

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA ÁGUA DE XISTO VISANDO SEU USO COMO INSUMO PARA A AGRICULTURA

Rafael Messias¹, Luís Henrique Gularte Ferreira², Betânia Fraga Pereira³,

Carlos Augusto Posser Silveira⁴, Clenio Nailto Pillon⁴

¹ Doutorando DCTA/FAEM/UFPEL, Pesquisador Convidado Embrapa Clima Temperado, rafaelm@cpact.embrapa.br

² Doutorando PPGA/FAEM/UFPEL, Pesquisador Convidado Embrapa Clima Temperado

³ Dra, Pesquisadora Convidada Embrapa Clima Temperado – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná

⁴ Dr., Pesquisador Embrapa Clima Temperado guto@cpact.embrapa.br

1. introdução

O Brasil detém a segunda maior reserva mundial de xisto ou folhelho pirobetuminoso, sendo a água de xisto (AX) um dos subprodutos da industrialização desta rocha, obtido pelo processo Petrosix®, desenvolvido pela Petrobras-SIX, São Mateus do Sul-PR. Diariamente são produzidos cerca de 300 m³ de AX, a qual é formada pela água de resfriamento do processo térmico de extração do óleo e gás e da água estrutural presente na rocha de xisto.

A diversidade da matriz da AX contendo considerável gama de macro e microconstituintes provenientes de plantas fossilizadas e substâncias orgânicas solubilizadas a qual tornam a AX uma potencial fonte de nutrientes para uso na formulação de fertilizantes líquidos com foco em aplicações foliares e soluções nutritivas na agricultura. Além destes, consideráveis quantidades de amônia e gás sulfídrico são absorvidos durante o processo, e por serem gerados em ambiente redutor, apresentam grande susceptibilidade à oxidação emanando vapores mercaptídicos, sulfídricos e amoniacais, dentre outros em menores concentrações (PETROBRAS/SIX, 2005).

A produção agrícola tem sido focada no uso de insumos visando, principalmente, características de produtividade. Tendo-se para isso feito uso de formulações de adubos baseados principalmente em macronutrientes (nitrogênio, fósforo e potássio), os quais, devido ao incremento nos seus processos de produção têm-se tornado cada vez mais isentos de micronutrientes, limitando a demanda de diferentes culturas por uma gama maior destes compostos. A demanda por

produtos para adubação complementar eficientes e com melhor equilíbrio sobre os diferentes agroecossistemas tem sido objeto de estudo em muitos trabalhos relacionados a diversos sistemas de produção agrícola (Coelho et al., 2009). A adubação foliar é considerada uma das formas mais adequadas de adubação complementar, tendo sido intensificada sua prática nos últimos anos, devido, entre outros fatores, a constatação da baixa mobilidade de alguns nutrientes e problemas nas características físicas, químicas ou biológicas do solo as quais podem indisponibilizar muitos nutrientes (Brakemeier, 1999).

Neste trabalho objetivou-se caracterizar físico-quimicamente a AX por meio da sistematização de dados obtidos em diferentes períodos de amostragens.

2. Material e métodos

2.1. Material

A água de xisto foi amostrada na Unidade Industrial da Petrobras-SIX, localizada no município de São Mateus do Sul (PR). Considerando-se possíveis variações na composição da rocha de xisto e no próprio processo Petrosix®, os quais poderiam influenciar a composição físico-química da AX, optou-se por uma estratégia de amostragem temporal, durante cinco meses. Para tanto, obteve-se uma amostra composta a partir de quatro coletas diárias de 50 L, nos horários das 8:00, 13:00, 18:00 e 23:00 horas, totalizando 200 L. Este procedimento foi realizado ao longo de quatro da semana. De cada amostra diária de 200 L (acondicionados em bombona plástica), foram retirados, após homogeneização, alíquotas de 3 L as quais foram armazenadas sob refrigeração de ± 5 °C e ao abrigo da luz até a realização das análises.

