalha	Caruaçu 3	N Parafina	9,6			
34	III	2392 – 2464	Maracangalha	Caruaçu 4	N Parafina	10			
35	III	2464 – 2536	Maracangalha	Caruaçu 4	N Parafina	9,5-9,6			
36	III	2536 – 2608	Maracangalha	Caruaçu 4	N Parafina				
37	III	2608 – 2680	Maracangalha	Caruaçu 4	N Parafina	9,5-9,6	7S	7C1	Camada Produtiva de Óleo
38	III	2680 – 2752	Maracangalha	Caruaçu 4	N Parafina	9,5			
39	III	2752 – 2824	Maracangalha	Caruaçu 4	N Parafina	9,5			
40	III	2824 – 2853	Maracangalha	Caruaçu 4	N Parafina	9,5			

Nesse poço a centrífuga I funciona ligada diretamente ao secador, ou seja, o fluido recuperado pelo secador é tratado logo em seguida pela centrífuga I, podendo assim relacionar o resíduo gerado por esse equipamento com a profundidade do poço.

Cada amostra simples tem intervalo de 72 metros, correspondendo a aproximadamente 8 tubos de 9 m cada. Na geração de cada amostra simples foram coletados 8 sub-amostras, correspondendo a cada tubo.

Tabela 8. Informações de todas as amostras coletadas na centrífuga 2, que trata o fluido do sistema, no poço 7-MGP-98D-BA e formação das amostras compostas.

Id	Fase	Informações do Fluido		Composta por Equipamento Centrifuga 2	Observações
		Tipo	Densidade (lb gal ⁻¹)		
1	I	N-Parafina	8,9	1C2	
2	I	N-Parafina	9,5-9,7		
3	I	N-Parafina	9,4		
4	I	N-Parafina	9,4		
5	II	N-Parafina	10-11,6		Zona de Kick
6	III	N-Parafina	10,5	2C2	
7	III	N-Parafina	9,6		
8	III	N-Parafina	9,6		
9	III	N-Parafina	9,6		
10	III	N-Parafina	9,5		
11	III	N-Parafina	9,4		
12	III	N-Parafina	9,4		
13	III	N-Parafina	9,5		
14	III	N-Parafina	9,5		
15	III	N-Parafina	9,5		
16	III	N-Parafina	9,5		
17	III	N-Parafina	9,5		

As amostras simples foram formadas a partir da quantidade gerada pelo equipamento em cada fase.

3.6.3 Caracterização do Resíduo de Perfuração de Poços de petróleo

A caracterização foi realizada nas amostras compostas geradas a partir das simples coletadas em função das profundidades e equipamentos.

Secador – (1S, 2S, 3S, 4S, 5S, 6S e 7S);

Centrífuga 1 – (1C1, 2C1, 3C1, 4C1, 5C1, 6C1 e 7C1);

Centrífuga 2 – (1C2 e 2C2).

Foram caracterizadas, segundo a Norma Técnica ABNT/NBR 10004 (2004) (Resíduos sólidos – Classificação), estabelecida pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), tendo como prescrições a NBR 10005:2004 – Procedimento para obtenção do extrato lixiviado de resíduos sólidos e a NBR 10006:2004 – Procedimento para obtenção do extrato solubilizado de resíduos sólidos.

Além da caracterização e classificação para resíduos sólidos, também foi realizado a determinação dos teores pseudototais de metais pesados (alumínio, antimônio, arsênio, bário, boro, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, ferro, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, prata, selênio, vanádio e zinco), além de nitrato, sódio, potássio e cálcio, feita de acordo com o descrito pela USEPA 3050, USEPA 6010 e USEPA 7000.

A determinação dos hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) seguiu a metodologia descrita pela USEPA 8015B e 8015C.

A caracterização, assim como, as análises de metais pseudototais, sódio e HTP foram realizadas no laboratório da *Analytical Solutions*.

3.7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.7.1 Geração de Resíduo por Equipamento

A geração de resíduo no poço 7-MGP-98D-BA é apresentada de forma detalhada por fase e por equipamento na Tabela 9.

Observa-se que há uma diminuição no volume gerado entre as fases, sendo maior para a primeira e menor para a última. O intervalo correspondente a fase I foi de 570 metros, na fase II de 1030 metros enquanto que na Fase III de 1253 metros. Observa-se que mesmo com intervalos maiores há redução na quantidade de resíduo gerado, em função dos diferentes diâmetros das brocas utilizadas em cada fase. O diâmetro da broca utilizada na Fase I foi de 17 ½”, na fase II de 12 ¼” e na Fase III de 8 ¾”, ocasionando assim menores volumes de resíduo gerados pelas últimas fases.

O volume total de resíduo gerado em toda perfuração do poço foi de 349,91 m³, sendo gerado 137,92 m³ na primeira fase, 130,68 m³ na segunda e 81 m³ na terceira e última fase.

Avaliando a geração por equipamento verifica-se que para a fase I, o secador representa mais de 90% do volume gerado, enquanto que as centrífugas apenas 8,6%, sendo 7,7% na centrífuga 1 e 0,9% na centrífuga 2.

À medida que a perfuração avança (fase II) vai ocorrendo aumento no volume de resíduo gerado pelas centrífugas, porém o secador ainda possui grande representatividade (mais de 80%) do total gerado nessa fase, seguido pela centrífuga 1 com 16,8% e a pela centrífuga 2 com 0,8%.

Na terceira e última fase há um decréscimo na geração de resíduo pelo poço. O secador continua representando a maior geração com 79%. Para a centrífuga 1 também há diminuição, representando cerca de 8% do total de resíduo gerado para a fase, enquanto que a centrífuga 2 há um aumento expressivo, representando 12% do total gerado no poço.

Tanto na primeira quanto na segunda fase o volume de resíduo gerado pela centrífuga 2 e sempre menor que a centrífuga 1, porém na última fase, verifica-se uma inversão, ou seja, há maior volume de resíduo gerado na centrífuga 2 quando comparado com a centrífuga 1. Esse comportamento é devido à necessidade de diminuir a densidade do fluido, tendo a necessidade de acionar esse equipamento por um período maior de funcionamento, gerando assim maior volume de resíduo.

Ao final da perfuração do poço 7-MGP-98D-BA, foi gerado um total de 349,91 m³ de resíduo, dos quais 85% pelo secador, 11,4% pela centrífuga 1 e apenas 3,6% pela centrífuga 2 (Tabela 9).

Outra informação importante é a porcentagem de óleo nos resíduos gerados pelos diferentes equipamentos. Observa-se que o secador sempre tem o teor de óleo menor do que nas centrífugas. Essa informação é de extrema importância sob o aspecto ambiental, visto que quanto menor o teor de óleo no resíduo menor será o risco de contaminação do ambiente.

Tabela 9. Resumo dos volumes gerados por fase de perfuração e equipamento no poço 7 MGP-98 D BA.

Poço 7-MGP 98-D BA				
Fase I (0 – 570 metros)				
Equipamento	Volume gerado (m ³)	Volume total (m ³)	% Total	% Óleo
Secador	126,08		91,4	4,2
Centrífuga 1	10,65	137,92	7,7	16,4
Centrífuga 2	1,27		0,9	18,0
Fase II (570 – 1.600 metros)				
Equipamento	Volume gerado (m ³)	Volume total (m ³)	% Total	% Óleo
Secador	107,65		82,4	4,8
Centrífuga 1	22,02	130,68	16,8	9,1
Centrífuga 2	1,01		0,8	11,1
Fase III (1.600 – 2.853 metros)				
Equipamento	Volume gerado (m ³)	Volume total (m ³)	% Total	% Óleo
Secador	64,32		79,2	3,7
Centrífuga 1	6,79	81,23	8,4	8,5
Centrífuga 2	10,12		12,4	8,8

Total de cascalho gerado = 349,91 m³;

Secador = 298,05 m³ (85%); Centrífuga 1 = 39,46 m³ (11,4%); Centrífuga 2 = 12,4 m³ (3,6%).

3.7.2 Caracterização do resíduo por equipamento

Os resultados da caracterização dos cascalhos de perfuração oriundos do Poço 7-MGP 98-D BA – a partir de amostras compostas, segundo a NBR 10004:2004, tendo como prescrições a NBR 10005:2004 e a NBR 10006:2004, são demonstrados nos Anexos I e II.

C) Ensaio de lixiviação (NBR 10005)

Segundo a ABNT (2004), a classificação de resíduos sólidos envolve a identificação do processo de origem, seus constituintes e características, e a comparação dos constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido. Assim, são classificados como resíduos Classe I ou Perigosos os resíduos sólidos ou mistura destes que, em razão de suas características físico-químicas ou infecto-contagiosas, possam apresentar risco à saúde pública provocando ou contribuindo para aumento da mortalidade ou da incidência de doenças e/ou, ainda, mostrar efeitos adversos ao meio ambiente se dispostos ou manuseados de forma inadequada.

De acordo com a ABNT, basta que o resíduo apresente uma das características que conferem periculosidade (inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade) ou conste no anexo A ou B da ABNT/NBR 10004:2004 para ser considerado perigoso. O que não ocorre com nenhuma das amostras avaliadas (Anexo I), já que os valores encontrados estão dentro dos limites estabelecidos para estas características e, também, as amostras não constam nos anexos A ou B da referida Norma. Logo, os resíduos são classificados, pela norma ABNT/NBR 10004:2004, como Resíduos Classe II: Não Perigosos.

D) Ensaio de solubilização

As análises do ensaio de Solubilização (Norma - NBR 10006) segundo os parâmetros apresentados no Anexo G da Norma 10004 da ABNT (2004), para as 16 amostras compostas analisadas são apresentados no Anexo II.

Os resultados obtidos mostraram que os teores de alumínio, cloreto, ferro, fluoreto, sódio e surfactantes ultrapassaram seus respectivos Valores Máximos Permitidos em praticamente todas as amostras analisadas. Dessa forma, os resultados demonstraram que de

acordo com a NBR 10004:2004, os cascalhos gerados no Poço 7-MGP98-D BA, se enquadram à classe de resíduo sólido **NÃO PERIGOSO NÃO INERTE (CLASSE IIA)**.

É importante dar especial atenção aos resultados encontrados para a caracterização dos resíduos oriundos do poço 7-MGP-98D-BA, segundo a NBR 10004. Embora os resultados apontem para um resíduo Não Perigoso Não Inerte (Classe IIA), em função de um ou outro elemento se apresentar acima do VMP, em cada uma das 16 amostras compostas analisadas nos ensaios de solubilização (Anexo II), não se pode atribuir que os resíduos coletados em cada um dos três equipamentos de recuperação de fluido sejam iguais. Também não se pode dizer que os teores dos elementos que se encontram acima daqueles preconizados pela Norma NBR são provenientes de algum constituinte do fluido de perfuração utilizado no poço.

Os elementos alumínio e ferro foram um dos elementos limitantes para a classificação dos resíduos de acordo com a NBR 10004:2004 e, no entanto, se apresenta em proporções maiores, justamente, no equipamento que mais retira fluido dos resíduos gerados, ou que o recupera de forma mais eficiente – as amostras coletadas no secador possuem baixa umidade - quando comparadas àquelas das centrífugas (onde a umidade é bem mais alta). Outro dado que reforça a hipótese de que o resíduo gerado no secador possui maior composição do material de rocha. A centrífuga 1 retira partículas mais finas do cascalho e a centrífuga 2 é utilizada apenas para baixar a densidade do fluido, retirando basicamente o constituinte responsável por esse aumento no peso do fluido (bentonita e, principalmente, baritina). A Tabela 9 mostra a percentagem de contribuição de cada um dos equipamentos responsáveis pela recuperação do fluido do sistema, não deixando dúvida sobre a contribuição do secador. O manganês é outro elemento que contribui para essa hipótese. Mesmo sem ultrapassar os Valores Máximos Permitidos pela NBR 10004, ele só está presente em amostras provenientes do secador (Anexo II).

Apesar dos valores de bário não terem ultrapassados os limites dos ensaios de lixiviação e de solubilização, observa-se que os resíduos gerados pelas centrífugas apresentaram maiores valores do que o resíduo do secador. Evidenciando que os resíduos das centrífugas possuem maior influência dos componentes do fluido.

3.7.3 Teores pseudototais de metais pesados

Os resultados obtidos para as análises pseudototais de metais pesados e totais de sódio, cálcio, magnésio e potássio para as 16 amostras compostas obtidas do Poço 7-MGP98-D BA são demonstrados na Tabela 10.

Os elementos antimônio, mercúrio, prata e selênio apresentaram concentrações abaixo dos limites de detecção do aparelho ICP-OES.

Tabela 10. Resultado de análise dos teores de pseudototais de metais pesados e totais de sódio, cálcio magnésio e potássio, nas amostras compostas dos resíduos gerados no secador, centrífuga 1 e centrífuga 2, durante a recuperação de fluido de perfuração.

Equipamentos	Alumínio	Bário	Ferro	Sódio	Cálcio	Magnésio	Potássio	Arsênio	Boro	Cádmio	Chumbo	Cobalto	Cobre	Cromo	Manganês	Molibdênio	Níquel	Vanádio	Zinco
	g kg ⁻¹							mg kg ⁻¹											
1°Secador	14,2	76,6	18,1	4,1	1,5	12,2	5,2	0,5	13,6	N.D.	4,3	9,9	26,2	24,6	291,5	N.D.	17,7	25,7	26,4
1°Centrífuga 1	5,1	255,9	8,3	3,7	2,5	4,6	2,1	0,7	5,7	N.D.	10,5	4,3	10,4	12,1	120,0	N.D.	7,7	11,8	28,1
2°Secador	22,9	56,9	28,1	9,1	6,1	14,1	11,3	0,5	19,3	N.D.	7,1	13,4	41,0	34,4	420,1	0,8	24,3	33,9	42,0
2°Centrífuga 1	13,3	236,6	18,3	12,1	8,4	9,8	3,9	0,9	11,0	0,1	18,0	7,5	26,6	23,0	341,3	1,5	13,2	22,6	52,7
3°Secador	23,1	99,3	26,4	23,5	7,6	12,4	9,1	1,6	14,3	N.D.	7,8	12,8	38,6	32,7	426,7	0,6	22,3	35,6	42,9
3°Centrífuga 1	10,9	317,4	15,7	54,6	6,8	8,9	3,4	15,4	8,7	N.D.	14,7	6,2	22,1	19,3	253,4	1,0	12,5	19,0	53,7
4°Secador	23,5	40,2	28,1	16,2	5,2	12,1	1,3	0,7	16,0	N.D.	7,5	13,6	42,3	32,7	412,4	1,0	24,0	36,4	44,2
4°Centrífuga 1	12,7	259,5	19,0	20,4	9,6	9,6	4,3	0,9	9,8	0,1	11,7	8,0	27,1	23,5	292,6	1,4	14,8	22,6	53,0
5°Secador	19,9	25,6	27,7	10,9	3,1	11,6	1,4	2,4	14,6	N.D.	6,5	12,7	40,4	29,6	359,2	0,9	23,6	31,5	44,6
5°Centrífuga 1	11,7	183,8	16,4	21,9	6,9	9,5	4,5	1,4	10,3	0,1	14,9	7,3	29,0	22,9	256,5	1,6	13,7	21,7	58,6
6°Secador	22,7	41,3	38,4	6,9	6,0	21,1	8,2	1,5	15,8	0,1	12,6	14,8	45,1	34,1	383,2	1,2	27,6	37,0	56,9
6°Centrífuga 1	12,8	132,2	20,7	9,2	9,3	10,9	5,3	0,8	11,7	N.D.	26,5	8,8	36,0	34,2	263,5	3,2	17,0	23,0	106,5
7°Secador	15,9	33,5	25,7	5,6	3,2	9,7	7,2	N.D.	12,1	N.D.	7,9	13,0	34,2	27,4	329,4	0,6	23,5	27,3	42,0
7°Centrífuga 1	11,6	120,8	18,4	15,1	1,4	6,2	6,6	3,2	9,5	N.D.	12,9	9,1	27,6	31,6	283,0	2,7	16,0	20,5	78,6
1°Centrífuga 2	5,1	328,9	11,3	8,7	7,7	5,1	4,1	1,8	5,2	N.D.	17,8	4,6	17,6	13,4	146,6	0,9	7,3	13,0	73,9
2°Centrífuga 2	7,6	345,8	15,3	13,6	18,4	8,2	4,1	19,4	8,8	N.D.	25,7	5,8	26,8	24,2	240,2	2,2	11,2	18,0	109,7

Os resultados dos teores pseudototais de metais, sódio e nitrato (Tabela 10), confirmam a hipótese apresentada quanto às diferenças na geração dos cascalhos em função de cada equipamento. Avaliando as gerações dos resíduos de ambos os equipamentos, pode-se diferenciá-los pela maior influência da composição da rocha ou do fluido de perfuração e seus constituintes. Como o secador é um dos primeiros equipamentos na recuperação do fluido, supõe-se que o resíduo gerado nesse equipamento terá uma maior influência da rocha moída na composição do resíduo gerado, enquanto que os resíduos gerados pelas centrífugas terão maior influência dos constituintes do fluido de perfuração.

De acordo com a discussão da geração do resíduo por equipamentos, podemos comparar os resíduos gerados no secador com a centrífuga 1, já que esses equipamentos estão associados a mesma profundidade do poço. A discussão da centrífuga 2 será de forma separada e não associada ao tipo de formação e sim as características relacionadas a densidade do fluido.

Observa-se que para os elementos alumínio, boro, cobalto, cobre, cromo, ferro, manganês e níquel, os maiores teores são verificados nos resíduos gerados no secador quando comparados com os da centrífuga 1 (Figura 17). Esses resultados confirmam a hipótese que esse resíduo apresenta maior influência do material da rocha moída, já que esses elementos fazem parte dos minerais primários que constituem as rochas, principalmente alumínio, ferro e manganês.

Pode-se observar que para o Al, na primeira amostra composta, o resíduo gerado no secador apresenta valores, aproximadamente, 2,8 vezes mais elevados aos valores encontrados na centrífuga 1. Na segunda amostra composta, apesar de ocorrer o aumento nos valores, para ambos os equipamentos, o teor no secador é quase o dobro da centrífuga 1. A terceira e quarta compostas apresentaram valores de Al maiores que as compostas anteriores (ambos os equipamentos), sendo para o secador uma concentração superior ao dobro da centrífuga na terceira composta e de aproximadamente 1,6 na quarta composta. A quinta composta apesar de apresentar maiores valores de Al somente quando comparados com a primeira, também apresentou comportamento semelhante às compostas anteriores, ou seja, os maiores valores foram encontrados também no resíduo gerado no secador. A sétima composta foi à amostra que apresentou menor diferença nos teores de Al entre os equipamentos, o teor no resíduo do secador foi, aproximadamente, 26% superior. Os maiores valores de Al para o secador nas compostas 3 e 4 podem ser explicados pela formação geológica, que apresenta para essas amostras praticamente a mesma, a formação Marfim com Membro Catu 1 (Tabela 7).

Ao avaliar os teores de ferro nas amostras compostas e para os equipamentos secador e centrífuga 1, também observa-se comportamento semelhante ao alumínio, ou seja, os resíduos gerados no secador apresentaram teores mais elevados. A primeira amostra composta foi a que apresentou a maior diferença entre os equipamentos, sendo o dobro no secador. Entretanto, foi a amostra que apresentou menores teores de ferro, enquanto que a sexta foi à amostra que apresentou os maiores teores. Ao confrontarmos as informações geológicas com esses resultados observa-se que essas diferenciações se deu com a mudança do tipo da formação e do membro. Os menores teores encontrados na primeira amostra, o material é constituído pela formação São Sebastião, enquanto que os maiores teores foram encontrados na amostra constituída pela formação Maracangalha, composta pelos membros Caruaçu 1 e 2 (Tabela 7). De mesma forma que os elementos avaliados anteriormente (Al e Fe), o manganês também apresentou comportamento diferenciado de acordo com as compostas geradas. Entretanto, observa-se que os teores desse elemento na segunda, terceira e quarta composta não se diferenciaram tanto, apesar de ocorrer diferentes tipos de formações (Pojuca e Marfim), sendo que essas amostras apresentaram os maiores valores de Mn. Esses resultados indicam que as formações Pojuca e Marfim apresentam, para esse elemento, teores parecidos em sua composição.

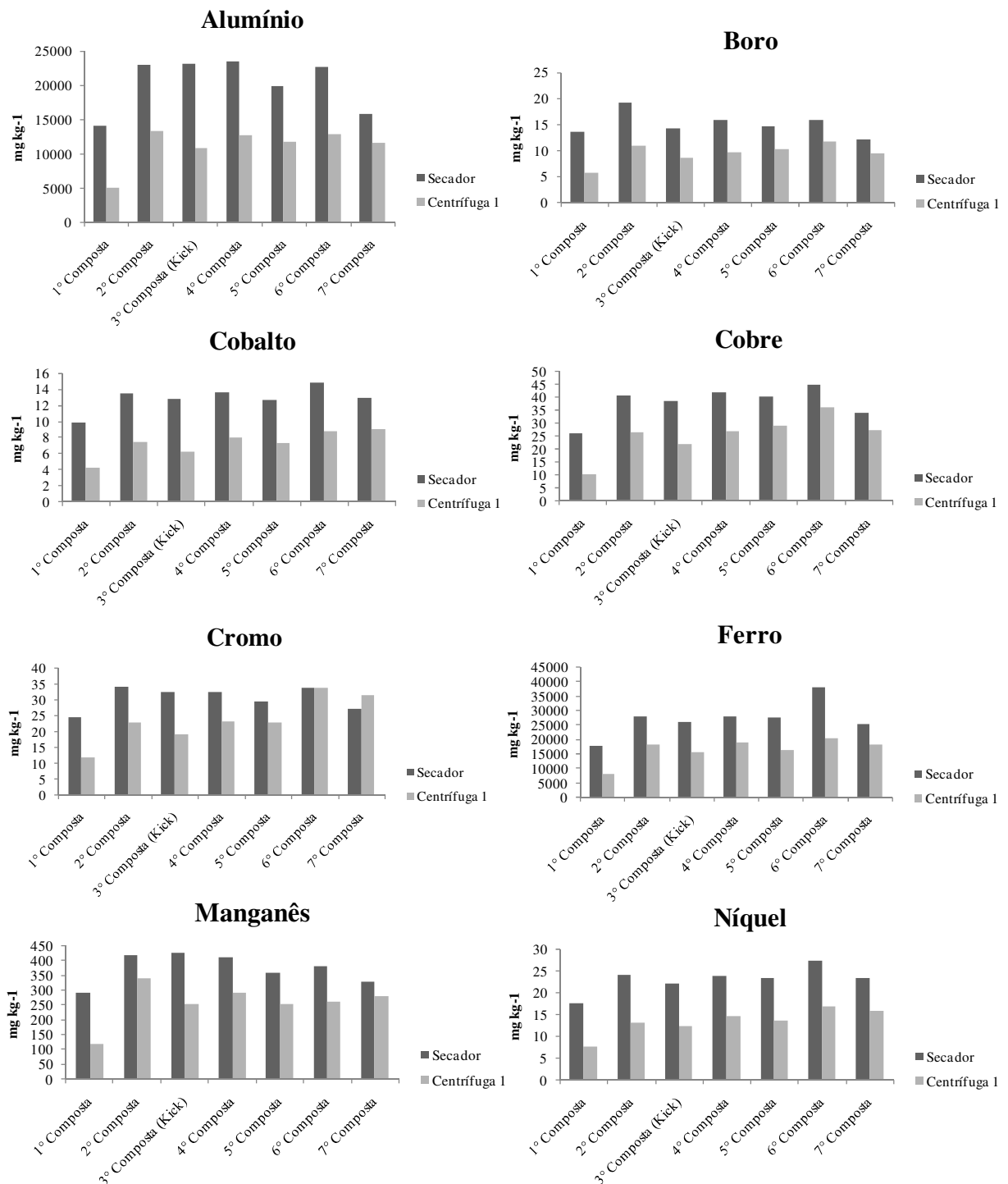


Figura 17. Teores pseudototais de metais nas diferentes amostras composta por equipamento (secador e centrifuga 1) do poço 7MGP-98D-BA.

Os elementos arsênio, bário, chumbo e zinco apresentaram teores mais elevados nos resíduos gerados na centrífuga 1 quando comparados com os do secador (Figura 18), ratificando a hipótese de que esses elementos possuem uma maior influência da composição do fluido. Apesar de ocorrer variações na composição das diferentes fontes de baritina, pode-se inferir quais os principais elementos que estão associados à baritina utilizada nesse poço, pois houve grande variação na densidade do fluido e, com isso, diferentes quantidades de baritina durante a perfuração.

Com exceção da quinta e sexta amostra composta, os teores de arsênio foram superiores nos resíduos gerados na centrífuga 1 quando comparados com os teores no secador. A terceira amostra composta foi a que apresentou o maior teor de arsênio ($15,4 \text{ mg kg}^{-1}$), sendo superior, aproximadamente, quinze vezes aos valores apresentados na maioria das amostras. Esses valores podem ser explicados pelo fato dessa amostra representar a profundidade do poço que recebeu maiores quantidades de baritina. Esse resultado é causado, provavelmente, por esse elemento estar está associado à composição da baritina.

O bário é o elemento que representa a melhor evidência de que o resíduo gerado na centrífuga 1 possui em sua constituição características mais próximas da composição do fluido, pois um dos principais componentes é a baritina que, dependendo do grau de pureza, pode ser constituída por até 58% de bário. Ao analisarmos os resultados de bário observa-se maiores teores na centrífuga 1, quando comparados com os valores do secador. Avaliando o comportamento do bário no secador em função das amostras compostas (profundidades) observa-se que há pequena variação (menos de 1%) entre a primeira e a segunda composta, entretanto há uma tendência de aumento até a terceira composta, que representa a profundidade de possibilidade de “kick”, e a partir dessa profundidade há uma diminuição nos teores de bário, passando de $99.358 \text{ mg kg}^{-1}$ (3° Composta) para $33.458 \text{ mg kg}^{-1}$ (7° composta). O comportamento do bário fica mais evidenciado avaliando-se os teores encontrados nos resíduos gerados pela centrífuga 1. No resíduo gerado no secador, há um aumento nos teores de bário até a terceira amostra composta ($317.396 \text{ mg kg}^{-1}$) e após essa amostra, ocorre a diminuição até a última ($120.798 \text{ mg kg}^{-1}$). O aumento nos valores nas primeiras amostras é explicado pela aproximação da zona de alta pressão, havendo a necessidade de um fluido com maior densidade. Após essa zona de alta pressão, foi reduzida a densidade e, como consequência, a redução dos teores de bário no fluido, gerando assim resíduos com menores concentrações desse elemento. Outro ponto importante é que os teores de bário, em ambos os equipamentos, apresentam comportamento similar a variação na densidade do fluido, ou seja, ao aumentar a densidade do fluido observa-se aumento nos teores de bário tanto na centrífuga 1 quanto no secador e a medida que a densidade diminui, os teores de bário nos resíduos também diminuem.

Para o chumbo e o zinco houve comportamento semelhante em relação aos equipamentos, i.e, teores mais elevados na centrífuga 1, porém não houve relação direta com os teores de baritina no fluido, ou seja, os valores desses elementos não apresentaram comportamento similar a densidade do fluido. Podemos observar que os maiores valores encontrados para o chumbo (12 mg kg^{-1} no secador e de $26,5 \text{ mg kg}^{-1}$ na centrífuga 1) e para o zinco ($56,9 \text{ mg kg}^{-1}$ no secador e $106,5 \text{ mg kg}^{-1}$ na centrífuga 1) foram na sexta amostra composta. Ao analisarmos os resultados obtidos para esses elementos com as características do fluido e a formação geológica, observa-se que apesar de ocorrer mudanças na densidade do fluido e das formações geológicas, os resultados são mantidos, praticamente, constantes (para ambos os equipamentos) entre uma composta e outra, porém só há diferença nos teores desses elementos na sexta composta, onde a única mudança foi no membro Caruaçu 3 da formação Maracangalha. Apesar das características da centrífuga terem maior influência do fluido, observa-se que para esses elementos também há influência da formação geológica, lembrando que o resíduo gerado na centrífuga 1 é proveniente do fluido recuperado no secador, sendo esse processo de forma simultânea e com isso associado a mesma profundidade e como consequência a mesma formação geológica.

De acordo com os resultados discutidos, anteriormente, podemos concluir que as concentrações de bário e arsênio nos resíduos estão associados, possivelmente, à baritina. Os maiores valores desses elementos foram observados na amostra que representa a profundidade da possibilidade de “kick”, apresentando o fluido com maior densidade.

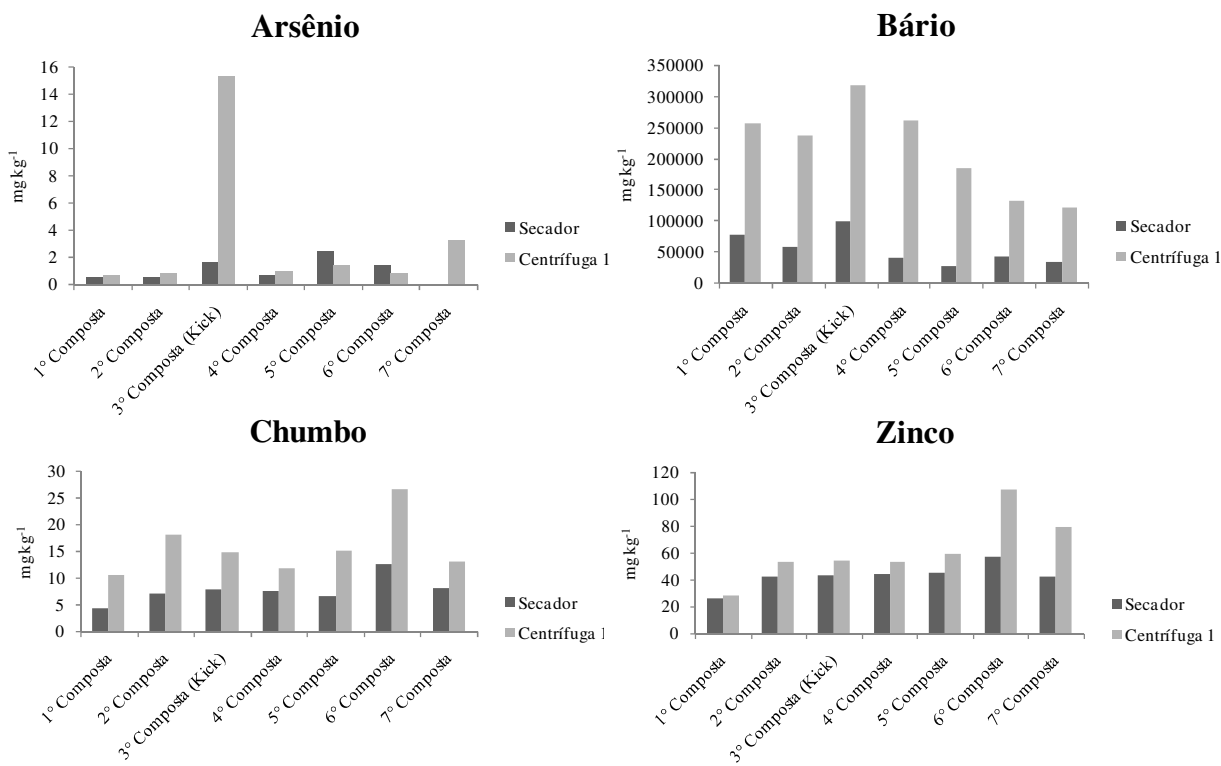


Figura 18. Teores pseudototais de As, Ba, Pb e Zn nas diferentes amostras composta por equipamento (secador e centrífuga 1) do poço 7MGP-98D-BA.

De acordo com que já foi discutido e levando em consideração os elementos que diretamente são influenciados pela composição do fluido e a centrífuga 2, por tratar o fluido proveniente diretamente dos tanques, foi dividida apenas em 2 amostras compostas, uma antes do kick e outra após a zona de kick. Os resultados pseudototais de arsênio, bário, chumbo e zinco dos resíduos gerados pela centrífuga 2, são demonstrados na Figura 19.

A variação dos teores da maioria dos elementos foram semelhantes com os teores apresentados pela centrífuga 1. Contudo, para o bário e arsênio os teores foram bem superiores a maioria das amostras da centrífuga 1.

Observa-se que para o resíduo formado pelas amostras coletadas antes da zona aparente de kick os teores de arsênio, bário, chumbo e zinco foram menores quando comparados com o resíduo coletado após a zona aparente de kick. Comparando os valores de bário e arsênio com os obtidos em todos os equipamentos e compostas, observa-se que na segunda amostra composta da centrífuga 2 os valores foram superiores, sendo encontrado para o bário o valor de 345.790 mg kg⁻¹ e para o arsênio valores de 19,4 mg kg⁻¹.

Esse resultado é explicado pelo adensamento do fluido de perfuração até a zona de kick, com isso o funcionamento desse equipamento (centrífuga 2) servia apenas para manter a reologia do fluido, retirando-se pouca baritina. A partir da zona aparente do kick não foi necessário manter a alta densidade do fluido, com isso a centrífuga 2 foi acionada para retirar baritina. Isso foi evidenciado pelo maior volume de resíduo gerado (Tabela 9) e maiores teores de bário nesse equipamento (Figura 19). Esses resultados confirmam que os teores desses elementos (arsênio e bário) são altamente influenciados pela composição do fluido.

De acordo com a discussão realizada com as concentrações de metais e o volume de resíduo gerado pelos equipamentos, verifica-se que as centrífugas foram os equipamentos que apresentaram as maiores concentrações de metais, principalmente, arsênio, bário e chumbo, no entanto foram os equipamentos que geraram os menores volumes de resíduos, cerca de 15% do total gerado durante a perfuração do poço. Dessa forma, a simples segregação dos

resíduos gerados por equipamento poderá contribuir para diminuir o volume de resíduo que poderá ocasionar um maior impacto ambiental ou ser tratado e poderá se constituir como proposta de manejo dos resíduos gerados na perfuração de poços de petróleo.

Outra informação importante é que os resíduos gerados pela centrífuga 2 poderão ser separados de acordo com a densidade do fluido, ou seja, a medida em que ocorre a diminuição na densidade o resíduo gerado por esse equipamento apresentará concentrações mais elevadas de bário e arsênio.

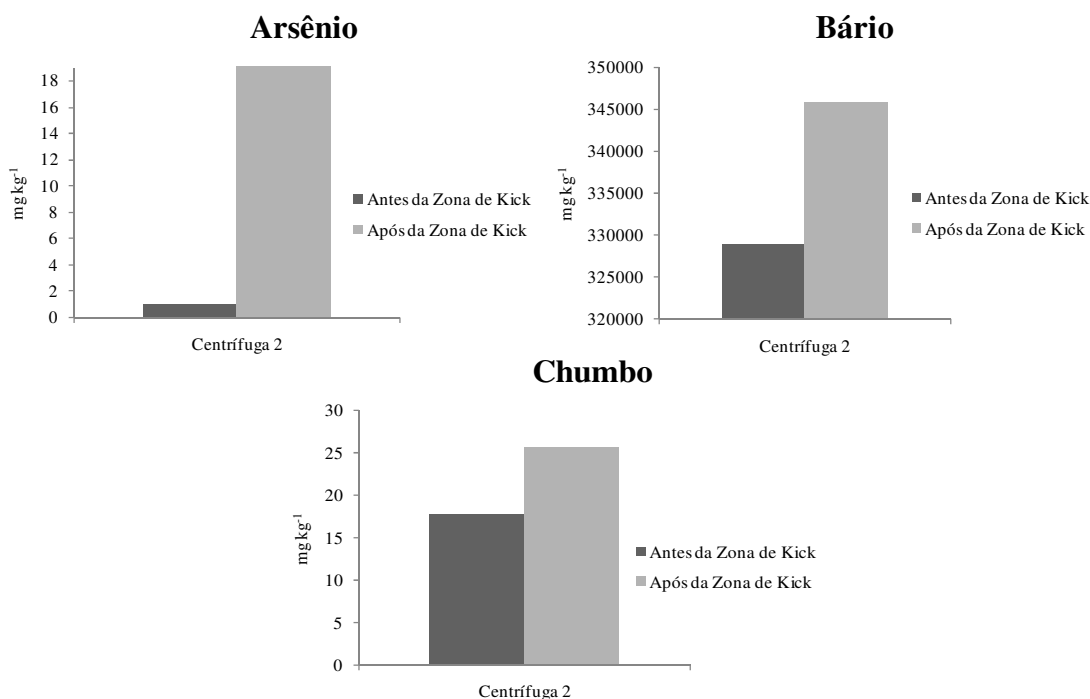


Figura 19. Teores pseudototais de As, Ba, Pb, Mo e Zn na centrífuga 2 antes e após a zona aparente de kick para o poço 7MGP-98D-BA.

3.7.4 Hidrocarbonetos totais de Petróleo (HTP)

Todas as amostras dos resíduos gerados no secador apresentaram teores de HTP (hidrocarbonetos totais de petróleo) mais elevados do que aqueles oriundos da centrífuga 1 (Figuras 20, 21, 22, 23, 24, 25 e 26). A explicação para esse comportamento pode estar relacionada a interação do fluido utilizado com a rocha (o secador, dentre os 3 equipamentos utilizados para recuperar o fluido é o que contém maiores constituintes da rocha). As análises cromatográficas, representadas na distribuição normalizada dos alcanos indicam presença de compostos variando de 12 a 16 cadeias carbônicas (n-parafinas), o mesmo constituinte básico do fluido utilizado em todas as fases de perfuração do poço 7-MGP-98D-BA.

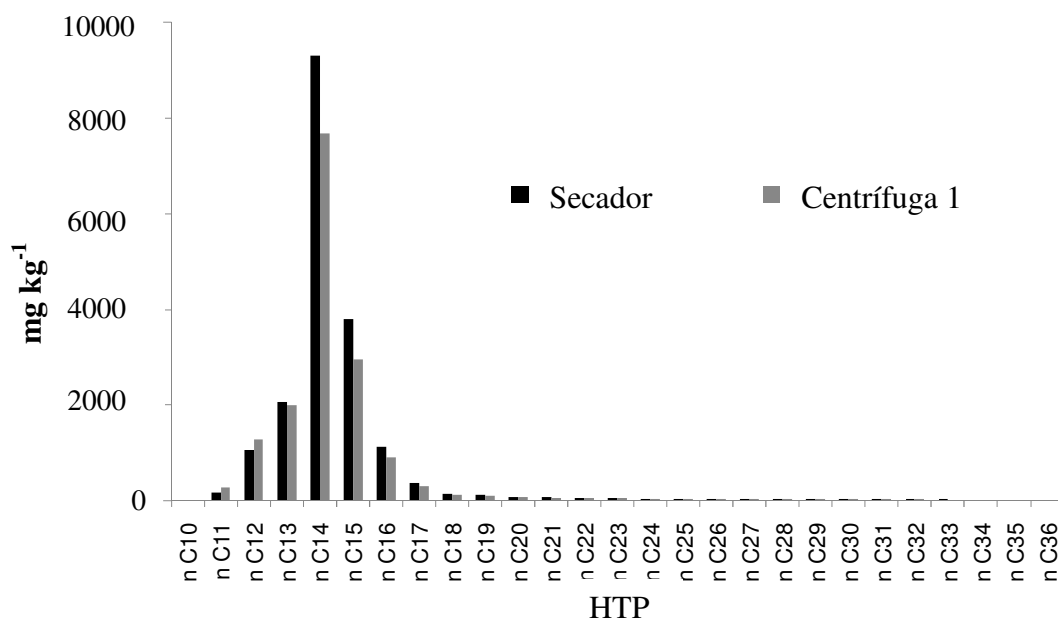


Figura 20. Relação da composição de n-alcenos da primeira composta do secador e da centrífuga do poço 7MGP-98D-BA.

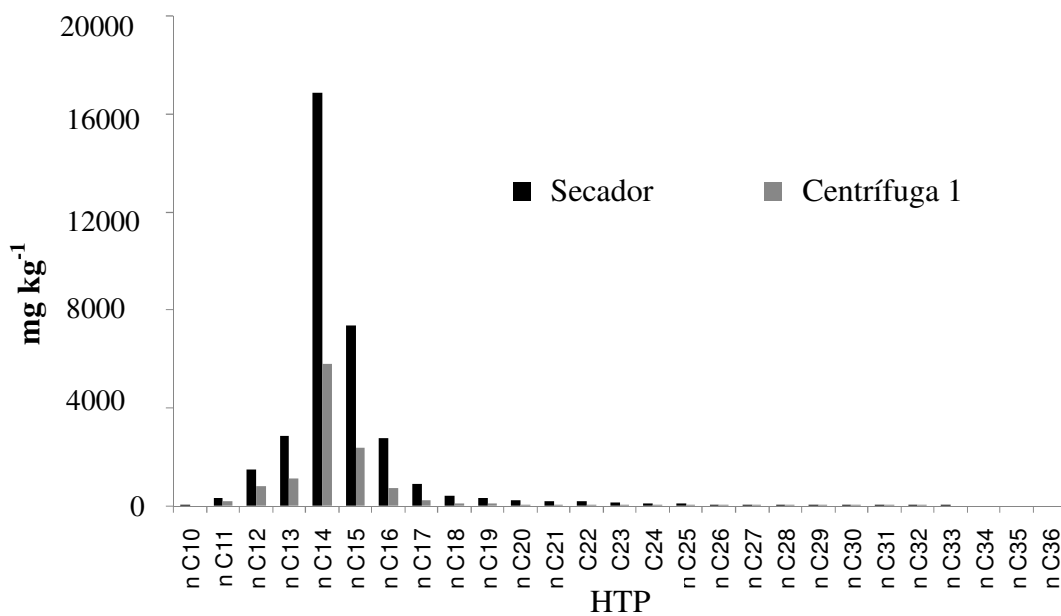


Figura 21. Relação da composição de n-alcenos da segunda composta do secador e da centrífuga do poço 7MGP-98D-BA.

