

UFRRJ

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

DISSERTAÇÃO

**Efeitos da Aplicação de Resíduo de Perfuração de Poço de
Petróleo no Solo, no Desenvolvimento de Plantas de Arroz
e no Comportamento de *Eisenia andrei***

Hugo Maia Machado

2012



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

**EFEITOS DA APLICAÇÃO DE RESÍDUOS DA PERFURAÇÃO
DE POÇO DE PETRÓLEO NO SOLO, NO DESENVOLVIMENTO
DE PLANTAS DE ARROZ E NO COMPORTAMENTO DE
*EISENIA ANDREI***

Hugo Maia Machado

Sob a Orientação do Professor

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho

e

Co-orientação da Professora

Maria Elizabeth Fernandes Correia

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

Seropédica, RJ
Março de 2012

571.95 M149e T	<p>Machado, Hugo Maia, 1984- Efeitos da aplicação de resíduos da perfuração de poço de petróleo no solo, no desenvolvimento de plantas de arroz e no comportamento de <i>Eisenia andrei</i> / Hugo Maia Machado – 2012. 111 f. : il.</p> <p>Orientador: Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo. Bibliografia: f. 91-96.</p> <p>1.Toxicologia ambiental – Teses. 2. Poços de petróleo – Perfuração – Teses. 3. Bário – Teses. 4. Solos – Lixiviação – Teses. I. Amaral Sobrinho, Nelson Moura Brasil do, 1956-. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo. III. Título.</p>
----------------------	--

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

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

HUGO MAIA MACHADO

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

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 28/03/2012

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

Everaldo Zonta. Dr. UFRRJ

Fabiana Soares dos Santos. Dra. UFF

DEDICATÓRIA

Dedico ao povo brasileiro, que fomentou este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por toda ajuda que me destes.

Agradeço a minha prima Deise Soares e seus filhos Marcello Soares e Rodrigo Soares e minha noiva e sua família por toda estrutura familiar.

Agradeço a todos os amigos do laboratório de Química e Poluição do Solo da UFRRJ.

Agradeço aos amigos Rafael Scoriza, Emerson Dalla Chieza, e todos os amigos da UFRRJ pelos bons momentos vividos.

Agradeço por toda ajuda e atenção dada pela Miriam Bianchi, Eloísa Benazzi e Robertinho, integrantes do laboratório de Fauna do Solo da Embrapa Agrobiologia, em especial, agradeço a minha orientadora da fauna do solo Maria Elizabeth Fernandes Correia por toda atenção e contribuição para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos Professores Nelson Mazur, Everaldo Zonta, Marcos Gervasio, Alexandre Ravelli, professora Lúcia Anjos e a todos os professores da UFRRJ que me ajudaram, cedendo um pouco de seus conhecimentos, possibilitando a formação do meu perfil profissional.

Agradeço a professora Fabiana Soares e o professor Everaldo Zonta por terem aceitado participar da minha banca examinadora contribuindo e melhorando esta dissertação.

Por fim, agradeço ao professor Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho, meu orientador por toda a ajuda ao longo dessa jornada.

A CNPq pelo apoio financeiro na bolsa de mestrado.

À UFRRJ e ao CPGA-CS, pela oportunidade de poder estudar e desenvolver meus trabalhos.

BIOGRAFIA

Hugo Maia Machado filho de Maria Francedira Maia Machado e José Ribamar Machado nasceu no dia 20 de março de 1984 na cidade Tabuleiro do Norte CE. Ingressou na Escola Média Regional da CEPLAC de Teixeira de Freitas no ano de 2003 iniciando o curso técnico em agropecuária obtendo o título de técnico em agropecuária em dezembro de 2004. No ano de 2005 iniciou o curso superior em engenharia agrônômica na UFRRJ, concluindo no ano 2010, durante o período de graduação foi bolsista CNPq do ano de 2007 a 2010 sob a orientação do professor Dr. Nelson Mazur. Ingressou no mestrado no Curso de Agronomia – Ciência do Solo – UFRRJ, no ano de 2010 sob a orientação do professor Dr. Nelson Moura e a Dra. Maria Elizabeth, e concluiu no ano de 2012.

RESUMO GERAL

MACHADO, Hugo Maia. **Efeitos da aplicação de resíduos da perfuração e recuperação de fluídos de poço de petróleo no solo, no desenvolvimento de plantas de arroz e no comportamento de *Eisenia andrei***. 2012. 111f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.