2.2. Métodos analíticos

Os compostos inorgânicos totais foram determinados por ICP-OES (espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente) e por ICP-MS (espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente). A determinação do mercúrio foi efetuada por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor a frio (CV-AAS). A quantificação de compostos orgânicos voláteis e semivoláteis foram determinados por cromatografia gasosa com espectro de massa acoplado. A determinação de cianeto total foi efetuada por destilação com o uso de eletrodo seletivo.

3. Resultados e discussão

Dentre os elementos nutrientes encontrados em maior concentração na AX temos o enxofre, com cerca de 250 mg L⁻¹. Geralmente, as necessidades de enxofre para a maioria das culturas é suprida pela matéria orgânica do solo, pelo ar ou via fertilizantes a base de enxofre, como por exemplo, o sulfato de amônio (24 % de enxofre), o superfosfato simples (12 % de enxofre) e

o gesso agrícola (15 a 18 % de enxofre), os quais são as fontes mais comuns desse nutriente. Atualmente, porém, com o uso mais intensivo dos solos e de fórmulas de adubos concentrados e mais puros, sem enxofre, as respostas a esse elemento tendem a aumentar (Coelho et al., 2009).

A Tabela 1 mostra os valores médios de concentrações totais de compostos inorgânicos e orgânicos na AX, em quatro dias de amostragem no período de uma semana.

Os demais elementos minerais constituintes da AX encontram-se em concentrações consideravelmente baixas, porém em número bastante elevado. O que poderia explicar seu efeito sobre a nutrição e produtividade de algumas culturas, como constatado por Pereira e Mello (2002) com a utilização fertilização foliar com AX acrescida de Ca e B, entre outros, na cultura do pimentão e do tomate.

Os elementos traço na nutrição humana, considerados pela Comunidade Européia, em relatório encomendado pela organização mundial da saúde (OMS) em 1988, juntamente com a FAO (Organização de Alimentos e Agricultura das Nações Unidas), foram divididos em três grupos em função de sua importância nutricional em humanos: a) elementos essenciais (iodo, zinco, selênio, cobre, molibdênio e cromo); b) elementos provavelmente essenciais (mangans, silício, níquel, boro e vanádio); e c) elementos potencialmente tóxicos, embora alguns destes possam exercer funções essenciais quando em baixos níveis (flúor, chumbo, cádmio, mercúrio, arsênio, alumínio, lítio e estanho) (OMS, 1988).

No caso do selênio, desde que a enzima glutatona peroxidase foi considerada uma estrutura que desempenha uma função vital, seu constituinte, o selênio, também foi considerado como essencial (OMS, 1998). Além disso, diversos estudos acabaram mostrando sua importância em diversas funções biológicas, como no funcionamento da glândula tireóide, na sua possível conexão com as melhoras das condições cardiovasculares, na prevenção da formação de radicais livres e na melhora da resposta à infecções do sistema imunológico (Navarro-Alarcon e Cabrera-Vique, 2008).

Tabela 1. Valores de concentrações de elementos minerais e compostos orgânicos na AX.

pH	10,44 ± 0,19		
	µg L ⁻¹		µg L ⁻¹
Prata (Ag)	n.d. ¹	Estireno	0,028
Alumínio (Al)	23,1 ± 3,1	Cresóis totais	132,62
Arsênio (As)	1.588,9 ± 110,9	Cianeto	0,35
Boro (B)	37,5 ± 6,9	BTEX	
Bário (Ba)	22,0 ± 7,0	Benzeno	n.d.
Cálcio (Ca)	48,5 ± 7,7	Tolueno	0,32
Cádmio (Cd)	n.d.	Etilbenzeno	0,019
Cloro (Cl)	1.130,2 ± 126,9	o-Xileno	0,089
Cobalto (Co)	0,2 ± 0,1	m,p-Xileno	0,021