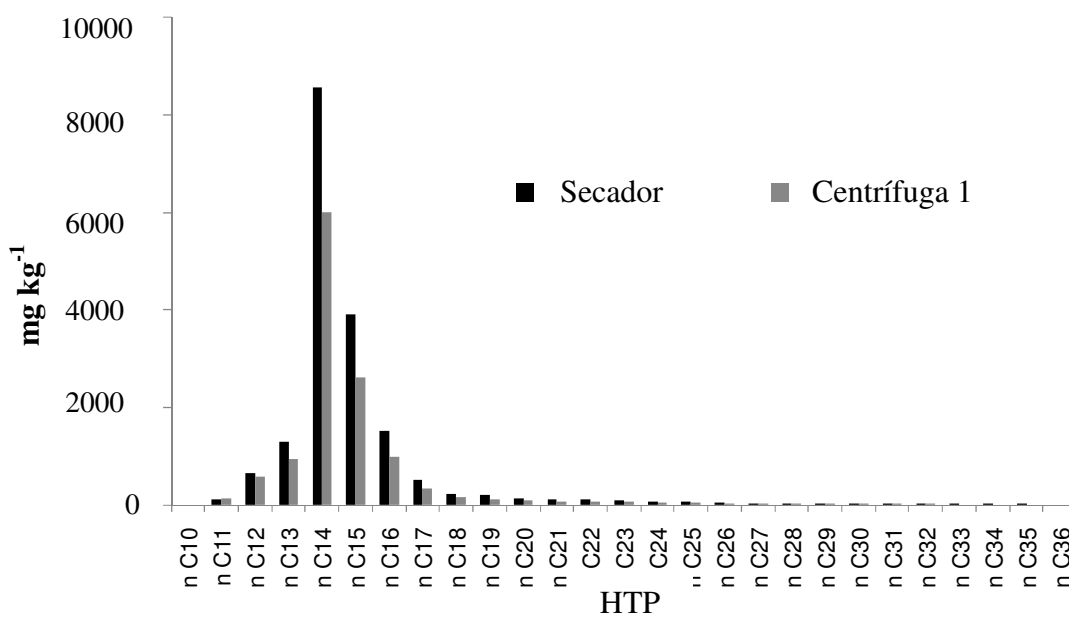


Figura 22. Relação da composição de n-alcenos da terceira composta do secador e da centrífuga do poço 7MGP-98D-BA.

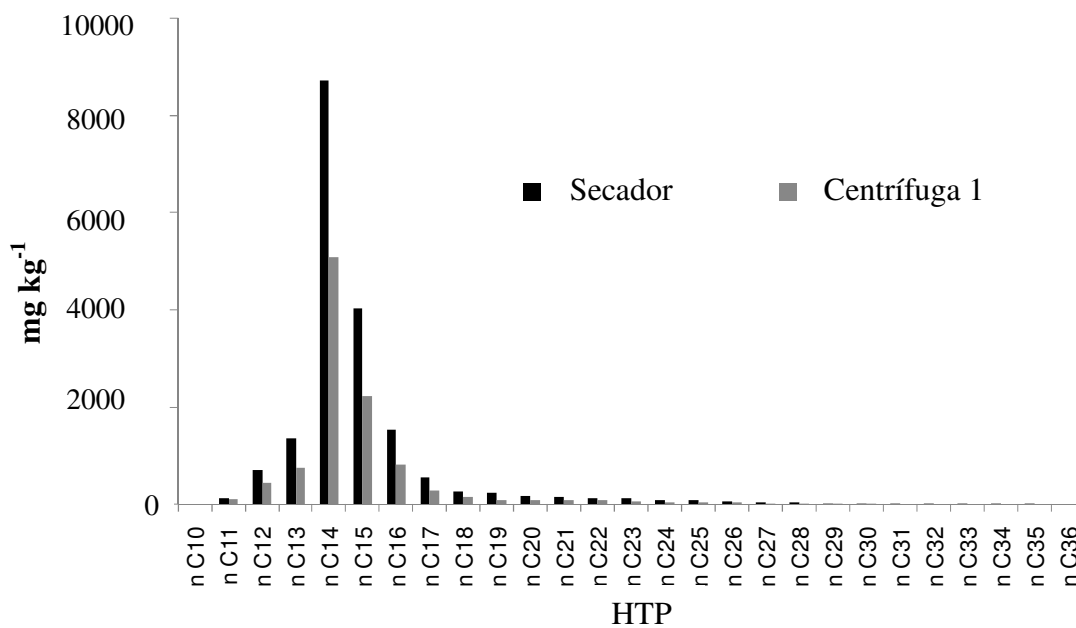


Figura 23. Relação da composição de n-alcenos da quarta composta do secador e da centrífuga do poço 7MGP-98D-BA

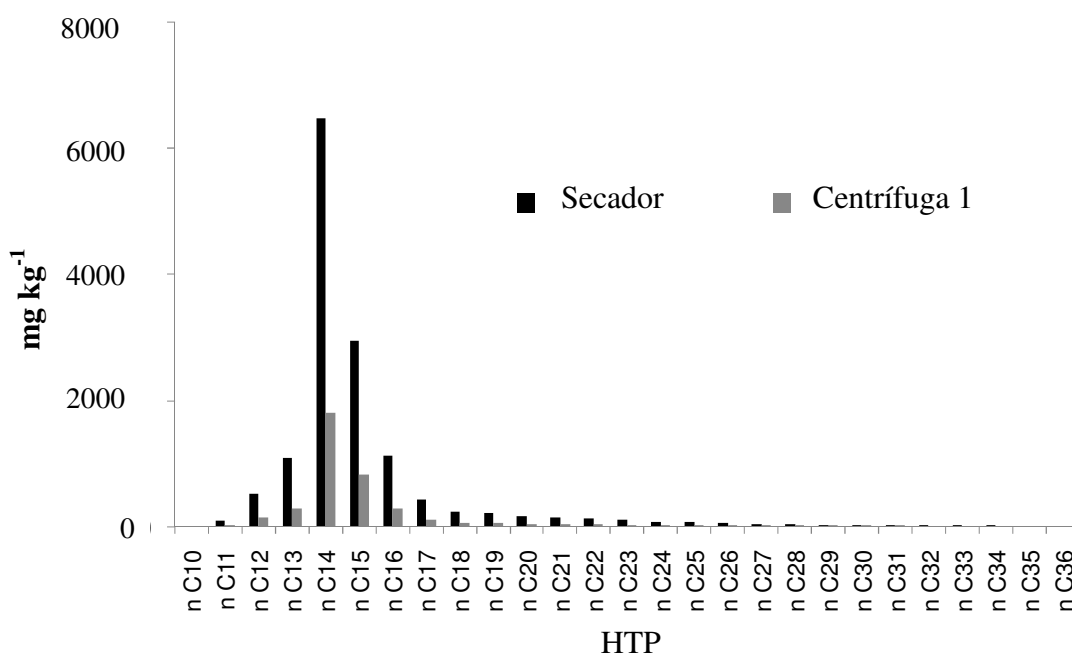


Figura 24. Relação da composição de n-alcenos da quinta composta do secador e da centrífuga do poço 7MGP-98D-BA.

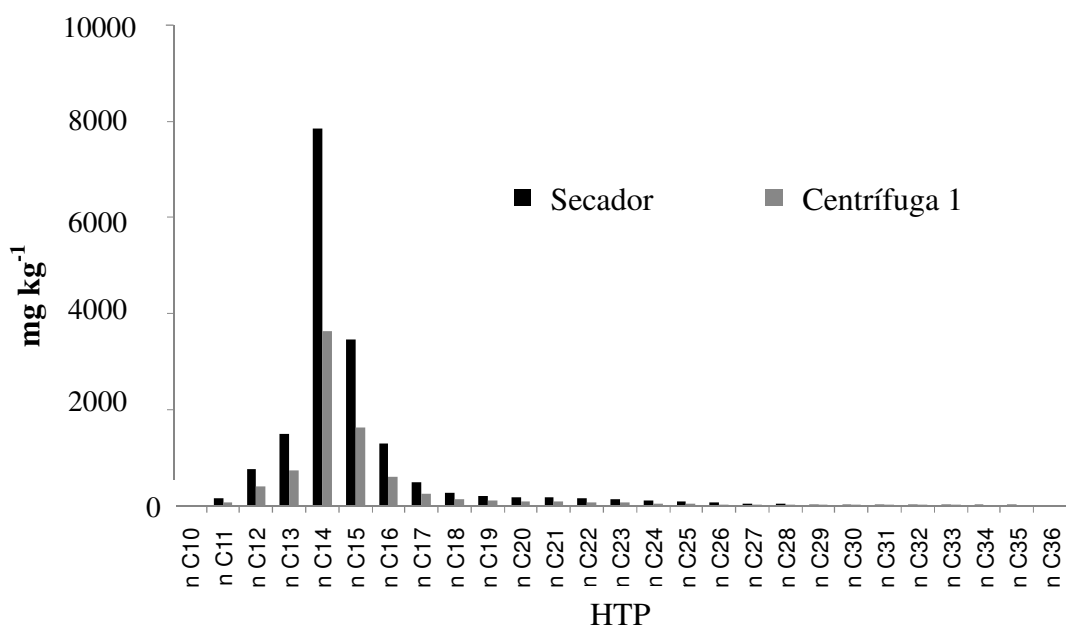


Figura 25. Relação da composição de n-alcenos da sexta composta do secador e da centrífuga do poço 7MGP-98D-BA.

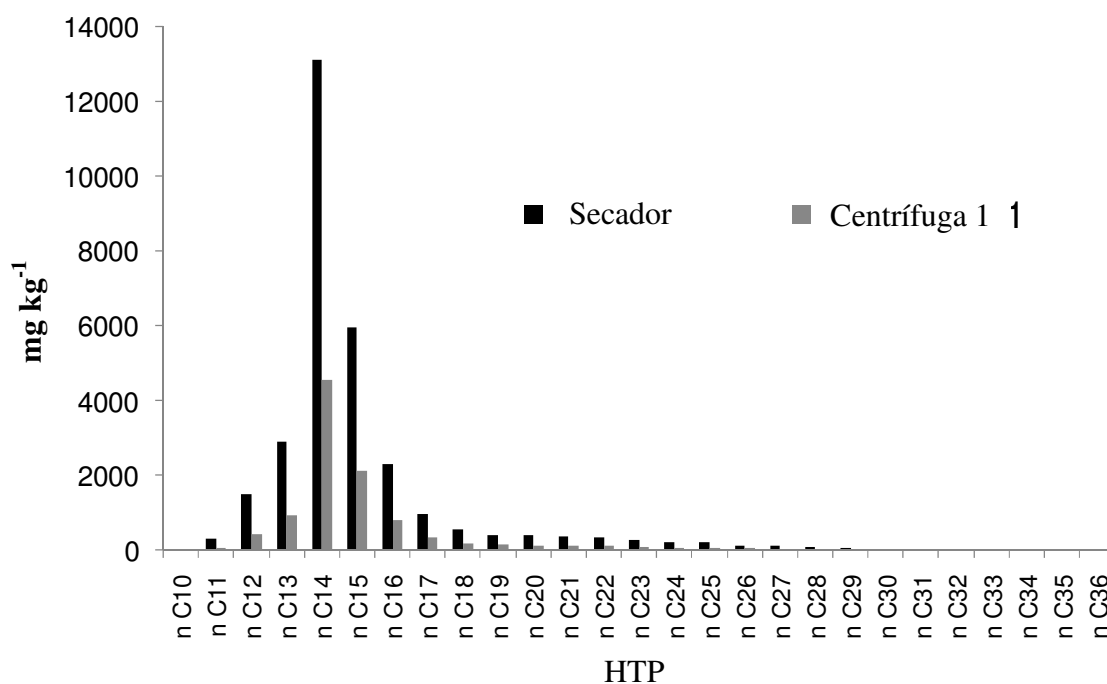


Figura 26. Relação da composição de n-alcenos da sétima composta do secador e da centrífuga do poço 7MGP-98D-BA

A Figura 27 mostra a relação das amostras compostas do poço 7-MGP-98D-BA em função dos equipamentos secador e centrífuga 1, para os resultados de HTP.

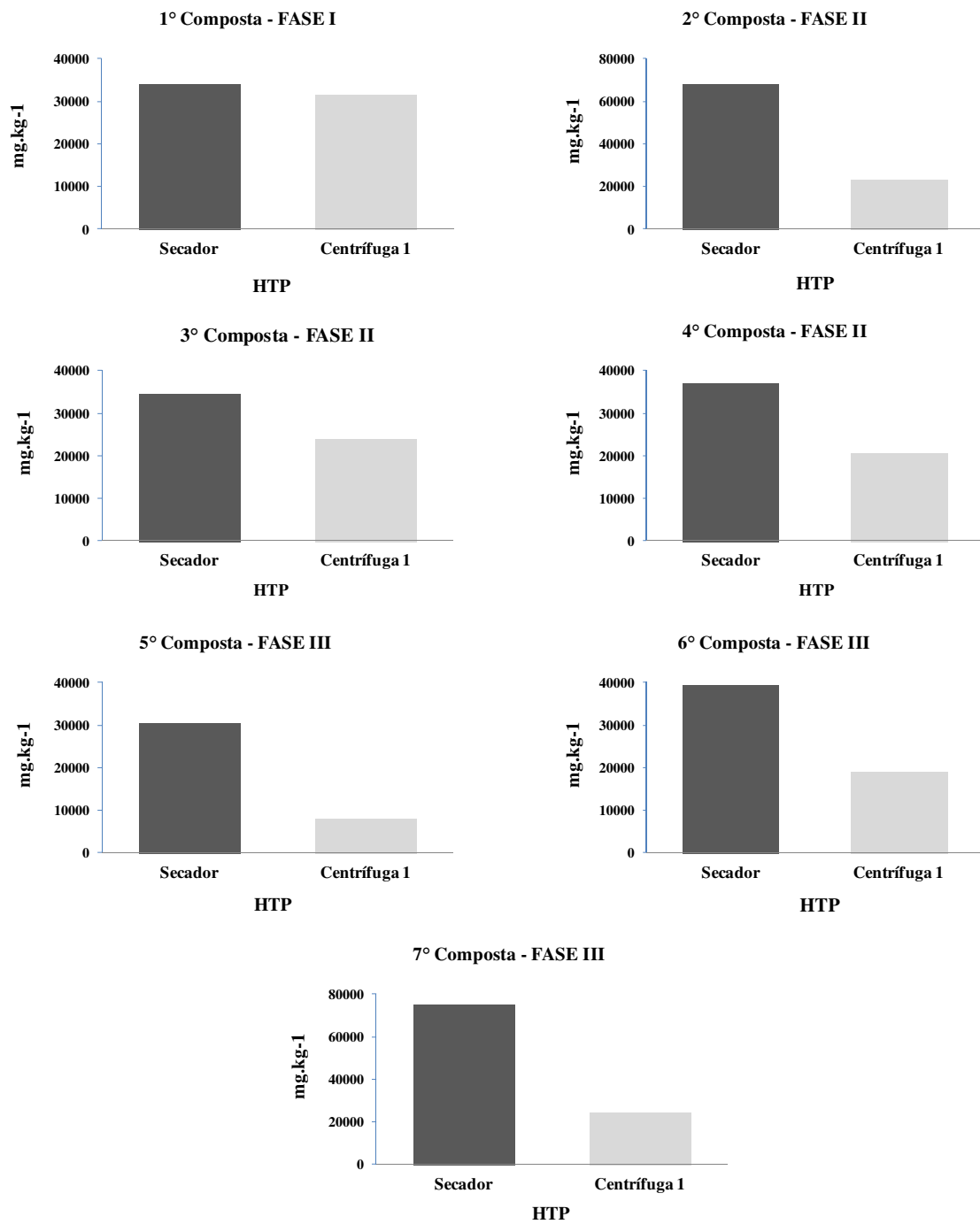


Figura 27. Resultados de HTP das amostras compostas oriundas dos resíduos gerados no secador e centrífuga 1, do poço 7MGP-98D-BA.

3.8 CONCLUSÕES

- O resíduo gerado no secador representa 85% do total gerado no poço;
- Os resíduos gerados foram classificados como Não Perigoso e Não Inerte (Classe II A), porém essa classificação não foi determinada pelo elemento bário;
- Os metais apresentaram distribuições diferenciadas de acordo com os equipamentos;
- Os elementos alumínio, boro, cobalto, cobre, cromo, ferro, manganês e níquel apresentaram maiores concentrações no resíduo gerado pelo secador, evidenciando maiores características das rochas;
- Os elementos arsênio, bário, chumbo, zinco e sódio apresentaram maiores teores nas centrífugas, evidenciando maior influência do fluido;
- O resíduo gerado pela centrífuga 2, após a zona de kick, foi o que apresentou os maiores teores de arsênio e bário.

4 CAPÍTULO III

EFEITO DO POTENCIAL REDOX DO SOLO NA MOBILIDADE E ABSORÇÃO DE BÁRIO POR ARROZ

RESUMO

Devido as poucas informações sobre a dinâmica do bário em solos contaminados com resíduos da perfuração de poços de petróleo, decidiu-se instalar ensaios com sulfato de bário P.A., cujo objetivo era avaliar se sob condições de solos extremamente reduzidos aumentaria a solubilização e como consequência a liberação do bário no solo. A realização desses ensaios foi devido à necessidade de se obter informações, sobre o bário e seu comportamento no solo sob dois pontos importantes no aspecto ambiental: a absorção do elemento pelas plantas e a lixiviação. Para atender a proposta, instalou-se um ensaio em colunas de lixiviação e outro em vasos com plantas de arroz. Em ambos os ensaios utilizou-se amostras de terra coletadas de um Latossolo Vermelho Amarelo e de um Gleissolo Háptico. Foram avaliadas 4 teores de bário (Testemunha, 100 mg kg^{-1} , 300 mg kg^{-1} e 3000 mg kg^{-1}) e sob duas condições de umidade (70% da capacidade de campo e saturado com presença de lâmina de 7 cm). Foi monitorado o potencial redox (Eh) até atingirem valores de -200 mV. Após atingirem esses valores foi simulada uma precipitação pluviométrica de 200 mm dia^{-1} nas colunas, onde foram coletados volumes de 200 mL e avaliados quanto aos teores de bário. No ensaio de vasos realizou-se o plantio do arroz permanecendo durante todo ciclo vegetativo (aproximadamente 3 meses) até serem colhidos e analisados. Também foi realizado o fracionamento geoquímico para o bário pelo método BCR. Os resultados do fracionamento geoquímico, para ambos os solos, demonstraram que em condições de extrema redução, independente da dose, houve aumento nos teores de bário nas formas de maior labilidade e redução nas frações de maior estabilidade. Também foi evidenciado que a condição de redução proporcionou a solubilização do sulfato de bário e como consequência maiores concentrações de bário no extrato lixiviado e nas plantas, o que corroborou com os resultados do fracionamento geoquímico.

Palavras chave: Potencial redox. Contaminação. Sulfato de bário.

ABSTRACT

Due to the limited information about the dynamics of barium in soil contaminated with the residues of oil drilling wells, we decided to install tests with barium sulfate PA. The goal of which being to assess whether if soil, under conditions of extremely low solubility, were to increase its solubility, would the effect be the release of barium in the soil. These trials originated out of a need to obtain information on barium and its behavior in soil in regards to two important points, environmentally speaking: the absorption of the element by plants, and leaching. To focus on the proposal, we used a column leaching test and a rice plant pot test. In both trials we used soil samples collected from a Red Yellow Latosol and a Haplic Gleysol. We evaluated four levels of barium (Witness, 100 mg kg⁻¹, 300 mg kg⁻¹ and 3000 mg kg⁻¹) and under two conditions of humidity (70% of field capacity and saturated with the presence of water depth 7 cm) . The redox potential (Eh) was monitored to reach values of -200 mV. After reaching these values we simulated a rainfall of 200 mm day⁻¹ in the columns, where volumes of 200 mL were collected and analyzed for the levels of barium. In the pot test vessels, rice was planted and maintained throughout its entire vegetative cycle (approximately 3 months) until collected and analyzed. Geochemical fractionation for barium was also carried out using the BCR method. The results of geochemical fractionation, in both soil samples, showed that under conditions of extreme reduction, independent of dose, there was an increase in the levels of barium in the form of greater lability and reduced fractions of greater stability. It was also shown that the condition of reduction allowed for the solubility of barium sulphate and consequently higher concentrations of barium in the leached extract and the plants, which corroborated with the results of geochemical fractionation.

Key words: Redox potential. Contamination. Barium sulfate.

4.1 INTRODUÇÃO

O bário é um elemento químico tóxico, macio, de aspecto prateado, com alto ponto de fusão pertencente ao grupo dos metais alcalinos terrosos. É encontrado no mineral baritina, não sendo encontrado livre na natureza, devido a sua elevada reatividade. O bário está presente em pequenas quantidades nas rochas ígneas, tais como feldspato e micas e também pode ser encontrado como componente natural de combustíveis fósseis (WHO, 1990). 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). É amplamente utilizado na indústria petrolífera, como componente do fluido de perfuração, em função da sua elevada densidade ($4,2 \text{ g cm}^{-3}$). 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.

Quando os solos sofrem o processo de alagamento, o equilíbrio dos elementos e compostos e o metabolismo microbiano são alterados, desencadeando uma série de transformações físicas, químicas e biológicas que leva a um novo estado de equilíbrio desse ambiente, com características bem distintas as encontradas, inicialmente. Esse novo ambiente químico é de grande importância ecológica, pois a mudança no estado de oxirredução modifica a biodisponibilidade e a mobilidade dos diferentes elementos presentes no solo.

Em um ambiente reduzido, a solubilidade do sulfato de bário pode ser alterada (Monnin et al., 2001). Nesse ambiente, os microorganismos anaeróbios que utilizam os compostos oxidados do solo como receptores de elétrons, no seu metabolismo, apresentam a seguinte sequência de transferência de elétrons: o primeiro aceptor 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.

Apesar da baixa solubilidade, estudos indicam que a baritina serve como fonte de sulfato na respiração de bactérias anaeróbias (Romer & Schuwartz, 1965; Bolze et al., 1974; Mc Cready & Krouse, 1980; Baldi et al., 1996). Sendo assim, a baritina pode servir como fonte de sulfato para as bactérias redutoras de sulfatos a sulfetos (Ulrich et al., 2003) promovendo o aumento da solubilidade e uma possível liberação do bário no ambiente (Phillips et al., 2001).

De acordo com os resultados gerados na fase de monitoramento da área em Mato Rico, Paraná, verificou-se que houve contaminação do solo com bário. Entretanto, o bário presente nessa área estava sob a forma não lábil, evidenciado pelo fracionamento geoquímico das amostras coletadas. Apesar do bário presente no solo se encontrar sob a forma de baixa mobilidade, não se sabe se as alterações nas condições de oxirredução do solo poderia ocasionar mudanças na mobilidade e biodisponibilidade do bário e dessa forma potencializar o risco de contaminação para as plantas e águas subterrâneas.

O resíduo de perfuração de poços de petróleo contém parte do fluido de perfuração, na qual um dos constituintes é a baritina, que é sulfato de bário natural. A baritina possui impurezas que para o estudo da dinâmica do bário no solo pode influenciar nos resultados obtidos. Devido às poucas informações sobre o bário e as impurezas contidas na baritina, decidiu-se instalar ensaios com sulfato de bário P.A., no qual objetivo é avaliar: se sob condições redutoras ocorrerá a solubilização e como consequência aumento na mobilidade e biodisponibilidade do bário no solo.

Este trabalho teve como objetivo verificar as alterações na solubilização do BaSO_4 em condições de solos reduzidos e uma possível liberação do bário no ambiente, através de ensaios com colunas de lixiviação e em vasos com cultivo de plantas de arroz.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido em casa de vegetação localizada no campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), no município de Seropédica – RJ.

O estudo da dinâmica do bário foi realizado em dois experimentos, conduzidos em paralelo, sendo um em vasos com cultivo de plantas de arroz (*Oryza sativa*) e outro em colunas de lixiviação. Ambos apresentaram o mesmo volume de solo (5dm^3), teores de bário e umidade. A realização desses dois testes foi devido à necessidade de se obter informações, escassas na literatura, sobre o bário no solo sob dois pontos importantes no aspecto ambiental: a absorção do elemento pelas plantas e a perda por lixiviação, podendo ocasionar a bioacumulação do elemento na cadeia trófica, além da contaminação das águas subterrâneas. Foi escolhido o arroz pelo fato de ser uma cultura que se adapta tanto as condições de sequeiro quanto de inundação.

4.2.1 Coleta dos Solos

Os solos utilizados no presente estudo foram coletados no município de Pinheiral, situado na região do Médio Vale do Paraíba Fluminense, no sul do Estado do Rio de Janeiro, entre as latitudes de $22^\circ 29' 03''$ e $22^\circ 35' 27''$ S, entre longitudes de $43^\circ 54' 49'$ e $44^\circ 04' 05''$ W, Figura 28.

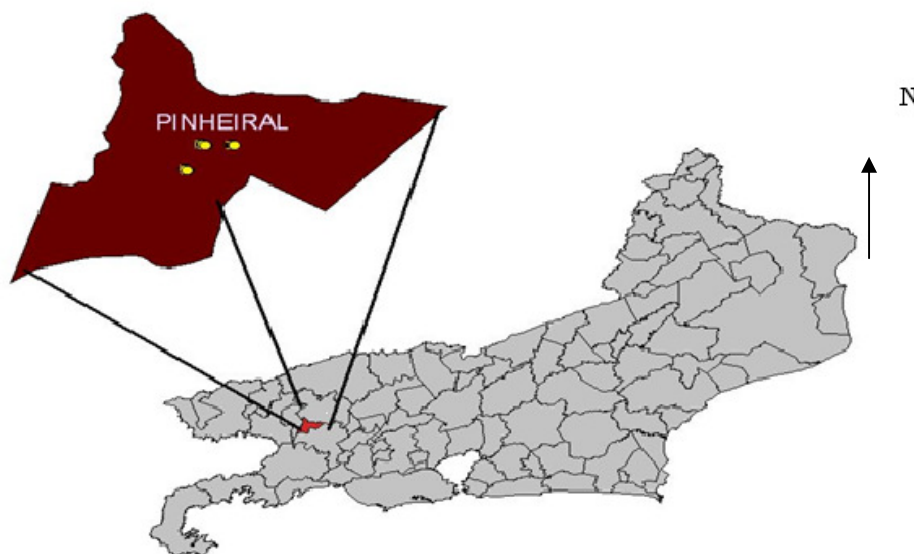


Figura 28. Localização do município de Pinheiral no Estado do Rio de Janeiro.

Fonte: Santos (2009).

Os materiais de solo foram coletados na profundidade de 0-20 cm, possuindo características contrastantes, sendo escolhido o horizonte A de um Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico típico e o horizonte A de um Gleissolo Háplico Tb típico.

A utilização dos horizontes mencionados deve-se ao interesse de avaliar diferentes características dos solos face à dinâmica do bário. O horizonte A do Gleissolo utilizado é um horizonte de textura franca arenosa, o que propiciaria a condição mais crítica devido à baixa retenção de cátions e alta taxa de infiltração de água no solo. O horizonte A do Latossolo apresenta textura argilosa e médio teor de matéria orgânica, fundamental para que ocorram os processos biológicos relacionados com a redução dos compostos dos solos.

Após a coleta, os solos utilizados no experimento foram secos ao ar, destorroados peneirados em tamis de malha de 4,5 mm e homogeneizados (Figura 29). Parte do material coletado foi utilizado na caracterização e montagem desse experimento e a outra parte foi armazenada para utilização nos experimentos posteriores.

As características físicas e químicas das amostras de terra dos solos utilizados foram determinadas, conforme EMBRAPA (1997), por Santos (2009) e são apresentadas nas Tabelas 11 e 13. Também foi realizada a abertura com água régia (pseudototal) (ISO 11466, 1995) para quantificar as concentrações dos metais nos solos em estudo (Tabela 12).



Figura 29. Fotos com a sequência no preparo dos solos: secagem, destorroamento, peneiramento e homogeneização.

Tabela 11. Atributos físicos dos solos estudados.

Prof ⁽¹⁾ cm	Areia ⁽²⁾		Silte	Argila	AN ⁽³⁾	GF ⁽⁴⁾ %	Sil/Arg ⁽⁵⁾	Densidade ⁽⁶⁾		VTP ⁽⁷⁾ %
	AG	AF						Ds	Dp	
	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico típico									
0-20	149	123	132	596	343	42	0,22	1,26	2,91	57
	GLEISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico									
0-20	272	211	267	250	57	77	1,07	1,01	3,15	68

⁽¹⁾Prof= profundidade; ⁽²⁾AG= areia grossa; ⁽²⁾AF= areia fina; ⁽³⁾AN= argila naturalmente dispersa em água; ⁽⁴⁾GF= grau de floculação; ⁽⁵⁾Sil/Arg= relação silte/argila; ⁽⁶⁾Ds= densidade do solo; ⁽⁷⁾Dp= densidade da partícula; ⁽⁸⁾VTP= porosidade total. Fonte: Santos (2009).

Tabela 12. Concentrações pseudototais de bário, ferro, manganês, cádmio zinco, chumbo, níquel e cobre nas amostras do Latossolo Vermelho Amarelo e Gleissolo Háptico utilizados no estudo.

Solos	Elementos (mg kg ⁻¹)								
	As	Ba	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Latossolo Vermelho-Amarelo	N.D	223	N.D	59	64523	1159	41	1,3	68
Gleissolo Háptico	N.D	163	N.D	17	25055	3265	17	9,4	39

*Médias referente a 8 repetições.

N.D - Não detectado.

Tabela 13. Atributos químicos, relação Ki e teores de ferro pelo método citrato bicarbonato (Fed) e oxalato ácido de amônio (Feo) dos solos estudados.

Prof ⁽¹⁾	pH		Complexo Sortivo ⁽²⁾								V ⁽³⁾	m ⁽⁴⁾	P ⁽⁵⁾	C ⁽⁶⁾	Fe _d ⁽⁷⁾	Fe _o ⁽⁸⁾	Fe _o /Fe _d	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ki ⁽⁹⁾
	H ₂ O	KCl	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	SB	Al ³⁺	H ⁺	T										
cm			-----cmol _c /kg-----								%	mg kg ⁻¹	g kg ⁻¹	-----g/kg-----	Ataque Sulfurico 1:1 (%)					
LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico típico																				
0 - 20	5,3	4,3	3,2	2,0	0,01	0,03	5,2	0,2	6,6	9,72	54	3,9	3	10,7	12,5	3,2	0,26	18,6	18,9	1,67
GLEISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico																				
0 - 20	5,3	4,3	4,5	3,6	0,01	0,16	8,3	0,1	10,5	12,4	65	1,8	1	16,6	3,4	1,7	0,50	7,7	5,2	2,52

⁽¹⁾Prof= profundidade; ⁽²⁾SB= soma de bases trocáveis; ⁽²⁾T= CTC a pH 7,0; ⁽³⁾V= índice por saturação de bases; ⁽⁴⁾m= índice de saturação por alumínio; ⁽⁵⁾P= fósforo assimilável; ⁽⁶⁾C= carbono orgânico total

⁽⁷⁾ Ferro extraído com ditionito-citrato-bicarbonato; ⁽⁸⁾Ferro extraído com solução de oxalato de amônio; ⁽⁹⁾ ki=(SiO₂/Al₂O₃)* 1,7.

Fonte: Santos (2009).

4.2.2 Teores de Bário Aplicados ao Solo

Foram aplicadas doses de bário baseadas nos valores orientadores propostos pela CETESB (2005) e CONAMA (2009) e como fonte de bário, utilizou-se o sulfato de bário (BaSO_4) P.A. Os teores de bário foram:

Testemunha - Sem aplicação de bário, sendo os teores naturais apresentados pelos solos coletados;

Dose 1 (100 mg kg^{-1}) - Valor intermediário entre os teores de Referência de Qualidade e o Valor de Prevenção;

Dose 2 (300 mg kg^{-1}) – Valor de Investigação;

Dose 3 (3000 mg kg^{-1}) – Dez vezes o Valor de Investigação.

4.2.3 Teores de Umidade no Solo

Os solos foram mantidos em duas condições de umidades: 70% da Capacidade de campo e saturação, estabelecida e mantendo-se uma lâmina de água (7 cm) na superfície do solo.

4.2.4 Instalação dos Experimentos

Foram preparadas 64 unidades experimentais para o ensaio em colunas (Figura 30A) e 64 unidades experimentais para o ensaio em vasos (Figura 30B).

As colunas de lixiviação foram preparadas utilizando-se tubos de PVC, com 60 cm de altura e 100 mm de diâmetro, onde foi encaixado em sua extremidade funis para facilitar a coleta do extrato lixiviado. Para evitar o escoamento preferencial pelas paredes dos tubos colocou-se no limite entre a parede da coluna e solo parafina inerte.

Tanto os vasos quanto as colunas receberam o volume de 5 dm^3 de solo, que foi seco ao ar e peneirado em tamis de malha de 4,0 mm. As unidades que receberam as doses de bário foram misturadas manualmente com o solo em sacos plásticos e depois colocadas nos vasos e nas colunas. Após receberem as doses de bário, foi aplicado volume de água necessário para atingir os teores de umidade propostos no trabalho. Durante o período de incubação, todas as unidades experimentais foram mantidas sob condição de drenagem impedida e cobertas para evitar a perda de água por evaporação.



Figura 30. Fotos do preparo das unidades experimentais, colunas (A) e vasos (B).

O delineamento experimental utilizado para cada ensaio e classe de solo foi o fatorial (4 x 2) composto por 4 teores de BaSO_4 , 2 teores de umidade e com quatro repetições.

4.2.5 Condução do Experimento

E) Vasos

Após a instalação dos ensaios, foram determinados os valores de pH e Eh (Figura 31), 2 horas após a incubação, a cada 2 dias e depois da primeira semana a determinação foi realizada semanalmente, até a estabilização do potencial redox necessário para que ocorra a redução do sulfato (SO_4^{2-}), a valores em torno de -150 a -200 mV de Eh, para o solo saturado.

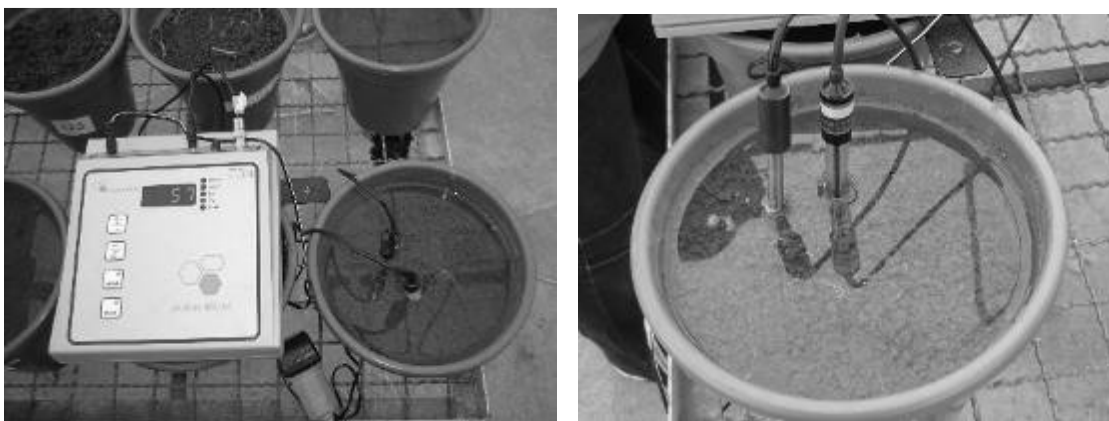


Figura 31. Determinação de forma direta do pH e potencial redox no ensaio em vasos.

O cultivo do arroz (*Oryza sativa*), Cultivar Bico Ganga, foi realizado após atingir os valores de Eh propostos no estudo. A produção de mudas foi realizada a partir de germinação em vasos, em fitotron, método utilizado pelo Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas da UFRRJ (Figura 32). Com a finalidade de minimizar um possível estresse, as mudas foram aclimatadas em casa de vegetação por dois dias antes do transplantio.

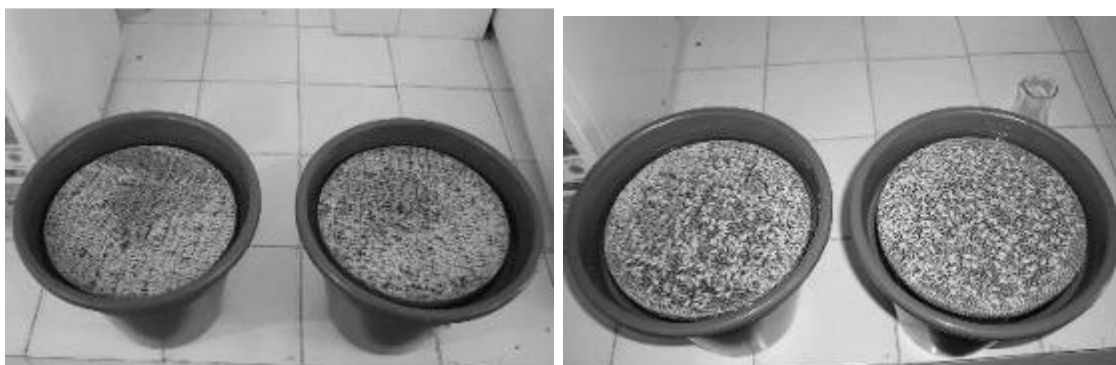


Figura 32. Método de produção de mudas de arroz, adotado pelo Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas da UFRRJ.

O plantio foi feito 10 dias após a germinação (Figura 33), selecionando as mudas mais homogêneas quanto ao tamanho e vigor, colocando-se quatro mudas por vaso e após duas semanas, foram desbastadas deixando cada unidade experimental com apenas duas plantas.

Após o plantio das mudas, em todas as unidades experimentais, os vasos foram colocados em casa de vegetação, conforme demonstrado na Figura 34. Diariamente, foram monitorados os teores de umidade correspondentes a cada unidade experimental, mantendo-se os valores durante toda condução experimental.

As concentrações de nutrientes adicionados aos solos foram determinadas após a obtenção dos resultados da análise química, apresentados na Tabela 13 e o recomendado para a cultura do arroz. A adubação foi realizada de forma parcelada, sendo aplicados no plantio à quantidade equivalente a 80 kg ha^{-1} de N, 40 kg ha^{-1} de P (em dose única) e 40 kg ha^{-1} de K. Após 40 dias foi realizada adubação de cobertura com as quantidades equivalentes a 40 kg ha^{-1} de N e 40 kg ha^{-1} de K.



Figura 33. Mudanças de arroz, cultivar Bico Ganga, com idade aproximada de 10 dias e transplântio das mudanças nas diferentes unidades experimentais.



Figura 34. Unidades experimentais após o plantio das mudanças de arroz em casa de vegetação.

As plantas foram coletadas ao final do experimento, com aproximadamente 120 dias (Figura 35), correspondente ao ciclo vegetativo do cultivar Bico Ganga.



Figura 35. Foto com as unidades experimentais antes de ser realizada a coleta.

Após a coleta, as plantas foram separadas em raiz, parte aérea e grãos (Figura 36A e 36B), e, posteriormente, lavadas em água comum, inicialmente, para retirar o excesso de solo contido nas raízes (Figura 36C) e depois em água destilada e deionizada. Foram deixadas para secar em temperatura ambiente (Figura 36D) por um dia e, posteriormente, secas em estufa a temperatura de 70°C até atingirem peso constante. O material para digestão foi obtido através de moagem tanto das raízes e para parte aérea, em moinho tipo Willey com malha de 2 mm.

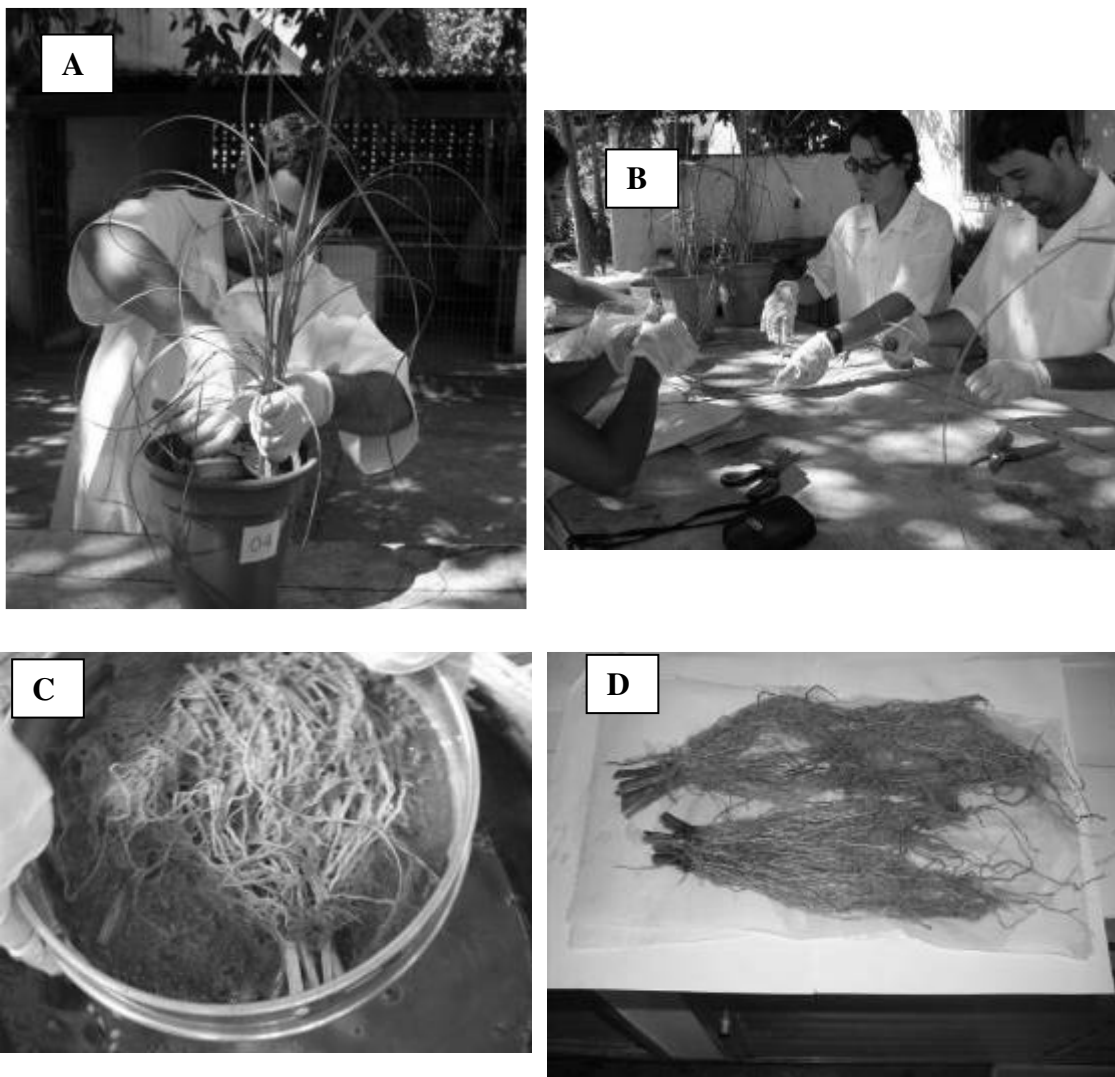


Figura 36. Sequência com a coleta, separação, primeira lavagem e secagem das raízes.