No processo de perfuração de poços de petróleo são geradas grandes quantidades de resíduos constituídos da mistura da rocha moída com o fluido de perfuração, sendo que um dos componentes do fluido é a baritina (sulfato de bário), apresentando-se em elevadas concentrações. Em um ambiente saturado pode ocorrer a redução do sulfato e, conseqüentemente, a liberação do bário, que mesmo em pequenas quantidades, é tóxico. A proposta desse estudo foi de avaliar o efeito da aplicação de diferentes doses dos resíduos oriundos da perfuração de poço de petróleo sob o desenvolvimento de plantas de arroz (*Oryza sativa*) e efeito sobre o comportamento da *Eisenia andrei* através do estudo das funções de habitat, dos efeitos crônicos sobre a reprodução, e o potencial de contaminação do lençol freático. Para isso, o trabalho foi dividido em três capítulos. O primeiro capítulo teve como objetivo avaliar o efeito do potencial redox do solo na mobilidade do bário e do sódio em colunas de lixiviação. No segundo capítulo foi avaliado o efeito da aplicação dos resíduos sobre o desenvolvimento de plantas de arroz. O terceiro capítulo descreve a avaliação do efeito da aplicação de diferentes doses dos resíduos sobre o comportamento no solo da minhoca *Eisenia andrei*. Os resíduos foram coletados durante a perfuração do poço 7-MGP-98D-BA, e em seguida, foram agrupados em amostras compostas em função da profundidade e do tipo de equipamento utilizado para recuperação do fluido. Os resíduos selecionados foram caracterizados de acordo com a NORMA 10004 da ABNT. Os resíduos selecionados apresentavam como elementos mais restritivos o bário e o sódio. Os resultados demonstraram que na condição de redução, onde o valor de Eh situou-se próximo - 200 mV, o bário teve sua solubilidade aumentada, acarretando em uma maior lixiviação nas colunas. A aplicação dos resíduos de perfuração interferiu no desenvolvimento das plantas. A aplicação dos resíduos também influenciou na alimentação e reprodução das minhocas. Os resíduos apresentaram como maior limitação os elevados teores de sódio, afetando o desenvolvimento das plantas de arroz e a reprodução da *Eisenia andrei*.

Palavras chave: Bário. Potencial redox. Ecotoxicologia.

GENERAL ABSTRACT

MACHADO, Hugo Maia. **Effects of application of waste from drilling fluids and from recovery of oil well fluids in the soil, rice plants development and behavior of *Eisenia fetida***. 2012. 111p. Dissertation (Master Science in Agronomy, Soil Science). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.

Oil well drilling produces a large amount of waste consisting of the mixture of crushed rock and drilling fluid. One of the components of the fluid is barytes (barium sulfate), which is found in high concentrations. Sulfate reduction may occur in a saturated environment, and, as a result, the release of barium, which is toxic even in small amounts. The purpose of this study was to evaluate the effect of different doses of oil drilling waste on the growth of rice plants (*Oryza sativa*) and in the behavior of *Eisenia andrei* by investigating habitat functions, the chronic effects of waste on reproduction, and the potential for groundwater contamination. This study was divided into three chapters. The first chapter evaluated the effect of soil redox potential on the mobility of barium and sodium in leaching columns. The second chapter evaluated the effect of waste on the growth of rice plants. The third chapter describes the evaluation of the effect of different doses of waste on the earthworm *Eisenia andrei* behavior in the soil. Waste was collected during the drilling of the well 7 MGP-98D-BA, and after that the residues were grouped into composite samples according to depth and type of equipment used for fluid recovery. The selected residues were characterized according to Standard 10004 of the Brazilian Association of Technical Standards (ABNT). The selected residues had barium and sodium as their most restrictive elements. The results showed that in the reduced condition, where the Eh value was around - 200 mV, the solubility of barium increased, resulting in higher leaching in the columns. The application of drilling waste interfered with the plant growth. The application of waste also influenced the feeding and reproduction of the earthworms. The biggest limitation of the waste was the high levels of sodium, which affected the rice plants growth, and the reproduction of the *Eisenia andrei*.