Cromo (Cr)	1,9 ± 1,0	Fenóis	
Cobre (Cu)	28,05 ± 0,1	Pentaclorofenol	n.d.
Ferro (Fe)	75,5 ± 9,6	2-Metil-4,6-dinitrofenol	n.d.
Mercurio (Hg)	4,5 ± 0,9	2-Clorofenol	n.d.
Potássio (K)	184,3 ± 25,2	2,4-Dimetilfenol	23,60
Lítio (Li)	0,7 ± 0,5	Fenol	59,63
Magnésio (Mg)	190,2 ± 15,0	2,4-Diclorofenol	n.d.
Manganês (Mn)	4,1 ± 1,9	2,6-Diclorofenol	n.d.
Molibdênio (Mo)	n.d.	4-Cloro-3-Metilfenol	n.d.
Sódio (Na)	8.075,7 ± 5.836,6	2,4,6-Triclorofenol	n.d.
Níquel (Ni)	1,47 ± 0,3	2,4,5-Triclorofenol	n.d.
Fósforo (P)	113,4 ± 31,5	2,3,4,6-Tetraclorofenol	n.d.
Chumbo (Pb)	1,2 ± 0,2	2-Metilfenol	45,00
Enxofre (S)	251.610,2 ± 277.749,9	4-Metilfenol	87,54
Selênio (Se)	1.593,7 ± 93,2	2-Nitrofenol	n.d.
Estanho (Sn)	n.d.	4-Nitrofenol	n.d.
Telúrio (Te)	2,5 ± 0,7		
Titânio (Ti)	52,5 ± 38,3		
Vanádio (V)	0,4 ± 0,2		
Zinco (Zn)	17,9 ± 5,5		

n.d. – não detectado

Em plantas estudos sugerem que o Se tem propriedades antioxidantes ativando mecanismos protetores que podem aliviar o estresse oxidativo nos cloroplastos (Sepänen et al., 2003), havendo evidências que quantidades traço de Se podem aumentar o crescimento de algumas espécie de plantas (Hartikainen et al., 2000). Segundo Ohlendorf et al., (1986) solos com presença de xistos e seus derivados contêm tipicamente concentrações elevadas de Se, sendo a AX uma potencial fornecedora deste elemento.

De forma similar, novos estudos continuam ampliando o conhecimento em relação aos elementos traço na dieta, como por exemplo, a confirmação do papel importante do arsênio (usado amplamente na química agrícola em formulações de pesticidas, herbicidas, dessecantes, e em produtos farmacêuticos) como aditivo de rações para aves e suínos, promovendo o aumento do ganho de peso e protegendo contra doenças entéricas, bem como sua ação fisiológica na formação de vários metabólitos da metionina, incluindo a taurina e as poliaminas, além de atuar como cofator na síntese de espermidina e espermina (Uthus, 1992). Cabendo salientar que, no caso da AX, os teores de As encontrados não ocasionaram níveis acima dos estipulados pela legislação nas culturas tratadas com fertilização foliar nas dosagens recomendadas (dados ainda não publicados).

Em relação aos compostos orgânicos, a análise dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (Benzo(a)pireno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Criseno, Acenaftileno, Fluoreno, Antraceno, Benzo(g,h,i)perileno, Fenantreno, Dibenzo(a,h)antraceno, Indeno(1,2,3,cd)pireno,

Pireno, Antraceno, Fluoranteno, Naftaleno e Benzo(a)antraceno) realizada nas amostras de AX coletadas em dezembro de 2005 e janeiro, março e abril de 2006, não detectou a presença, dentro do limite de detecção de $0,005 \text{ mg L}^{-1}$, para nenhum dos compostos analisados.

Os compostos fenólicos detectados na AX são formados basicamente por cresóis, compostos fenólicos metilados que ocorrem naturalmente no meio ambiente, sendo encontrados em muitos alimentos, e ainda produzidos por microrganismos no solo e na água ao degradar matéria orgânica. Estes cresóis podem existir em três formas de estruturas químicas muito semelhantes entre si: o-cresol (2-metilfenol), m-cresol (3-metilfenol) e o p-cresol (4-metilfenol), sendo que estas formas podem ser encontradas separadas ou misturadas. Não foram encontradas as formas mais tóxicas, como é o caso dos compostos fenólicos clorados e nitrogenados.

A toxicidade do cianeto deve-se a sua capacidade de inibição do metabolismo e como asfixiante químico, impedindo que os tecidos realizem a troca de O_2 . Grande parte dos alimentos, em particular os de origem vegetal, contem traços de CN^- , que é parcialmente eliminado no cozimento (Ortega Flores, 1991), sendo a ingestão diária aceitável para o homem de até $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ de massa corporal (Hellowell, 1986; Straub, 1989; Moore, 1990).