F) Colunas

A condução seguiu a metodologia adotada para o ensaio com os vasos. A Figura 37 demonstra a determinação, de forma direta, do pH e do Eh nas colunas. Ao atingir os valores de potencial redox desejado (-150 a -200 mV), aguardou-se 30 dias, e posteriormente, iniciou-se o teste de lixiviação.



Figura 37. Determinação de forma direta do pH e potencial redox no ensaio com colunas de lixiviação.

O ensaio de lixiviação consistiu na aplicação de uma lâmina de água equivalente à simulação de uma chuva de 200 mm dia^{-1} , correspondendo aplicação total de $1,6 \text{ dm}^3$ de água para a seção da coluna, em uma única vez. O volume total adicionado foi dividido em volumes de 200 mL, que corresponde a $1/8$ do volume de poro das colunas dos solos estudados.

As colunas que se apresentavam saturadas, com a presença de lâmina, foi adicionado água, retirando-se a tampa na saída do funil e coletada, simultaneamente, o volume de 200 mL em recipientes plásticos descontaminados. Para as colunas que se apresentavam a 70 % da capacidade de campo, foi adicionada água até a saturação e só após, colocado o volume correspondente a chuva, também sendo coletado, simultaneamente, na saída do funil o volume de 200 mL. Ao final do ensaio o volume total de água coletado em cada unidade experimental foi de $1,6 \text{ dm}^3$, divididos em 8 recipientes com 200 mL cada. A Figura 38 demonstra como foi realizada a coleta do lixiviado.



Figura 38. Coleta dos volumes referentes a maior chuva nos últimos 40 anos, proposto no ensaio de lixiviação. Em cada frasco foi coletado volume de 100 mL, corresponde a 1/16 do volume poro.

Após a coleta, observou-se que o extrato obtido continha partículas em suspensão e com a finalidade de eliminar essas partículas, cada frasco coletado passou por filtração lenta (Figura 39).



Figura39. Filtração lenta dos frascos coletados que apresentavam partículas de solo na solução.

4.2.6 Análises

G) Fracionamento geoquímico

Após o período de incubação, foi realizado o fracionamento geoquímico do bário em todas as unidades experimentais, em ambos os experimentos (vasos e colunas), com 4 repetições.

O método utilizado para o fracionamento geoquímico dos metais foi o BCR, utilizado por Sahuquillo et al., (1999) e Guedes (2009), que consiste na utilização das soluções extratoras: Solução A - ácido acético ($0,11 \text{ mol L}^{-1}$), Solução B - cloridrato hidroxilamina ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), Solução C - peróxido de hidrogênio ($8,8 \text{ mol L}^{-1}$ a $\text{pH} \pm 2,0 - 3,0$), Solução D - acetato de amônio ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e Extração com Água Régia (ISO 11466, 1995). A seguir segue as etapas e procedimentos para a realização das extrações.

1º Etapa: foram adicionados 40 mL da solução “A” sobre 1g de solo em tubo de centrífuga, tipo Falcon e colocados em agitador de mesa horizontal por 20 horas à temperatura ambiente. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 RPM, sendo a fase líquida retirada e a sólida mantida no tubo e lavado com água deionizada. O procedimento de limpeza consistiu em adicionar um volume de 10 mL de água deionizada aos tubos, agitados por 15 minutos e novamente centrifugados. A suspensão resultante foi adicionada à fase líquida, obtida anteriormente e completado a volume de 50 mL.

2º Etapa: 40 ml da solução “B” foram adicionados ao sólido lavado na 1º etapa e agitado por 20 horas. Após a agitação as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 RPM separando as fases sólida e líquida. O procedimento de limpeza da matriz retida no tubo falcon foi realizado conforme o procedimento da primeira etapa e completados o volume até 50 mL.

3º Etapa: adicionou-se 10 mL da solução “C” ao sólido lavado na 2º etapa permanecendo por 1 hora em temperatura ambiente com ocasional agitação manual. Em seguida, foram adicionados aos tubos mais 10 ml da solução “C”, permanecendo as mesmas em banho-maria a 85°C até a redução do volume a 2-3 mL. Após atingir esse volume, adiciona-se 50 mL da solução “D”, dando sequência a 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 coletado a fase líquida e completado o volume a 50 mL.

4º Etapa: Determinada de acordo com a ISO 11466 (1995). Consiste em pesar 1 g de amostra de solo em tubo de ensaio tipo Pyrex, onde se adicionou 10 cm^3 de água régia (ácido nítrico e ácido clorídrico, na proporção de 1:3) e mantidos à temperatura ambiente durante 16 horas. Posteriormente, o tubo foi colocado em bloco digestor a 130°C durante 2 horas sob condições de refluxo. A suspensão obtida foi então diluída a 50 cm^3 com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido nítrico, filtrada e armazenado em frascos de polietileno a 4°C .

A extração em branco, sem a adição do solo, foram realizadas através dos procedimentos completos, para cada etapa das análises, com os mesmos reagentes e em 3 repetições.

Após a obtenção dos extratos de cada etapa foram determinadas às concentrações de bário, ferro, manganês e zinco por Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), marca Perkin Elmer, modelo OPTIMA 3000.

Os procedimentos adotados na determinação das frações geoquímicas foram, operacionalmente, definidos como:

Fração ácido solúvel [F1] – Obtido através da extração na primeira etapa.

Fração ligada aos óxidos de ferro e manganês [F2] – Obtido após a extração na segunda etapa.

Fração ligada à matéria orgânica [F3] – Obtido após a extração na terceira etapa.

Fração residual [F4] – Obtido pela subtração da quarta etapa pelo somatório das frações anteriores.

H) Ensaio de lixiviação

Os extratos coletados no teste de colunas foram analisados quanto aos teores de Ba, Fe e Mn, comparados com os valores de referência do CONAMA (2005). Os teores dos elementos também foram quantificados em aparelho Espectrômetro de Emissão por Plasma (ICP-OES), marca Perkin Elmer, modelo OPTIMA 3000.

Após a quantificação das concentrações dos elementos em estudo, foi calculado o total removido e o percentual em relação às quantidades presentes em cada tratamento.

I) Ensaio com plantas

O desenvolvimento das plantas foi avaliado quanto ao teor de matéria seca, número de panículas e grãos (cheios e vazios).

As concentrações dos elementos bário, ferro e manganês foram determinados a partir da digestão nitroperclórica, na proporção de 6:1, pelo método de Tedesco et al., (1995).

Com base nas concentrações e produção de matéria seca, foram calculadas as quantidades acumuladas dos elementos nas raízes, parte aérea e grãos.

4.2.7 Validação e Análise dos Dados

Os teores de bário nos extratos de solo e planta foram quantificados em aparelho Espectrômetro de Emissão por Plasma (ICP-OES), marca Perkin Elmer, modelo OPTIMA 3000, com LD (mg kg^{-1}) de 0,036 e LQ (mg kg^{-1}) de 0,36 para bário. 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 (10 repetições). Para validação da determinação do teor pseudototal de bário no solo e nas plantas, utilizaram-se os seguintes materiais certificados de referência: NIST SRM 2709a - San Joaquin Soil e SRM 1573a - Tomato Leaves, que apresentaram concentrações de bário de $979 \pm 28 \text{ mg kg}^{-1}$ (95 % de recuperação) e 63 mg kg^{-1} (93% de recuperação), respectivamente, estando dentro dos intervalos admitidos pelo NIST como normais para as amostras e solo e planta.

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 o programa estatístico SAS[®] versão 9.2 (SAS Institute Inc., Cary, NC, USA).

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Variação do Potencial Redox (Eh) e pH

A variação do potencial redox no Latossolo e no Gleissolo, nos diferentes teores de umidade e em função das semanas de alagamento, tanto para as colunas quanto para os vasos é apresentada nas Figuras 40A e 41A. Observa-se que mesmo com intervalo de duas semanas entre o início do experimento com as colunas, os vasos já na 9^o semana apresentaram valores de Eh próximos aos das colunas, que estavam na 11^o semana de incubação. Apesar da saturação do solo das colunas ter iniciado com duas semanas de antecedência em relação ao dos vasos, ambos atingiram os valores de Eh de -200 mV no mesmo período. Devido a esse comportamento, as avaliações foram iniciadas para ambos os ensaios, ou seja, o plantio do arroz ocorreu no mesmo período do ensaio de lixiviação. O início do teste de lixiviação foi com 14 semanas após o alagamento enquanto que o plantio do arroz ocorreu com 12 semanas.

Observa-se nas Figuras 40A e 41A que, como previsto, houve comportamento diferenciado dos solos em função das diferentes umidades. Avaliando os solos na umidade à 70% da capacidade de campo, verifica-se que ambos apresentaram valores de potencial redox (Eh) próximos, tanto o Latossolo quanto o Gleissolo apresentaram variações de Eh em torno de 400 e 450 mV. Esses valores estão dentro da faixa considerada como solo oxidado, ou seja, apresentam-se com predomínio de O₂ e materiais na forma oxidada (Tian-Yen, 1985).

Quando se compara os diferentes tipos de solos na condição de saturação, verifica-se que com o passar das semanas houve uma queda e posterior estabilização nos valores de Eh abaixo de -200 mV, sendo considerado como solos em condições muito reduzidas. De acordo com literatura científica, esses valores já propiciam a redução do sulfato a sulfeto pelas bactérias (BRS) presentes no solo. Outro ponto interessante é que apesar de, inicialmente, haver uma queda brusca nos valores de Eh para o Gleissolo, nas primeiras semanas, com o passar do tempo ocorreu a estabilização até atingir valores constantes. O Latossolo apresentou uma queda menos acentuada quando comparado com o Gleissolo, entretanto nas últimas semanas os valores apresentados na estabilização são bem próximos.

Apesar de apresentarem valores de potencial redox nos quais já ocorre a redução do sulfato a sulfeto, optou-se por iniciar os ensaios e o fracionamento geoquímico apenas um mês após esses valores serem atingidos, com o objetivo de estabilizar as reações de redução.

Quando um solo é alagado ocorre um déficit de O₂ que provoca uma sucessão entre as bactérias presentes no solo, passando de aeróbicas a anaeróbicas facultativas e obrigatórias. Dessa forma, o aceptor de elétrons que antes era o O₂ passa a ser outros componentes inorgânicos que são então reduzidos. Essa condição 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). A magnitude dessas alterações depende de características do solo como pH inicial, teores de ferro e de manganês, conteúdo de matéria orgânica e grau de cristalinidade dos óxidos presentes (Mello et al., 1992).

Nos solos alagados as atividades de prótons e elétrons estão fortemente envolvidas, quando se avalia a solução do solo. Quando plota-se os valores de pH e Eh em um gráfico, constrói-se um diagrama de Eh-pH (Sparks, 2002). Segundo Camargo et al., (2001) estes dois índices refletem nas atividades de prótons e elétrons no solo, uma vez que o excesso de um proporciona no déficit do outro. Em solos com valores de Eh baixo, geralmente, apresentam valores de pH alto.

Verifica-se nas Figuras 40B e 41B, que ambos os solos presentes nas colunas e nos vasos, apresentaram comportamento compatível com a discussão anterior. Observa-se que no início do experimento os solos apresentaram valores de Eh de 350 mV e valores de pH próximo de 6,0 e com o tempo de incubação, verifica-se redução nos valores de Eh e aumento dos valores de pH. Esse aumento no pH é característico de solos sob condições de alagamento, devido ao consumo de prótons e como resultado espera-se mudança no pH (Ponnamperuma, 1972; Vepraskas & Faulkner, 2001; Sousa et al., 2002; Gonçalves et al., 2008).

Verificou-se que, nas últimas semanas, ocorreu a estabilização dos valores de potencial redox (-200 mV), como também nos valores de pH, sendo esses valores próximos a neutralidade (7,5).

Segundo Camargo et al. (1999), o aumento do pH após a submersão, depende não somente da relação do íon OH^- e do consumo do íon H^+ , mas também da relação de íons H^+ consumidos/elétrons consumidos.

A mudança de pH depende necessariamente de duas condições, um processo de redução bem desenvolvido e a presença suficiente de ferro reduzido. A elevação do pH ocorre devido à presença de Fe^{+2} , amônia e sulfeto, formados sob condições de redução, são mais básicos do que seus compostos oxidados (Ponnamperuma, 1978 e Camargo et al., 1999).

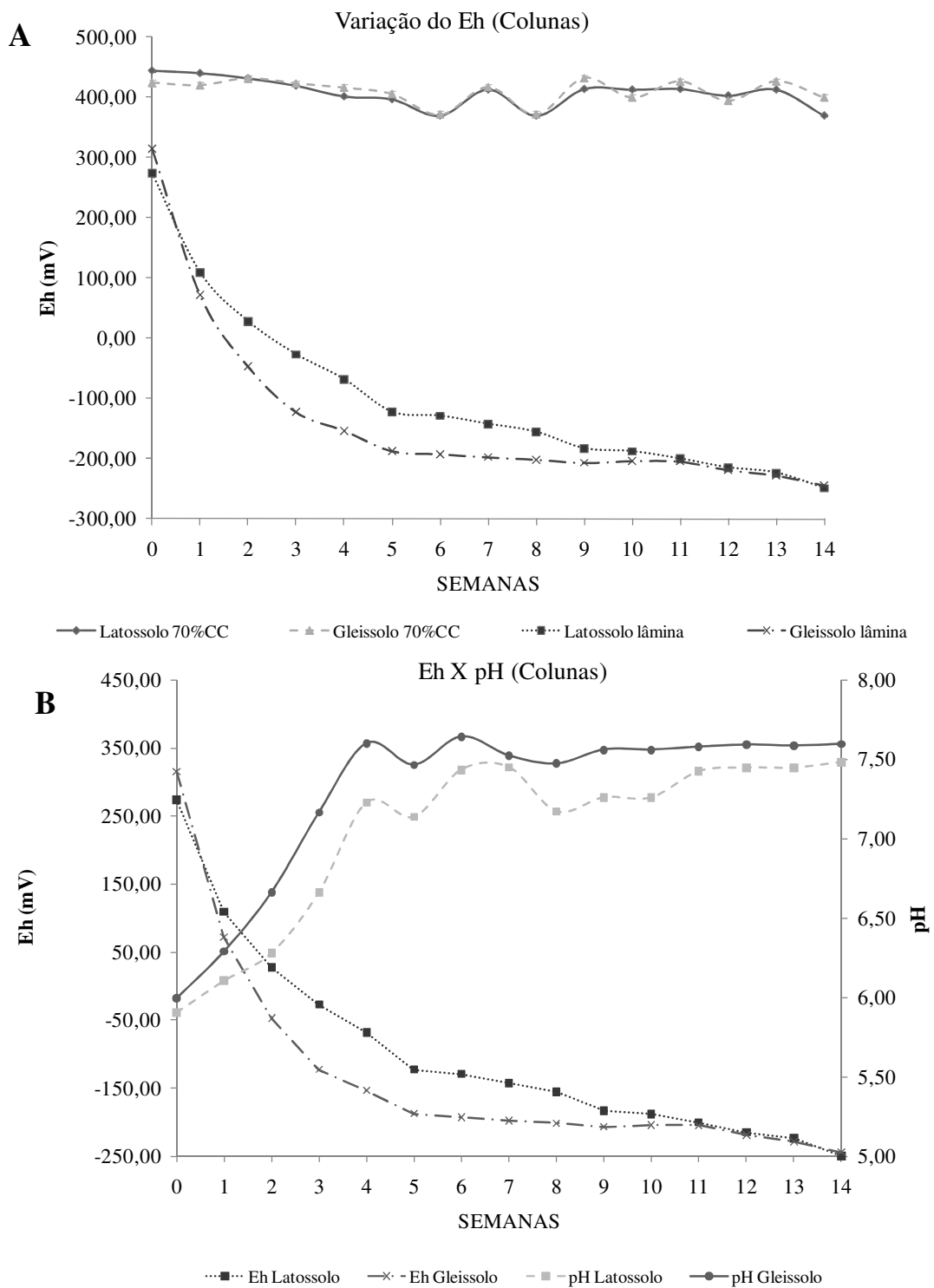


Figura 40. Valores de potencial de oxirredução (Eh) do Latossolo e do Gleissolo, para dois teores de umidade e relação entre Eh e pH da solução em função das semanas após o alagamento nas colunas.

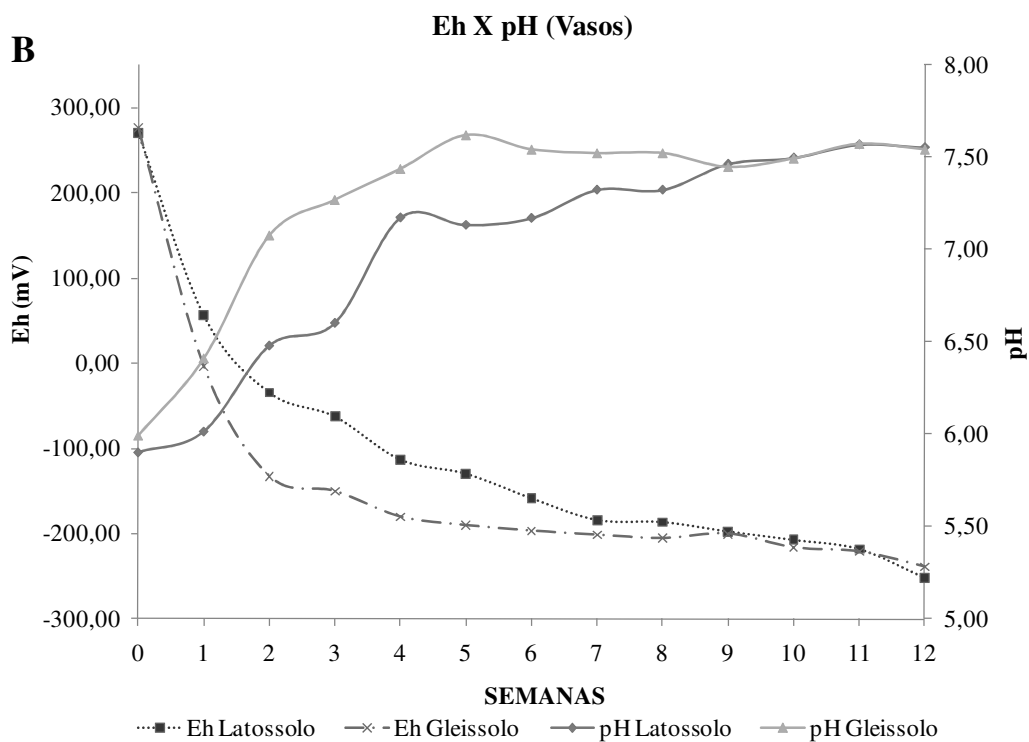
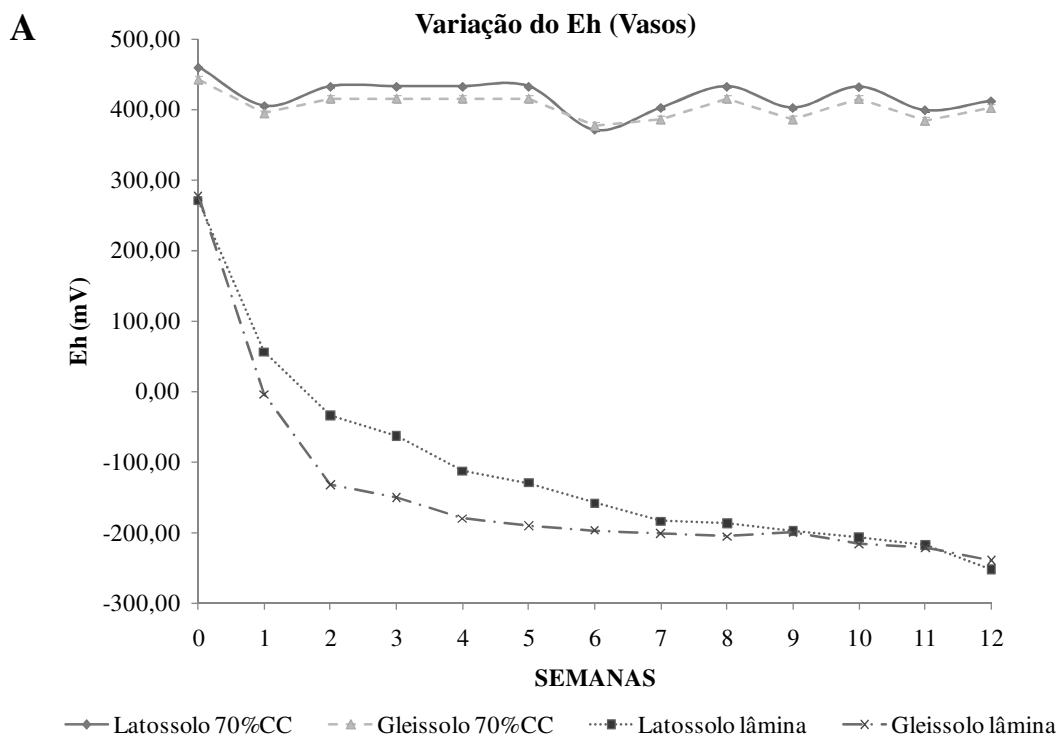


Figura 41. Valores de potencial de oxirredução (Eh) do Latossolo e do Gleissolo, para dois teores de umidade e relação entre Eh e pH da solução em função das semanas após o alagamento nos vasos.

4.3.2 Fracionamento Geoquímico

As médias das distribuições do bário nas diferentes frações geoquímicas, obtidas pelo método BCR, são apresentadas na Tabela 14 para o Latossolo Vermelho Amarelo e na Tabela 15 para o Gleissolo Háplico.

A análise das médias das concentrações de bário nas diferentes frações geoquímicas no Latossolo, demonstra um comportamento diferenciado das frações em função da aplicação das doses de bário. Para a fração ácido solúvel (F1) e Fração ligada a óxidos (F2) há aumento significativo em função das doses para ambos os teores de umidade. Sendo os menores valores encontrados na testemunha e os maiores na dose 3 (3000 mg kg⁻¹). Para a fração ligada à matéria orgânica (F3), somente no solo a 70% da capacidade de campo há diferença significativa entre todas as doses, enquanto que para o solo saturado a testemunha, dose 1 e dose 2, as médias não diferiram estatisticamente a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. Dessa forma, só houve diferença entre a maior dose e as demais. Na fração residual (F4), em ambos os teores de umidade, também não houve diferença significativa entre a testemunha, dose 1 e dose 2, só ocorrendo diferença entre essas doses e a maior (dose 3).

Na fração ácido solúvel (F1) os valores de bário passaram de 17,6 mg kg⁻¹ na testemunha para 220,7 mg kg⁻¹ na dose 3 nos solos com 70% da capacidade de campo. Para os solos saturados a testemunha apresentou teores de bário de 28,5 mg kg⁻¹ e na maior dose valores de 355,9 mg kg⁻¹. Essa fração inclui os elementos que estão em solução, fracamente adsorvidos na superfície dos colóides do solo por interação eletrostática (passíveis de serem trocados) e precipitados com carbonatos (Marín et al., 1997; Filgueiras et al., 2004).

Para a Fração ligada a óxidos (F2) a testemunha apresentou valores de bário de 11,7 mg kg⁻¹ e na maior dose os valores foram de 284,8 mg kg⁻¹ para o solo oxidado, enquanto que no solo saturado os valores de bário foram de 7,4 mg kg⁻¹ na testemunha e de 324,1 mg kg⁻¹ na maior dose. Rodriguez et al., (2009) salienta 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 e consequentemente causar um impacto negativo sobre o solo e a biota (Cholpecka, 1996).

Para a F3 (fração ligada a matéria orgânica) os solos a 70% da capacidade de campo, a testemunha apresentou teores de 4,2 mg kg⁻¹ e na dose 3 396,7 mg kg⁻¹. No solo saturado a testemunha apresentou valores de 3,6 mg kg⁻¹ enquanto que a maior dose o valor de bário foi de 365,3 mg kg⁻¹. Ao avaliarmos as diferentes frações dentre cada tratamento, observa-se que na testemunha, dose 1 e dose 2, os menores valores apresentados foram nessa fração. Esses resultados demonstram a baixa afinidade do elemento bário pela matéria orgânica, visto que, a complexação do elemento pela matéria orgânica é limitada (Bodek et al., 1988). Smeda & Zyrnicki (2002) estudando fracionamento geoquímico do bário, verificaram que apenas 1% do bário apresentava-se na fração ligada à matéria orgânica.

A fração residual (F4) a testemunha apresentou valores de bário de 189,5 mg kg⁻¹ enquanto que a maior dose o valor foi de 2320,7 mg kg⁻¹ nos solos a 70% da capacidade de campo. Para as condições de saturação a testemunha apresentou teores de bário de 183,5 mg kg⁻¹ e na maior dose valor de 2177,7 mg kg⁻¹. Para a fração residual (F4) em todas as doses observou-se os maiores teores de bário, quando comparada com as outras frações geoquímicas. Os maiores valores foram encontrados na fração residual (F4), demonstrando, claramente, a baixa solubilidade do sulfato de bário, visto que, essa é a fração geoquímica mais estável, logo de menor solubilidade, mobilidade e biodisponibilidade. A fração residual está associada principalmente aos minerais primários e secundários que podem conter metais em sua estrutura cristalina. Portanto, esses elementos dificilmente serão liberados nas condições encontradas normalmente na natureza (Dang et al., 2002). Em estudo realizado por Smeda & Zyrnicki (2002), também foi verificado maiores teores de bário na fração residual.

Para a testemunha, que representa as condições naturais de bário para o Latossolo Vermelho Amarelo, verifica-se que na fração ácido solúvel (F1) há um aumento significativo dos teores de bário nas condições em que o solo apresenta redução extrema (saturado). Esse aumento na F1 no solo saturado é seguido de diminuição dos valores de bário na fração ligada aos óxidos. Também é observado que não há diferença nas concentrações do elemento na fração ligada a matéria orgânica (F3). Além da F3 a fração residual também não apresentou diferença nos teores de bário em função dos teores de umidade, indicando que para as condições naturais de bário no solo não há redução para essas frações.

Esses resultados corroboram com a hipótese da solubilização do bário em condições de redução extrema, propostas no estudo, mesmo para as concentrações naturais de bário presentes no solo estudado. Verifica-se que para a F1 houve maiores valores na condição de saturação, enquanto que na F2 ocorreu o inverso, ou seja, a condição de solo saturado promoveu menores valores de bário, indicando que há transferência de parte do elemento da F2 para a F1.

Os solos que receberam as doses crescentes de bário apresentaram comportamento semelhante à testemunha em relação à fração F1. Na fração de maior labilidade (F1) os maiores valores foram encontrados no solo saturado. Na dose 1 houve aumento de $99,9 \text{ mg kg}^{-1}$ para $124,9 \text{ mg kg}^{-1}$ na condição de redução, na dose 2 o solo sob condições de oxidação apresentou teor de bário de $178,2 \text{ mg kg}^{-1}$ e na condição de redução de $265,6 \text{ mg kg}^{-1}$. Na maior dose os valores foram de $220,7 \text{ mg kg}^{-1}$ no solo oxidado e de $355,9 \text{ mg kg}^{-1}$ no solo saturado.

Ao avaliarmos a fração residual (F4), diferentemente da testemunha, a condição de redução provocou alterações nos teores de bário extraído nessa fração. Verifica-se o oposto do ocorrido na F1, ou seja, houve redução significativa dos valores de bário no solo saturado. Observa-se que a redução na dose 1 foi de 23 mg kg^{-1} , na dose 2 de $67,6 \text{ mg kg}^{-1}$ e na maior dose a diminuição foi de 143 mg kg^{-1} .

Nas doses 1 e 3 não houve alterações significativas com a saturação do solo para a fração ligada a óxido. A única dose que apresentou comportamento semelhante à testemunha na fração óxido foi a dose 2, apresentando um decréscimo nos teores de bário com a condição do solo reduzido.

Em todas as doses as condições de saturação não modificaram o comportamento do bário na fração ligado a matéria orgânica.

A distribuição percentual de bário nas diferentes frações geoquímicas apresentou comportamento diferenciado em função da aplicação das doses e em função dos teores de umidade. Na testemunha essa distribuição foi de 8% na F1, 5% na F2, 2% na F3 e 85% na F4 para a condição de solo oxidado, e sob condição de saturação de 13% na F1, 3% na F2, 2% na F3 e de 82% na F4. Dessa forma, observa-se redução no percentual de bário nas frações mais estáveis e aumento na fração mais lábil nas condições naturais de bário no solo.

Para a dose 1 a distribuição na F1, F2, F3 e F4 foi, respectivamente de 31%, 8%, 2% e 59% no solo a 70% da capacidade de campo e de 39%, 7%, 2% e de 52% no solo saturado. Também houve aumento no percentual de bário na fração ácido solúvel e diminuição nas frações ligadas aos óxidos e residual.

Na dose 2 a distribuição na F1, F2, F3 e F4 foi, respectivamente de 31%, 25%, 2% e 42% no solo a 70% da capacidade de campo e de 46%, 20%, 3% e de 31% no solo saturado. Semelhante aos teores de bário anteriores, nessa dose também houve aumento nos teores de bário nas formas mais lábeis em função da saturação do solo. Também se pode perceber que com a aplicação das doses de bário há um aumento no percentual de bário na F1 e diminuição da F2.

Na maior dose a distribuição na F1, F2, F3 e F4 foi, respectivamente, de 7%, 9%, 12% e 72% no solo a 70% da capacidade de campo e de 11%, 10%, 11% e de 68% no solo

saturado. Semelhante aos teores de bário anteriores, nessa dose também houve aumento nos teores de bário nas formas mais lábeis em função da saturação do solo.

Avaliando os resultados obtidos, verifica-se que a condição de redução proporcionou diminuição dos teores de bário nas frações mais estáveis e aumento na fração de menor estabilidade, podendo aumentar o risco de contaminação ambiental. Esse aumento ocorreu devido às condições de extrema redução do solo (-200 mV), no qual há redução do sulfato a sulfeto, possibilitando a liberação do bário para as formas mais lábeis (Romer & Schuwartz, 1965; Bolze et al., 1974; .Mc Cready & Krouse, 1980; Baldi et al., 1996; Crecelius et al., 2007; Alberta Environment, 2009).

Tabela 14. Distribuição do bário (mg kg^{-1}) nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração sequencial, em função das doses e teor de umidade para o Latossolo Vermelho Amarelo. Valores entre parênteses representam o percentual de cada fração em relação ao total.

	Umidade	Testemunha	mg kg ⁻¹			CV
			100	300	3000	
F1	70% C.C	17,6Db (8)	99,9Cb (31)	178,2Bb (31)	220,7Ab (7)	8,81
	Saturado	28,5Da (13)	124,9Ca (39)	265,6Ba (46)	355,9Aa (11)	
F2	70% C.C	11,7Ca (5)	25,6Ca (8)	144,3Ba (25)	284,8Aa (9)	14,87
	Saturado	7,4Cb (3)	22,5Ca (7)	116,6Bb (20)	324,1Aa (10)	
F3	70% C.C	4,2Ca (2)	6,2Ba (2)	10,5Ba (2)	396,7Aa (12)	15,40
	Saturado	3,6Ba (2)	7,8Ba (2)	18,4Ba (3)	365,3Aa (11)	
F4	70% C.C	189,5Ba (85)	191,4Ba (59)	240,0Ba (42)	2320,7Aa (72)	4,04
	Saturado	183,5Ba (82)	167,9Bb (52)	172,4Bb (30)	2177,7Ab (68)	

F1- Fração ácido solúvel; F2- Fração ligada a óxido de ferro e manganês; F3- Fração ligada a matéria orgânica e a sulfetos; F4- Residual. Valores seguidas de mesma letra (maiúsculas na linha e minúsculas na coluna) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%.

Avaliando a distribuição nas diferentes frações geoquímicas do bário no Gleissolo Háplico, observa-se comportamento semelhante ao verificado com o Latossolo Vermelho Amarelo com a aplicação de sulfato de bário.

Para a fração ácido solúvel (F1) e Fração ligada a óxidos (F2) há aumento significativo em função das doses para ambos os teores de umidade. Sendo os menores valores encontrados na testemunha e os maiores na dose 3 (maior dose). Para a fração ligada à matéria orgânica (F3), em ambos os teores de umidade, a testemunha, dose 1 e dose 2, as médias não diferiram estatisticamente pelo teste de tukey a 5% de probabilidade, só ocorrendo diferença entre a maior dose e as demais.

Na fração residual (F4), em ambos os teores de umidade, não houve diferença significativa entre as médias da testemunha e a dose 1, entretanto houve diferença dessas médias com da dose 2 e dose 3.

Ao avaliarmos em cada fração o aumento das médias de bário entre a testemunha e a maior dose observa-se que, na F1 no solo oxidado houve aumento de 113 mg kg^{-1} e no solo saturado de 156 mg kg^{-1} . Na F2 esse aumento foi de 227 mg kg^{-1} no solo oxidado e de 213 mg kg^{-1} no solo saturado. Na F3 houve aumento de 392 mg kg^{-1} no solo oxidado e de 361 mg kg^{-1} no solo saturado. O aumento nos valores de bário para fração residual foi de 2267 mg kg^{-1} no solo oxidado e de 2271 no solo sob condição de saturação.

Ao avaliar o comportamento do bário presente em concentrações naturais no Gleissolo Háplico, utilizado nesse ensaio, observa-se que a distribuição nas diferentes frações geoquímicas foi influenciada em função dos teores de umidade do solo. Semelhante aos resultados apresentados para o Latossolo, também houve diferença significativa entre as médias dos valores de bário em função dos teores de umidade na fração de maior labilidade (F1), sendo encontrados os maiores valores nos solos sob condições de saturação. Esse aumento nos solos saturados foi acompanhado da redução na fração ligada aos óxidos (F2). Para as demais frações (F3 e F4) os teores de umidade não influenciaram nos teores de bário.

Com a aplicação das doses crescentes de bário no solo, observou-se que as frações F1, F2 e F3 apresentaram o mesmo comportamento da testemunha, ou seja, na F1 houve aumento dos teores de bário na condição de saturação, enquanto que na F2 a condição de saturação promoveu diminuição. Na F3 não houve diferença nos teores de bário em função do teor de umidade do solo.

Na Fração residual a única dose na qual os teores de bário diferiram da testemunha, em função do teor de umidade, foi a dose 2. Para essa dose a condição de saturação promoveu menores teores de bário, 115 mg kg^{-1} para a condição de oxidação e de 98 mg kg^{-1} no solo saturado. Diferentemente do Latossolo, o Gleissolo não apresentou diminuição nos teores de bário na fração residual com a condição de extrema redução.

A distribuição percentual de bário nas diferentes frações geoquímicas diferenciou em função da aplicação das doses e em função dos teores de umidade. Na testemunha essa distribuição foi de 17% na F1, 11% na F2, 3% na F3 e 69% na F4 para a condição de solo oxidado, e na condição de saturação de 26% na F1, 9% na F2, 2% na F3 e de 63% na F4. Dessa forma, observa-se redução no percentual de bário nas frações mais estáveis para as frações mais lábeis mesmo nas concentrações naturais de bário.

Para a dose 1 a distribuição na F1, F2, F3 e F4 foi, respectivamente de 37%, 22%, 2% e 40% no solo a 70% da capacidade de campo e de 43%, 15%, 3% e de 40% no solo saturado. Também houve aumento no percentual de bário na fração ácido solúvel e diminuição nas frações ligadas aos óxidos.

Na dose 2 a distribuição na F1, F2, F3 e F4 foi, respectivamente de 24%, 33%, 2% e 41% no solo a 70% da capacidade de campo e de 30%, 27%, 4% e de 40% no solo saturado. Semelhante aos dados anteriores, nessa dose também houve aumento nos teores de bário nas formas mais lábeis em função da saturação do solo. Também se pode perceber que com a aplicação das doses de bário há um aumento no percentual de bário nas frações F1 e F2. Esse aumento pode ser problemático, visto que, essas frações são de extrema importância sob o ponto de vista ambiental, principalmente nas frações que englobam o elemento sob a forma de maior labilidade e potencialmente lábil (Sastre et al., 2001; He et al., 2005).

Na maior dose a distribuição na F1, F2, F3 e F4 foi, respectivamente de 4%, 8%, 13% e 75% no solo a 70% da capacidade de campo e de 6%, 9%, 11% e de 74% no solo saturado. Semelhante aos teores de bário anteriores, nessa dose também houve aumento nos teores de bário nas formas mais lábeis em função da saturação do solo.

Analisando os resultados obtidos com o fracionamento geoquímico do elemento bário para o Gleissolo, observa-se que com as condições de extrema redução, independente da dose, há aumento nos teores de bário nas formas de maior labilidade. Também há redução nos teores de bário, principalmente, na fração ligada aos óxidos.

Tabela 15. Distribuição do bário (mg kg^{-1}) nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração sequencial, em função das doses aplicadas e teor de umidade para o Gleissolo Háplico. Valores entre parênteses representam o percentual de cada fração em relação ao total.

	Umidade	Testemunha				CV
		mg kg^{-1}				
		100	300	3000		
F1	70% C.C	28Db (17)	89Cb (37)	134Bb (26)	183Ab (6)	7,81
	Saturado	42Da (26)	117Ca (43)	167Ba (30)	204Aa (6)	
F2	70% C.C	18Da (11)	57Ca (22)	172Ba (33)	245Aa (8)	11,73
	Saturado	14Db (9)	39Cb (15)	122Bb (27)	227Ab (9)	
F3	70% C.C	4Ba (3)	4Ba (2)	11Ba (2)	396Aa (13)	33,77
	Saturado	4Ba (2)	7Ba (3)	18Ba (4)	365Aa (11)	
F4	70% C.C	113Ca (69)	115Cb (40)	198Ba (39)	2338Aa (74)	7,52
	Saturado	102Ca (63)	98Ca (40)	202Ba (40)	2366Aa (73)	

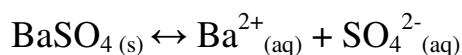
F1- Fração ácido solúvel; F2- Fração ligada a óxido de ferro e manganês; F3- Fração ligada a matéria orgânica e a sulfetos; F4- Residual. Valores seguidas de mesma letra (maiúsculas na linha e minúsculas na coluna) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%.

4.3.3 Ensaio em Colunas de Lixiviação

A Figura 42 apresenta os teores de bário nos extratos lixiviados, para cada volume coletado em função das diferentes doses de sulfato de bário e condições de umidades no Latossolo Vermelho Amarelo.

Observa-se que houve diferenciação dos teores de bário nos extratos lixiviados para as diferentes doses aplicadas, sendo que a maior dose (3000 mg kg^{-1}) propiciou os maiores teores de bário no extrato lixiviado. Esse comportamento foi observado tanto no solo oxidado (70% da capacidade de campo) quanto no solo reduzido (saturado).

Quando se analisa as concentrações nos diferentes pontos de coleta, ou seja, cada volume coletado dentro de cada dose, observa-se que não há diferença entre os teores de bário lixiviado, não apresentando uma tendência de aumento ou redução, mantendo-se praticamente constantes entre o primeiro e o último volume coletado. Esse comportamento, provavelmente, ocorreu devido à baixa solubilidade do sulfato de bário e ao equilíbrio químico do elemento em solução. No momento em que uma pequena fração do bário presente na solução é removida pela lixiviação, o sulfato de bário tende a liberar o elemento para a solução, mantendo-se assim o equilíbrio, conforme demonstrado por BinMerhdhah et al., (2010) na equação que representa o equilíbrio da solubilidade do sulfato de bário.



$$K_{ps} = 1,1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

No solo sem aplicação de BaSO_4 , observou-se os menores teores de bário nas soluções coletadas, correspondente a $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ para a condição oxidada e de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ para a condição de redução. Esses valores correspondem a todos os pontos coletados, não ocorrendo diferença nas concentrações de bário para os diferentes volumes coletados. Nesse tratamento não houve aplicação de BaSO_4 , portanto, esses valores correspondem ao bário, naturalmente presente nesse solo que é passível de ser lixiviado. Na dose 1 todos os volumes coletados apresentaram valores de bário superiores aos da testemunha, indicando que a aplicação do sulfato de bário propiciou maior lixiviação do elemento. Do mesmo modo que na testemunha, os diferentes pontos coletados não apresentaram diferença nos teores de bário, sendo esses valores de $0,9 \text{ mg L}^{-1}$ para a condição de oxidação e de $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ para o solo saturado. Na dose 2, tratamento que simula os teores de bário em um solo contaminado (CONAMA, 2009), os diferentes pontos coletados apresentaram uma pequena diferença nas concentrações de bário. Na condição de oxidação o menor valor foi de $0,9 \text{ mg L}^{-1}$ no primeiro volume coletado e o maior valor foi de $1,4 \text{ mg L}^{-1}$ no sétimo volume coletado. Para a condição de saturação o menor valor foi de $1,3 \text{ mg L}^{-1}$ no sexto volume coletado e o maior valor foi de $1,8 \text{ mg L}^{-1}$ no segundo volume. Para a dose 3, o tratamento que simula um solo com as concentrações de bário 10 vezes acima dos valores de investigação, também houve uma pequena diferença entre as coletas, sendo o menor valor encontrado no ponto 1 ($2,0 \text{ mg L}^{-1}$) e o maior no ponto 7 ($2,7 \text{ mg L}^{-1}$) para o solo com teor de umidade de 70% da capacidade de campo. Para o solo saturado o menor valor foi de $3,8 \text{ mg L}^{-1}$ no primeiro ponto e de $4,4 \text{ mg L}^{-1}$ no terceiro ponto.