Key words: Barium. Redox potential. Ecotoxicology.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. 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}	5
Tabela 2: Concentração dos elementos em mg kg^{-1} para o resíduo do secador e da centrífuga.	15
Tabela 3: Resultado de análise NBR 10005 – Ensaio de Lixiviação, nas amostras compostas de cascalho de perfuração – UNBA, por equipamento. Valores em mg L^{-1}	16
Tabela 4: Continuação do resultado de análise NBR 10005 – Ensaio de Lixiviação, nas amostras compostas de cascalho de perfuração – UNBA. Secador e centrífuga. Valores em mg L^{-1}	17
Tabela 5: Resultado de análise NBR 10006 – Ensaio de Solubilização, nas amostras compostas de cascalho de perfuração – UNBA. Secador e centrífuga. Valores em mg L^{-1}	18
Tabela 6: Teores pseudototais de metais pesados e sódio – CETESB (2005) e Valor de referência de qualidade em mg kg^{-1} , nas amostras do solo.....	20
Tabela 7: Resultado de análise química, no solo da área do entorno da locação do poço de perfuração de petróleo - UNBA.	20
Tabela 8: Atributos físico do solo.....	21
Tabela 9: Doses de bário em mg kg^{-1} e quantidade aplicada dos resíduos em Mg ha^{-1}	21
Tabela 10: Concentração dos elementos em mg kg^{-1} adicionados por tratamento e por equipamento.	21
Tabela 11: Teores de Carbono orgânico (g kg^{-1}), teores de manganês (mg kg^{-1}), valores de pH e Eh, em função da aplicação do resíduo do secador e da centrífuga na condição de redução.	29
Tabela 12: Análise de correlação linear de Pearson para os parâmetros que influenciam na diminuição dos valores do potencial redox (Eh). Parâmetros: manganês, carbono e pH, para o resíduo do secador e da centrífuga.	29
Tabela 13: Distribuição do bário (mg kg^{-1}) nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração sequencial, em função da dose do resíduo secador e teor de umidade.	31
Tabela 14: Distribuição do bário (mg kg^{-1}) nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração sequencial, em função da aplicação do resíduo centrífuga 1 e teores de umidades.	32
Tabela 15: Distribuição do ferro (mg kg^{-1}) nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração sequencial, em função da dose do resíduo secador e do teor de umidade. ...	33
Tabela 16: Distribuição do ferro (mg kg^{-1}) nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração sequencial, em função da aplicação do resíduo centrífuga 1 e teor de umidade.	34
Tabela 17: Distribuição do manganês (mg kg^{-1}) nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração sequencial, em função da aplicação do resíduo secador e teor de umidade.	35
Tabela 18: Distribuição do manganês (mg kg^{-1}) nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração sequencial, em função da aplicação do resíduo centrífuga 1 e teor de umidade.	36

Tabela 19: Teores de bário (mg L^{-1}) no extrato lixiviado, em função da aplicação das diferentes doses dos resíduos e teores de umidade.	37
Tabela 20: Teores de sulfato no extrato lixiviado (mg L^{-1}), em função da aplicação das diferentes doses dos resíduos e sob duas condições de umidade.	37
Tabela 21: Teores de sódio no extrato lixiviado (mg L^{-1}), em função da aplicação das diferentes doses dos resíduos e sob duas condições de umidade.	38
Tabela 22: Total de sódio adicionado nas colunas de lixiviação (4 kg) e porcentagem total de sódio removido no extrato lixiviado, em função da aplicação das diferentes doses dos resíduos e teores de umidade, simulando taxa de precipitação de 200 mm dia^{-1}	39
Tabela 23: Formulação e teores dos nutrientes da solução nutritiva de Hoagland's e Arnon N° 2 a $\frac{1}{4}$ de força iônica.	45
Tabela 24: Teores biodisponível de bário (mg kg^{-1}), em função da aplicação das diferentes doses dos resíduos sob diferentes teores de umidade, utilizando o solo das colunas de lixiviação após lavagem.	47
Tabela 25: Teores de sódio (mg kg^{-1}) presentes no solo, após a lixiviação das colunas, em função das diferentes doses dos resíduos, sob diferentes teores de umidade.....	47
Tabela 26: Condutividade elétrica (CE) dS m^{-1} no solo antes e após a lixiviação das colunas, em função das diferentes doses dos resíduos do secador e da centrífuga sob diferentes teores de umidade.....	48
Tabela 27: Altura média (cm) das plantas de arroz aos 140 DAP, em função da aplicação das diferentes doses dos resíduos sob as diferentes umidades.	49
Tabela 28: Produção de matéria seca (g) por plantas de arroz nas diferentes taxas de aplicação do resíduo secador e condição de umidade.....	53
Tabela 29: Produção de massa seca (g) por plantas de arroz nas diferentes taxas de aplicação do resíduo centrífuga e condição de umidade.	54
Tabela 30: Concentração de bário (mg kg^{-1}) na parte aérea, raízes e grãos das plantas de arroz, nas diferentes taxas de aplicação do resíduo e centrífuga e condição de umidade	56
Tabela 31: Concentração de Ferro (mg kg^{-1}) na parte aérea, raízes e grãos das plantas de arroz, nas diferentes taxas de aplicação do resíduo e centrífuga e condição de umidade	58
Tabela 32: Concentração de sódio (mg kg^{-1}) na parte aérea, raízes e grãos das plantas de arroz, nas diferentes taxas de aplicação do resíduo e centrífuga e condição de umidade.	60
Tabela 33: Concentração de manganês (mg kg^{-1}) na parte aérea, raízes e grãos das plantas de arroz, nas diferentes doses de bário e condição de umidade.....	62
Tabela 34: Correlação de Pearson entre a produção de massa seca e a concentração dos elementos e bário biodisponível e concentração nas plantas, para as plantas tratadas com o resíduo do secador.....	63
Tabela 35: Correlação de Pearson entre a produção de massa seca e a concentração dos elementos e bário biodisponível e concentração nas plantas, para as plantas tratadas com o resíduo da centrífuga.	64
Tabela 36: Doses de bário para o resíduo do secador e da centrífuga e baritina em mg por kg de solo, teores de sódio em mg por kg de solo e quantidade dos resíduos aplicados em megagrama por hectare a uma profundidade de 20 cm utilizadas para o teste de fuga.	71