As amostras de água de xisto analisadas apresentaram um teor médio de $0,35 \text{ mg L}^{-1}$ de cianeto (CN^-). Devido a falta de legislação específica para fertilizantes fluídos em relação a este composto, observa-se que o ministério da saúde, através da sua Portaria n.º 518, de 25 de março de 2004, estabelece o limite de $0,07 \text{ mg L}^{-1} \text{ CN}^-$ ou VMP (Valor Máximo Permitido), porém, referente a qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Devendo-se ainda destacar que esses teores serão diluídos para sua aplicação como fertilizante foliar na ordem de 1:100 até 1:400 vezes, segundo manejos normalmente utilizados em agricultura considerando aspectos técnicos e econômicos, além da porcentagem do produto não absorvido após aplicação. Ficando esses teores reduzidos a valores bem abaixo do máximo recomendado para águas classe 1 (CONAMA, 2005).

4. Conclusões

Levando-se em conta a concentração de elementos traço e a diversidade de elementos nutrientes observada na água de xisto, bem como componentes com potencial indutor de processos metabólicos de interesse, e dentro da dose usual de máxima eficiência técnica de até $6,0 \text{ L ha}^{-1}$, conforme resultados obtidos em vários estudos realizados pela Embrapa Clima Temperado, a água de xisto apresenta potencial principalmente como matéria-prima para a formulação de fertilizantes foliares, sendo segura do ponto de vista ambiental e na produção de alimentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRAKEMEIER, C. Adubação foliar: a complementação nutricional da macieira. *Jornal da Fruta, Lajes*, p.7, 1999. COELHO, A. M.; FRANÇA, G. E.; PITTA, G. V. E.; ALVES V. M. C.; HERNANI L. C. Embrapa Milho e Sorgo. Sistema de Produção. Disponível online em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Milho/CultivodoMilho/feraduba.htm>
- CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução Nro. 357 (17 de Março de 2005), 23p, 2005.
- HARTIKAINEN, H.; XUE, T.L.; PIIRONEN, V. Selenium as an anti-oxidant and pro-oxidant in ryegrass. *Plant Soil*, vol.225, p.193–200, 2000.
- HELLAWELL, J. Biological indicators of freshwater pollution and environmental management. Londo: Elsevier, 546p, 1986.
- MOORE, J. Inorganic contaminants in surface waters. New York: Springer-Verlag, 1990, 334p.
- NAVARRO-ALARCON, M. e CABRERA-VIQUE, C.. Selenium in food and the human body: A review. *Science of the total environment*. v. 400, p. 115 – 141, 2008.
- OHLENDORF, H.M.; HOFFMAN, D.J.; SLAKI, M.J.; ALDRICH, T.W. Embryonic mortality and abnormalities of aquatic birds: apparent impacts of selenium from irrigation drain water. *Sci Total Environ*, vol. 52, p.49–63, 1986.
- ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE. Elementos traço na nutrição e saúde humanas. Editora Roca, 1ª edição. 297p, 1998.
- ORTEGA-FLORES, C.I. Carotenóides com atividade pró-vitamina A e teores de cianeto em diferentes cultivadores de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) do Estado de São Paulo. 1991. Dissertação– Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.
- PEREIRA, S. H. E MELLO, C. S. Aplicações de fertilizantes foliares na nutrição e na produção do pimentão e do tomateiro. *Hortic. Bras.* v.20 n.4, 2002.
- PETROBRAS/SIX; Caracterização da água proveniente do processo de pirólise do xisto. Relatório Técnico. Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto, São Mateus do Sul/PR, 2005.
- SEPPÄNEN, M.; TURAKAINEN, M.; HARTIKAINEN, H. Selenium effects on oxidative stress in potato. *Plant Science*, vol.165, p.311-/319, 2003.
- STRAUB, C. Ed. Practical handbook of environmental control. Boca Raton: CRC, 537p. 1989.
- UTHUS, E.O.Evidence for arsenic essentiality. *Environmental Geochemistry and Health*. V. 14, p. 55-58, 1992:
-