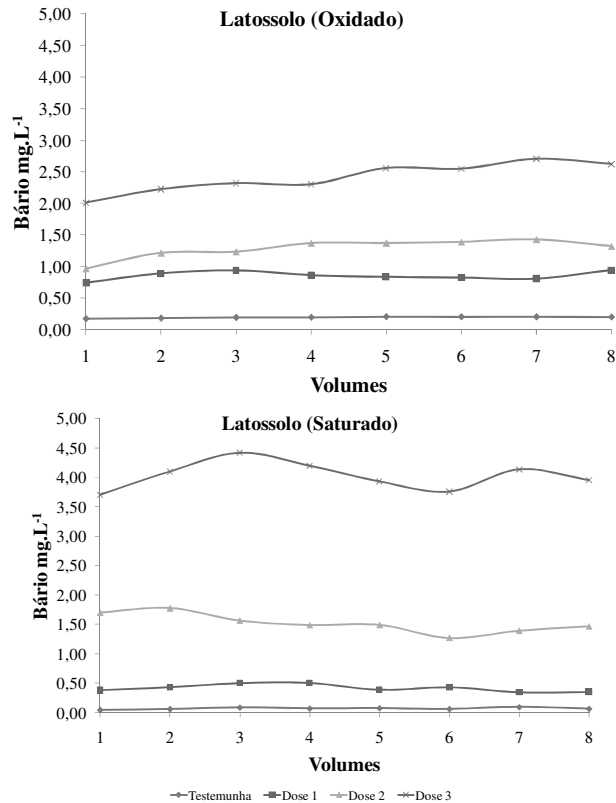


Figura 42. Concentração de bário nos volumes coletados dos extratos lixiviados do Latossolo Vermelho Amarelo, após simulação de precipitação pluviométrica equivalente a 200 mm dia⁻¹, nas diferentes doses de bário e condições de umidade.

Testemunha-sem aplicação de sulfato de Bário; Dose 1=100 mg kg⁻¹ ; Dose 2= 300 mg kg⁻¹ ;
Dose 3 = 3000 mg kg⁻¹

De acordo com o resultado obtido verifica-se que para ambas as condições de umidade, as maiores doses propiciaram os maiores teores de bário lixiviáveis, sendo estatisticamente significativos. No solo oxidado ao compararmos as doses de bário aplicados com a testemunha observa-se que as doses 1, 2 e 3 apresentaram, concentrações de bário no extrato lixiviado de 4, 6 e 12 vezes superiores, respectivamente. Quando se compara os valores de bário no lixiviado nas diferentes doses para as condições de saturação, verifica-se que a dose 1 apresenta valor no extrato lixiviado 4 vezes acima do valor da testemunha, enquanto que na dose 2 está 15 vezes e na dose 3 cerca de 40 vezes superior ao valor da testemunha. Esses resultados indicam que houve um aumento na solubilização do bário sob condições de saturação e baixo potencial redox (Figura 40), principalmente para a maior dose.

A discussão anterior teve como enfoque principal verificar os teores de bário encontrados nos extratos lixiviáveis, nas diferentes doses de BaSO₄ aplicadas em cada solo e para cada condição de umidade. Entretanto, como o objetivo principal do trabalho foi verificar se houve diferença significativa nas concentrações de bário no extrato lixiviado em função dos teores de umidade. Com isso realizou-se uma análise fatorial onde os aspectos avaliados foram em função das doses de BaSO₄ e os teores de umidade (Tabela 16).

Ao analisarmos a testemunha, verifica-se que as concentrações de bário são baixas para ambas as condições de umidade e que não há diferença significativa entre o solo com o teor de umidade a 70% da capacidade de campo e o solo saturado. Na dose 1, diferentemente do que ocorreu com o tratamento anterior, houve diferença significativa entre os teores de

umidades, entretanto as maiores concentrações foram observadas no solo à 70% da capacidade de campo. A concentração observada nesse tratamento foi de $0,9 \text{ mg L}^{-1}$. Na dose que representa as concentrações de um solo contaminado (dose 2) observou-se aumento nos teores de bário em relação à dose anterior, porém, não há diferença significativa em relação aos teores de umidade. Observa-se que mesmo simulando um solo contaminado com bário, a concentração desse elemento no extrato lixiviado foi de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$. Ao simularmos um solo com uma contaminação severa por bário (3000 mg kg^{-1}), observa-se que os valores encontrados no extrato lixiviado também foram superiores aos valores encontrados nas doses anteriores. Para as condições de saturação os valores de bário encontrados foram quase que o dobro das concentrações encontradas no solo oxidado. Esse resultado demonstra o aumento significativo na solubilidade do bário na condição de saturação do solo, visto que, os maiores teores foram encontrados no solo saturado. Entretanto, vale ressaltar que para esse solo, esse comportamento só ocorreu nas doses mais elevadas de bário. Apesar de ocorrer o aumento da solubilização do bário, nesse tratamento, podemos verificar que mesmo para essas condições extremas, i.e., na dose mais elevada e solo altamente reduzido, as concentrações de bário no extrato lixiviado ficaram próximas a $4,00 \text{ mg L}^{-1}$.

Com os resultados obtidos para esse solo, verifica-se que o aumento das concentrações de bário nos extratos lixiviados até as concentrações correspondentes a dose 2, ocorreu devido, principalmente, ao aumento da concentração de bário e não pela condição redutora do solo. Entretanto, para doses mais elevadas além da dose de sulfato de bário, o aumento da solubilidade do bário foi também controlado pelo estado de redução do solo.

Tabela 16. Teores* de bário (mg L^{-1}) coletados nos extratos lixiviados do Latossolo em função das diferentes doses e teores de umidade, simulando taxa de precipitação de 200 mm dia^{-1} .

Tratamentos	Latossolo Vermelho Amarelo				CV
	Testemunha	Doses de Bário (mg. Kg^{-1})			
		Dose 1	Dose 2	Dose 3	
70% C.C	0,19Da	0,85Ca	1,29Ba	2,41Ab	3,87
Saturado	0,09Da	0,42Cb	1,52Ba	4,02Aa	

*Médias correspondentes dos 8 pontos coletados.

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 sulfato de Bário; Dose 1= 100 mg kg^{-1} ; Dose 2= 300 mg kg^{-1} ; Dose 3 = 3000 mg kg^{-1} .

Na Figura 43 são apresentadas as concentrações de bário nos extratos lixiviados para cada volume coletado em função dos tratamentos e teores de umidades no Gleissolo Háplico.

O Gleissolo apresentou comportamento semelhante ao Latossolo, ou seja, a aplicação das doses de sulfato de bário propiciou o aumento das concentrações de bário no extrato lixiviado para ambos os teores de umidade.

Na testemunha os teores de bário mantiveram-se constante tanto para o solo oxidado quanto para o solo saturado, não havendo diferença significativa entre os pontos coletados, sendo essas concentrações de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ para a condição oxidada e de $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ para a condição de redução. De mesma forma que o Latossolo, nesse tratamento não houve aplicação de bário, sendo assim, esses valores correspondem aos teores naturais presente nesse solo e que são passíveis de serem lixiviados. A dose 1 também não apresentou diferença entre os pontos coletados para as condições de oxidação, sendo os valores encontrados de $0,8 \text{ mg L}^{-1}$. Entretanto, para as condições redutoras houve uma pequena diferença entre os pontos coletados, sendo que o menor valor foi no primeiro volume coletado, de $1,6 \text{ mg L}^{-1}$ enquanto

que o maior valor foi no volume 3 de $2,8 \text{ mg L}^{-1}$. Na dose 2, correspondente ao solo contaminado, houve uma pequena diferença entre os pontos coletados, sendo que, para as condições oxidadas o menor valor encontrado foi de $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ no volume 1 e o maior de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ no volume 4. Para as condições de redução o menor valor foi no volume 1 de $2,4 \text{ mg L}^{-1}$ e o maior no volume 6, com valor de $3,4 \text{ mg L}^{-1}$. Para a maior dose e nas condições oxidadas o menor valor encontrado foi de $2,2 \text{ mg L}^{-1}$ no volume 1 e o maior de $3,3 \text{ mg L}^{-1}$ no volume 5, enquanto que para as condições redutoras o menor valor de bário foi de $2,7 \text{ mg L}^{-1}$ no primeiro volume coletado e de $4,3 \text{ mg L}^{-1}$ no volume 4.

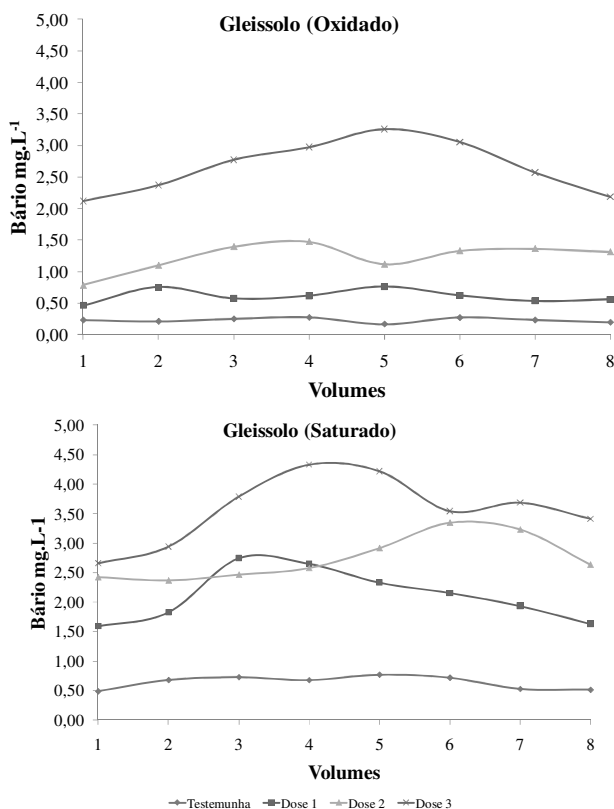


Figura 43. Concentração de bário nos volumes coletados dos extratos lixiviados do Gleissolo Háplico, gerado após simulação de precipitação pluviométrica equivalente a 200 mm.dia^{-1} , nas diferentes doses de bário e condições de umidade.

Testemunha-sem aplicação de sulfato de Bário; Dose 1= 100 mg kg^{-1} ; Dose 2= 300 mg kg^{-1} ; Dose 3 = 3000 mg kg^{-1}

Para o Gleissolo também se optou por fazer a média entre os pontos, a fim de se realizar a análise de variância e teste de médias, para verificar se a diferença entre os teores de bário nos tratamentos é estatisticamente significativa ao nível de 5%. De acordo com os resultados obtidos (Tabela 17) verifica-se que houve aumento significativo do bário lixiviado com o aumento da concentração de bário no solo, sendo que os maiores valores foram encontrados nas maiores doses. Quando se compara os teores de bário nos extratos lixiviados dos tratamentos que receberam sulfato de bário com a testemunha nas condições de oxidação, verifica-se um aumento de cerca 3 vezes na dose 1, de 6 vezes na dose 2 e de 13 vezes na dose 3. Nas condições de extrema redução esse incremento foi de 3 vezes na dose 1, de 4 vezes na dose 2 e de 7 vezes na dose 3. Esses resultados indicam, possivelmente, um aumento da solubilidade do bário nas condições de solos reduzidos.

Ao se avaliar as concentrações de bário nos extratos lixiviados no Gleissolo (Tabela 17), verifica-se que mesmo na testemunha há diferença significativa entre os teores de umidades do solo. O solo saturado apresentou a maior concentração sendo de 0,6 mg L⁻¹. Ao adicionarmos BaSO₄, na dose 1, verifica-se que há uma maior diferenciação entre as concentrações de bário no extrato lixiviado em função dos teores de umidade do solo. Na dose 1 o maior valor foi encontrado no solo saturado. Comportamento semelhante foi verificado na dose 2 de bário, sendo que as concentrações de bário de 2,6 mg L⁻¹ foram superiores a dose anterior. Na maior dose de sulfato de bário apresentou concentrações de bário no extrato lixiviado superiores aos valores encontrados nas doses anteriores, sendo de 2,7 mg L⁻¹ no solo oxidado e de 3,4 mg L⁻¹ no solo saturado. Também houve diferença significativa nas concentrações de bário para os teores de umidade, sendo o maior valor encontrado no solo saturado. Diferentemente, do Latossolo que só houve diferença nas concentrações de bário no extrato lixiviado entre os teores de umidade somente para a maior dose, o Gleissolo apresentou diferença na testemunha, provavelmente, isso ocorreu devido às características distintas nas propriedades físico-químicas existentes entre essas duas classes de solo, como teor de matéria orgânica, constituição na fração argila e as formas de óxido de ferro, o que tem grande influência nos processos de oxi-redução do solo (Seybold et al., 2002).

Tabela 17. Teores* de bário (mg L⁻¹) coletados nos extratos lixiviados do Gleissolo em função das diferentes doses, tipos de solos e teores de umidade, simulando taxa de precipitação de 200mm dia⁻¹.

Gleissolo Háplico					
Tratamentos	Doses de Bário (mg. Kg ⁻¹)				CV
	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	
70% C.C	0,23Db	0,61Cb	1,23Bb	2,66Ab	5,51
Saturado	0,64Da	2,11Ca	2,61Ba	3,36Aa	

*Médias correspondentes dos 8 pontos coletados.

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 sulfato de Bário; Dose 1=100 mg kg⁻¹; Dose 2= 300 mg kg⁻¹; Dose 3 = 3000 mg kg⁻¹.

A resolução 420 do CONAMA (2009) estabelece a concentração do elemento bário de 0,7 mg L⁻¹, como valor de referência (VR) para potabilidade da água. Verifica-se que ao comparar as concentrações de bário no extrato com esses valores, observa-se comportamento diferenciado dos solos em função dos diferentes tratamentos. Para o Latossolo as concentrações de bário na testemunha para ambos os teores de umidade estiveram abaixo do VR. Ao compararmos os valores apresentados na dose 1 (100 mg kg⁻¹), verifica-se que o solo na condição de oxidação apresentou valor superior ao VR, porém para a condição de extrema redução os valores se mantiveram abaixo. Nas doses de bário de 300 e 3000 mg kg⁻¹, observa-se que para as duas condições de umidade, os valores se apresentaram acima do VR. A dose 2 no solo a 70% da capacidade de campo e saturado apresentou o dobro do VR para o bário. Na maior dose e na condição de solo oxidado os valores de bário foram o triplo do VR, enquanto que na condição redutora os valores de bário foram quase que seis vezes superiores ao VR.

De mesma forma, o Gleissolo apresentou para a testemunha em ambas as condições de umidade e na dose 1 com 70% da capacidade de campo, valores de bário no extrato coletado abaixo ao VR. Entretanto, na condição de saturação, na dose 1, os valores ultrapassaram o VR em mais do que o dobro. Nas doses 2 e 3 para todas as condições de umidade, os valores de bário também ultrapassaram o VR, sendo o maior valor apresentado na maior dose e sob a condição de saturação.

Esses resultados evidenciam o risco de contaminação de águas subterrâneas com o bário, para as maiores doses utilizadas e principalmente em solos sob condição de extrema redução.

Os resultados obtidos evidenciaram que apesar da baixa solubilidade do BaSO₄ (USEPA, 2005), verificou-se que houve aumento significativo do bário lixiviado com o aumento da concentração de bário no solo, sendo encontrados os maiores valores na maior dose e nos solos sob condições de redução.

Em ambientes que apresentam extrema redução, bactérias anaeróbicas aumentam a solubilidade do BaSO₄, resultando em maiores concentrações de bário dissolvido (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 resultaram em concentrações elevadas de bário em solução. Diversos trabalhos 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).

A Figura 44 apresenta a quantidade de bário removido por cada volume coletado no lixiviado e o total removido em função das doses aplicadas e teores de umidade para o Latossolo. As quantidades de bário removidas foram calculadas em função das concentrações e do volume de cada ponto coletado (200 mL), sendo que cada ponto representa o somatório da massa de bário removido, ou seja, a massa do volume coletado mais a massa removida do ponto anterior. O oitavo volume representa a massa total de bário removido das colunas de solo. A remoção de bário ocorreu de forma diferenciada, principalmente, em função das doses aplicadas e aumentaram de forma significativa e linear (Figura 44). Verifica-se na testemunha, que houve pouca remoção em cada volume coletado, ocasionando baixa quantidade removida que foi de 0,3 mg, evidenciado pela baixa inclinação da reta que representa esse tratamento. Ao comparar os valores removidos na testemunha com os valores da dose 1, verifica-se que houve maior remoção de bário, entretanto esses valores foram superiores para as condições de oxidação, atingindo um total removido de 1,3 mg de bário enquanto que na condição de saturação foi de 0,7 mg. Para a dose 2 observa-se que houve maior remoção de bário do que nos tratamentos anteriores, porém os valores removidos nas distintas condições de umidade do solo foram bem próximos, sendo de 2,1 mg para o solo oxidado e de 2,3 mg para o solo saturado. Essa pequena diferença na remoção de bário entre as condições de umidade do solo comprova, para o Latossolo, que mesmo para doses de bário de 300 mg kg⁻¹, que corresponde a um solo contaminado, a condição de redução não teve forte influência na solubilidade do bário, visto que o aumento na remoção do elemento foi influenciado, principalmente, pelo aumento das doses e não pela condição de extrema redução. Diferentemente, das doses anteriores a dose 3, as maiores quantidades de bário removidas, nos diferentes volumes, e no total coletado foi influenciado pelas diferentes condições de umidade do solo. Na maior dose para o solo com teor de umidade a 70% da capacidade de campo, verifica-se que o total de bário removido foi de 3,7 mg, enquanto que no solo saturado a remoção foi superior, apresentando valores de 6,6 mg. Esses resultados ratificam os resultados discutidos, anteriormente, da influência das condições de redução na maior solubilidade do bário para essa dose, já que o total removido foi quase que o dobro do valor removido no solo sob condições de oxidação. Esses resultados evidenciam que os teores de bário no extrato lixiviado, são influenciados pelo teor de umidade do solo em doses muito altas, como a testada nesse experimento.

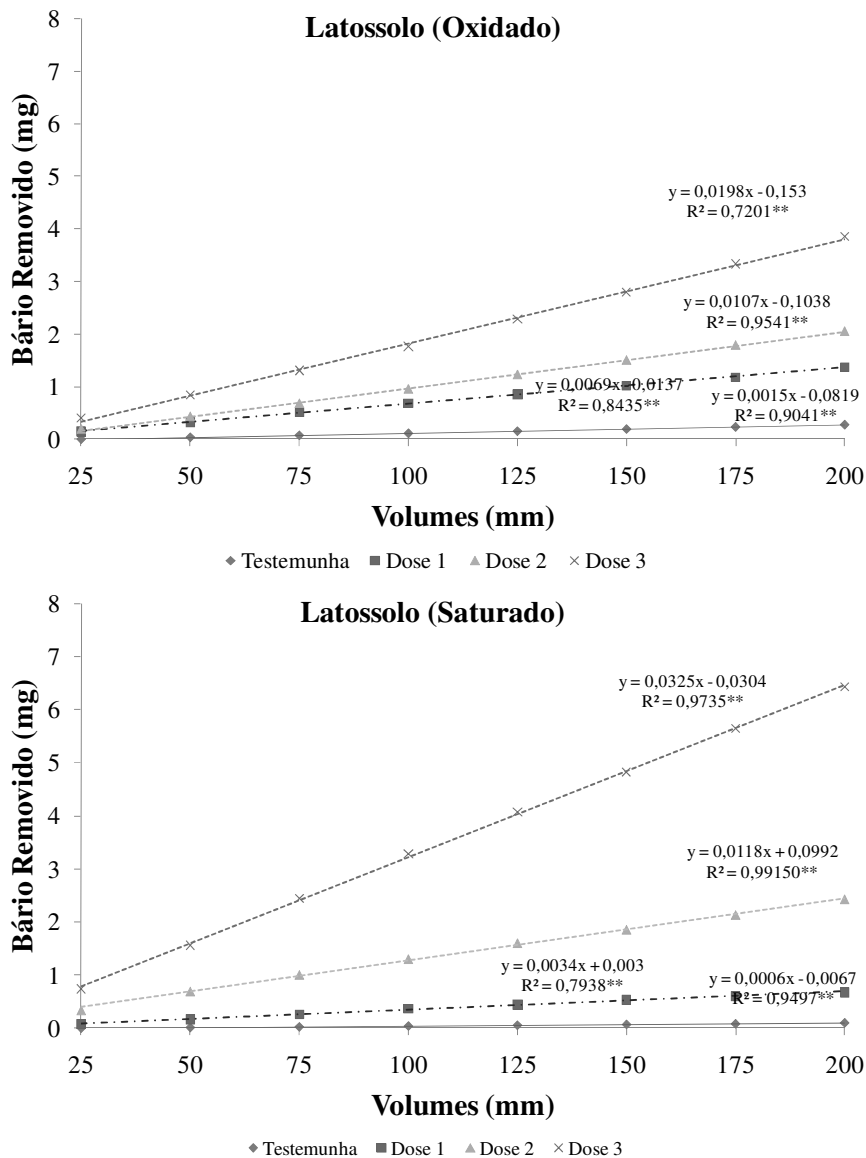


Figura 44. Quantidade de bário (mg) removido em cada volume coletado em função da doses e condições de umidade para o Latossolo.

Testemunha-sem aplicação de sulfato de Bário; Dose 1-100 mg kg⁻¹; Dose 2-300 mg kg⁻¹; Dose 3-3000 mg kg⁻¹

A Figura 45 apresenta a quantidade de bário removido para cada volume coletado e o total removido em função das doses aplicadas e teores de umidade para o Gleissolo. Diferentemente do Latossolo, o bário removido em todas as doses foi influenciado pelos teores de umidade, visto que, mesmo na testemunha as condições de redução promoveram as maiores remoções do elemento. Dessa forma, a remoção de bário ocorreu de forma diferenciada tanto em função das doses aplicadas quanto para os diferentes teores de umidade e o aumento foi significativo e linear. Outro fato que evidencia o aumento na remoção de bário sob condições de redução pode ser verificado pelas equações das retas na qual se observa o maior coeficiente angular. Ao compararmos os valores encontrados para a mesma dose sob condições de saturação, observamos que na condição redutora houve um aumento aproximado de 3 vezes os valores das condições de oxidação. Esse comportamento foi semelhante para todas as doses estudadas. Devido a esses resultados pode concluir-se que

para esse tipo de solo, há uma diferença na remoção de bário entre os teores de umidade mesmo para as menores doses.

Para ambos os solos, verificaram-se que, pelo menos para a maior dose, a condição de redução promoveu as maiores concentrações de bário nos extratos coletados e maior extração do elemento das colunas. Vale ressaltar que apesar da maior solubilização do bário e da maior remoção esses valores foram muito baixos, visto que mesmo sob condições mais restritivas (solo altamente reduzido e contaminado) as quantidades removidas foram muito pequenas em relação ao total de bário presente no tratamento.

Levando-se em consideração as condições mais restritivas do experimento e com a finalidade de se saber qual é a porcentagem de bário removido em relação ao total contido nas colunas, calculou-se o total de bário, que foi de 12000 mg. O total de bário extraído nas condições extremas de redução do Latossolo (6,5 mg) e do Gleissolo (5,8 mg), verificou-se que correspondiam apenas a 0,05% do total da coluna, caracterizando, dessa forma, a baixa solubilidade do BaSO₄. Esses resultados demonstram o baixo potencial de contaminação do lençol freático visto que as condições simuladas nesse experimento foram às mais críticas.

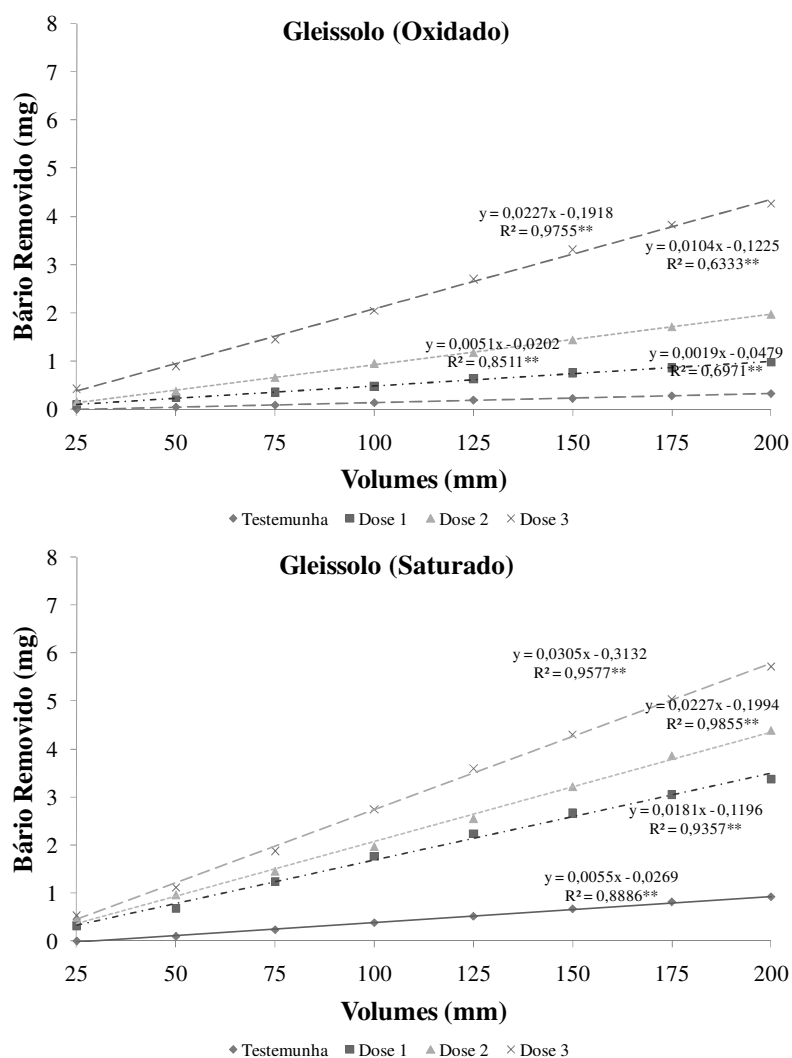


Figura 45. Quantidades de bário, em mg, removido em cada volume coletado em função da doses e condições de umidade para o Gleissolo.

Testemunha-sem aplicação de sulfato de Bário; Dose 1-100 mg kg⁻¹; Dose 2-300,17 mg kg⁻¹; Dose 3-3000 mg kg⁻¹

As médias das concentrações de bário na fração de maior labilidade, pelo método BCR (fração ácido solúvel – F1), antes e após o ensaio de lixiviação para o solo saturado é apresentada na Figura 46. Com a simulação da precipitação pluviométrica e perda do elemento em decorrência da lixiviação, constatou-se que o bário extraído é, possivelmente, proveniente da fração ácido solúvel, visto que, observou-se redução significativa das concentrações extraídas desse elemento após a lixiviação. Esses resultados corroboram com a discussão do fracionamento geoquímico e teores no lixiviado, confirmando que o bário presente no extrato coletado é proveniente da fração química de maior labilidade, sendo o aumento desse elemento potencializado pelas condições de solo em extrema redução.

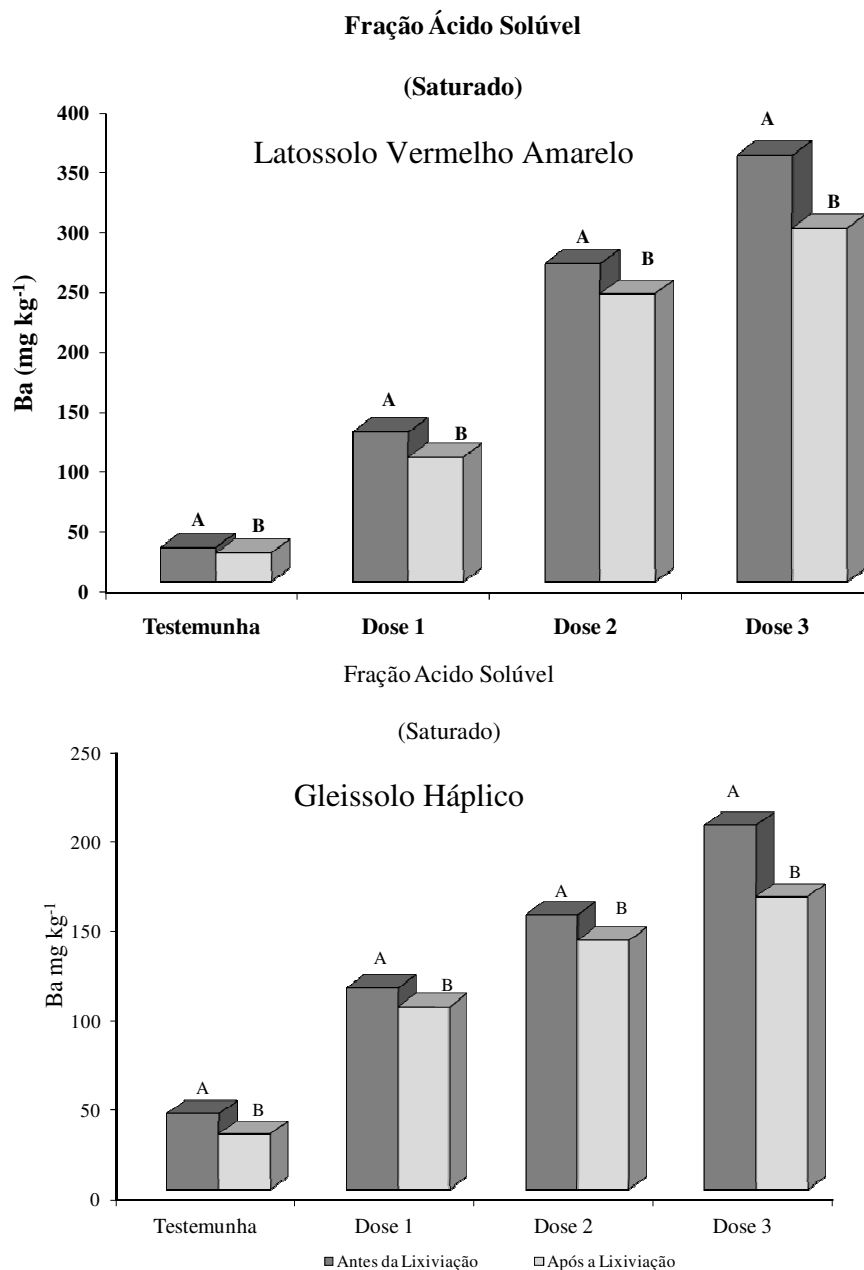


Figura 46. Fração ácido solúvel do elemento bário antes e após a lixiviação, no solo saturado em função das doses de sulfato de bário.

Testemunha - sem aplicação de sulfato de bário; Dose 1-100 mg kg⁻¹; Dose 2-300 mg kg⁻¹; Dose 3-3000 mg kg⁻¹.

Apesar de ocorrer diferenças entre os tratamentos, apenas nas doses de sulfato de bário aplicadas, outros elementos também são influenciados pelos processos de redução do solo, como é o caso principalmente do ferro e do manganês. Antes de ocorrer à redução do sulfato a sulfeto, ocorre a redução de manganês e de ferro (Liesack et al., 2000).

Os valores de ferro no extrato lixiviado para as quatro doses de sulfato de bário em função do teor de umidade dos solos são apresentados na Tabela 18. Como era de se esperar não houve diferença no comportamento do ferro em função das diferentes doses de bário, para ambos os solos, porém houve diferença entre os solos e principalmente entre os teores de umidade. Observa-se que para o Latossolo os teores de ferro no extrato lixiviado não diferiram entre os teores de umidade do solo e se mantiveram acima do padrão de potabilidade (Conama, 2009). Entretanto, no Gleissolo observou-se comportamento distinto entre os teores de umidade, sendo encontrados os maiores valores de ferro nos extratos lixiviados para o solo em condição de elevada redução. Segundo Ponnampertuma et al., (1967) e Liesack et al., (2000), com a redução dos compostos do solo pela inundação há um aumento nos teores de ferro em solução. Entretanto, esses teores são influenciados pelas características do solo, como teor de matéria orgânica e formas e grau de cristalinidade dos óxidos de ferro. Apesar de apresentar teores de óxidos de ferro mais elevados, o Latossolo apresentou menores valores de ferro em solução enquanto que o Gleissolo, na condição de saturação, apresentou maiores teores de ferro no extrato lixiviado. Esse resultado se deve ao fato do Latossolo possuir em sua constituição, predomínio de óxidos de ferro com alto grau de cristalinidade, com valores baixos da relação Feo/Fed e dos valores de ki (Tabela 13). Segundo Phillips et al., 1993 a redução microbiológica de óxidos de Fe parece ser influenciada pelo grau de cristalinidade e pela superfície específica dos mesmos (Roden & Zachara, 1996), com redução preferencial de ferrihidrita e lepidocrocita, em decorrência de sua menor cristalinidade e estabilidade (Liesack et al., 2000). Esses resultados indicam que o Gleissolo apresentou valores mais elevados de ferro em solução devido a sua constituição, formada, principalmente, por óxidos de ferro amorfos, como pode ser verificado na Tabela 13, que mostra valores altos na relação Feo/Fed e de ki. Resultados semelhantes foram encontrados por Lima et al., (2005) estudando solos inundados da Amazônia, verificou que os teores de ferro em solução foram maiores em solos que possuíam altos teores de ferro amorfo.

Tabela 18. Teores* de ferro (mg L^{-1}) coletados nos extratos lixiviados em função das diferentes doses, tipos de solos e teores de umidade, simulando taxa de precipitação de 200mm dia^{-1} .

Latossolo Vermelho Amarelo					
Tratamentos	Doses de Bário (mg kg^{-1})				CV
	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	
70% C.C	0,9Aa	0,2Aa	0,1Aa	0,6Aa	10,51
Saturado	0,4Aa	0,3Aa	0,3Aa	0,4Aa	
Gleissolo Háplico					
Tratamentos	Doses de Bário (mg kg^{-1})				CV
	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	
70% C.C	0,2Ab	0,1Ab	0,1Ab	0,1Ab	15,51
Saturado	23,4Aa	26,4Aa	21,7Aa	22,9Aa	

*Médias correspondentes dos 8 pontos coletados.

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 sulfato de Bário; Dose 1= 100 mg kg^{-1} ; Dose 2= 300 mg kg^{-1} ; Dose 3 = 3000 mg kg^{-1} .

As concentrações de manganês no extrato lixiviado, para as quatro doses de sulfato de bário em função do teor de umidade dos solos são apresentadas na Tabela 19.

Da mesma forma que para o ferro, os teores de manganês não tiveram comportamento diferenciado entre as doses de sulfato de bário, sendo assim não foram influenciados pelas diferentes doses e sim pelo teor de umidade do solo. Para ambos os solos, os maiores teores de manganês foram encontrados para o solo saturado.

Os teores de manganês em ambos os solos apresentaram-se acima dos valores de potabilidade, mesma na condição de oxidação.

Quando comparamos os teores de Mn nos extratos lixiviados entre os solos, observa-se que de modo semelhante aos teores de ferro, o Gleissolo também apresentou os maiores valores.

Ao avaliarmos os teores encontrados no Latossolo, observa-se que apesar de apresentar teores mais elevados na condição de saturação (5 mg L^{-1}), os valores foram bem próximos aos encontrados para o solo com teor de umidade a 70% da capacidade de campo ($2,5 \text{ mg L}^{-1}$). Entretanto, todos os valores dos volumes coletados estiveram acima do padrão para descarte de efluentes. Para o Gleissolo observam-se valores mais altos mesmos para as condições de oxidação, ou seja, houve uma maior concentração do Mn no extrato coletado quando comparado com o Latossolo.

Ao avaliarmos as concentrações de Mn nos extratos coletados, observa-se que a mudança no teor de umidade do solo promoveu o aumento do elemento em solução, passando de 6 mg L^{-1} na condição de oxidação para valores acima de 16 mg L^{-1} no solo reduzido. O Latossolo apresentou como maior concentração de Mn na condição de saturação o valor de 5 mg L^{-1} , enquanto que o Gleissolo apresentou valores acima de 16 mg L^{-1} . Essa maior concentração de Mn no extrato para o Gleissolo também pode ser associado à presença de formas menos estáveis dos óxidos desse elemento. Lima et al.,(2005) também verificaram baixos teores de Mn solúveis em Latossolo e valores mais elevados em solos hidromórficos, como o Gleissolo, com teores variando de 20 a 30 mg L^{-1} .

Tabela 19. Teores* de manganês (mg L^{-1}) coletados nos extratos lixiviados em função das diferentes doses, tipos de solos e teores de umidade, simulando taxa de precipitação de 200 mm dia^{-1} .

Latossolo Vermelho Amarelo					
Tratamentos	Testemunha	Doses de Bário (mg kg^{-1})			CV
		Dose 1	Dose 2	Dose 3	
70% C.C	1,7Ab	1,3Ab	2,3Ab	2,9Ab	8,5
Saturado	5,1Aa	4,5Aa	4,6Aa	6,6Aa	
Gleissolo Háplico					
Tratamentos	Testemunha	Doses de Bário (mg kg^{-1})			CV
		Dose 1	Dose 2	Dose 3	
70% C.C	4,7Ab	6,3Ab	4,3Ab	6,6,5Ab	16,1
Saturado	16,2Aa	16,8Aa	15,9Aa	13,4Aa	

*Médias correspondentes dos 8 pontos coletados.

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 sulfato de Bário; Dose 1= 100 mg kg^{-1} ; Dose 2= 300 mg kg^{-1} ; Dose 3 = 3000 mg kg^{-1} .

4.3.4 Ensaio com Arroz (Vasos)

O desenvolvimento das plantas de arroz foi avaliado pela produção de massa seca nas diferentes partes vegetais e quantidades produzidas de panículas e grãos, em função das diferentes doses de bário e condições de oxirredução dos solos estudados. Os resultados são demonstrados na Tabela 20 para o Latossolo Vermelho Amarelo e na Tabela 21 para o Gleissolo Háplico.

A produção de massa seca sob o ponto de vista das diferentes doses de bário em relação à testemunha não diferiram significativamente em massa para parte aérea, raiz, total vegetativo, panículas, hastes, total da planta, grãos vazios e em unidades produzidas de panículas e grãos vazios (Tabela 20). Entretanto, ao avaliar a massa de grãos cheios na condição de solo em extrema redução, verifica-se que houve diferença entre a maior dose e o solo sem aplicação de sulfato de bário (testemunha). O tratamento que recebeu a maior dose de bário produziu 6,0 g enquanto que a testemunha produziu quase que o dobro. Avaliando a produção de grãos cheios, em quantidades, verifica-se que também houve diferença entre a maior dose e a testemunha, porém essa diferenciação se refletiu para o solo com o teor de umidade equivalente a 70% da capacidade de campo. De acordo com as informações geradas no presente estudo, verifica-se que a aplicação da maior dose de bário (3000 mg kg^{-1}) influenciou de forma negativa a produção de grãos, tanto em massa quanto em quantidades produzidas. Na literatura científica, existem poucas informações disponíveis sobre a influência do bário no metabolismo vegetal, contudo em estudo realizado com soja (*Glycine Max*) cultivada em solução nutritiva, Suwa et al., (2008) encontraram resultados semelhantes, verificando que a aplicação de bário inibiu a atividade fotossintética afetando o desenvolvimento das plantas, principalmente a produtividade, evidenciando assim o efeito fitotóxico do elemento. Llugany et al., (2000) estudando plantas de feijão (*Phaseolus vulgaris*) verificou que mesmo em concentrações baixas o bário também apresentou fitotoxicidade.

Ao avaliar a biomassa produzida em função das diferentes condições de oxirredução dos solos, observa-se que houve diferença significativa para massa de parte aérea, total vegetal (testemunha, doses 1 e 2), grãos cheios, panículas e massa total produzida pelas plantas. Sendo sempre maior para a condição de solo saturado do que no solo com umidade equivalente a 70% da capacidade de campo.

Para a parte aérea o maior teor de umidade proporcionou um incremento médio de aproximadamente 4g quando comparados com o solo a 70% da capacidade de campo. Ao avaliar o total vegetal o incremento médio foi de 6,2g para a testemunha, doses 1 e 2, enquanto que na dose 3 não houve diferença significativa na massa produzida em função dos teores de umidade. Para massa de grãos observa-se que na testemunha houve aumento de 6,7g (70% da capacidade) para 10,3 g (saturado), na dose 1 de 4,7g (70% da capacidade) para 9,3g (saturado), na dose 2 de 4,4g (70% da capacidade) para 7,0g (saturado) e na dose 3 de 4,0g (70% da capacidade) para 6,0 g (saturado). De acordo com os valores obtidos pode-se observar que apesar da condição de solo saturado propiciar aumento na massa de grãos para todas as doses, esse incremento foi menor para a maior dose, já que houve diferença significativa entre as doses. Ao avaliar as quantidades de grãos produzidas observa-se que houve diminuição no número de grãos na maior dose quando comparado com a testemunha, sendo essa redução de 100 grãos para o solo sob condição de 70% da capacidade de campo. Para panículas também foi observado diferença entre a massa produzida, tendo aumento médio de 3,6 g para o solo sob condição de saturação. Ao avaliar a biomassa total produzida pelas plantas de arroz, também foi observado incremento médio de 7,5 g para o solo sob condição de saturação.

Para massa de raiz, total vegetal na maior dose (3000 mg kg⁻¹), grãos vazios, hastes e para unidades de panículas, grãos cheios e vazios não houve diferença significativa, ou seja, os teores de umidade não influenciaram nesses parâmetros.

Tabela 20. Produção de massa seca pelas plantas de arroz e quantidades de panículas, grãos cheios e vazios, nas diferentes doses de bário, condição de umidade para o Latossolo Vermelho Amarelo.

	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea (g)	70% C.C	15,7Ab	15,8Ab	15,8Ab	15,5Ab	12,88
	Saturado	19,9Aa	21,6Aa	19,6Aa	16,6Aa	
Raiz (g)	70% C.C	6,0Aa	5,7Ab	6,3Ab	5,8Ab	18,19
	Saturado	6,7Aa	8,4Aa	8,1Aa	6,7Aa	
Total Vegetal (g)	70% C.C	21,7Ab	21,5Ab	22,2Ab	21,4Aa	11,84
	Saturado	26,6Aa	29,9Aa	27,7Aa	23,2Aa	
Grãos Cheios (g)	70% C.C	6,7Ab	4,7ABb	4,4ABb	4,0Bb	25,11
	Saturado	10,3Aa	9,3ABa	7,0ABa	6,0Ba	
Grãos Vazios (g)	70% C.C	0,5Aa	0,6Aa	0,5Aa	0,7Aa	39,01
	Saturado	0,6Aa	0,5Aa	0,6Aa	0,5Aa	
Panículas (g)	70% C.C	7,4Ab	5,7Ab	5,5Ab	4,3Ab	34,75
	Saturado	10,7Aa	8,9Aa	9,7Aa	7,9Aa	
Hastes (g)	70% C.C	0,3Aa	0,3Aa	0,3Aa	0,3Aa	20,94
	Saturado	0,4Aa	0,4Aa	0,3Aa	0,4Aa	
Total Planta (g)	70% C.C	29,1Ab	27,3Ab	29,7Ab	25,7Ab	14,57
	Saturado	37,3Aa	38,8Aa	33,4Aa	32,2Aa	
Panículas (unidades)	70% C.C	6Aa	6Aa	6Aa	7Aa	15,16
	Saturado	6Aa	6Aa	5Aa	6Aa	
Grãos Cheios (unidades)	70% C.C	221Aa	161ABa	179ABa	121Ba	32,32
	Saturado	259Aa	216Aa	133Aa	205Aa	
Grãos Vazios (unidades)	70% C.C	87Aa	125Aa	78Aa	165Aa	43,09
	Saturado	120Aa	115Aa	159Aa	125Aa	

* Médias correspondentes a 4 vasos contendo 2 plantas. 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 sulfato de Bário; Dose 1=100 mg kg⁻¹; Dose 2= 300 mg kg⁻¹; Dose 3= 3000 mg kg⁻¹.

Verifica-se na Tabela 21 que no Gleissolo Háplico, diferentemente ao ocorrido no Latossolo Vermelho Amarelo, a produção de biomassa das plantas de arroz não diferiram estatisticamente em função das doses de bário aplicadas em ambas as condições de umidade.

Com exceção dos parâmetros massa de grãos vazios, hastes e número de panículas e de mesma forma que o Latossolo Vermelho Amarelo, a produção de biomassa foi

influenciada pela condição de oxirredução do Gleissolo Háplico, sendo encontrados maiores valores para o solo saturado.

O incremento médio em biomassa para a condição de solo saturado na parte aérea foi de 5g, nas raízes de 4g, no total vegetativo de 9g. Já para as quantidades produzidas de grãos cheios houve aumento médio de 164 unidades na condição de solo a 70% da capacidade de campo para 244 unidades na condição de saturação, sendo esse aumento em 80 unidades. O aumento no número de grãos cheios para a condição de saturação foi acompanhado pela diminuição no número de grãos vazios, comprovando que essas condições favoreceram no desenvolvimento das plantas de arroz.

De acordo com os dados obtidos para ambos os solos, observa-se que a condição dos solos com o maior teor de umidade (saturado) influenciou de forma positiva o desenvolvimento das plantas, visto que para a maioria dos parâmetros houve maior produção de biomassa. Sabe-se que apesar de existirem cultivares de arroz adaptadas as condições de cultivo em sequeiro, diversos estudos têm apontado para maiores produtividades dessas plantas sob o cultivo irrigado. Patel et al., (2010) verificaram uma redução média de 27% no rendimento de plantas cultivadas sob solos em condições aeróbica, quando comparadas com cultivo inundado. Essa diminuição também foi relatada por Bouman et al.,(2005) e Peng et al., (2006). No Brasil estudos também vêm apontado para maiores produções em cultivo irrigado. Arf et al., (2001) verificaram que o uso de irrigação promoveu no incrementos de mais de 100% na produção de grãos.

Tabela 21. Produção de massa seca pelas plantas de arroz e quantidades de panículas, grãos cheios e vazios, nas diferentes doses de bário e condição de umidade para o Gleissolo Háplico.

	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea (g)	70% C.C	16,3Ab	17,7Ab	17,7Ab	16,6Ab	11,91
	Saturado	21,9Aa	21,6Aa	23,0Aa	20,6Aa	
Raiz (g)	70% C.C	7,9Ab	9,4Ab	8,6Ab	7,7Ab	24,46
	Saturado	11,9Aa	11,6Aa	10,9Aa	15,3Aa	
Total Vegetal (g)	70% C.C	24,2Ab	27,2Ab	26,3Ab	24,3Ab	15,44
	Saturado	33,8Aa	33,2Aa	33,9Aa	35,9Aa	
Grãos Cheios (g)	70% C.C	7,2Ab	6,6Ab	5,0Ab	6,9Ab	17,46
	Saturado	10,4Aa	9,9Aa	10,1Aa	8,4Aa	
Grãos Vazios (g)	70% C.C	0,3Aa	0,3Aa	0,3Aa	0,4Aa	64,49
	Saturado	0,3Aa	0,3Aa	0,2Aa	0,3Aa	
Panículas (g)	70% C.C	7,8Ab	7,2Ab	5,9Ab	7,3Ab	19,53
	Saturado	11,1Aa	10,5Aa	10,7Aa	10,9Aa	
Hastes (g)	70% C.C	0,3Aa	0,3Aa	0,3Aa	0,4Aa	21,06
	Saturado	0,4Aa	0,4Aa	0,4Aa	0,3Aa	
Total Planta (g)	70% C.C	32,0Ab	34,4Ab	32,3Ab	31,6Ab	12,61
	Saturado	44,8Aa	43,7Aa	44,6Aa	43,7Aa	
Panículas (unidades)	70% C.C	6Aa	7Aa	7Aa	6Aa	12,20
	Saturado	7Aa	7Aa	7Aa	7Aa	
Grãos Cheios (unidades)	70% C.C	184Ab	165Ab	138Ab	169Ab	23,30
	Saturado	260Aa	254Aa	269Aa	192Aa	
Grãos Vazios (unidades)	70% C.C	89Aa	111Aa	147Aa	116Aa	48,9
	Saturado	57Ab	45Ab	35Ab	67Ab	

* Médias correspondentes a 4 vasos contendo 2 plantas. 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 sulfato de Bário; Dose 1=100 mg kg⁻¹; Dose 2= 300 mg kg⁻¹; Dose 3= 3000 mg kg⁻¹.

A concentração de bário nas diferentes partes das plantas de arroz foi de forma diferenciada em função da aplicação de sulfato de bário, principalmente, em função dos teores de umidade do solo são apresentadas na Tabela 22.

Para as plantas de arroz crescidas no Latossolo Vermelho Amarelo na parte aérea, verifica-se que no solo a 70% da capacidade de campo não houve diferença significativa entre os teores de bário absorvidos pelas plantas, apresentando como concentração média de 180 mg kg⁻¹. No entanto, as plantas cultivadas nos solos em condições de extrema redução apresentaram absorção de forma diferenciada, sendo encontrados menores concentrações na testemunha (144 mg kg⁻¹) enquanto que os maiores valores (617 mg kg⁻¹), cerca de 4 vezes

maior, nas plantas cultivadas na maior dose (dose 3). As plantas cultivadas nas doses 1 e 2 não diferiram estatisticamente entre si, porém foram maiores do que a testemunha e menores do que a maior dose, apresentando concentração média do elemento de 327 mg kg^{-1} . Ao comparar os valores de bário apresentados pela parte aérea das plantas cultivadas nas diferentes condições de umidades, verifica-se que para a testemunha (teores naturais de bário) não há diferença significativa. Entretanto, nos tratamentos em que houve aplicação de sulfato de bário, as condições de solo reduzido promoveram maiores valores do elemento. Na maior dose a condição de redução promoveu aumento de 3 vezes no valor de bário na parte aérea, quando comparados com o solo sob condição de oxidação.

As raízes das plantas também apresentaram absorção de forma diferenciada em função das doses de bário aplicadas pra ambas às condições de oxirredução do solo. As plantas cultivadas no teor de umidade equivalente a 70% da capacidade de campo apresentaram concentrações de bário de 61 mg kg^{-1} na testemunha, de 222 mg kg^{-1} na dose 1, de 508 mg kg^{-1} na dose 2 e de 826 mg kg^{-1} . Ao compararmos os valores apresentados entre a testemunha e a maior dose, observa-se aumento de mais de 13 vezes. Para o solo em extrema redução também houve diferença, sendo essa bem maior do que o solo oxidado. A diferença entre a testemunha e a maior dose foi de aproximadamente 36 vezes. Quando se avalia os teores de bário nos grãos observa-se que tanto para os cheios quanto para os vazios foram encontrados maiores concentrações de bário para as plantas cultivadas em solos saturados em relação aos solos a 70% da capacidade de campo, principalmente nas maiores doses.

Analisando os teores de bário nas plantas de arroz cultivadas no Gleissolo Háplico, observa-se que no teor de umidade a 70% da capacidade de campo não houve diferença significativa para as folhas e grãos com o aumento das doses. Contudo, na condição de saturação há diferença entre as doses, sendo encontrados maiores valores na maior dose. Para as folhas o valor encontrado na testemunha foi de 129 mg kg^{-1} , 264 mg kg^{-1} na dose 1, 428 mg kg^{-1} na dose 2 e 620 mg kg^{-1} na maior dose. Observa-se que há um incremento nos teores de bário na parte aérea do arroz, quando cultivados nas doses mais altas de bário. Ao avaliar a absorção do elemento em função das condições de oxirredução, observa-se que na testemunha não há diferença significativa. Entretanto, os solos que receberam as doses de sulfato de bário houve diferença e sempre maior nas plantas cultivadas em solo com extrema redução. Para os grãos cheios observa-se o mesmo comportamento encontrado para as folhas, ou seja, foi encontrado maiores teores de bário para a condição de solo saturado.

Fazendo a associação entre a concentração na parte aérea e raiz, tem-se a translocação do elemento. Tanto para o Latossolo Vermelho Amarelo quanto para o Gleissolo Háplico observa-se que para baixas concentrações ocorre maior translocação de bário da raiz para a parte aérea, porém ao aumentar a concentração do elemento no solo (dose 2 e 3), essa translocação é menor tendo maior retenção do elemento nas raízes. Dessa forma, verificamos que nesse tratamento as plantas podem ter limitado a translocação de metais para a parte aérea, já que a capacidade da planta em imobilizar o metal nas raízes limita sua mobilização para a parte aérea, sendo um dos mecanismos de tolerância de algumas espécies de plantas aos metais pesados (Santos et al., 2007; Jadia & Fulekar, 2009; Magalhães et al., 2011a).

Ainda não estão bem definidos os teores de bário considerados normais e tóxicos para as plantas. Segundo Nogueira et al., (2010) o bário é encontrado normalmente nos tecidos vegetais, em níveis que não podem ser considerados tóxicos na alimentação de animais. Esses autores estudando a absorção de bário por plantas de milho (*Zea mays*) cultivado em solos tratados com lodo de esgoto encontraram valores variando de 90 a 106 mg kg^{-1} , porém esses valores não influenciaram nos desenvolvimentos das plantas, não apresentando sintomas de toxicidade. Em ensaio com soja e em cultivo hidropônico Suwa et al., (2008) observaram elevadas concentração de bário nas plantas, sendo encontrado nas folhas valores de 4970 mg kg^{-1} na maior dose estudada.

Tabela 22. Concentração de bário (mg kg^{-1}) nas raízes, parte aérea e grãos das plantas de arroz, nas diferentes doses de bário, condição de umidade para o Latossolo Vermelho Amarelo e Gleissolo Háptico.

Latossolo Vermelho Amarelo						
	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	70% C.C	133Aa	202 Ab	199 Ab	187 Ab	11,6
	Saturado	144Ca	338 Ba	317 Ba	617 Aa	
Raiz	70% C.C	61 Da	222 Ca	508 Bb	826 Ab	11,8
	Saturado	60 Ca	172 Ca	630 Ba	2157 Aa	
Grãos Cheios	70% C.C	8 Aa	9 Ab	6 Ab	8 Ab	21,7
	Saturado	8 Ca	16 Ba	16 Ba	24 Aa	
Grãos Vazios	70% C.C	26 Aa	45 Aa	21 Ab	26 Ab	30,9
	Saturado	36 Aa	65 Aa	84 Aa	63 Aa	
Gleissolo Háptico						
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	70% C.C	122 Aa	166 Ab	143 Ab	137 Ab	12,9
	Saturado	129 Da	264 Ca	428 Ba	620 Aa	
Raiz	70% C.C	59 Ca	152 Ca	328 Ba	674 Ab	16,7
	Saturado	52 Da	195 Ca	428 Ba	1504 Aa	
Grãos Cheios	70% C.C	6 Aa	6 Ab	5 Ab	6 Ab	23,1
	Saturado	7 Ca	12 Ba	15 ABa	17 Aa	
Grãos Vazios	70% C.C	16 Aa	30 Aa	24 Aa	20 Aa	40,1
	Saturado	12 Aa	19 Aa	16 Aa	22 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 sulfato de Bário; Dose 1=100 mg kg^{-1} ; Dose 2= 300 mg kg^{-1} ; Dose 3= 3000 mg kg^{-1} .

Na Tabela 23 são demonstrados as quantidades de bário acumuladas nas diferentes partes das plantas de arroz, cultivadas no Latossolo Vermelho Amarelo e Gleissolo Háptico.

Avaliando os valores acumulados pelas plantas cultivadas no Latossolo Vermelho Amarelo, observa-se que na parte aérea e grãos para a condição de oxidação não há diferença entre as doses de bário aplicada. Entretanto, esse comportamento não foi apresentado na condição de redução, onde foi observado que as plantas cultivadas na maior dose apresentaram maior acumulação em relação a testemunha.

Para as raízes houve diferença significativa entre a testemunha e as diferentes doses para ambas as condições de umidade.

Ao avaliar o total acumulado pelas plantas observa-se que para a condição de oxidação só há diferença entre a maior dose e a testemunha, enquanto que para a condição de solo reduzido, além da testemunha a maior dose diferenciou de todas as demais.

Ao avaliar a acumulação do bário em função das condições de oxirredução do solo, verifica-se que para as concentrações naturais de bário no solo, não há diferença entre essas condições. Contudo, nas demais doses e com excessão da raiz, que só houve diferença

significativa apenas na maior dose, a condição de extrema redução propiciou maior acúmulo de bário pelas plantas de arroz para todas as doses. Observa-se que para a maior dose, o aumento no acúmulo ocorrido nas plantas desenvolvidas no solo sob condição de extrema redução foi 3 vezes superior para a parte aérea, raiz, grãos cheios e total acumulado. Para os grãos vazios não foram observadas diferenças significativas entre as médias acumuladas entre os diferentes teores umidades do solo.

As plantas cultivadas no Gleissolo Háptico apresentaram comportamento semelhante as plantas cultivadas no Latossolo Vermelho Amarelo. Com exceção da raiz, para as demais partes das plantas não houve diferença significativa na acumulação de bário em função das doses aplicadas, ou seja, a acumulação nas plantas desenvolvidas na testemunha foi a mesma das plantas cultivadas no solo altamente contaminado. Nos tratamentos, sobre condição de extrema redução na parte aérea, houve aumento de mais de 4 vezes ao acumulado na testemunha, enquanto que para os grãos cheios a maior dose representou quase que o dobro. No total acumulado, a maior dose apresentou dez vezes o valor acumulado na testemunha.

A principal diferença observada foi em relação as diferentes condições de oxirredução do solo. Entretanto, na testemunha não foi observado diferença significativa entre os teores de bário acumulado. Para as plantas cultivadas na condição de extrema redução e maior dose, observa-se um acréscimo de bário acumulado de 465% para a parte aérea, 353% para as raízes, 275% para os grãos cheios e 385% para o total acumulado. Para os grãos vazios não foram observadas diferenças significativas entre as médias.

Observa-se, para ambos os solos, que de um modo geral, ocorreu diferenciação nas quantidades de bário acumuladas, principalmente, entre as condições de umidade do solo, sendo encontrado maior acúmulo na condição de solo em extrema redução, com exceção a testemunha. Esses resultados demonstram claramente que as condições de extrema redução proporcionaram a solubilização do sulfato de bário, acarretando em maior disponibilidade do elemento no solo, o que propicia maior absorção e, conseqüentemente, maior acumulação pelas plantas, conforme verificado no fracionamento geoquímico com aumento da fração F1 de maior labilidade. Vale ressaltar que para os grãos cheios esse aumento foi de aproximadamente 300%, o que aumenta o risco de contaminação, visto que os grãos de arroz fazem parte da alimentação básica de muitos países.

Segundo a FAO (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*) o consumo de arroz no mundo é de 84,8 kg/hab/ano, sendo o consumo médio brasileiro de 52,5 kg/hab/ano. Levando em consideração a média mundial verifica-se que o consumo médio diário de arroz por pessoa é de aproximadamente 230 g.

A dose de referência proposta pela USEPA (2005) é de 0,2 mg/kg-mc/dia, como máximo de ingestão diária do elemento por kg de massa corpórea.

Tendo como base as informações acima e os dados gerados nesse ensaio, verifica-se que uma pessoa com 70 kg poderá ingerir no máximo 14 mg de bário por dia. Na condição em que se alimente dos grãos produzidos na condição mais crítica desse ensaio (solo com a maior dose e em extrema redução) e levando em consideração a quantidade correspondente a média mundial de consumo de arroz (230g dia⁻¹), a ingestão total seria de 5,5 mg de bário, o que corresponderia a aproximadamente 40% da dose máxima de referência. Podemos considerar esses valores como altos, visto que o bário é encontrado em muitos grupos de alimento e na água (USEPA, 2005; Ysart et al., 1999). Outro ponto importante nessa avaliação é comparar esses valores com os valores apresentados pelas plantas desenvolvidas no solo que apresentava concentrações naturais de bário. Nessa condição, para o exemplo dado anteriormente, a ingestão diária do elemento seria de 1,8 mg o que corresponde apenas a 13% da dose de referência máxima.

Tabela 23. Acúmulo de bário (mg) nas raízes, parte aérea, grãos e total das plantas de arroz, nas diferentes doses de bário, condição de umidade para o Latossolo Vermelho Amarelo e Gleissolo Háplico.

Latossolo Vermelho Amarelo						
	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	70% C.C	2,06 Aa	3,20 Ab	3,20 Ab	2,90 Ab	15,5
	Saturado	2,85 Ca	7,30 Ba	6,22 Ba	10,84 Aa	
Raiz	70% C.C	0,38 Ca	1,28 BCa	3,24 ABa	4,89 Ab	34,5
	Saturado	0,40 Ca	1,44 BCa	5,13 Ba	14,43 Aa	
Grãos Cheios	70% C.C	0,05 Aa	0,04 Ab	0,05 Ab	0,04 Ab	35,1
	Saturado	0,08 Ba	0,15 ABa	0,12 ABa	0,17 Aa	
Grãos Vazios	70% C.C	0,01 Aa	0,03 Aa	0,01 Aa	0,02 Aa	87,8
	Saturado	0,02 Aa	0,04 Aa	0,06 Aa	0,03 Aa	
Total	70% C.C	2,49 Ba	4,56 ABb	6,49 ABb	7,84 Ab	21,1
	Saturado	3,35 BCa	8,92 Ba	11,53 Ba	25,48 Aa	
Gleissolo Háplico						
	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	70% C.C	1,98 Aa	2,90 Ab	2,49 Ab	2,26 Ab	15,6
	Saturado	2,85 Da	5,68 Ca	9,83 Ba	12,77 Aa	
Raiz	70% C.C	0,45 Ba	1,38 ABa	2,92 ABa	5,08 Ab	42,9
	Saturado	0,57 Ba	2,22 Ba	4,67 Ba	23,00 Aa	
Grãos Cheios	70% C.C	0,04 Aa	0,04 Ab	0,03 Ab	0,04 Ab	27,7
	Saturado	0,08 Ba	0,12 Aa	0,15 Aa	0,15 Aa	
Grãos Vazios	70% C.C	0,01 Aa	0,02 Aa	0,02 Aa	0,02 Aa	98,1
	Saturado	0,01 Aa	0,01 Aa	0,01 Aa	0,01 Aa	
Total	70% C.C	2,49 Ba	4,34 ABa	5,45 ABb	7,40 Ab	28,1
	Saturado	3,50 Ca	8,03 Ca	14,65 Ba	35,93 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 sulfato de bário; Dose 1=100 mg kg⁻¹; Dose 2= 300 mg kg⁻¹; Dose 3 = 3000 mg kg⁻¹.

4.4 CONCLUSÕES

- A condição de redução propiciou o aumento dos teores de bário nas frações de maior labilidade e diminuição na forma mais estável;
- Os maiores teores de bário no extrato lixiviado foram encontrados na maior dose e na condição de solo saturado e estiveram acima dos valores padrões de potabilidade, evidenciando o risco de contaminação do lençol freático;
- Apenas 0,05% do total de bário contido na coluna que recebeu a maior dose foram perdidos por lixiviação;
- Somente a produção de grãos no Latossolo Vermelho Amerelo, foi afetada com as doses de bário, tendo diferença somente entre a testemunha e a maior dose;
- As condições de saturação promoveram maior absorção de bário pelas plantas;
- Apesar das plantas acumularem maiores teores de bário nas condições extremas de redução (saturado e maior dose) esse acúmulo representou apenas 0,2% do total de bário contido no vaso que recebeu a maior dose.

5 CAPÍTULO IV

INTERAÇÃO SOLO E METAIS PESADOS PROVENIENTES DE RESÍDUOS ORIUNDOS DA PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO *ONSHORE*

RESUMO

São poucos os estudos relacionados aos efeitos da disposição de resíduos da perfuração de poços de petróleo e a possível liberação de elementos tóxicos nos solos sob diferentes condições de oxirredução. Esse trabalho teve como objetivo avaliar esses efeitos, através de ensaios de colunas de lixiviação e ensaios em vasos com cultivo de plantas de arroz (*Oryza sativa*). Foram selecionados três resíduos gerados durante a perfuração do Poço7-MGP-98D-BA. A quantidade de resíduo adicionada ao solo foi de forma atingir as concentrações de bário de 300 mg kg^{-1} , 3000 mg kg^{-1} e 6000 mg kg^{-1} . Os solos foram mantidos em duas condições de umidade (70% da capacidade de campo e saturado com presença de lâmina de água). Tanto as colunas quanto os vasos foram incubados e monitorados o potencial redox (Eh) até que, na condição de saturação, atingisse valores de -200mV . Após atingir esses valores, aguardou-se 30 dias para o início da realização dos ensaios. Foram coletadas amostras de cada unidade experimental, onde realizou-se o fracionamento geoquímico dos elementos bário, ferro, manganês, zinco e chumbo. O ensaio de lixiviação consistiu em aplicar uma lâmina de água equivalente a uma precipitação pluviométrica de 200 mm dia^{-1} , onde foram analisados os teores de bário, cádmio, chumbo, ferro, manganês, zinco, sódio e sulfato. Nos vasos, foi realizado o plantio do arroz, permanecendo durante todo ciclo vegetativo (aproximadamente 3 meses) até serem colhidos e analisados. Os resultados obtidos com o fracionamento geoquímico evidenciaram que a condição de extrema redução promoveu o aumento do bário nas frações de maior disponibilidade e diminuição das mais estáveis. Nas colunas foram encontrados resultados semelhantes, onde observou-se que os valores de Eh de -200 mV , promoveram os maiores teores de bário no extrato lixiviado. Também foram encontrados menores valores de sulfato no extrato lixiviado, evidenciando que sob essas condições houve a sua redução, o que também ocasionou o aumento do bário em solução. Para o ensaio em vasos verificou-se que os resíduos secador e centrífuga 1, na maior dose, continha altos teores de sódio total, o que contribuiu com o aumento das formas trocáveis do elemento e dos valores de condutividade elétrica, o que prejudicou o desenvolvimento das plantas na umidade a 70% da capacidade de campo. Também foi observado que a condição de extrema redução promoveu o aumento dos teores de bário absorvidos pelas plantas, principalmente na maior dose. Os elementos arsênio, cádmio, chumbo e zinco nos extratos lixiviados e nas plantas, estiveram em concentrações abaixo do limite de detecção, não havendo incremento significativo desses elementos no solo com a aplicação das doses do resíduo.

Palavras chave: Potencial de oxirredução. Baritina. Fluido de perfuração.

ABSTRACT

There are only a few studies related to the effects of the waste disposal of oil well drilling and the possible release of toxic elements into soil under different conditions of oxi-reduction. This work aimed to evaluate these effects by using column leaching testing and pot testing with the cultivation of rice plants (*Oryza sativa*). We selected three residues generated during the drilling of well 7-PGM-98D-BA. An amount of residue was added to the soil in order to achieve the barium concentrations of 300 mg kg⁻¹, 3000 mg kg⁻¹ and 6000 mg kg⁻¹. The soil samples were kept in two moisture conditions (70% of field capacity and saturated with the presence of water depth). Both the columns and the pot vessels were incubated and monitored for their redox potential (Eh) until they met the condition of saturation, and reached values of -200mV. After reaching these values, we waited 30 days to begin the tests. Samples were collected from each experimental unit, where the geochemical fractionation of the elements barium, iron, manganese, zinc and lead was produced. The leaching test consisted of applying a layer of water equivalent to a rainfall of 200 mm day⁻¹, where the levels of barium, cadmium, lead, iron, manganese, zinc, sodium and sulfate were analyzed. In the pots, rice was planted and maintained throughout its entire vegetative cycle (approximately 3 months) until collected and analyzed. The results obtained from geochemical fractionation showed that the condition of extreme reduction encouraged the increase of barium in the fractions of greater availability and the decrease in the most stable fractions. Similar results were found in the leaching columns, where it was observed that the Eh values of -200 mV, promoted the highest levels of barium in the leachate extract. We also found lower levels of sulfate in the leachate extract, indicating that reduction occurred under these conditions, which also caused an increase in barium as a consequence. In terms of the pot test vessels we found that the dehydrator and centrifuge 1 waste, in the highest dose, contained high levels of total sodium, which contributed to the increase of exchangeable forms of the element and values of electrical conductivity, which hampered the development of the plants in humidity of up to 70% of field capacity. It was also observed that the condition of extreme reduction promoted increased levels of barium absorbed by plants, especially of the highest dose. The elements arsenic, cadmium, lead and zinc in leachate extracts and the plants, were in concentrations below the detection limit, with no significant increase of these elements in soil with the application of residue doses.

Key words: Oxirreduction potential. Barite. Drilling fluid.

5.1 INTRODUÇÃO

É de reconhecida importância, pela sociedade, como um todo a indústria petrolífera, devido aos seus produtos e subprodutos gerados com suas atividades. No entanto, essa atividade gera uma gama de resíduos que se dispostos, sem controle, podem contaminar os solos e afetar a biota e águas subterrâneas. Muitos dos materiais e resíduos associados com perfuração e atividades de produção apresenta um potencial de impacto ao meio ambiente. Esse impacto depende principalmente do material, a sua concentração após o lançamento, e da comunidade biótica que está expostas. Alguns riscos ambientais podem ser significativos, enquanto outros podem ser baixos. A medida mais comum do potencial impacto ambiental de um material é a sua toxicidade (Reis, 1996). Um dos componentes dos resíduos de perfuração que pode ocasionar em periculosidade é o fluido. O fluido é utilizado principalmente na lubrificação e resfriamento da broca, transporte dos fragmentos de rocha gerados e manutenção da estabilidade do poço. Dentre os componentes mais utilizados nos fluidos de perfuração encontra-se a baritina, soda cáustica, cloreto de sódio, entre outros componentes sintéticos. Dessa forma, pode-se dizer que a composição do resíduo gerado vai ser em função do material perfurado e da composição do fluido utilizado. Apesar da composição do fluido ser em função das características de cada perfuração, o resíduo gerado, geralmente, possui altos teores de bário e sódio. Apesar de ter diversos trabalhos que relatam a disposição de fluido de perfuração nos solos (Miller & Honarvar 1975; Monaghan et al. 1976; Miller & Pesaran 1980; Odu & Chukwura, 1983), existem poucas informações sobre a classificação desses resíduos, segundo sua periculosidade (ABNT, 2004) e disposição desse material no solo. Principalmente no que diz respeito a influência das mudanças nas condições de oxirredução dos solos na dinâmica dos elementos potencialmente tóxicos que constituem o resíduo.

Este trabalho teve como objetivo verificar a influência da aplicação do resíduo de perfuração de poços de petróleo em solo 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 com cultivo de plantas de arroz.

5.2 MATERIAL E MÉTODOS

Devido as informações geradas no experimento com sulfato de bário P.A (capítulo II), optou-se em utilizar-se o Gleissolo Háptico coletado em Pinheral-RJ (Figura 28) e a mesma espécie vegetal (*Oryza sativa* – cultivar Bico Ganga), para a realização do estudo com os resíduos gerados durante a perfuração de poços de petróleo. Esse ensaio foi semelhante ao ensaio instalado com sulfato de bário, tendo como principal diferença a fonte de bário, i.e, nesse ensaio foram utilizados os resíduos gerados durante a perfuração de um poço de petróleo. Também foram instalados dois ensaios, um em colunas de lixiviação e outro em vasos cultivados com plantas de arroz, para cada resíduo. O ensaio de colunas foi utilizado para avaliar o potencial de contaminação de águas subterrâneas, provenientes dos resíduos, enquanto que o ensaio em vasos com arroz avaliou-se a absorção dos metais pesados e a sua influência no desenvolvimento das plantas e a contaminação dos grãos de arroz.

5.2.1 Escolha dos Resíduos

Através dos dados gerados na caracterização (capítulo III) foram selecionados três resíduos, um por equipamento, que serviram como fonte de bário. Os resíduos selecionados foram aqueles que se apresentavam como os mais restritivos quanto aos teores de arsênio, chumbo e, principalmente, bário para cada tipo de equipamento, representando a condição mais crítica para o trabalho.

Os resíduos selecionados para realização dos experimentos foram:

- 3° amostra composta do secador;
- 3° amostra composta da centrífuga 1;
- 2° amostra composta da centrífuga 2.

5.2.2 Preparo das Amostras

As amostras simples dos resíduos que geraram cada amostra composta foram colocadas para secar e após, passadas em peneira de 4,5 mm e homogeneizadas com auxílio de bentoneira. As amostras referentes a cada resíduo foram preparadas de forma separada por equipamento (Figura 47).

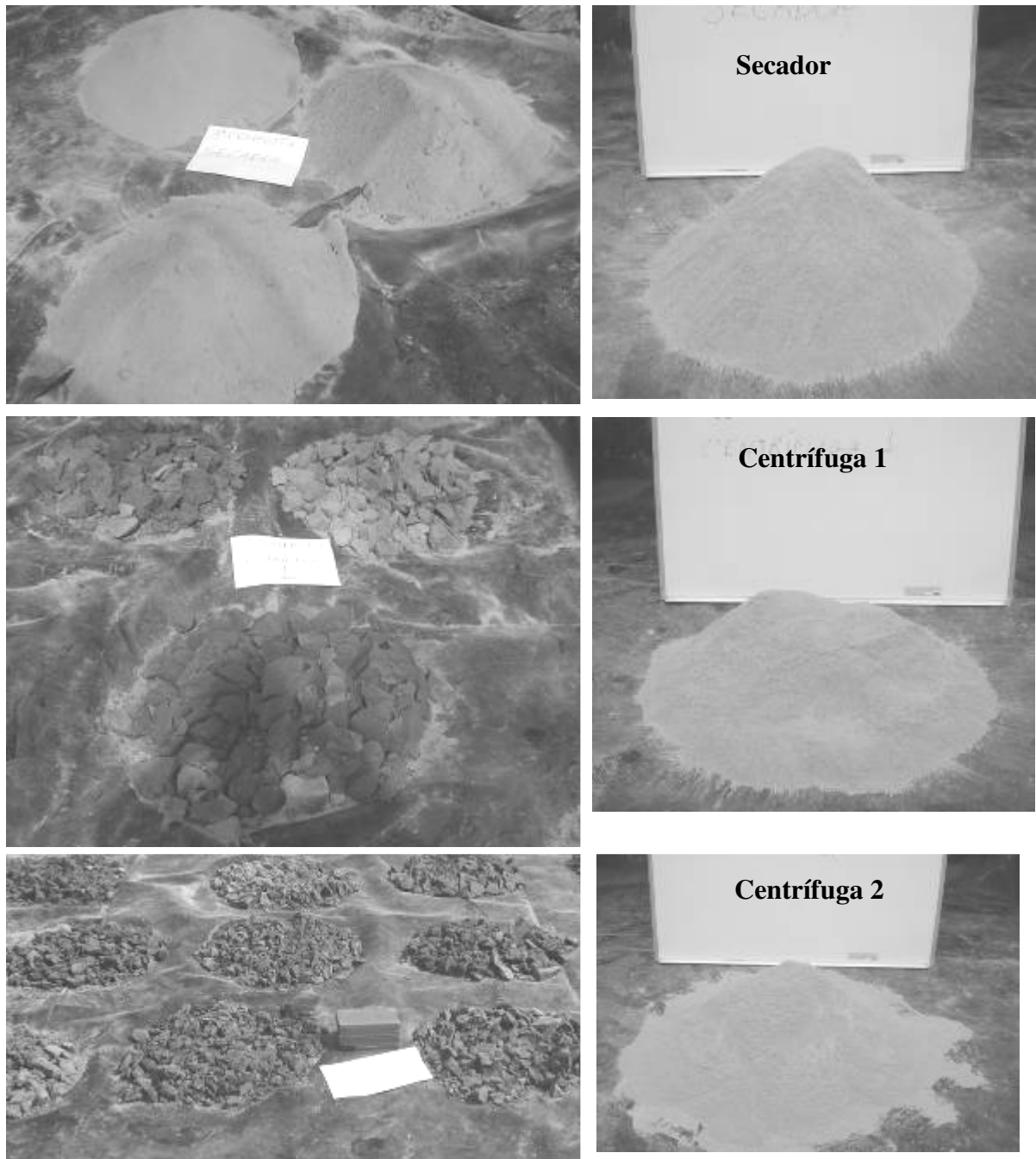


Figura 47. Preparo das amostras simples por equipamento e geração das compostas.

5.2.3 Teores de bário aplicados ao solo

Foram aplicadas doses de bário baseadas nos valores orientadores propostos pela resolução 420 do CONAMA (2009), e como fonte de bário utilizou-se os resíduos de perfuração de poços de petróleo. Os solos apresentaram os seguintes teores de bário:

Testemunha - Sem aplicação de bário, sendo os teores naturais do solo coletado;

Dose 1 (300 mg kg^{-1}) – Valor de Investigação;

Dose 2 (3000 mg kg^{-1}) – Dez vezes o Valor de Investigação;

Dose 3 (6000 mg kg^{-1}) – Vinte vezes o Valor de Investigação.

De acordo com a caracterização dos resíduos, observa-se que as amostras compostas utilizadas possuem teores de bário diferenciados, dessa forma as quantidades de resíduos aplicados de forma a atingir as doses propostas foram diferentes para cada tipo de resíduo. Outra informação importante é que o incremento dos elementos presentes no resíduo foi diferenciado. Como exemplo tem o sódio, que apresenta maiores concentrações nos resíduos das centrífugas quando comparadas com o resíduo gerado no secador. Entretanto, como a quantidade aplicada do resíduo secador foi maior, devido aos menores concentrações de bário, houve maior incremento do sódio nesses tratamentos. As quantidades de resíduos aplicadas em cada tratamento, equivalente a megagrama por hectare são apresentadas abaixo:

Tabela 24. Quantidades de resíduos aplicados nos solos para cada tipo e em cada dose de bário.

Resíduo	Doses de bário (mg kg^{-1})		
	300	3000	6000
	Mg ha^{-1}		
3° composta secador	8,1	80,5	161,1
3° composta centrífuga 1	2,5	25,2	50,4
2° composta centrífuga 2	2,3	23,0	46,3

5.2.4 Teores de Umidade no Solo

Os solos foram mantidos em duas condições de umidades:

70% da capacidade de campo;

Saturação, com presença de uma lâmina de 7 cm de água na superfície do solo.

5.2.5 Preparo das Colunas de Lixiviação e Instalação dos Experimentos

As colunas de lixiviação foram preparadas utilizando-se tubos de PVC, com 60 cm de altura e 100 mm de diâmetro, onde foi encaixado em sua extremidade funis para facilitar a coleta do extrato lixiviado. Para evitar o escoamento preferencial pelas paredes dos tubos colocou-se no limite entre a parede da coluna e solo parafina inerte. A Figura 48 apresenta os componentes das colunas.

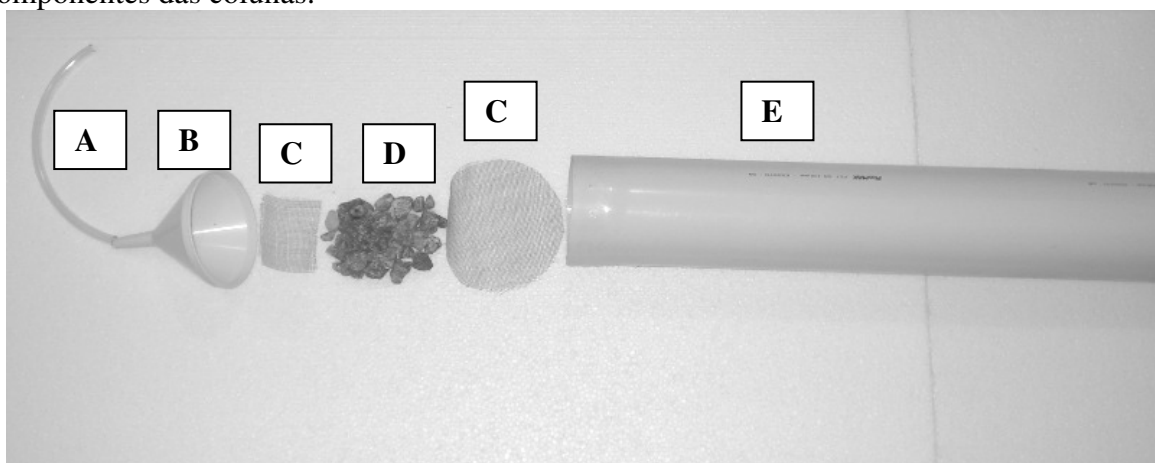


Figura 48. Componentes que constituem as colunas de lixiviação. A - Mangueira de silicone; B - funil; C - tela de nylon; D - brita; E - Tubo PVC.

Como o solo utilizado nos três diferentes resíduos foi o mesmo, também se utilizou a mesma testemunha para comparação dos dados, tanto nos vasos quanto nas colunas, sendo assim houve diminuição no número de unidades experimentais.

Foram preparadas 60 unidades experimentais para o ensaio com os vasos cultivados com arroz (Figura 49A) e 60 unidades experimentais para o ensaio em colunas (Figura 49B). Tanto os vasos quanto as colunas receberam o volume de 5 dm³ de solo, que foi seco ao ar e peneirado em tamis de malha de 4,0 mm. As unidades que receberam os resíduos foram misturadas, nas doses correspondentes com o solo e auxiliadas por bentoneira (Figura 50) e após colocadas nos vasos e nas colunas. Após receberem os resíduos, foi aplicado volume de água em quantidades de forma a atingir-se os teores de umidade propostos no trabalho e mantidos em condições de drenagem impedida e incubados. Todas as unidades experimentais foram cobertas com papel alumínio, para evitar a perda de água por evaporação.

Ambos os ensaios (colunas e vasos) foram compostos por 3 resíduos, 4 teores de bário e duas umidades com 3 repetições. O delineamento experimental utilizado em cada ensaio e resíduo foi o fatorial (4 x 2).

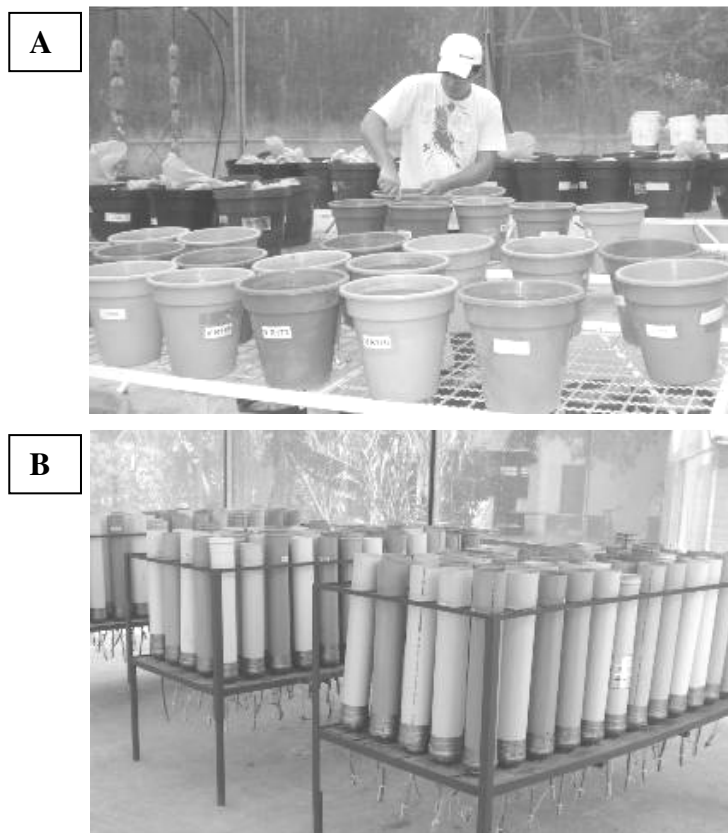


Figura 49. Fotos com o preparo das unidades experimentais dos vasos (A) e colunas (B).



Figura 50. Bentoneira utilizada para homogeneização das unidades experimentais.

5.2.6 Condução Experimental

Durante o período de incubação foram determinados os valores de pH e Eh. Após a primeira semana de incubação a determinação passou a ser realizada, semanalmente, até a estabilização do potencial redox na faixa de -150 a -200 mV, para o solo saturado. Ao atingir esses valores, aguardou-se 30 dias para que as reações de redução se estabilizassem. Posteriormente, iniciou-se o teste de lixiviação nas colunas e o início do ensaio com plantas de arroz nos vasos. As unidades mantidas a 70% da capacidade de campo permaneceram incubadas pelo mesmo período que as unidades saturadas.

- **Vasos com arroz**

O cultivo do arroz foi realizado por meio de mudas produzidas a partir de germinação em vasos, em fitotron do Departamento de Solos da UFRRJ. O plantio foi realizado através de mudas com idade aproximada de 10 dias após a germinação (Figura 51), sendo colocadas quatro mudas por vaso e após duas semanas realizado o desbaste, deixando apenas duas mudas. Os vasos foram colocados em casa de vegetação e diariamente monitorados os teores de umidade, mantendo-se constantes durante toda a condução experimental.

As concentrações de nutrientes adicionados aos solos foram determinadas após a obtenção dos resultados da análise química, e o recomendado para a cultura do arroz.

A adubação foi realizada de forma parcelada, sendo aplicados no plantio à quantidade equivalente a 80 kg ha⁻¹ de N, 40 kg ha⁻¹ de P (em dose única) e 40 kg ha⁻¹ de K. Após 40 dias foi realizada adubação de cobertura com as quantidades equivalentes a 40 kg ha⁻¹ de N e 40 kg.ha⁻¹ de K.



Figura 51. Plantio do arroz após o período de incubação dos vasos com o Gleissolo Háplico.

A colheita das plantas de arroz foi realizada ao final do ciclo vegetativo do cultivar Bico Ganga, com aproximadamente 140 dias.

Após a colheita, as plantas foram separadas em raiz, folhas e grãos (cheios e vazios), e posteriormente, lavadas, inicialmente, em água comum e, após em água deionizada. Foram colocadas para secarem em temperatura ambiente e, posteriormente, secas em estufa a temperatura de 70°C até atingirem peso constante.

O material para digestão foi obtido após moagem, tanto das raízes, parte aérea e grãos, em moinho tipo Willey com malha de 2 mm.

- **colunas**

Devido os dados gerados no capítulo II, decidiu-se aumentar a lâmina de água aplicada nas colunas. O ensaio de lixiviação consistiu na aplicação de uma lâmina de água equivalente à simulação de uma chuva de 200 mm dia⁻¹, correspondendo aplicação de 2,0 dm³ de água para a seção da coluna, em uma única vez. As colunas que se apresentavam saturadas, com a presença de lâmina, foi adicionado água, retirando-se a tampa na saída do funil e coletada, simultaneamente, em recipientes plásticos descontaminados. Para as colunas que se apresentavam a 70 % da capacidade de campo, foi adicionada água até atingir a saturação e após, aplicado o volume correspondente a precipitação pluviométrica. Ao final do ensaio o volume total de água coletado em cada unidade experimental foi de 2,0 dm³.

Após a coleta os extratos lixiviados foram filtrados para eliminação de partículas que se apresentavam em suspensão.

5.2.7 Análises

A) Fracionamento Geoquímico

Foi realizado o fracionamento geoquímico do elemento bário em todas as unidades após o período de incubação. O método de fracionamento utilizado foi o método BCR, contudo, incluiu-se as frações solúvel e trocável. O fracionamento consistiu na utilização das soluções extratoras: Solução A - água deionizada, Solução B- cloreto de magnésio (1 mol L⁻¹), Solução C - ácido acético (0,11 mol L⁻¹), Solução D - cloridrato hidroxilamina (0,1 mol L⁻¹), Solução E - peróxido de hidrogênio (8,8 mol L⁻¹ á pH± 2,0 - 3,0), Solução F - acetato de

amônio ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e Solução G- água régia (ISO 11466, 1995). A seguir serão apresentadas as etapas e procedimentos para a realização das extrações.

1º Etapa: foram adicionados 50 mL da solução “A” sobre 1g de solo em tubo de centrífuga, tipo Falcon e colocados em agitador de mesa horizontal por 1 hora à temperatura ambiente. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 RPM, sendo a fase líquida retirada e a sólida mantida no tubo.

2º Etapa: em seqüência foram adicionados 40 mL da solução “B” sobre 1g de solo em tubo de centrífuga, tipo Falcon e colocados em agitador de mesa horizontal por 1 hora à temperatura ambiente. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 RPM, sendo a fase líquida retirada e a sólida mantida no tubo e lavado com água deionizada. O procedimento de limpeza consistiu em adicionar um volume de 10 mL de água deionizada aos tubos, agitados por 15 minutos e novamente centrifugados. A suspensão resultante foi adicionada à fase líquida, obtida anteriormente e completado a volume de 50 mL.

3º Etapa: em seqüência foram adicionados 40 mL da solução “C” sobre 1g de solo em tubo de centrífuga, tipo Falcon e colocados em agitador de mesa horizontal por 20 horas à temperatura ambiente. Após a agitação, as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 RPM, sendo a fase líquida retirada e a sólida mantida no tubo e lavado com água deionizada. O procedimento de limpeza consistiu em adicionar um volume de 10 mL de água deionizada aos tubos, agitados por 15 minutos e novamente centrifugados. A suspensão resultante foi adicionada à fase líquida, obtida anteriormente e completado a volume de 50 mL.

4º Etapa: em seqüência 40 ml da solução “D” foram adicionados ao sólido lavado na 3º etapa e agitado por 20 horas. Após a agitação as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 RPM separando as fases sólida e líquida. O procedimento de limpeza da matriz retida no tubo falcon foi realizado conforme o procedimento da primeira etapa e completados o volume até 50 mL.

5º Etapa: em seqüência adicionou-se 10 mL da solução “E” ao sólido lavado na 4º etapa permanecendo por 1 hora em temperatura ambiente com ocasional agitação manual. Em seguida, foram adicionados aos tubos mais 10 ml da solução “E”, permanecendo as mesmas em banho-maria a 85°C até a redução do volume a 2-3 mL. Após atingir esse volume, adiciona-se 50 mL da solução “F”, dando seqüência a 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 coletado a fase líquida e completado o volume a 50 mL.

6º Etapa: determinada de acordo com a ISO 11466 (1995). Consiste em pesar 1 g de amostra de solo em tubo de ensaio tipo Pyrex, onde se adicionou 10 cm^3 de água régia (ácido nítrico e ácido clorídrico, na proporção de 1:3) e mantidos à temperatura ambiente durante 16 horas. Posteriormente, o tubo foi colocado em bloco digestor a 130°C durante 2 horas sob condições de refluxo. A suspensão obtida foi então diluída a 50 cm^3 com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido nítrico, filtrada e armazenado em frascos de polietileno a 4°C .

A extração em branco, sem a adição do solo, foram realizadas através dos procedimentos completos, para cada etapa das análises, com os mesmos reagentes e em 3 repetições.

Após a obtenção dos extratos de cada etapa foram determinadas às concentrações de bário, chumbo, ferro, manganês e zinco por Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES), marca Perkin Elmer, modelo OPTIMA 3000.

Os procedimentos adotados na determinação das frações geoquímicas foram, operacionalmente, definidos como:

Fração solúvel em água [F1] - Obtido através da extração na primeira etapa.

Fração trocável [F2] - Obtido através da extração na segunda etapa. Corresponde aos metais ligados eletrostaticamente à superfície dos colóides.

Fração ligada a carbonatos [F3] – Obtido através da extração na terceira etapa. Fração associada predominantemente a precipitados de carbonatos.

Fração ligada aos óxidos de ferro e manganês [F4] – Obtido após a extração na quarta etapa. Fração adsorvida, especificamente, associada predominantemente à superfície de óxidos de Fe e Mn.

Fração ligada à matéria orgânica [F5] – Obtido após a extração na quinta etapa. Fração ligada predominantemente a material orgânico e sulfetos.

Fração residual [F6] – Obtido pela subtração da sexta etapa pelo somatório das frações anteriores. Fração associada a compostos de Fe com alto grau de cristalinidade e formas oclusas.

B) Análise de Sódio Trocável, Condutividade Elétrica e pH

A metodologia para obtenção dos valores de sódio trocável e pH foi a preconizada pela EMBRAPA (1997).

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

C) Ensaio em Colunas de Lixiviação

Os extratos coletados no ensaio em colunas foram analisados quanto aos teores de arsênio, bário, cádmio, chumbo, ferro, manganês, zinco e sulfato comparados com os valores orientadores para potabilidade das resoluções 420 do CONAMA (2009) e 357 do CONAMA (2005). Para a determinação de sulfato foi utilizado a metodologia EPA 9056, sendo as análises realizadas pelo Laboratório *Analytical Solutions*.

Após a quantificação das concentrações dos elementos em estudo, foi calculado o total removido e o percentual em relação às quantidades presentes em cada tratamento.

D) Ensaio em Vasos cultivados com Arroz

O desenvolvimento das plantas foi avaliado quanto ao teor de matéria seca. As concentrações dos elementos arsênio, bário, cádmio, chumbo, manganês, zinco e sódio foram determinadas a partir de digestão nitroperclórica, na proporção de 6:1, pelo método de Tedesco et al., (1995). Com base nas concentrações e produção de matéria seca foram calculadas as quantidades acumuladas dos elementos analisados nas folhas, raízes e grãos.

5.2.8 Validação e Análises de Dados

Os teores dos elementos nos extratos lixiviados, solo e planta foram quantificados em aparelho Espectrômetro de Emissão por Plasma (ICP-OES), marca Perkin Elmer, modelo OPTIMA 3000, com LD (mg kg^{-1}) de 0,036 e LQ (mg kg^{-1}) de 0,36 para bário; LD (mg kg^{-1}) de 0,508 e LQ (mg kg^{-1}) de 1,69 para zinco; LD (mg kg^{-1}) de 0,026 e LQ (mg kg^{-1}) de 0,097 para cádmio; LD (mg kg^{-1}) de 0,020 e LQ (mg kg^{-1}) de 0,067 para chumbo, LD (mg kg^{-1}) de 0,01 e LQ (mg kg^{-1}) de 0,05 para ferro; LD (mg kg^{-1}) de 0,01 e LQ (mg kg^{-1}) de 0,020 para manganês; LD (mg kg^{-1}). 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 (10 repetições). Para validação da determinação do teor pseudototal de bário, zinco, cádmio, ferro, manganês e chumbo no solo foi utilizado o material certificado de referência NIST SRM 2709a (San Joaquin Soil, concentração de bário de $979 \pm 28 \text{ mg kg}^{-1}$; de zinco de $103 \pm 28 \text{ mg kg}^{-1}$; de cádmio $0,371 \pm 0,002$, chumbo $17,3 \pm 0,1$; manganês de $529 \pm 18 \text{ mg kg}^{-1}$; ferro de $3,36 \pm 0,07 \%$). Para bário, ferro, manganês, cádmio e zinco nas plantas, utilizou-se o material certificado de referência NIST SRM 1573a (Tomato Leaves, concentração de bário de $63 \pm 0,7 \text{ mg kg}^{-1}$; ferro de $368 \pm 7 \text{ mg kg}^{-1}$; manganês de $246 \pm 8 \text{ mg kg}^{-1}$; zinco de $30,9 \pm 0,7 \text{ mg kg}^{-1}$; de

cádmio $1,52 \pm 0,04$). Para chumbo na planta o material certificado de referência utilizado foi NIST SRM 1547 (Peacch Leaves, concentração de chumbo $0,87 \pm 0,03$). Todas as análises das amostras certificadas se apresentaram na faixa entre 93-95 % de recuperação, estando dentro dos intervalos admitidos pelo NIST como normais para as amostras de solo e de planta.

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).

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Potencial Redox (Eh) e pH

Nesse ensaio não foi observado diferença no potencial redox (Eh) em função das doses e resíduos aplicados, além de se obter valores semelhantes entre os vasos e colunas. Dessa forma, foi considerado apenas a média dos valores de Eh apresentados pelas doses, resíduos e ensaio (vasos e colunas) (Figura 52), representando a média de 60 pontos.

Analisando os valores de Eh nesse ensaio, observa-se comportamento semelhante com o ensaio do capítulo II. Verifica-se que as unidades experimentais que se apresentavam a 70% da capacidade de campo apresentaram durante todo período de incubação valores de Eh de 400 mV. Esses valores estão dentro da faixa considerada como solo oxidado, ou seja, apresentam-se com predomínio de O₂.

O solo sob condição de saturação e presença de lâmina apresentou uma queda acentuada nos valores de Eh na segunda semana após o alagamento e estabilizando a valores próximos de -200 mV, a partir da 6^a semana. Essas condições favoreceram a redução de compostos dos solos, podendo reduzir o sulfato da baritina que está presente no resíduo de perfuração de poços de petróleo (Lima, 2010).

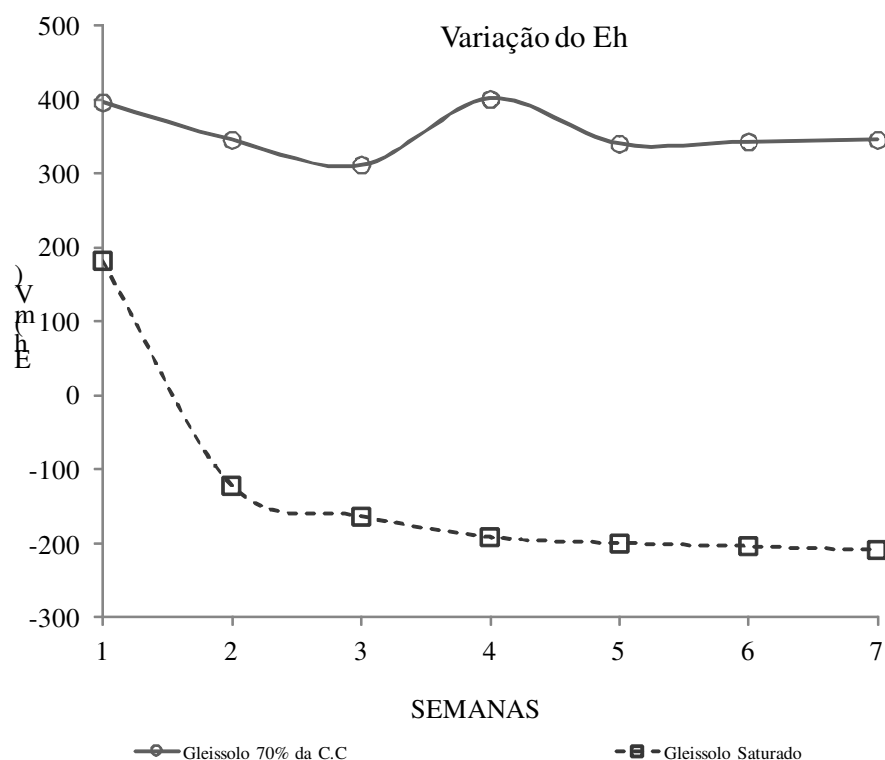


Figura 52. Valores de potencial de redox (Eh) do Gleissolo em dois teores de umidade em função do tempo após o alagamento.

5.3.2 Fracionamento Geoquímico

Nas Tabelas 25, 26 e 27 são apresentadas a distribuição de bário nas diferentes frações geoquímicas em função das doses e umidade, para as diferentes fontes de bário (resíduos: secador, centrífugas 1 e 2).

Quando se avalia o resíduo gerado no secador como fonte de bário (Tabela 25), verifica-se aumento significativo nos valores de bário na fração F1 nos solos sob condição de extrema redução (-200 mV). Esse comportamento foi observado em todas as unidades experimentais que receberam aplicação do resíduo. O incremento foi de 22,7 mg kg⁻¹ na testemunha, de 26,6 mg kg⁻¹ na dose 1, de 38,3 mg kg⁻¹ na dose 2 e de 75,2 mg kg⁻¹ na maior dose.

Para a fração que representa o bário associado a carbonatos (F3), somente na maior dose foi observado diferença significativa entre as diferentes condições de potencial redox. Nessa dose ocorreu o aumento na solubilidade do bário na condição de extrema redução, tendo um incremento de 14,9 mg kg⁻¹. Provavelmente, essa diferença ocorreu na maior dose, devido aos valores de pH apresentados nesse tratamento que foram superiores a 7 (Tabela 28).

Na fração F4, nas unidades em que houve aplicação do resíduo, foi observado redução significativa nos teores de bário nos solos sob condição de saturação. A redução apresentada nessa fração para a dose 1 foi de: 23,1 mg kg⁻¹; na dose 2 de 27,3 mg kg⁻¹ e na dose 3 de 27,2 mg kg⁻¹.

Na fração que representa o bário ligado a matéria orgânica e a sulfetos (F5) nenhuma das doses avaliadas apresentaram diferença significativa em função do potencial redox.

Os teores de bário na fração residual só apresentou diferença significativa em função do potencial redox na maior dose. A condição de extrema redução propiciou a redução dos concentrações de bário ligados a essa fração, que é a mais estável.

A diminuição nos teores de bário na fração ligada aos óxidos de ferro e manganês, além da fração residual, seguido do aumento na fração solúvel pode ser explicado devido as condições do solo em extrema redução, que propiciou a dissolução dos compostos formados por óxidos de ferro e manganês, ocorrendo, assim, diminuição dos sítios de ligação, como também da solubilização do sulfato de bário nessas condições. Essa diminuição dos sítios de ligação ocasionou a passagem do bário, principalmente, para a fase de maior solubilidade. Esses resultados evidenciam que essas condições podem tornar o bário disponível para ser absorvido pelas plantas e/ou passível de ser lixiviado. Magalhães et al., (2011)b estudando o efeito do potencial redox na solubilização de sulfato de bário, verificou que em solos que apresentam extrema redução, há uma passagem do bário das frações de maior estabilidade para as frações menos estáveis, aumentando a mobilidade e biodisponibilidade desse elemento.

Em relação as diferentes doses de bário, verifica-se que com a aplicação do resíduo há um aumento significativo dos teores de bário extraídos em todas as frações, principalmente, sob condições de solos em extrema redução.

Tabela 25. 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 teor de umidade.

	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
F1	70% C.C	0,5Bb	26,8Ab	28,2Ab	28,8Ab	17,1
	Saturado	23,2Ca	53,4Ba	66,5Ba	104,0Aa	
F2	70% C.C	27,5Ca	39,3Ca	74,4Ba	90,7Ab	9,4
	Saturado	15,8Cb	22,8Cb	73,5Ba	117,7Aa	
F3	70% C.C	17,7Da	43,2Ca	98,8Ba	117,8Ab	7,6
	Saturado	24,7Da	40,8Ca	97,5Ba	132,7Aa	
F4	70% C.C	6,0Da	36,5Ca	139,0Ba	186,5Aa	9,3
	Saturado	2,2Ca	13,5Cb	111,7Bb	159,3Ab	
F5	70% C.C	11,7Ca	14,7Ca	49,2Ba	105,3Aa	28,3
	Saturado	10,7Ca	13,2Ca	48,3Ba	92,3Aa	
F6	70% C.C	101,5Ba	54,2Ba	95,8Ba	5485,0Ab	3,8
	Saturado	84,2Ba	67,1Ba	116,7Ba	5331,4Aa	

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= 3000 mg kg^{-1} ; Dose 3 = 6000 mg kg^{-1} .

De forma similar aos resultados obtidos para o resíduo gerado no secador, os solos que receberam os resíduos da centrífugas 1 (Tabela 26) e da centrífuga 2 (Tabela 27), apresentaram aumento significativo nos teores de bário na fração solúvel, nos tratamentos que

estavam sob condições de extrema redução. Para a centrífuga 1, o incremento de bário na testemunha foi de 22 mg kg^{-1} , de 16 mg kg^{-1} na dose -1, de 10 mg kg^{-1} na dose 2 e de 22 mg kg^{-1} na dose 3. Para a centrífuga 2 o incremento foi de 22 mg kg^{-1} na testemunha, de 13 mg kg^{-1} na dose 1, de 9 mg kg^{-1} na dose 2 e de 13 mg kg^{-1} na dose 3. Esse comportamento foi observado em todas as doses de bário.

Para as doses 2 e 3 do resíduo da centrífuga 1, a fração do bário trocável (F2) também apresentou aumento significativo com a condição de extrema redução. O incremento foi de 34 mg kg^{-1} em ambas as doses. Para a centrífuga 2 não houve diferença significativa nos teores de bário em função do potencial redox.

Para ambas as centrífugas, o bário associado a fração carbonato não apresentou diferença significativa entre as condições de umidade.

Quando se analisa a fração F5, tanto na centrífuga 1 quanto na centrífuga 2, observa-se que houve comportamento inverso da fração F1, ou seja, há um decréscimo nos valores de bário nos solos sob condição de extrema redução. Na centrífuga 1, houve redução nas doses 1, 2 e 3 de bário. Essa redução foi de 14 mg kg^{-1} na dose 1, de 23 mg kg^{-1} na dose 2 e de 25 mg kg^{-1} na dose 3. Na centrífuga 2, foi observado redução nos valores de bário somente nas doses 2 e 3. Na dose 2, essa redução foi de 39 mg kg^{-1} e na dose 3 de 18 mg kg^{-1} .

Em ambos equipamentos não foram observadas diferenças significativas nos valores de bário entre os teores de umidade para as frações F5 e F6.

Da mesma forma que o resíduo secador, nos resíduos das centrífugas 1 e 2 observa-se nas condições de extrema redução ocorreu a transferência do bário presente nas frações mais estáveis para as frações de menor estabilidade, visto que o decréscimo da F4 foi acompanhado de aumento nas frações químicas F1 e F2.

Também se observa que com a aplicação de resíduo, independente da umidade do solo, há um aumento significativo nos valores de bário em todas as frações, principalmente, quando se compara a testemunha com a maior dose.

Tabela 26. Distribuição do bário (mg kg^{-1}) nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração sequencial, em função da aplicação do resíduo gerado na centrífuga 1 e do teor de umidade.

	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
F1	70% C.C	0,5Cb	11,3Bb	18,3ABb	21,2Ab	18,5
	Saturado	23,2Ba	27,2Ba	27,8Ba	43,5Aa	
F2	70% C.C	27,5Ca	35,7Ca	110,5Bb	134,3Ab	9,5
	Saturado	15,8Da	47,5Ca	145,0Ba	169,2Aa	
F3	70% C.C	17,7Ca	50,0Ba	115,3Aa	122,2Aa	8,6
	Saturado	24,7Da	58,7Ca	116,7Ba	134,7Aa	
F4	70% C.C	6,0Ca	44,8Ba	185,3Aa	195,2Aa	5,6
	Saturado	2,2Ca	30,5Bb	162,0Ab	170,0Ab	
F5	70% C.C	11,7Ca	15,2Ca	100,7Ba	190,2Aa	25,2
	Saturado	10,7Ca	14,3Ca	115,3Ba	216,0Aa	
F6	70% C.C	101,5Ba	139,0Ba	2398,7Ba	5300,7Aa	3,3
	Saturado	84,2Ca	126,2Ca	2429,8Ba	5204,1Aa	

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= 3000 mg kg^{-1} ; Dose 3 = 6000 mg kg^{-1} .

Tabela 27. Distribuição do bário (mg kg^{-1}) nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração sequencial, em função da aplicação do resíduo gerado na centrífuga 2 e do teor de umidade.

	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
F1	70% C.C	0,5Cb	19,2Bb	32,0Ab	33,3Ab	12,1
	Saturado	23,2Ca	32,2Ba	40,3Aa	46,7Aa	
F2	70% C.C	27,5Da	64,0Ca	153,3Ba	204,7Aa	8,3
	Saturado	15,8Da	57,5Ca	138,3Ba	203,5Aa	
F3	70% C.C	17,7Ca	73,2Ba	119,5Aa	127,3Aa	8,6
	Saturado	24,7Ca	56,3Ba	111,8Aa	125,8Aa	
F4	70% C.C	6,0Ca	69,8Ba	205,8Aa	212,2Aa	10,3
	Saturado	2,2Da	69,0Ca	166,7Bb	194,7Ab	
F5	70% C.C	11,7Ca	26,3Ca	224,8Ba	327,5Aa	24,6
	Saturado	10,7Ba	21,0Ba	244,7Aa	301,5Aa	
F6	70% C.C	101,5Ca	86,3Ca	2277,3Ba	5106,2Aa	4,3
	Saturado	84,2Ca	61,0Ca	2164,3Ba	5065,3Aa	

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= 3000 mg kg^{-1} ; Dose 3 = 6000 mg kg^{-1} .

5.3.3 Sódio Trocável, Condutividade Elétrica e pH

Os valores de sódio trocável, condutividade elétrica (CE) e pH nas diferentes doses e condições de umidade são apresentados na Tabela 28.

Observa-se comportamento diferenciado dessas variáveis em função das diferentes doses e resíduos utilizados.

Ao avaliarmos o resíduo secador verifica-se que há aumento significativo nos valores de sódio trocável, CE e pH em função das doses aplicadas. A testemunha apresentou baixos valores de sódio trocável, próximo a zero, para ambas as condições de umidade. Também não se observou diferença significativa entre a testemunha e a dose 1. Ao avaliar as doses 2 e 3 foi observado aumento significativo nos valores de sódio trocável. Esse aumento, em relação a testemunha e dose 1, foi de aproximadamente 9 vezes na dose 2 e 12 vezes para a dose 3. Para a condição de solo saturado, também foi observado comportamento semelhante à condição de oxidação, ou seja, não houve diferença significativa entre a testemunha e a primeira dose, sendo encontrado diferença apenas entre as doses 2 e 3. Apesar de ocorrer aumento nos teores de sódio nessas doses, esse aumento foi menor na condição de saturação quando comparado com o solo a 70% da capacidade de campo. Ao avaliar as condições de umidade do solo, verifica-se que a condição de saturação ocasionou um decréscimo significativo nos valores de sódio trocável, porém essa diferença só foi observada nas doses 2 e 3.

Ao avaliar a condutividade elétrica observou-se maiores valores nas maiores doses, sendo significativa essa diferença, tanto a 70% da capacidade de campo quanto na condição de saturação. Nas diferentes doses na condição de solo oxidado observa-se que, da mesma

forma que para o sódio trocável, não há diferença significativa entre a testemunha e a primeira dose. A partir da segunda dose verifica-se aumento significativo, sendo os valores encontrados de $2,74 \text{ dS m}^{-1}$ na dose 2 e de $4,33 \text{ dS m}^{-1}$ na dose 3. Na condição de saturação a dose 1 não diferiu estatisticamente da testemunha, tendo somente diferido nas doses 2 e 3, no entanto entre essas doses não ocorreram diferenças significativas. Ao avaliar essa variável em função do nível de umidade, observa-se um decréscimo significativo nos solos saturados, sendo respectivamente de $1,49$ e $2,3 \text{ dS m}^{-1}$ nas doses 2 e 3.

Com relação ao pH também se observa aumento significativo em função das doses, sendo encontrados maiores valores na dose 3, atingindo valores médios de $7,2$ em ambas as condições de umidade. Em função dos teores de umidade, só foi observado diferença significativa nos valores de pH na testemunha e na dose 1, ocorrendo o aumento na condição de solo reduzido. Esse aumento pode ser explicado pelo consumo de prótons ocasionado com a redução dos compostos dos solos, promovido pelos baixos valores de Eh (Gonçalves et al., 2008).

O resíduo da centrífuga 1 apresentou resultados semelhantes com os resultados do resíduo secador. Para os valores de sódio trocável e condutividade elétrica, os maiores valores foram encontrados na maior dose, $4,93 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ e $5,11 \text{ dS m}^{-1}$ no solo a 70% da capacidade de campo e de $3,69 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ e $1,22 \text{ dS m}^{-1}$ no solo sob saturação. Essa diferença entre as condições de umidade também foi significativa, ou seja, o solo saturado apresentou menores valores quando comparado com a condição de oxidação. Em relação aos valores de pH, os maiores valores foram encontrados nas doses 2 e 3, não ocorrendo diferença significativa entre essas doses. Ao avaliar as diferenças apresentadas pela condição de umidade do solo, verifica-se que só houve diferença na testemunha e dose 1.

Ao avaliar o resíduo gerado na centrífuga 2, como fonte de bário, verifica-se que apesar de ocorrer diferença significativa entre os valores de sódio trocável e condutividade elétrica, percebe-se que esses valores estão bem abaixo dos valores dos resíduos anteriores. O maior valor de sódio trocável e de condutividade elétrica foi, respectivamente, de $0,8 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ e $1,23 \text{ dS m}^{-1}$ na maior dose e solo a 70% da capacidade de campo. Também se observa que a diferença entre a dose 3 é relativamente baixa, quando comparadas com a diferença apresentada nos resíduos anteriores entre essas doses. Os maiores valores de pH, também foram encontrados na maior dose, e na condição de saturação.

Quando se avalia as diferentes condições de umidade, verifica-se que a condição de saturação, para as doses 2 e 3, apresentou redução significativa para as variáveis sódio trocável e CE. Para o mesmo teor de umidade (saturação), foi observado que em todas as doses houve um aumento significativo nos valores de pH.

Os resultados obtidos podem ser explicados, principalmente, pelos teores de sódio presente em cada resíduo (Tabela 10). Apesar do resíduo do secador apresentar menores teores de sódio total, possui os menores valores de bário. Dessa forma, a quantidade necessária para atingir as concentrações de bário no solo em cada tratamento foi maior quando comparado com o resíduo da centrífuga 2 (Tabela 24). Esses maiores teores de sódio total influenciou nos valores de sódio trocável e condutividade elétrica. Na centrífuga 2, as quantidades de sódio adicionados ao solo, com a aplicação do resíduo foi baixa, refletindo assim nos baixos valores de sódio e condutividade elétrica. Os altos valores de sais, principalmente sódio, nos resíduos é devido a utilização de aditivos como o cloreto de sódio e soda cáustica que servem para controlar o pH do fluido e como inibidor de argila (Carls et al., 1995). Esses valores diminuem com a condição de saturação devido a restrição da mineralização da N-parafina e liberação do sódio associado a esse fluido. Essa associação é feita através da adição de surfactantes, que é utilizado no fluido para manter a emulsão inversa que compõe o fluido.

O aumento dos valores de pH em função da aplicação do resíduo é em função dos altos de carbonato de cálcio e de hidróxido de sódio presentes no resíduo de perfuração. A adição de carbonato de cálcio é devido a constante utilização de aditivo do fluido de perfuração, que contém esse elemento, para prevenção de corrosão dos tubos como também no aumento da densidade do fluido (Carls et al., 1995; Bauder et al., 2005). O CaCO_3 também pode ser utilizado para selar pequenas rupturas ocasionadas durante a atividade de perfuração (Kisic et al., 2009). Outros aditivos utilizados no controle de corrosão é o hipofosfito de sódio ($\text{Na}_2(\text{HPO}_4)_2$) e soda cáustica (NaOH), o que também contribui para o elevado teor de sódio no resíduo.

Diversos autores relatam os efeitos da aplicação de resíduos de perfuração nas propriedades químicas do solo e descrevem principalmente o aumento dos valores de pH, concentração de bário, de sódio de bário e condutividade elétrica (Miller & Pesaran, 1980; Miller et al., 1980; McFarland et al., 1992; Carls et al., 1995; Bauder et al., 2005).

Tabela 28. Valores de sódio trocável, condutividade elétrica (CE) e pH nas diferentes doses de bário e condição de umidade.

		Secador				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV(%)
Na (cmol _c kg ⁻¹)	70% C.C	0,08Ca	0,39Ca	3,69Ba	4,60Aa	20,4
	Saturado	0,01Ca	0,09Ca	2,13Bb	3,11Ab	
CE (dS m ⁻¹)	70% C.C	0,29Ca	0,56Ca	2,74Ba	4,33Aa	25,9
	Saturado	0,30Ba	0,23Ba	1,25Ab	1,98Ab	
pH	70% C.C	4,70Cb	4,84Cb	6,50Ba	7,13Aa	2,0
	Saturado	5,06Ca	5,10Ca	6,56Ba	7,27Aa	
		Centrífuga 1				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV(%)
Na (cmol _c kg ⁻¹)	70% C.C	0,08Ca	0,25Ca	2,85Ba	4,93Aa	18,1
	Saturado	0,01Ca	0,05Ca	0,80Bb	3,69Ab	
CE (dS m ⁻¹)	70% C.C	0,29Ca	0,41Ca	1,51Ba	5,11Aa	24,1
	Saturado	0,30Ba	0,43Ba	0,83Bb	1,22Ab	
pH	70% C.C	4,70Bb	4,86Bb	5,38Aa	5,83Ab	2,8
	Saturado	5,06Ca	5,04Ca	5,45Ba	6,10Aa	
		Centrífuga 2				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV(%)
Na (cmol _c kg ⁻¹)	70% C.C	0,08Ba	0,09Ba	0,41Ba	0,80Aa	19,8
	Saturado	0,01Ba	0,01Ba	0,16Bb	0,57Aa	
CE (dS m ⁻¹)	70% C.C	0,29Ba	0,28Ba	0,36Ba	1,23Aa	26,4
	Saturado	0,30Ba	0,30Ba	0,37Ba	0,71Ab	
pH	70% C.C	4,70Cb	4,78Cb	5,29Bb	6,51Ab	2,1
	Saturado	5,06Ca	5,84BCa	6,66Ba	7,19Aa	

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= 3000 mg kg⁻¹; Dose 3 = 6000 mg kg⁻¹.

5.3.4 Ensaios em Colunas de Lixiviação

As médias das concentrações de bário no extrato coletado são apresentadas na Tabela 29.

Utilizando o resíduo do secador como fonte de bário e no solo sob condição de oxidação (70% da C.C), verifica-se que para todas as doses as concentrações de bário nos extratos liviados não ultrapassaram o padrão de potabilidade de água (CONAMA, 2009). No solo saturado, apenas as doses de 3000 e 6000 mg kg⁻¹, estiveram acima do padrão de potabilidade.

A maior concentração de bário foi na maior dose e solo sobre condição de extrema redução, sendo encontrados valores de 3,0 mg L⁻¹. Avaliando os resultados obtidos com a utilização do resíduo gerado na centrífuga 1, na condição de oxidação, observa-se

comportamento semelhante ao apresentado pelo resíduo gerado no secador. Nessa condição de umidade e em todas as doses, as concentrações de bário no extrato lixiviado também estiveram abaixo do padrão de potabilidade. Entretanto, nas condições de solo de extrema redução as doses de 300, 3000 e 6000 mg kg⁻¹ apresentaram concentrações de bário acima desse padrão.

A maior concentração de bário no extrato do lixiviado foi observado na maior dose e sob condição de saturação, tendo apresentado concentração de 3,4 mg L⁻¹.

Nos solos em que foi utilizado o resíduo da centrífuga 2, também observa-se comportamento semelhante aos ensaios anteriores, ou seja, a concentração de bário no extrato lixiviado só ultrapassou o padrão de potabilidade, com a aplicação das doses e nos solos sob condição de extrema redução.

A maior concentração de bário no extrato lixiviado foi observado na maior dose e sob condição de saturação, tendo apresentado valor de 2,0 mg L⁻¹.

Avaliando as condições extremas nesse ensaio (maior dose e extrema redução) observa-se que o resíduo da centrífuga 1 foi o que apresentou as maiores concentrações de bário no extrato lixiviado.

Também se observa que a condição de solo reduzido promoveu os maiores teores de bário encontrados, principalmente nas maiores doses aplicadas ao solo.

Nas análises dos extratos coletados não foram detectados os elementos cádmio, cobre, zinco e chumbo no lixiviado. Esses resultados evidenciam que não houve problemas em relação a esses elementos, mesmo nas condições extremas testadas nesse ensaio, com aplicação da maior dose de bário (6000 mg kg⁻¹), solo altamente reduzido (Eh de -200 mV) e alta taxa de precipitação pluviométrica (200 mm dia⁻¹). O sulfeto pode precipitar com metais que estejam em solução, como por exemplo o ferro, zinco e cádmio.

Para todos os resíduos a aplicação das doses na condição de oxidação não aumentou, de forma significativa, as concentrações de bário nos extratos lixiviados. Porém, observou-se comportamento distinto sob as condições de redução. Observa-se que a aplicação do resíduo refletiu no aumento dos valores de bário nos extratos lixiviados, sendo observado maiores valores sempre na maior dose de ambos os resíduos.

Ao comparar a influência das condições de umidade do solo nos valores de bário, observou-se que não houve diferença significativa entre a testemunha e dose 1, para todos os resíduos. Somente foram observadas diferenças significativas nas maiores taxas de aplicação (doses 2 e 3), com exceção do resíduo centrífuga 2 que apresentou apenas na maior dose.

Tabela 29. 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 200mm dia^{-1} .

Secador					
Tratamentos	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
70% C.C	0,97Aa	0,71Aa	0,59Ab	0,79Ab	24,3
Saturado	0,79Ca	0,67Ca	1,77Ba	2,88Aa	
Centrífuga 1					
Tratamentos	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
70% C.C	0,97Aa	1,09Aa	0,80Ab	0,79Ab	19,1
Saturado	0,79Ca	0,93Ca	1,94Ba	3,39Aa	
Centrífuga 2					
Tratamentos	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
70% C.C	0,97Aa	1,03Aa	1,00Aa	0,63Ab	17,4
Saturado	0,79Ba	0,72Ba	0,90Ba	1,64Aa	

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 sulfato de Bário; Dose 1=300 mg kg^{-1} ; Dose 2= 3000 mg kg^{-1} ; Dose 3 = 6000 mg kg^{-1} .

Nos extratos lixiviados também foram determinados os teores de sulfato, que são apresentados na Tabela 30. Pode-se observar comportamento variado dos resíduos em relação aos teores de sulfato, principalmente, no resíduo centrífuga 1.

No resíduo secador e para condição de oxidação (70% da C.C), observou-se que entre a testemunha e a dose 1 não houve diferença significativa, contudo com a aplicação das maiores dose (2 e 3), verifica-se que há aumento significativo, sendo os maiores valores encontrado na dose 3. Comportamento similar foi verificado na condição de redução, ou seja, a maior concentração de sulfato observada na maior dose. Ao avaliar sob o ponto de vista das diferentes condições de potencial redox (teores de umidade), observa-se que a condição de baixo potencial redox promoveu o decréscimo significativo nas concentrações de sulfato.

O resíduo gerado na centrífuga 1 apresentou comportamento diferenciado quando comparados com o resíduo o secador. Pode-se perceber que não houve diferença significativa com o aumento das doses de bário, tanto na condição de oxidação quanto para a condição de redução. Entretanto, ao avaliar as diferentes condições de umidade, observou-se concentrações significativamente menores de sulfato nas condições de solos sob extrema redução.

O resíduo centrífuga 2, apresentou comportamento semelhante ao resíduo secador, ou seja, houve um aumento significativo nos teores de sulfato com o aumento das doses para ambas as condições de umidade e decréscimo nas condições de solos em extrema redução.

Esses resultados demonstram que a condição de baixo valor de potencial redox (-200 mV), promoveu condições para que as bactérias fizessema redução do sulfato a sulfeto. Esses valores corroboram com os resultados obtidos para o elemento bário, visto que, a mesma condição promoveu o aumento dos valores de bário nos extratos lixiviáveis.

Diversos trabalhos evidenciam que em solos com valores baixos de Eh e na presença de BaSO_4 , as bactérias reduzem sulfato a sulfetos (Romer & Schuwartz, 1965; Bolze et al., 1974; Mc Cready & Krouse, 1980; Baldi et al., 1996).

Segundo a resolução 357 (Conama, 2005), os valores máximos permissíveis de sulfato total para águas doces classe I é de 250 mg L⁻¹. Utilizando esse valor como referência pode-se observar que o único ponto que estaria ultrapassando esse limite, seria a dose 3 do resíduo centrífuga 2 a 70% da capacidade de campo. Os outros equipamentos, doses de bário e condições de umidade se mantiveram sempre abaixo do valor de referência.

Devido a dinâmica do sulfeto no solo não foi possível realizar sua determinação, visto que, o sulfeto pode precipitar com outros metais que estejam em solução, como por exemplo o ferro. Sendo assim, sua quantificação fica prejudicada não sendo possível realizar esse tipo de análise nesse ensaio.

Tabela 30. Teores de sulfato (mg L⁻¹) coletados no primeiro extrato lixiviado, em função da aplicação das diferentes doses de bário e teores de umidade, simulando taxa de precipitação de 200mm dia⁻¹.

Secador					
Tratamentos	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
70% C.C	21,1Ca	39,8Ca	110,4Ba	195,3Aa	16,3
Saturado	1,9Cb	6,4BCb	22,2Bb	70,1Ab	
Centrífuga 1					
Tratamentos	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
70% C.C	21,1Aa	49,3Aa	30,6Aa	44,4Aa	27,6
Saturado	1,9Ab	<0,5Ab	<0,5Ab	7,8Ab	
Centrífuga 2					
Tratamentos	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
70% C.C	21,1Ca	51,3Ca	141,1Ba	473,5Aa	22,7
Saturado	1,9Bb	20,9Bb	73,0Ab	63,5Ab	

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 sulfato de Bário; Dose 1=300 mg kg⁻¹; Dose 2= 3000 mg kg⁻¹; Dose 3 = 6000 mg kg⁻¹.

Os valores de sódio no primeiro extrato coletado, após a lixiviação das colunas são demonstrados na Tabela 31. Observou-se altos valores de sódio, principalmente nos solos que receberam as maiores aplicações dos resíduos. Com a adição das doses crescentes, em todos os resíduos, foi verificado aumento significativo nos teores de sódio no extrato lixiviado. Os resíduos secador e centrífuga 1 apresentaram os maiores teores de sódio na condição de oxidação quando comparados com a condição de saturação, principalmente na maior dose. Para o resíduo centrífuga 2 não foi observado diferença significativa entre os teores de umidade. Avaliando os diferentes resíduos como fonte de bário, observou-se que na maior dose o secador apresentou 1863 mg L⁻¹, a centrífuga 1 de 756 mg L⁻¹ e centrífuga 2 de 332 mg L⁻¹ de sódio. Foi verificado que o resíduo secador foi o que propiciou os maiores teores de sódio nos extratos lixiviados, evidenciando que quando aplicados em doses elevadas, seria o componente do resíduo mais restritivo.

Quando se compara as condições de umidade também se observa que na condição de oxidação o teor de sódio no lixiviado é maior, exceto na dose 3 do resíduo da centrífuga 1. Essa maior lixiviação na condição de oxidação pode ter sido causada pela maior taxa de decomposição de compostos orgânicos, principalmente HTP, que estavam associados ao sódio favorecendo a sua liberação e posterior lixiviação.

Os altos valores de sódio encontrados nos extratos lixiviados pode ser explicado devido aos aditivos utilizados no fluido de perfuração, como soda cáustica e cloreto de sódio, que possuem altas concentrações desse elemento.

Tabela 31. Teores de sódio (mg L^{-1}) coletados no primeiro extrato lixiviado, em função da aplicação das diferentes doses de bário e teores de umidade, simulando taxa de precipitação de 200mm dia^{-1} .

Secador					
Tratamentos	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
70% C.C	16,1Da	58,4Ca	791,9Ba	1863,1Aa	32,5
Saturado	8,5Da	80,3Ca	348,3Bb	1225,7Ab	
Centrífuga 1					
Tratamentos	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
70% C.C	16,1Da	60,8Ca	205,6Ba	756,0Aa	25,8
Saturado	8,5Da	43,9Ca	162,3Ba	428,3Ab	
Centrífuga 2					
Tratamentos	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
70% C.C	16,1Ba	20,5BCa	53,7Ba	332,0Aa	27,2
Saturado	8,5Ca	26,0BCa	99,4Ba	377,5Aa	

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 sulfato de Bário; Dose 1=300 mg kg^{-1} ; Dose 2= 3000 mg kg^{-1} ; Dose 3 = 6000 mg kg^{-1} .

Apesar dos resíduos apresentarem em sua composição os elementos arsênio, cádmio, chumbo e zinco, a aplicação dos resíduos nas concentrações estudadas não influenciaram no incremento desses elementos no extrato lixiviado, visto que, as concentrações estiveram abaixo do limite de detecção do aparelho.

Avaliando os teores de ferro nos extratos lixiviados (Tabela 32), observa-se que não houve diferença significativa com a aplicação dos resíduos e em nenhuma condição de umidade. Para o ferro também pode-se observar que a condição de baixos valores de potencial redox, houve um aumento significativo nos teores desse elemento. Levando em consideração os valores orientadores da resolução 357 (Conama, 2005) que para o ferro é de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$, pode se observar que somente para as condições de extrema redução esses valores foram ultrapassados. Entretanto, altas concentrações de ferro em condições de extrema redução são esperados, visto que sob essas condições o ferro torna-se mais solúvel (Ponnamperuma et al., (1967) e Liesack et al., (2000)).

Tabela 32. Teores de ferro (mg L^{-1}) coletados no primeiro extrato lixiviado, em função da aplicação das diferentes doses de bário e teores de umidade, simulando taxa de precipitação de 200mm dia^{-1} .

Secador					
Tratamentos	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
70% C.C	0,09Ab	0,01Ab	0,06Ab	0,17Ab	56,1
Saturado	87,12Aa	58,31Aa	49,50Aa	53,48Aa	
Centrífuga 1					
Tratamentos	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
70% C.C	0,09Ab	0,12Ab	1,73Ab	0,12Ab	29,5
Saturado	87,12Aa	50,15Aa	51,71Aa	75,00Aa	
Centrífuga 2					
Tratamentos	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
70% C.C	0,09Ab	0,17Ab	0,06Ab	0,02Ab	51,8
Saturado	87,12Aa	49,04Aa	55,56Aa	52,98Aa	

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 sulfato de Bário; Dose 1=300 mg kg^{-1} ; Dose 2= 3000 mg kg^{-1} ; Dose 3 = 6000 mg kg^{-1} .

Não foram observadas diferenças significativas nos valores de manganês tanto nas condições de umidade quanto para a aplicação dos resíduos (Tabela 33).

Tabela 33. Teores de manganês (mg L^{-1}) coletados no primeiro extrato lixiviado, em função da aplicação das diferentes doses de bário e teores de umidade, simulando taxa de precipitação de 200mm dia^{-1} .

Secador					
Tratamentos	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
70% C.C	6,37 Aa	7,10 Aa	3,57 Aa	5,76Aa	30,3
Saturado	7,10 Aa	7,34 Aa	5,40 Aa	6,98 Aa	
Centrífuga 1					
Tratamentos	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
70% C.C	6,37 Ba	13,14 Aa	14,69 Aa	14,63 Aa	19,9
Saturado	7,10 Ba	16,22 Aa	16,58 Aa	15,13 Aa	
Centrífuga 2					
Tratamentos	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
70% C.C	6,37 Aa	4,88 Aa	6,02 Aa	4,25 Aa	39,9
Saturado	7,10 Aa	6,73 Aa	4,76 Aa	5,24 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 sulfato de Bário; Dose 1=300 mg kg^{-1} ; Dose 2= 3000 mg kg^{-1} ; Dose 3 = 6000 mg kg^{-1} .

Apesar dos resíduos apresentarem em sua composição os elementos arsênio, cádmio, chumbo e zinco, a aplicação dos resíduos nas concentrações estudadas não influenciaram no incremento desses elementos no extrato lixiviado, visto que, as concentrações estiveram

abaixo do limite de detecção do aparelho. Esses resultados podem ser explicados devido a esses elementos poderem ligar a sulfetos e ocorrer a precipitação, fazendo com que diminuição na solubilidade, ocasionando em baixos valores em solução.

5.3.5 Ensaio em Vasos Cultivados com Arroz

Os resultados de desenvolvimento das plantas de arroz demonstraram, de forma clara, que há comportamento diferenciado entre os resíduos, doses aplicadas e teor de umidade, sendo percebido claramente quando se compara as plantas desenvolvidas na testemunha e a maior dose. O desenvolvimento das plantas foram avaliados através de análise de massa seca e são demonstrados nas Tabelas 34, 35 e 36 e Figuras 53, 54 e 55.

Avaliando o teor de massa seca apresentado pelas plantas de arroz, tendo como fonte de bário o resíduo gerado no secador (Tabela 34 e Figura 53), percebe-se que, em ambas condições de umidade, não há diferença significativa entre a testemunha e a dose 1 para massa de parte aérea, grãos cheios e vazios e em quantidades de panículas, quantidade de grãos cheios e vazios. Para as raízes e massa total foi observada redução significativa com o aumento da dose, porém apenas na condição de solo a 70% da capacidade de campo.

A partir da dose 2, observa-se drástica redução em todos os parâmetros e em ambas condições de umidade, com exceção de grãos vazios. Observou-se morte das plantas desenvolvidas nos solos com teor de umidade a 70% da capacidade de campo e maior dose (6000 mg kg⁻¹). Entretanto, nesta dose na condição de saturação as plantas conseguiram se desenvolver, mas verificou-se redução significativa na produção de massa seca. Na condição de solos saturados, apesar das plantas sobreviverem, observa-se que houve redução de massa na parte aérea (50%), 2,5 vezes nas raízes, 6,4 vezes nos grãos cheios e 2,4 vezes no total das plantas. Além de reduzir em 4 vezes a quantidade de grãos cheios produzidos.

Comparando esses mesmos parâmetros, sob o ponto de vista de diferença de umidade, percebe-se que a condição de saturação favoreceu o desenvolvimento das plantas nas maiores doses (2 e 3) com aumento significativo de todos os parâmetros para essa condição de umidade.

Também foi verificado que para a massa seca de raiz e total de plantas na condição de oxidação e dose 1, as plantas apresentaram maiores valores desses parâmetros. Esses resultados indicam o favorecimento no desenvolvimento das plantas sob essas condições.

Tabela 34. Produção de matéria seca (g) pelas plantas de arroz e quantidades (unidades) de panículas, grãos cheios e vazios, nas diferentes taxas de aplicação do resíduo gerado no secador e condição de umidade.

		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
Parte Aérea (g)	70% C.C	40,0Aa	44,0Aa	23,4Bb	0,5Cb	15,5
	Saturado	40,1Aa	40,8Aa	32,5Aa	20,2Ba	
Raiz (g)	70% C.C	14,4Ba	34,0Aa	7,3Bb	0,02Cb	12,3
	Saturado	16,5Aa	19,3Ab	18,8Aa	6,5Ba	
Grãos Cheios (g)	70% C.C	5,5Ab	7,8Aa	0,9Ba	*	25,5
	Saturado	14,1Aa	13,0Aa	4,8Ba	2,2B	
Grãos Vazios (g)	70% C.C	1,0Aa	0,8Aa	0,7Aa	*	35,8
	Saturado	0,9Aa	0,7Aa	0,7Aa	0,5A	
Total Planta (g)	70% C.C	61,0Ba	86,6Aa	32,4Cb	0,5Db	13,8
	Saturado	71,6ABa	73,8Ab	56,8BCa	29,5Ca	
Panículas (unidades)	70% C.C	11Aa	10Aa	6Bb	*	18,9
	Saturado	12Aa	11Aa	9ABa	7B	
Grãos Cheios (unidades)	70% C.C	193Ab	232Ab	52Bb	*	20,8
	Saturado	400Aa	408Aa	166Ba	99Ca	
Grãos Vazios (unidades)	70% C.C	216Aa	160ABa	97Ba	*	26,8
	Saturado	215Aa	160ABa	129Ba	116B	

* Plantas morreram;

Médias seguidas de mesma letra (minúsculas na coluna e maiúscula na linha) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Testemunha-sem aplicação do resíduo; Dose 1=300 mg kg⁻¹; Dose 2= 3000 mg kg⁻¹; Dose 3 = 6000 mg kg⁻¹.

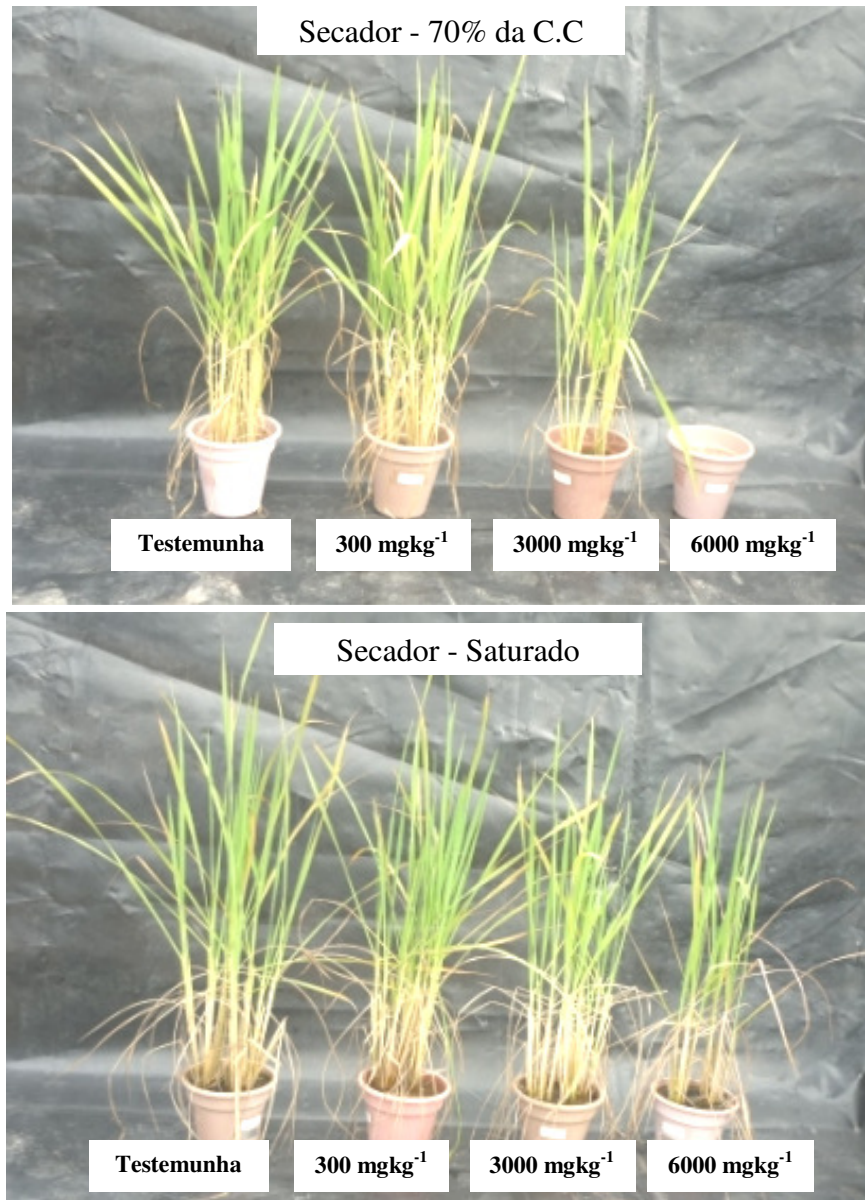


Figura 53. Desenvolvimento das plantas de arroz em função das diferentes doses de bário provenientes do resíduo secador e teor de umidade.

Quando se utiliza o resíduo gerado na centrífuga 1 (Tabela 35 e Figura 54), observa-se comportamento semelhante ao resíduo do secador, ou seja, morte das plantas cultivadas na maior dose e a 70% da capacidade de campo. Na condição de saturação as plantas resistiram a maior dose, entretanto apresentaram menor desenvolvimento quando comparados com a testemunha.

Nos parâmetros parte aérea, raiz, grãos (cheios e vazios) e total vegetal observa-se um decréscimo significativo nas maiores doses. Observa-se que esse decréscimo é menor nas plantas desenvolvidas em solos em condições de saturação. Outra informação importante é que a dose 1 apresentou valores maiores de massa seca de parte aérea na condição de redução, raiz na condição de oxidação e total de massa produzida para ambas as condições de umidade. Também pode-se evidenciar que a aplicação do resíduo nessas quantidades e condições pode favorecer o desenvolvimentos dessas plantas.

Tabela 35. Produção de matéria seca (g) pelas plantas de arroz e quantidades (unidades) de panículas, grãos cheios e vazios, nas diferentes taxas de aplicação do resíduo centrífuga 1 e condição de umidade.

		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
Parte Aérea (g)	70% C.C	40,0Aa	43,9Aa	45,4Aa	0,3Bb	6,7
	Saturado	40,1Ba	46,3Aa	37,6Bb	29,4Ca	
Raiz (g)	70% C.C	14,4Ca	24,1Aa	19,3Ba	0,1Db	12,1
	Saturado	16,5Ba	20,7ABb	21,4Aa	10,9Ca	
Grãos Cheios (g)	70% C.C	5,5Ab	6,4Ab	7,0Aa	*	28,1
	Saturado	14,1Aa	12,4Aa	7,3Ba	2,9B	
Grãos Vazios (g)	70% C.C	1,0Aa	0,86Aa	0,60Ab	*	30,6
	Saturado	0,9Aa	1,14Aa	1,04Aa	0,86A	
Total Planta (g)	70% C.C	61,0Bb	75,2Aa	72,3Aa	0,4Cb	7,8
	Saturado	71,6ABa	80,7Aa	67,3Ba	44,0Ca	
Panículas (unidades)	70% C.C	11Aa	10Aa	10Aa	*	10,7
	Saturado	12Aa	12Aa	11Aa	10A	
Grãos Cheios (unidades)	70% C.C	193Ab	216Ab	254Aa	*	21,3
	Saturado	400Aa	353Aa	190Ba	115Ba	
Grãos Vazios (unidades)	70% C.C	216Aa	152ABb	112Bb	*	22,4
	Saturado	215Aa	257Aa	211Aa	206A	

* Plantas morreram;

Médias seguidas de mesma letra (minúsculas na coluna e maiúscula na linha) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Testemunha-sem aplicação do resíduo; Dose 1=300 mg kg⁻¹; Dose 2= 3000 mg kg⁻¹; Dose 3 = 6000 mg kg⁻¹.

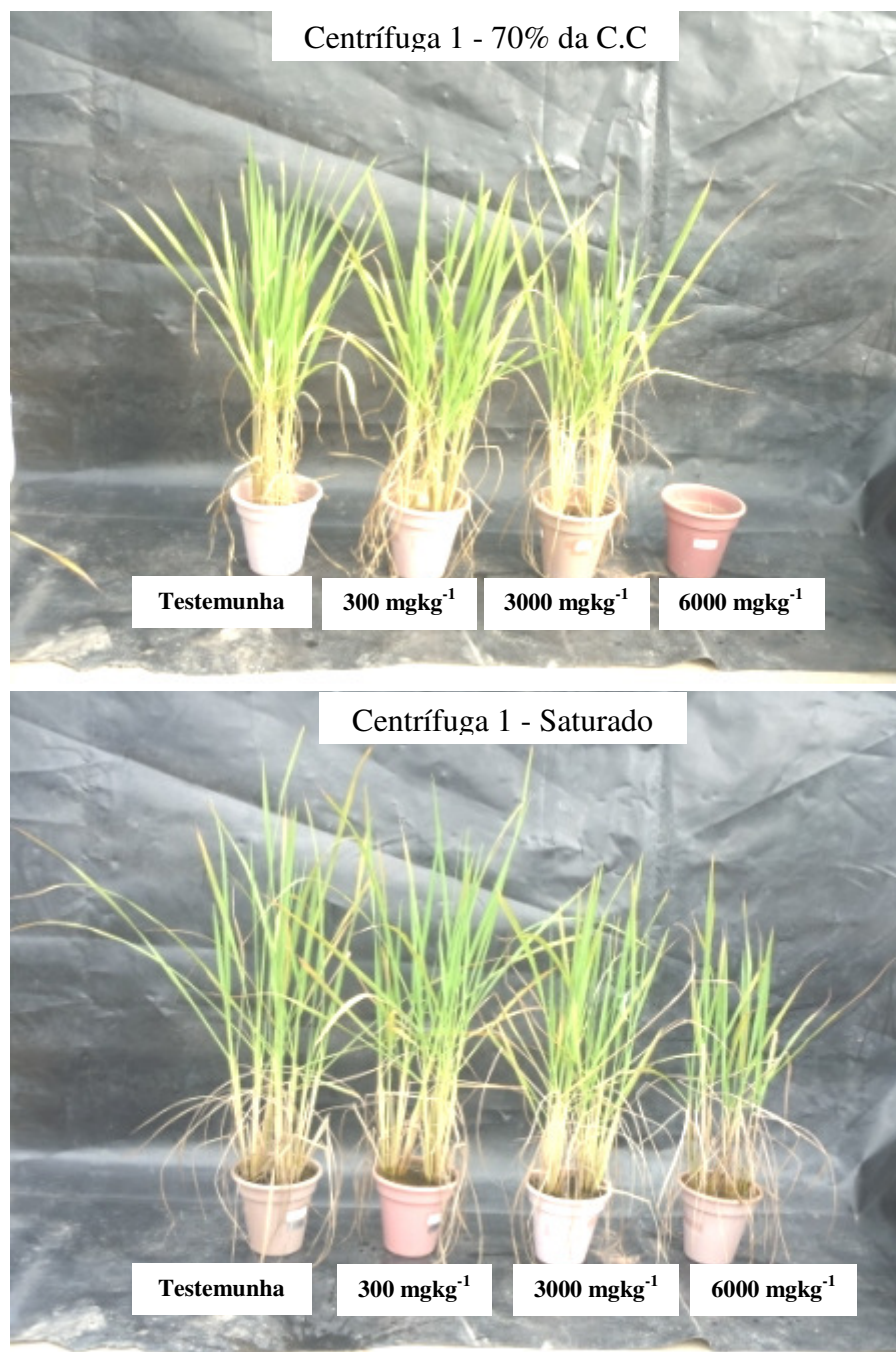


Figura 54. Desenvolvimento das plantas de arroz em função das diferentes doses de bário provenientes do resíduo centrífuga 1 e teor de umidade.

Diferente dos resultados anteriores, as plantas desenvolvidas na maior dose do resíduo centrífuga 2 (Tabela 36 e Figura 55), não morreram na condição de solo a 70% da capacidade de campo.

Verifica-se que há um decréscimo significativo na maior dose para massa de parte aérea, em ambas as condições de umidade, e quantidades de panículas na condição de solo oxidado Também observou-se que as doses 1 e 2 favoreceram as maiores produções de massa de parte aérea na condição de oxidação e massa de raiz na condição de saturação. Além desses resultados a produção de grãos em ambos os teores de umidade foi favorecida com a

aplicação da maior dose, visto que houve aumento médio de 3,23g no solo oxidado e de 1,5 g no solo saturado.

De acordo com resultados obtidos, observa-se que em algumas situações (doses), a aplicação desses resíduos favoreceu o desenvolvimento das plantas, visto que resultados semelhantes foram observados nos resíduos secador, centrífuga 1 e centrífuga 2.

Tabela 36. Produção de matéria seca (g) pelas plantas de arroz e quantidades (unidades) de panículas, grãos cheios e vazios, nas diferentes taxas de aplicação do resíduo centrífuga 2 e condição de umidade.

		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
Parte Aérea (g)	70% C.C	40,0Ba	46,5Aa	44,9Aa	39,8Ba	4,3
	Saturado	40,1ABa	43,8Aa	44,0Aa	37,1Ba	
Raiz (g)	70% C.C	14,4Ba	21,5Aa	16,5ABb	16,3ABb	14,9
	Saturado	16,5Ba	21,8Aa	21,1Aa	20,3Aa	
Grãos Cheios (g)	70% C.C	5,5Bb	20,5Aa	16,5Aa	16,3Aa	16,1
	Saturado	14,1Ba	21,8Aa	20,8Aa	20,0Aa	
Grãos Vazios (g)	70% C.C	1,0Aa	0,7Aa	0,5Aa	0,7Aa	29,7
	Saturado	0,9Aa	0,9Aa	0,9Aa	0,8Aa	
Total Planta (g)	70% C.C	61,0Cb	89,3Aa	78,5ABa	73,1Ba	6,5
	Saturado	71,6Ba	88,3Aa	86,8Aa	78,2ABa	
Panículas (unidades)	70% C.C	11ABa	12Aa	10ABa	9Bb	7,9
	Saturado	12Aa	12Aa	11Aa	11Aa	
Grãos Cheios (unidades)	70% C.C	193Ab	252Ab	265Ab	242Ab	16,1
	Saturado	400Aa	340Aa	347Aa	312Aa	
Grãos Vazios (unidades)	70% C.C	216Aa	160ABa	100Bb	76Ba	25,6
	Saturado	215Aa	175Aa	184Aa	135Aa	

Médias seguidas de mesma letra (minúsculas na coluna e maiúscula na linha) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Testemunha-sem aplicação do resíduo; Dose 1=300 mg kg⁻¹; Dose 2= 3000 mg kg⁻¹; Dose 3 = 6000 mg kg⁻¹.

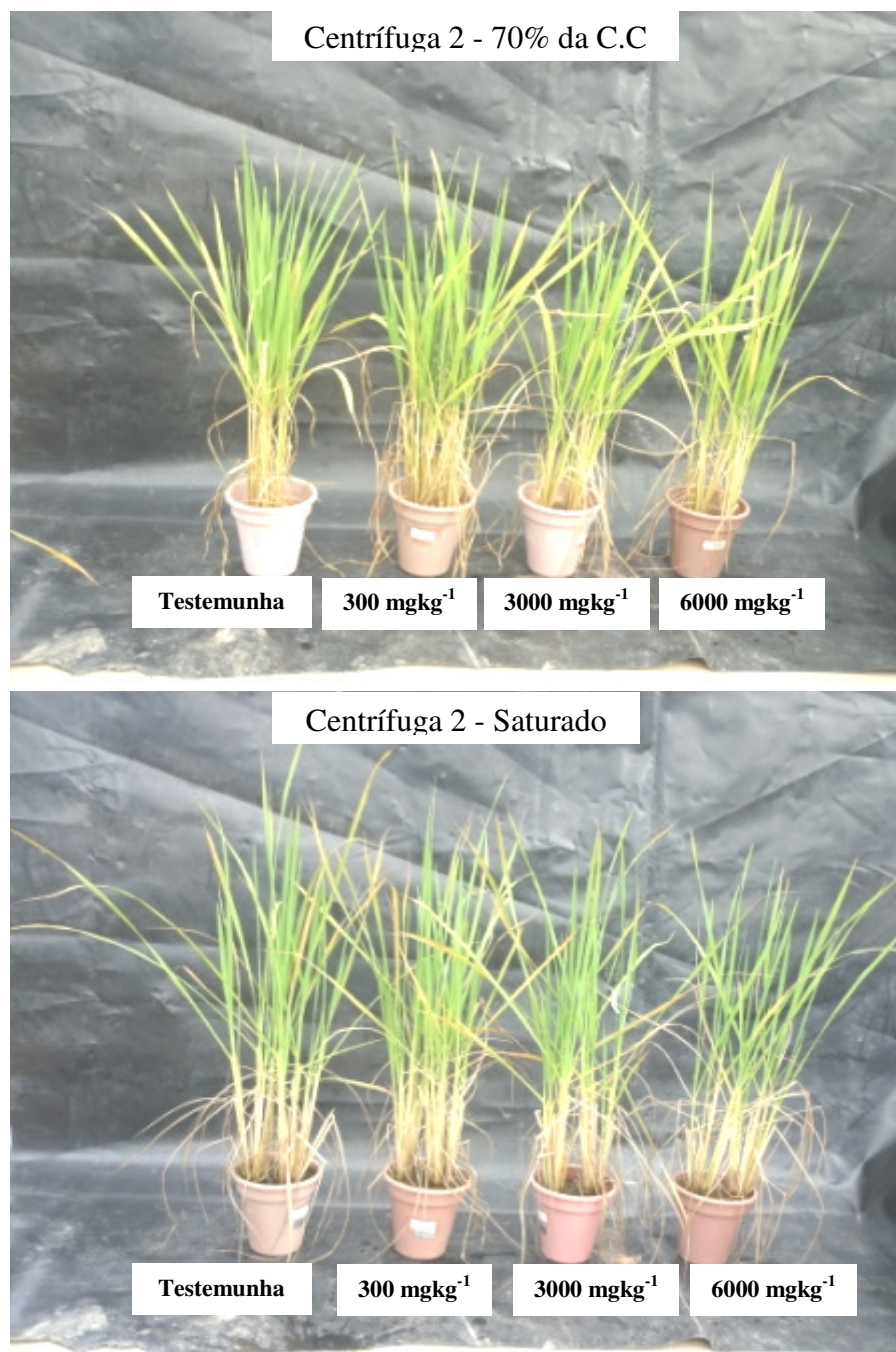


Figura 55. Desenvolvimento das plantas de arroz em função das diferentes doses de bário provenientes do resíduo centrífuga 2 e teor de umidade.

A morte das plantas, principalmente na maior dose dos resíduos (secador e centrífuga 1) nesses ensaios pode ser explicada, pelos altos teores de sódio trocável (Tabela 28). O sódio em grandes quantidades no solo interfere no metabolismo vegetal, além da absorção de água pelas plantas (Fageria, 1998). Consequentemente, as plantas cultivadas nos solos saturados (maior teor de água), conseguiram se desenvolver, devido a maior quantidade de água disponível.

Diversos estudos vem demonstrando que plantas de arroz tem seu desenvolvimento comprometido em solos sob condições de CE superior a 2,0 dS m⁻¹ (Asch & Wopereis, 2001;

Grattan et al., 2002; Gay et al., 2010). Esse valor também é adotado como máximo para solos não salinos (Daker, 1970). Pode-se perceber que o resíduo secador na dose 2 e 3 e o resíduo centrífuga 1 na dose 3, ambos a 70% da capacidade de campo, apresentaram valores superiores a esse limite, dessa forma influenciando de forma negativa no desenvolvimento das plantas. Segundo Fageria (1998), o efeito adverso da salinidade está relacionada com o aumento do potencial osmótico na solução do solo e absorção de nutrientes, com a acumulação de sódio no tecido vegetal em concentrações consideradas fitotóxicas, além da dificuldade das plantas em absorver água.

Verifica-se na Tabela 37 que a concentração de sódio nas plantas de arroz foram influenciadas com aplicação dos resíduos. De um modo geral, verifica-se que com o aumento das doses há um incremento significativo na absorção de sódio, em todas as condições de umidade.

No resíduo secador a maior dose apresentou os maiores teores de sódio em todos os parâmetros analisados. Na parte aérea houve um aumento de aproximadamente 80 vezes o valor apresentado na testemunha para a condição de oxidação e de 60 vezes na condição de saturação. No entanto, não houve diferença significativa entre os teores de umidade. Nas raízes essa diferença foi de 18 vezes na condição de oxidação e de 3 vezes na condição de saturação. As raízes apresentaram diferença significativa nos teores de sódio entre os teores de umidade do solo, sendo maior nas plantas desenvolvidas nos solos a 70% da capacidade de campo. Para os grãos também foram observados maiores valores de sódio nas maiores doses e não foram observadas diferenças significativas entre os teores de umidade.

Analisando o resíduo centrífuga 1 também observou-se maiores valores de sódio nas maiores doses do resíduo. As plantas desenvolvidas na maior dose apresentaram concentração de sódio na parte aérea, valores 116 superiores aos valores apresentados pela testemunha na condição de oxidação e de 48 vezes na condição de redução. Para as raízes esse aumento foi de aproximadamente de 4 vezes, tanto no solo oxidado quanto no reduzido.

Os resultados obtidos com o resíduo centrífuga 2 foram semelhantes aos resultados obtidos com os resíduos anteriores, porém o que diferiu foi a menor quantidade absorvida pelas plantas. A maior aplicação do resíduo no solo, ocasionou o aumento da absorção de sódio pelas plantas, sendo encontrados os maiores valores na maior dose. Esse aumento para a parte aérea foi de aproximadamente 6 vezes em ambas os teores de umidade. Para as raízes o incremento foi de aproximadamente 2 vezes. Para os grãos não houve diferença significativa nos teores de sódio absorvido. As plantas apresentaram na parte aérea, maiores teores de sódio na condição de redução, enquanto que nas raízes foram encontrados maiores teores de sódio na condição de oxidação. Esses resultados podem ser explicados devido aos diferentes mecanismos que as plantas possuem para, principalmente, na condição de solos oxidados, tentar contornar as condições adversas que o ambiente pode apresentar, como altas concentrações de sódio nos solos. Um desses mecanismos é a retenção desse elemento nas raízes.

Com os resultados de sódio apresentados pelas plantas, pode-se observar que as plantas desenvolvidas na maior dose dos resíduos secador e centrífuga 1 apresentaram elevadas concentrações do elemento. Esses valores comprovam que a provável causa da morte das plantas nesses tratamentos foram os altos teores desse elemento apresentado nesse tratamento. Segundo Rorison (1991) e Henry & Grime (1993), as concentrações de sódio que ocorrem naturalmente nos tecidos vegetais podem variar de 200-3000 mg kg⁻¹, sendo que valores acima dessas concentrações podem ocasionar em toxicidade no metabolismo vegetal. Ao utilizar o resíduo centrífuga 2, mesmo apresentando aumento significativo na maior dose esses valores não ultrapassaram ao limite proposto como concentrações de sódio naturalmente encontrados nos tecidos vegetais.

Tabela 37. Concentração de sódio (mg kg^{-1}) na parte aérea, raízes e grãos das plantas de arroz, nas diferentes doses de bário e condição de umidade.

		Secador				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	70% C.C	198Ca	338Cb	3052Bb	16088Aa	31,8
	Saturado	245Da	959Ca	4311Ba	15413Aa	
Raiz	70% C.C	374Ca	602Ca	2394Ba	6735Aa	30,4
	Saturado	532Ca	738Ca	1279Bb	1712Ab	
Grãos Cheios	70% C.C	185,6Aa	116,6Ba	205,0Ab	*	11,6
	Saturado	123,6Ca	95,2Ca	230,5Ba	284,3Aa	
Grãos Vazios	70% C.C	136,5Ba	125,6Ba	339,1Aa	*	56,1
	Saturado	78,3Ca	111,4Ca	212,5Ba	435,8Aa	
		Centrífuga 1				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	70% C.C	198Ca	488Ca	1346Bb	23039Aa	10,7
	Saturado	245Ca	788Ca	3175Ba	11957Ab	
Raiz	70% C.C	374Ca	781Ba	1095Ba	1641Ab	16,5
	Saturado	532Ca	724BCa	1116Ba	1949Aa	
Grãos Cheios	70% C.C	185Aa	154Aa	212Aa	*	35,7
	Saturado	123Aa	181Aa	52Ab	229Aa	
Grãos Vazios	70% C.C	136Ba	130Ba	175Ab	*	7,6
	Saturado	78Cb	88Cb	241Ba	927Aa	
		Centrífuga 2				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	70% C.C	198Ca	259Ca	618Bb	1166Ab	18,5
	Saturado	245Ca	467Ca	1066Ba	1563Aa	
Raiz	70% C.C	374Ca	575Ca	1219Ba	1563Aa	17,4
	Saturado	532Ba	559Ba	852ABb	935Ab	
Grãos Cheios	70% C.C	185Aa	106Aa	213Aa	246Aa	35,1
	Saturado	123Aa	130Aa	185Aa	256Aa	
Grãos Vazios	70% C.C	136Aa	135Aa	176Aa	132Ab	11,9
	Saturado	78Cb	171Ba	195Ba	258Aa	

* Plantas morreram;

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= 3000 mg kg^{-1} ; Dose 3 = 6000 mg kg^{-1} .

Na Tabela 38 são demonstrados os valores de bário absorvidos pelas plantas de arroz, submetidas as diferentes aplicações do resíduo, teor de umidade e equipamento.

Analisando os teores de bário absorvidos pelas plantas cultivadas nos tratamentos que receberam o resíduo secador, não foram observadas diferenças significativas entre as doses na condição de solo oxidado para raízes, grãos cheios e vazios, tendo como concentração média de 52 mg kg^{-1} (raiz), de 7 mg kg^{-1} (grãos cheios) e de 13 mg kg^{-1} (grãos vazios). Entretanto, na condição de redução houve diferença significativa entre as doses, sendo que as maiores concentrações de bário foram encontradas na maior dose. Ao comparar a maior dose com a testemunha, observa-se um incremento de mais de 300% nas raízes, de 144% nos grãos cheios e de 160% nos grãos vazios. Para os parâmetros raiz, grãos cheios e vazios não houve diferença significativa nas concentrações de bário em função do potencial redox para a testemunha. Entretanto, para as plantas cultivadas nos tratamentos que receberam as aplicações do resíduo, houve diferença significativa e sempre superior nos solos com extrema redução. Na maior dose, a condição de extrema redução promoveu aumento de, aproximadamente, 5 vezes na concentração de bário nas raízes. Como apresentado anteriormente, as plantas desenvolvidas no maior dose e na condição de oxidação morreram e dessa forma não houve produção de grãos, entretanto na dose 2, pode-se observar que a condição de redução apresentou aumento aproximado de 3 vezes para os grãos cheios.

Quando se avalia a concentração de bário na parte aérea, observou maiores valores de bário nas plantas desenvolvidas nos solos sob condições de saturação, até mesmo na testemunha. Essa diferença na testemunha pode ser explicado pelos valores de bário contido no solo utilizado no estudo (Tabela 12). Entretanto, também se observa que a aplicação do resíduo, na maior dose para a condição de oxidação e na primeira dose na condição de redução, promoveu aumento significativo nos teores de bário absorvidos pelas plantas.

As plantas desenvolvidas nos solos sob condição de oxidação, observa-se na parte aérea valores de $9,5 \text{ mg kg}^{-1}$ na testemunha e de $79,6 \text{ mg kg}^{-1}$ na maior dose. Para a condição de extrema redução o aumento foi de $52,1 \text{ mg kg}^{-1}$ na testemunha para $80,3 \text{ mg kg}^{-1}$ na maior dose. Observa-se também comportamento diferenciado entre as doses em função do estado de oxidação do solo, ou seja, na condição de solo oxidado, a testemunha só diferiu estatisticamente da maior dose, enquanto que na condição de extrema redução a testemunha apresentou diferença estatística com a primeira dose. No entanto, não houve diferença entre as doses. Esses resultados podem ser explicados devido a morte das plantas na condição de oxidação, que pode ter sido ocasionada pelos altos teores de sódio que influenciou a absorção do bário pelas plantas. Comparando as diferentes condições de umidade observou que mesma na testemunha há um incremento significativo nos teores de bário na parte aérea, porém esse incremento foi maior na dose 3.

Ao analisar o resíduo centrífuga 1 como fonte de bário, observa-se que as plantas apresentam comportamento semelhante as plantas desenvolvidas no resíduo anterior, inclusive com a morte das plantas na maior dose e no solo sob condição de oxidação. Contudo, as plantas apresentaram diferença significativa nos teores de bário nas raízes em função da aplicação do resíduo na condição de oxidação. Na testemunha as raízes apresentaram valores de bário de $33,2 \text{ mg kg}^{-1}$ e de $270,1 \text{ mg kg}^{-1}$ na maior dose.

As plantas desenvolvidas nos solos que receberam como fonte de bário o resíduo da centrífuga 2 não morreram na maior dose, dessa forma pode-se concluir que a absorção de bário não foi influenciada pelo teor de sódio presente nesses tratamentos, visto que, se apresentaram abaixo dos valores considerados tóxicos para as plantas (Tabela 28). Observa-se que na condição de solo oxidado os parâmetros parte aérea, raízes e grãos cheios foram influenciados pela aplicação do resíduo, ou seja, há diferença significativa nos teores de bário em função da aplicação da maior dose. Ao comparar a maior dose com a testemunha, observa-se incremento superior a quatro vezes para parte aérea e de cinco vezes para as raízes. Para os grãos esse incremento foi de aproximadamente 20%. Nas condições de oxidação e redução. O único parâmetro que não apresentou diferença significativa em função da aplicação do

resíduo, foi o de grãos vazios. Para a condição de saturação observa-se que para todos os parâmetros, com exceção a grãos vazios, maiores valores de bário foram encontrados na maior dose. O aumento na maior dose em relação a testemunha foi de 260% para a parte aérea, de 560% para as raízes, de 295% para os grãos cheios.

Com relação aos diferentes teores de umidade, foi observado que as condições de solos altamente reduzidos proporcionou maiores valores de bário, principalmente, nas maiores doses. Esses dados corroboram com os resultados obtidos no ensaio com o sulfato de bário puro (Capítulo II). As condições de solos reduzidos propiciou a solubilização da baritina (sulfato de bário) presente no resíduo de perfuração, aumentando a concentração do bário em solução e com isso refletindo na maior absorção do bário pelas plantas.

Apesar de poucas informações na literatura sobre a toxicidade de bário em plantas, estudos realizados por PAIS & JONES (1998) relatam concentrações de 200 mg kg⁻¹ como moderadamente tóxica e acima de 500 mg kg⁻¹ como tóxica para as plantas. Entretanto, no ensaio com sulfato de bário, foram observados que concentrações de 620 mg kg⁻¹ na parte aérea não afetaram o desenvolvimento do arroz.

Tabela 38. Concentração de bário (mg kg^{-1}) na parte aérea, raízes e grãos das plantas de arroz, nas diferentes doses de bário e condição de umidade.

		Secador				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	70% C.C	9,5Bb	9,8Bb	10,7Bb	79,6Aa	10,3
	Saturado	52,1Ba	71,8Aa	79,1Aa	80,3Aa	
Raiz	70% C.C	33,2Aa	44,9Ab	77,4Ab	56,5Ab	30,1
	Saturado	46,3Ca	88,8BCa	123,3Ba	187,5Aa	
Grãos Cheios	70% C.C	8,6Aa	6,9Ab	6,3Ab	*	19,4
	Saturado	8,7Ca	13,4Ba	17,5ABa	21,3A	
Grãos Vazios	70% C.C	8,8Aa	10,6Ab	20,9Aa	*	42,0
	Saturado	29,2Ba	83,5Aa	37,3Ba	75,9Aa	
		Centrífuga 1				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	70% C.C	9,5Bb	38,4Ab	37,7Ab	8,0Bb	11,1
	Saturado	52,1CBa	64,8Ca	106,6Ba	130,1Aa	
Raiz	70% C.C	33,2Ba	45,0Bb	73,6ABb	109,8Ab	18,4
	Saturado	46,3Ba	93,1Ca	176,6Ba	270,1Aa	
Grãos Cheios	70% C.C	8,6Aa	8,3Ab	8,8Ab	*	13,7
	Saturado	8,7Ba	14,1Aa	14,3Aa	15,1A	
Grãos Vazios	70% C.C	8,8Aa	17,9Ab	22,3Aa	*	52,3
	Saturado	29,2Ba	54,7ABa	38,1Ba	77,0Aa	
		Centrífuga 2				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	70% C.C	9,5Bb	9,0Bb	9,7Bb	40,7Ab	17,4
	Saturado	52,1CBa	126,5Ba	128,4Ba	189,2Aa	
Raiz	70% C.C	33,2Ba	57,8Bb	66,4Bb	179,6Ab	15,5
	Saturado	46,3Da	93,3Ca	198,3Ba	303,4Aa	
Grãos Cheios	70% C.C	8,6Ba	8,1Bb	8,6Bb	10,3Ab	5,1
	Saturado	8,7Da	13,4Ca	18,3Ba	34,4Aa	
Grãos Vazios	70% C.C	8,8Aa	16,4Ab	17,2Ab	12,6Ab	57,1
	Saturado	29,2Ba	71,9ABa	83,8Aa	74,6ABa	

* Plantas morreram;

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= 3000 mg kg^{-1} ; Dose 3 = 6000 mg kg^{-1} .

Avaliando as quantidades acumuladas de bário pelas plantas de arroz (Tabela 39) observa-se comportamento variado em função da fonte de bário. Para o resíduo secador e centrífuga 1, de um modo geral, o aumento das doses de bário não influenciaram na

acumulação do elemento pelas plantas na condição de solo oxidado, com exceção das raízes e total de massa vegetal no resíduo secador e parte aérea, raízes e total vegetal no resíduo centrífuga 1. Entretanto, na condição de redução observa-se que as plantas apresentaram maiores valores de bário acumulados nas unidades que receberam as doses de resíduo. Os resultados apresentados na maior dose foi influenciado pela baixa produção de massa seca das plantas, devido aos altos teores de sódio presente nesse tratamento.

Ao avaliar a centrífuga 2, observa-se que a aplicação do resíduo influenciou no acúmulo de bário pelas plantas em todas as condições de umidade. Na condição de solo oxidado, observa-se um incremento aproximado de 4 vezes na parte aérea, 6 vezes nas raízes, 3 vezes nos grãos e 5 vezes no total acumulado. Nos solos sobre condição de extrema redução (-200 mV) houve acumulação superior a 3 vezes na parte aérea, 7 vezes nas raízes, 6 vezes nos grãos e 5 vezes no total acumulado.

Observa-se que, de um modo geral, ocorreu diferenciação nas quantidades de bário acumuladas, principalmente, em função dos valores de potencial redox do solo encontrados, verificando-se maior acúmulo na condição de solo de extrema redução em todos os resíduos.

Esses resultados demonstram, claramente, que as condições de extrema redução (-200 mV) proporcionaram a solubilização do bário presente na baritina constituinte dos resíduos de perfuração, conforme já discutido, acarretando em maior biodisponibilidade desse elemento o que favoreceu a maior absorção e conseqüentemente acumulação pelas plantas de arroz. Observa-se que os resultados de absorção e acumulação de bário pelas plantas, corroboram com os resultados obtidos no fracionamento geoquímico e colunas de lixiviação.

Tabela 39. Acúmulo de bário (mg) na parte aérea, raízes e grãos das plantas de arroz, nas diferentes doses de bário e condição de umidade.

		Secador				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	70% C.C	0,4Ab	0,43Ab	0,27Ab	0,04Ab	14,8
	Saturado	2,1Ba	2,92Aa	2,56Aa	1,61Ca	
Raiz	70% C.C	0,5ABa	1,52Aa	0,60ABb	0,01Bb	47,4
	Saturado	0,8Ba	1,70ABa	2,31Aa	1,21Aba	
Grãos Cheios	70% C.C	0,01Ab	0,06Ab	0,01Ab	*	35,4
	Saturado	0,1ABa	0,17Aa	0,09Ba	0,05Ba	
Total	70% C.C	0,9Bb	2,01Ab	0,89Bb	0,04Bb	24,2
	Saturado	3,0Ba	4,85Aa	4,98Aa	2,90Ba	
		Centrífuga 1				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	70% C.C	0,4Bb	1,68Ab	1,72Ab	0,01Bb	17,2
	Saturado	2,1Ca	3,01Ba	4,01Aa	3,82ABa	
Raiz	70% C.C	0,5Ba	1,08Ab	1,43Ab	0,01Bb	37,8
	Saturado	0,8Ba	1,96ABa	3,76Aa	2,94ABa	
Grãos Cheios	70% C.C	0,01Ab	0,05Ab	0,06Ab	*	37,1
	Saturado	0,10ABa	0,18Aa	0,10ABa	0,04Ba	
Total	70% C.C	0,9Bb	2,82Ab	3,23Ab	0,01Bb	13,5
	Saturado	3,0Ca	5,21Ba	7,91Aa	6,87Aa	
		Centrífuga 2				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	70% C.C	0,4Bb	0,42Bb	0,43Bb	1,62Ab	21,7
	Saturado	2,1Ba	5,55Aa	5,68Aa	7,01Aa	
Raiz	70% C.C	0,5Ca	1,26Ba	1,12Bb	2,94Ab	22,1
	Saturado	0,8Da	2,05Ca	4,18Ba	6,18Aa	
Grãos Cheios	70% C.C	0,05Ba	0,17Ab	0,14Ab	0,17Ab	16,4
	Saturado	0,1Ca	0,29Ba	0,38Ba	0,69Aa	
Total	70% C.C	0,9Bb	1,86Bb	1,70Bb	4,73Ab	15,8
	Saturado	3,0Da	7,96Ca	10,31Ba	13,93Aa	

* Plantas morreram;

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= 3000 mg kg⁻¹; Dose 3 = 6000 mg kg⁻¹.

Na Tabela 40 são apresentados os dados de absorção de ferro pelas plantas de arroz em função dos diferentes resíduos, teores de bário e condição de oxirredução. Apesar de conter altos teores de ferro em sua composição (Tabela 10), a adição das doses dos resíduos não

influenciaram na absorção de ferro pelas plantas de arroz, tanto na condição de solos oxidados quanto nos solos reduzidos. Esse mesmo comportamento foi observado nas colunas de lixiviação (Tabela 32). Porém, ao avaliar como fonte de variação o teor de umidade do solo, observou-se maiores teores de ferro nas plantas desenvolvidas nos solos sob extrema redução, a maior redução do ferro que passa para uma forma mais solúvel (Fe^{+2}). Segundo Liesack et al., (2000), em solos sob condições de baixos valores de potencial são esperados altos valores de ferro, visto que sob essas condições o ferro torna-se mais solúvel.

Tabela 40. Concentração de ferro (mg kg^{-1}) na parte aérea, raízes e grãos das plantas de arroz, nas diferentes doses de bário e condição de umidade.

		Secador				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	70% C.C	239Ab	429Ab	289Ab	342Ab	17,9
	Saturado	1537Aa	1660Aa	1102Ba	829Ba	
Raiz	70% C.C	15616Ab	12674Ab	12039Ab	1261Ab	21,7
	Saturado	79277Aa	63759Aa	35927Ba	45556Ba	
Grãos Cheios	70% C.C	78Aa	105Aa	58Aa	*	28,6
	Saturado	92Aa	78Aa	81Aa	81Aa	
Grãos Vazios	70% C.C	114Ab	152Ab	6Bb	*	30,2
	Saturado	225Ba	209Ba	145Ba	413Aa	
		Centrífuga 1				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	70% C.C	239Ab	633Ab	392Ab	469Ab	18,6
	Saturado	1537Ba	2105Aa	2096Aa	1603Ba	
Raiz	70% C.C	15616Ab	6697Bb	13545Ab	1858Bb	14,3
	Saturado	79277Aa	49005Ca	45833Ca	60416Ba	
Grãos Cheios	70% C.C	78Aa	70Aa	27Bb	*	16,8
	Saturado	92Aa	86Aa	108Aa	113Aa	
Grãos Vazios	70% C.C	114Ab	207Aa	143Aa	*	27,9
	Saturado	225Ba	140Ba	168Ba	351Aa	
		Centrífuga 2				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	70% C.C	239Ab	340Ab	347Ab	293Ab	12,7
	Saturado	1537Aa	1661Aa	1415Aa	1073Ba	
Raiz	70% C.C	15616Ab	8897Bb	9050Bb	7625Bb	17,3
	Saturado	79277Aa	45088Ba	35048Ba	38888Ba	
Grãos Cheios	70% C.C	78Ba	101ABa	100ABa	113Aa	13,5
	Saturado	92Aa	77Ab	72Ab	74Ab	
Grãos Vazios	70% C.C	114Ab	136Aa	138Aa	141Aa	25,6
	Saturado	225Aa	92Ba	161ABa	168ABa	

* Plantas morreram;

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= 3000 mg kg^{-1} ; Dose 3 = 6000 mg kg^{-1} .

Apesar dos resíduos apresentarem em sua composição os elementos arsênio, cádmio e chumbo, a aplicação dos resíduos nas concentrações estudadas não influenciaram na absorção

desses elementos pelas plantas, visto que, as concentrações estiveram abaixo do limite de detecção do aparelho.

5.4 CONCLUSÕES

- A condição de extrema redução propiciou no aumento do bário nas frações mais solúveis e decréscimo nas frações de maior estabilidade;
- A adição das doses crescentes dos resíduos secador e centrífuga 1 promoveu o acréscimo dos valores de sódio trocável, valores de pH e condutividade elétrica.
- A condição de solo em extrema redução promoveu o aumento do bário no extrato lixiviado;
- A adição do resíduo na menor dose estudada favoreceu no desenvolvimento das plantas.
- As plantas cultivadas na maior dose dos resíduos secador e centrífuga 1 não resistiram os altos valores de sódio trocável.
- A condição de redução promoveu maior absorção e acúmulo de bário pelas plantas.

6 CONCLUSÕES GERAIS

- Os resultados gerados nesse trabalho demonstram que os resíduos oriundos da perfuração de poços de petróleo, quando dispostos de forma inadequada nos solos elevam as concentrações, principalmente, dos elementos bário e sódio. No entanto, o bário contido nesses resíduos se apresenta sob uma forma de baixa disponibilidade, podendo ocasionar problemas somente sob condições de extrema redução e em altas concentrações, caso contrário não houve problemas.
- Também foi observado que as condições de extrema redução promove a redução do sulfato presente no $BaSO_4$ e liberação do bário, aumentando a concentração do elemento nas fases de maior labilidade, ocasionando na maior perda por lixiviação e maior absorção pelas plantas.
- A simples segregação dos resíduos por equipamento, favorece na diminuição do volume de resíduo a ser tratado, visto que, o resíduo com os maiores teores de bário são os têm menor volume gerado durante a perfuração dos poços de petróleo.
- O sódio é o elemento presente nos resíduos que se demonstrou como fator mais limitante quando aplicados aos solos, principalmente no que diz a respeito ao desenvolvimento de plantas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10005: Lixiviação de resíduos. Rio de Janeiro, 2004. 16 p.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10006: Solubilidade de resíduos. Rio de Janeiro, 2004. 3p.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-10004: Classificação de resíduos. Rio de Janeiro, 2004. 71p.
- 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.*, v. 35, p. 1483-1491, 2000.
- 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>
- ANSARI, T.M; MAR, I.L; COATSA.M. Characterization of mineralogical forms barium and trace heavy metalimpurities in commercial barytes by EPMA, XRD and ICP-MS. *J. Environ. Monit.*, 2001, v. 3, p. 133-138.
- ARF, O.; RORIGUES, R.A.F.; SÁ, M.E.; CRUSCIOL, C.A.C. Resposta de cultivares de arroz de sequeiro ao preparo do solo e à irrigação por aspersão. *Pesq. agropec. bras.*, Brasília, v. 36, p. 871-879, 2001.
- ASCH, F. & WOPEREIS, M.C.S. Responses of field-grown irrigated rice cultivars to varying levels of floodwater salinity in a semi-arid environment. *Field Crops Res.* v. 70, p. 121–137, 2001.
- AYERS, R.C., JR. The Fate and Effects of Drilling fluid Discharges. In: PRODANOVIC, A.; VELIKANOV, A.Y. Mobil and SakhTINRO International Meeting - Theme: Drilling Discharges and Environmental Protection Exploration Drilling Offshore Sakhalin Island. Proceedings of Meeting in Yuzhno-Sakhalinsk, Russia. 1994.
- 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.
- BAUDER, T.A.; BARBARICK, K.A.; IPPOLITO, J.A.; SHANAHAN, J.F.; AYERS, P.D. Soil properties affecting wheat yields following drilling-fluid application. *Journal of Environmental Quality*. v. 34, p.1687–1696, 2005.
- BEHLING, M. Avaliação do potencial agrícola e dos impactos provocados pela aplicação de resíduos industriais num Planossolo. 163p. 2005. Dissertação (Mestrado em Agronomia - Ciência do Solo) - Curso de pós-Graduação em Agronomia - Ciência do solo, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

- BEZERRA, E. M.; RIBEIRO, P. R.; LOMBA, R. F. T.; SANTOS, O. L. A.; Aspectos Teóricos e Experimentais Sobre o Controle de Poços com Fluidos de Perfuração Sintéticos (ENAHPE). In: Encontro Nacional de Hidráulica de Perfuração e Completação de Poços de Petróleo e Gás Pedra Azul, Domingos Martins – ES, 2006.
- BINMERDHAH, A.B.; YASSIN, A.A.M.; MUHEREI, M.A. Laboratory and prediction of barium sulfate scaling at high-barium formation water. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v.70 p. 79–88, 2010.
- BODEK, L.; LYMAN, W.J.; REEHI, W.F.; ROSENBLATT, D.H. *Environmental Inorganic Chemistry: Properties, Processes, Estimation Methods*. Pergamon Press, Elmsford, New York. 1988. 1280p.
- BOHN, H. L.; McNEAL, B. L. & O’CONNOR, G. A. *Soil chemistry*. New York, John Wiley, 1979. 329 p.
- BOLZE, C. E.; MALONE, P.G.; SMITH, M.J. Microbial mobilization of barite. *Chem. Geol.* v. 13, p.141–143. 1974.
- BOUMAN, B.A.M.; PENG, S.; CASTANEDA, A.R.; VISPERAS, R.M. Yield and water use of irrigated tropical aerobic rice systems. *Agricultural Water Management*, v. 74, p. 87–105. 2005.
- CABRAL, F.; RIBEIRO, H.M.; HILÁRIO, L.; MACHADO L.; VASCONCELOS, E. Use of pulp mill inorganic wastes as alternative liming materials. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 8294–8298. 2008.
- CAMARGO, F. N.O.; ARAUJO, G.S.; ZONTA, E. Alterações eletroquímicas de solos alagados. *Ciência Rural*, v. 29, p. 171-180. 1999.
- 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.
- CARLS, E.G.; DENNIS, B.F.; CHAFFEY, S.A. Soil contamination by oil and gas drilling and production operations in Padre Island National Seashore, Texas, USA. *Journal of Environmental Management*. v. 45, p. 273–286. 1995.
- 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>.
- 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>.
- CHAUDHRY, F. M.; WALLACE, A.; MUELLER, R. T. Barium Toxicity in Plants. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* v. 8, p. 795-797. 1977.
- CHIBA, M. K.; MATTIAZZO, M.E.; OLIVEIRA, F.C. Cultivo de cana-de-açúcar em Argissolo tratado com lodo de esgoto. I - Disponibilidade de nitrogênio no solo e componentes de produção. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 32 p. 643-652, 2008.

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.

CIPOLLINI, M. L. & PICKERING, J. L. Determination of the Phytotoxicity of Barium in Leach-Field Disposal of Gas Well Brines. *Plant Soil.* v. 92, p. 159-169, 1986.

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 dezembro de 2009. Brasília, 2009. 16 p.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE-CONAMA. Resolução CONAMA Nº 357. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. 2005. 24p.

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.

DAKER, A. A água na agricultura: irrigação e drenagem. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1970. v.3, 453p.

DANG, Z.; LIU, C.; HAIGH, M.J. Mobility of heavy metals associated with the natural weathering of coal mine spoils. *Environ. Pollut.* v. 118, p. 419–426. 2002.

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.

DAYANI, M. & MOHMMADI, J. Geostatistical Assessment of Pb, Zn and Cd Contamination in Near-Surface Soils of the Urban-Mining Transitional Region of Isfahan, Iran. *Pedosphere*, v. 20, p. 568–577, 2010.

DIAS, G.J; COUTINHO, A.L.G.A.; MARTINS, R. P. Modelagem tridimensional do lançamento de cascalhos de perfuração de poços de petróleo em águas profundas. In: 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Rio de Janeiro. 2004.

EINAX, W.J.; SOLDT, U. Geostatistical and multivariate statistical methods for the assessment of polluted soils—merits and limitations. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 46, p. 79-91, 1999.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa Agropecuária de Solos (Rio de Janeiro). 2ª ed. Rio de Janeiro, 1997, 212p.

FAGERIA, N.K. OTIMIZAÇÃO DA EFICIÊNCIA NUTRICIONAL NA PRODUÇÃO DAS CULTURAS. *R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental.* v. 2, p. 6-16, 1998.

FAM, M.A; DUSSEAULT, M.B; FOOKS, J.C. Drilling in mudrocks: rock behavior issues. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v.38, p. 155–166. 2003.

FILGUEIRAS, A.V.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Evaluation of distribution, mobility and binding behaviour of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study. *Sci. Total Environ.* v.330, p. 115–129, 2004.

- GAY, F.; MARAVAL, I.; ROQUES, S.; GUNATA,, Z. BOULANGER, R.; AUDEBERT, A.; MESTRES, C. Effect of salinity on yield and 2-acetyl-1-pyrroline content in the grains of three fragrant rice cultivars (*Oryza sativa* L.) in Camargue (France). *Field Crops Research*. v. 117, p. 154–160, 2010.
- GOLDEMBERG, J.; VILLANUEVA, L.D. *Energia, Meio Ambiente e Desenvolvimento*. 2 ed. São Paulo, 2003. 232 p.
- GONCALVES, G. K.; SOUSA, R. O.; VAHL, L. C.; BORTOLON, L. Solubilização dos fosfatos naturais Patos de Minas e Arad em dois solos alagados. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* [online]., v. 32, p. 2157-2164. 2008. Available from: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832008000500036&lng=en&nrm=iso>. ISSN 0100-0683. doi: 10.1590/S0100-06832008000500036.
- GRATTAN, S.R.; ZENG, L.; SHANNON, M.C.; ROBERTS, S.R. Rice is more sensitive to salinity than previously thought. *Calif. Agric*. v. 56, p. 189–195, 2002.
- GUEDES, J. N. G. Diagnóstico e estudo da variabilidade espacial da contaminação por metais pesados em solos e águas superficiais de área de destruição de munícipio. 68f. 2009. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo). Curso de pós-Graduação em Agronomia - Ciência do solo, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.
- 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.
- HE, Z.L.; YANGA, X.E.; STOFFELLAB, P.J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Review. J. Trace Elem. Med. Biol*. v. 19, p.125–140. 2005.
- HENRY, G.A.F.; GRIME, J.P. *Methods in Comparative Plant Ecology. A Laboratory Manual*. Chapman & Hall, 1ª ed. London. 1993. 272 p.
- ISAAKS, E. H.; SRIVASTAVA, R. M. *An introduction to applied geostatistics*. New York. 1989. 561p.
- ISO 11466 International Standard: Soil quality– Extraction of trace elements soluble in aqua regia, 1995. 24 p.
- KABATA-PENDIAS, A. *Trace elements in soils and plants*. 4ª ed. Boca Raton - Florida, 2010, 315 p.
- KISIC, I.; MESIC, S.; BASIC, F.; BRKIC, V.; MESIC, M.; DURN, G.; ZGORELEC, Z.; BERTOVIC, L. The effect of drilling fluids and crude oil on some chemical characteristics of soil and crops. *Geoderma*, v. 149, p. 209–216. 2009.
- LICHT, O.A. *Atlas Geoquímico do Estado do Paraná*. Curitiba (PR): Minerais do Paraná; 2001.
- LIESACK, W.; SCHNELL, S.; REVSBECH, N.P. Microbiology of flooded rice paddies. *FEMS Microbiology Reviews*, v. 24, p. 625- 645. 2000.
- 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

- LLUGANY, M.; POSCHENRIEDER, C; BARCELO, L. Assessment of barium toxicity in bush beans. *Arch Environ Contam Toxicol*, v. 39, p. 440–444. 2000.
- MAGALHÃES, M.O.L.; AMARAL SOBRINHO, N.M.; MAZUR, N. Uso de resíduos industriais na remediação de solo contaminado com cádmio e zinco. *Ciência Florestal*, v. 21, p. 253-261. 2011a.
- 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. 2011b.
- MARIN, B.; VALLADON, M.; POLVE, M.; MONACO, A. Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, v. 342, p. 91–112. 1997.
- McBRIDE, M. B. *Environmental chemistry of soils*. New York, 1994. 416 p.
- McCARTHY, E.D.; DUNK W.A.E.; BOODHOO, K.V.K. Application of an intensified narrow channel reactor to the aqueous phase precipitation of barium sulphate, *J. Colloid Interf. Sci.* v. 305, p. 72–87. 2007.
- 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.
- McFARLAND, M.L.; UECKERT, D.N.; HONS, F.M.; HARTMANN, S. Selective-placement burial of drilling fluids: I. Effects on soil chemistry for similar soils and management systems when cal properties. *J. Environ. Qual.* v. 21, p.135–139. 1992.
- MELLO, J.W.V.; FONTES, M.P.F.; RIBEIRO, A.C.; ALVAREZ V., V.H. Inundação e calagem em solos de várzea: I. alterações em pH, Eh e teores de Fe²⁺ e Mn²⁺ em solução. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 16, p. 309-317. 1992.
- MELTON, H.R.; SMITH, J.P.; MARTIN, C.R.; NEDWED, T.J.; MAIRS, H.L., RAUGHT, D.L. Offshore discharge of drilling fluids and cuttings—a scientific perspective on public policy. Rio oil and gas expo and conferência. *Boletim do Instituto Brasileiro do Petróleo*; 2000. IBP 44900, p. 1–13.
- MILLER, R.W.; PESARAN, P. Effects of drilling fluids on soils and plants: Complete drilling fluid mixtures. *J. Environ. Qual.* v. 9, p. 552–556. 1980.
- MILLER, R.W.; HONARVAR, S.; HUNSAKER, B. Effects of drilling fluids on soils and plants: Individual fluid components. *J. Environ. Qual.* v. 9, p. 547–552. 1980.
- MONNIN, C; DUPRE,C.G; ELDERFIELD, H; MOTTL,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.
- NEFF, J. M. Composition, environmental fates, and biological effect of water based drilling muds and cuttings discharged to the marine environment: A synthesis and annotated bibliography. Report prepared for the Petroleum Environmental Research Forum (PERF) Washington DC American Petroleum Institute. 2005. 73 p.
- NEFF, J.M.; MCKELVIE, S.; AYERS Jr, R.C. Environmental Impacts of Synthetic Based Drilling Fluids. OCS Study MMS 2000-64. U.S. Dept. of the Interior, Minerals Management Service, Gulf of Mexico OCS Program, New Orleans, LA. 2000. 118 p.

- NOGUEIRA, T.A.R.; DEMELO, W.J.; FONSECA, I.M.; MARQUES, M.O.; HE, Z. Barium uptake by maize plants as effected by sewage sludge in long-term field study. *Journal of Hazardous Materials*. v. 181, p. 1148-1157. 2010.
- NOWKA, R.; MARR, I.L.; ANSARI T.M.; MÜLLER, H. Direct analysis of solid samples by GFAAS – determination of trace heavy metals in barytes. *Fresenius J. Anal. Chem.* v. 364, p. 533–540. 1999.
- 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.
- PATEL, D.P.; DAS, A.; MUNDA, G.C.; GHOSH, P.K.; BORDOLOI, J.S.; KUMAR, M. Evaluation of yield and physiological attributes of high-yielding rice varieties under aerobic and flood-irrigated management practices in mid-hills ecosystem. *Agricultural Water Management*, v. 97, p. 1269–1276. 2010.
- PENG, S.; BOUMAN, B.; VISPERAS, R.M.; CASTENEDA, A.; NIE, L., PARK, H.K. Comparison between aerobic and flooded rice in the tropics: agronomic performance in an eight season experiment. *Field Crops Research*, v. 96, p. 252–259, 2006.
- PENNA-FRANCA, E., FISZMAN, M., LOBOA, N., COSTA-RIBEIRO, C., TRINDADE, H., DOS SANTOS, P.L., BATISTA, D. Radioactivity of Brazil nuts. *Health Physics*, v. 14, p. 95–99, 1968.
- PHILLIPS, E.J.P.; LOVLEY, D.R.; RODEN, E.E. Composition of non-microbially reducible Fe(III) in aquatic sediments. *Appl. Environ. Microbiol.*, v. 59, p. 2727-2729. 1993.
- 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.
- PICHTEL, J.; KUROIWA, K.; SAWYERR, H.T. Distribution of Pb, Cd and Ba in soils and plants of two contaminated soils. *Environ. Pollut.*, v. 110, p. 171–178. 2000.
- PONNAMPERUMA, F.N. Electrochemical changes in submerged soils and the growth of rice. In: *Soils and Rice*. Los Baños, 1978. p. 421-441.
- PONNAMPERUMA, F.N. The chemistry of submerged soils. *Adv. Agron.*, v. 24, p. 29-96. 1972.
- PONNAMPERUMA, F.N.; TIANCO, E.M.; LOY, T. Redox equilibria in flooded soils: I. the iron hydroxide systems. *Soil Science*, v. 103, p.374-382. 1967.
- 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.*, v. 40, p. 621-626. 2005.

- RAGHU, V. Accumulation of elements in plants and soils in and around Mangampeta and Vemula barite mining areas, Cuddapah District, Andhra Pradesh, India. *Environ Geol.*, v. 40, p.1265–1277. 2001.
- RODEN, E.E.; ZACHARA, J.M. Microbial reduction of crystalline iron(III) oxides: Influence of oxide surface area and potential for cell growth. *Environ. Sci. Technol.*, v. 30, p. 1618-1628. 1996.
- RODRIGUEZ, L.; RUIZ, E.; ALONSO-AZCARATE, J.; RINCON, J. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb–Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management*. v. 90, p. 1106–1116. 2009.
- ROMER, R.; & SCHWARTZ, W. Geomikrobiologische untersuchungen V. Verwertung von sulfatmineralien und schwermetall-toleranz bei desulfurizierern. *Z. Allg. Mikrobiol.*, v. 5, p. 122–135. 1965.
- RORISON, I.;H. Ecophysiological aspects of nutrition. In: PORTER , J.R.; LAWLOR, D.W. *Plant Growth: Interactions with nutrition and environment*. Cambridge University, 1991. p. 157 – 176.
- 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*, v. 382, p.317-327, 1999.
- SANTOS, A. C. Pedogênese e alterações geoquímicas em litossequência do Grupo Paraíba do Sul na Região do Médio Vale do Paraíba, RJ. 2009. 210f. Tese (Doutorado em Agronomia, Ciência do Solo). Curso de pós-Graduação em Agronomia - Ciência do solo, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.
- SANTOS, F.S.; MAGALHÃES, M.O.L.; MAZUR, N.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.. Chemical amendment and phytostabilization of an industrial residue contaminated with Zn and Cd. *Scientia Agricola*. Piracicaba, v. 64, p.506-512, 2007.
- SASTRE, I.; VICENT, M.A; LOBO, M.C. Behavior of cadmium and nickel I a soil amended with sewage sludge. *Land degradation and development*, v.12, p. 27-33, 2001.
- SEYBOLD, C.A.; MERSIE, W.; HUANG, J.; McNAMEE, C. Soil redox, ph, temperature, and water-table patterns of a freshwater tidal wetland. *WETLANDS*, v. 22, p. 149-158. 2002.
- 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.
- SIMONETE, M.A.; KIEHL, J.C.; ANDRADE, C.A.; TEIXEIRA, C.F.A. Efeito do lodo de esgoto em um Argissolo e no crescimento e nutrição de milho. *Pesq. Agropec. Bras.*, v. 38, p. 1187-1195, 2003.
- SMEDA, A.; ZYRNICKI, W. Application of sequential extraction and the ICP-AES method for study of the partitioning of metals in fly ashes, *Microchem. J.*, v.72, p. 9–16, 2002.
- SNYDER,G.T.; DICKENS, G.R.; CASTELLINI D.G. Labile barite contents and dissolved barium concentrations on Blake Ridge: New perspectives on barium cycling above gas hydrate systems. *Journal of Geochemical Exploration*. v, 95,p. 48-65. 2007.

- SOARES, C.R.F.S.; SIQUEIRA, J. O.; CARVALHO, J.G.; MOREIRA, F. M. S. Fitotoxicidade de cádmio para *Eucalyptus maculata* e *E. urophylla* em solução nutritiva. R. Árvore, v.29, p. 175-183, 2005.
- SOUSA, R.O.; BOHNEN, H.; MEURER, E.J. Composição da solução de um solo alagado conforme a profundidade e o tempo de alagamento, utilizando novo método de coleta. R. Bras. Ci. Solo, v. 26, p. 343-348, 2002.
- SOUZA, P.J.B de.; LIMA, V. L. de. Avaliação das Técnicas de Disposição de Rejeitos da Perfuração Terrestre de Poços de Petróleo. Universidade Federal da Bahia Escola Politécnica Departamento de Hidráulica e Saneamento. Salvador, BA. 2002.
- SPARKS, D.L. Environmental soil chemistry. 2ª ed. San Diego, 2002, 352 p.
- SPOSITO, G. The Chemistry of Soils. 2ª ed. New York, 2008, 330 p.
- SUWA, R; JAYACHANDRAN, K.; NGUYEN, N.T.; BOULENOUAR, A. FUJITA, K.; SANEOKA, H. Barium Toxicity Effects in Soybean Plants. Arch Environ Contam Toxicol., v. 55, p. 397-403, 2000.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S.J. Análise de solo, plantas e outros materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil. 188p. 1995.
- TIAN-YEN, Y. Soil and plants. In: TIAN-YEN, Y. Physical chemistry of paddy soils. Berlin, 1985, p. 197-214.
- TUBINO, Matthieu; SIMONI, José de Alencar. Refletindo sobre o caso celobar®. Quím. Nova, v. 30, p. 505-506. 2007. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000200048&lng=en&nrm=iso>. access on 20 Nov. 2009. doi: 10.1590/S0100-40422007000200048.
- ULRICH, G.A; BREIT, G.N; COZZARELLI, I.M; SUFLITA, J.M. Sources of sulfate supporting anaerobic metabolism in a contaminated aquifer. Environ. Sci. Technol. v.37, p. 1093-1099, 2003.
- URE, A.; QUEVAUVILLER, P.H.; MUNTAU, H. & GRIEPINK, B, Speciation of heavy metals in soils and sediments, an account of improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the Communities. Intern. J. Environ Anal. Chem., v.51, p.135-151, 1993.
- US EPA - United States Environmental Protection Agency. Toxicological Review of Barium and Compounds. 2005. Revised version of previous report dated 1999. In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. March 1998 with minor revisions January 1999, reference dose revised June 2005. Disponível em <<http://www.epa.gov/iris/toxreviews/0010tr.pdf>>. Acesso em 04 de julho de 2011
- US EPA - United States Environmental Protection Agency. Guidance for Developing Ecological Soil Screening Levels (Eco-SSLs). 2005. Office of Solid Waste and Emergency Response. p. 7- 63.
- VEPRASKAS, M. J.; S. P. FAULKNER. Redox chemistry of hydric soils. In: RICHARDSON, J. L.; VEPRASKAS, M. J. Wetland Soils: Genesis, Hydrology, Landscapes, and Classification. Boca Raton, Florida. 2001. p. 85-106

VIEIRA, S.R.; HATFIELD, J.L.; NIELSEN, D.R.; BIGGAR, J.W. Geostatistical theory and application to variability of some agronomical properties. *Hilgardia*, v.51, n.3, p.1-75, 1983.

WALLACE, A.; ROMNEY, E. M. Some Interactions of Ca, Sr, and Ba in Plants. *Agron. J.*, v. 63, p. 245-248, 1971.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. Environmental health criteria 107: barium. Sponsored by United Nations Environment Programme, International Labour Organisation. Geneva, Switzerland. 1990.

YSART, G; MILLER, P; CREWS, H. Dietary exposure estimates of 30 elements from the UK total diet study. *Food Addit Contam.*, v. 16, p.391-403. 1999.

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 nº 005, 2005.

ZONTA, E.; LIMA, E.; BALIEIRO, F.; CEDDIA, M.B.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; FREITAS, F.C.; VILLELA, A.L.O. REAVALIAÇÃO PARA DEVOLUÇÃO DAS ÁREA DE LOCAÇÃO DOS POÇOS 1-RM-1-PR E 1-CS-1-PR, Relatório Parcial. PETROBRAS – E&P – EXP / SMS Nº 001, 2007.

8 ANEXOS

ANEXO I: Resultado de análise NBR 10005, nas amostras compostas de cascalho de perfuração. Secador (Sec.), centrífuga 1(C1) e centrífuga 2 (C2).

Lixiviado	Unid	VMP	1°Sec	1°C1	2°Sec	2°C1	3°Sec	3°C1	4°Sec	4°C1
Inorgânico										
Arsênio		1,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Bário		70,0	1,14	2,05	1,34	1,79	1,41	1,6	1,3	1,0
Cádmio		0,5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Chumbo		1,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cromo		5,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Fluoreto	mg L ⁻¹	150,0	0,24	0,27	0,29	0,90	0,09	0,68	0,12	0,50
Mercúrio		0,1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Prata		5,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Selênio		1,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Pesticidas										
Aldrin		0,003	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dieldrin		0,003	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Clordano (isômeros)		0,02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DDT		0,2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DDD		0,2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DDE		0,2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,4-D		3,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Endrin		0,06	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Heptacloro	mg L ⁻¹	0,003	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Heptacloro epóxido		0,003	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Lindano		0,2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Metoxicloro		2,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Pentaclorofenol		0,9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Toxafeno		0,5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,4,5-T		0,2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,4,5-TP		1,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Aldrin		0,003	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dieldrin		0,003	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Outros Orgânicos										
Benzeno		0,5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Benzo(a)pireno		0,07	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cloreto de vinila		0,5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Clorobenzeno		100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Clorofórmio		6,0	0,007	0,010	0,022	0,019	0,033	0,007	0,010	0,015
Cresol total		200,0	0,001	0,003	0,001	0,010	0,004	0,003	0,005	0,007
o-cresol		200,0	0,001	0,001	0,001	0,003	0,002	0,001	0,002	0,002
m-cresol		200,0	N.D.	0,001	0,001	0,004	0,002	0,001	0,002	0,004
p-cresol		200,0	N.D.	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001
1,4-diclorobenzeno	mg L ⁻¹	7,5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2-dicloroetano		1,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,1-dicloroetileno		3,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,4-dinitrotolueno		0,13	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Hexaclorobenzeno		0,1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Hexaclorobutadieno		0,5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Hexacloroetano		3,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Metiletilcetona		200,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Nitrobenzeno		2,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Piridina		5,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Tetracloroeto de carbono		0,2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

Tetracloroetileno	4,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Tricloroetileno	7,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,4,5-triclorofenol	400,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,4,6-triclorofenol	20,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

Continua...

Continuação do ANEXO I.

Lixiviado	Unid	VMP	5°Sec	5°C1	6°Sec	6°C1	7°Sec	7°C1	1°C2	2°C2
Inorgânico										
Arsênio		1,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Bário		70,0	1,315	1,067	1,397	1,232	2,496	1,914	3,419	1,587
Cádmio		0,5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Chumbo		1,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,031	N.D.
Cromo		5,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Fluoreto	mg L ⁻¹	150,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,31	0,52	0,48	0,86
Mercúrio		0,1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Prata		5,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Selênio		1,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Pesticidas										
Aldrin		0,003	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dieldrin		0,003	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Clordano (isômeros)		0,02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DDT		0,2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DDD		0,2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DDE		0,2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,4-D		3,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Endrin		0,06	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Heptacloro	mg L ⁻¹	0,003	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Heptacloro epóxido		0,003	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Lindano		0,2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Metoxicloro		2,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Pentaclorofenol		0,9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Toxafeno		0,5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,4,5-T		0,2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,4,5-TP		1,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Aldrin		0,003	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dieldrin		0,003	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Outros Orgânicos										
Benzeno		0,5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Benzo(a)pireno		0,07	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cloreto de vinila		0,5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Clorobenzeno		100	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Clorofórmio		6,0	0,007	0,019	0,006	0,005	0,006	0,005	0,007	0,008
Cresol total		200,0	0,005	0,014	0,008	0,009	0,004	0,008	0,005	0,024
o-cresol		200,0	0,002	0,003	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001	0,005
m-cresol		200,0	0,002	0,006	0,003	0,004	0,002	0,005	0,002	0,012
p-cresol		200,0	0,001	0,004	0,003	0,003	0,001	0,001	0,001	0,006
1,4-diclorobenzeno		7,5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,2-dicloroetano		1,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
1,1-dicloroetileno		3,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,4-dinitrotolueno		0,13	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Hexaclorobenzeno		0,1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Hexaclorobutadieno		0,5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Hexacloroetano		3,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Metiletilcetona		200,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Nitrobenzeno		2,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Piridina		5,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Tetracloroeto de carbono		0,2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Tetracloroetileno		4,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Tricloroetileno		7,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,4,5-triclorofenol		400,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,4,6-triclorofenol		20,0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

ANEXO II: Resultado de análise NBR 10006, nas amostras compostas de cascalho de perfuração. Secador (Sec.), centrífuga 1(C1) e centrífuga 2 (C2).

Solubilizado	Unid	VMP	1°Sec	1°C1	2°Sec	2°C1	3°Sec	3°C1	4°Sec	4°C1
Inorgânico										
Arsênio		0,010	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Alumínio		0,20	0,131	1,365	0,307	3,760	1,087	2,205	0,317	1,606
Bário		0,7	0,174	0,221	0,234	0,268	0,482	0,453	0,452	0,222
Cádmio		0,005	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Chumbo		0,01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cianeto		0,07	N.D.	0,011	N.D.	0,028	0,018	0,017	0,019	0,011
Cloreto		250,0	375,04	367,56	1600,80	2940,32	5330,53	4795,61	2134,91	1316,29
Cobre		2,0	0,011	0,060	0,040	0,167	0,183	0,054	0,157	0,042
Cromo total		0,05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ferro	mg L ⁻¹	0,3	0,050	0,059	0,082	N.D.	0,323	N.D.	N.D.	N.D.
Fluoreto		1,5	1,811	0,186	1,172	2,130	4,945	4,336	2,054	1,750
Manganês		0,1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,012	N.D.	N.D.	N.D.
Mercúrio		0,001	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Nitrato		10,0	N.D.	N.D.	0,80	3,26	4,52	1,51	3,01	3,51
Prata		0,05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Selênio		0,01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sódio		200,0	259,18	289,67	1689,66	3107,44	5212,05	5175,27	2282,7	1322,92
Sulfato		250,0	96,68	23,95	136,55	61,76	93,69	22,74	58,01	15,86
Surfactantes		0,5	0,955	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1,921	N.D.
Zinco		5,0	0,015	0,017	0,085	0,017	0,021	0,018	0,020	0,018
Orgânicos										
Aldrin		0,00003	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dieldrin		0,00003	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Clordano (isômeros)		0,0002	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DDT		0,002	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DDD		--	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DDE		--	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,4-D		0,03	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Endrin		0,0006	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Heptacloro	mg L ⁻¹	0,00003	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Heptacloro epóxido		0,00003	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Lindano		0,002	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Fenóis totais		0,01	0,0014	0,0424	0,0164	0,0355	0,0131	0,0500	0,0360	0,0374
Metoxicloro		0,02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Pentaclorofenol		0,005	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Toxafeno		0,002	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,4,5-T		0,030	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,4,5-TP		0,001	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Hexaclorobenzeno		0,00003	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

Continuação do ANEXO II.

Solubilizado	Unid	VMP	5°Sec	5°C1	6°Sec	6°C1	7°Sec	7°C1	1°C2	2°C2
Inorgânico										
Arsênio		0,010	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Alumínio		0,20	1,279	0,971	0,750	1,042	0,256	0,410	1,090	0,318
Bário		0,7	0,256	0,206	0,200	0,116	0,181	0,124	0,263	0,259
Cádmio		0,005	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Chumbo		0,01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cianeto		0,07	0,050	0,009	0,028	0,013	0,016	0,014	N.D.	N.D.
Cloreto		250,0	1589,87	438,65	1091,80	368,08	1071,11	119,07	889,93	77,46
Cobre		2,0	0,112	0,015	0,071	0,021	0,103	0,007	0,046	N.D.
Cromo total		0,05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ferro	mg L ⁻¹	0,3	1,001	N.D.	0,507	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Fluoreto		1,5	2,054	0,164	1,978	0,289	1,552	0,027	0,669	N.D.
Manganês		0,1	0,027	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Mercúrio		0,001	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Nitrato		10,0	17,07	N.D.	N.D.	N.D.	0,75	N.D.	0,55	N.D.
Prata		0,05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Selênio		0,01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sódio		200,0	1697,79	352,26	1114,65	303,76	985,87	72,74	826,48	43,98
Sulfato		250,0	85,34	10,35	91,90	10,85	30,21	1,89	10,22	1,60
Surfactantes		0,5	0,099	0,108	0,051	N.D.	0,466	N.D.	N.D.	N.D.
Zinco		5,0	0,019	0,018	0,020	0,015	0,015	0,013	0,018	0,021
Orgânicos										
Aldrin		0,00003	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Dieldrin		0,00003	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Clordano (isômeros)		0,0002	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DDT		0,002	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DDD		--	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
DDE		--	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,4-D		0,03	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Endrin		0,0006	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Heptacloro	mg L ⁻¹	0,00003	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Heptacloro epóxido		0,00003	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Lindano		0,002	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Fenóis totais		0,01	0,0180	0,0240	0,0058	0,0432	0,0466	0,0010	0,0373	0,0004
Metoxicloro		0,02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Pentaclorofenol		0,005	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Toxafeno		0,002	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,4,5-T		0,030	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
2,4,5-TP		0,001	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Hexaclorobenzeno		0,00003	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.