Tabela 37: Doses de bário para o resíduo do secador e da centrífuga em mg por kg de solo, teores de sódio em mg por kg de solo e quantidade dos resíduos aplicados em megagrama por hectare a uma profundidade de 20 cm utilizadas para o teste de mortalidade..... 73

Tabela 38: Doses de bário para o resíduo do secador e da centrífuga em mg por kg de solo, teores de sódio em mg por kg de solo e quantidade dos resíduos aplicados em megagrama por hectare a uma profundidade de 20 cm utilizadas para o teste de reprodução..... 75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de geração de resíduos e recuperação do fluido.....	14
Figura 2: Sistema de recuperação do fluido de perfuração, utilizado no poço em estudo, na Bacia do Recôncavo.....	14
Figura 4: Local de coleta do solo, no município de Pojuca-BA.	19
Figura 5: Componentes das colunas de lixiviação, mangueira (A), funil (B), tela de nylon (C e E), brita N01 (D) e coluna de PVC (F)	22
Figura 7: Acomodação dos tratamentos nas colunas de lixiviação (A). Ensaio com colunas de lixiviação no início da incubação (B).....	23
Figura 8: Valores de potencial de redox (Eh) do Argissolo em dois teores de umidade em função do tempo após o alagamento, para o resíduo da centrífuga.	27
Figura 9: Valores de potencial de redox (Eh) do Argissolo em dois teores de umidade em função do tempo após o alagamento, para o resíduo do secador.	28
Figura 10: Teores de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo nos resíduos do secador e da centrífuga.....	39
Figura 11: Implantação e condução do experimento com a cultura de arroz, tratado com os resíduos do secador e da centrífuga, sob a aplicação de diferentes doses dos resíduos, sob duas condições de umidade.	45
Figura 12: Altura final das plantas nas diferentes doses e umidades tratadas com o resíduo do secador (140 DAP).....	50
Figura 13: Altura final das plantas nas diferentes doses e umidades tratadas com o resíduo da centrífuga (140 DAP).....	51
Figura 14: montagem (letras A, B e C), condução (letra D) e coleta do teste de fuga (letra E e F).	72
Figura 15: Incubação do solo (letra A), montagem e condução do ensaio (letras C e D).....	74
Figura 16: Minhocas adultas com clitelo desenvolvido (à esquerda) e condução do experimento com temperatura em torno de 20° C (à direita).	76
Figura 17: Distribuição das minhocas na testemunha, (lado direito controle e lado esquerdo controle). O asterisco representa que houve significância na fuga das minhocas, pelo teste exato de Fisher a 5%.....	77
Figura 18: Distribuição das minhocas em % no controle e nas diferentes doses de contaminação com NaCl. O asterisco representa que houve significância na fuga das minhocas, pelo teste exato de Fisher a 5%.....	78
Figura 19: Distribuição das minhocas no controle e nas diferentes doses de contaminação com baritina. O asterisco representa que houve significância na fuga das minhocas, pelo teste exato de Fisher a 5%.....	79
Figura 20: Distribuição das minhocas no controle e nas diferentes doses de contaminação com resíduo da centrífuga. O asterisco representa que houve significância na fuga das minhocas, pelo teste exato de Fisher a 5%.....	79
Figura 21: Distribuição das minhocas no controle e nas diferentes doses de contaminação com resíduo do secador. O asterisco representa que houve significância na fuga das minhocas, pelo teste exato de Fisher a 5%.....	80
Figura 22: Influência dos resíduos secador, centrífuga e da baritina no pH dos tratamentos.	81
Figura 23: Mortalidade das minhocas em % para os resíduos do secador, da centrífuga e a baritina.....	82

Figura 24: Perda de peso das minhocas em % para os resíduos do secador, da centrífuga e a baritina.....	82
Figura 25: Ensaio de reprodução. Em destaque repelência das minhocas nas maiores doses nos tratamentos que receberam o resíduo do secador.	83
Figura 26: Variação do peso das minhocas em relação ao primeiro e décimo quarto dia após aplicação das diferentes doses do resíduo do secador.....	84
Figura 27: Condução do experimento submetido a diferentes doses do resíduo da centrífuga	84
Figura 28: Variação do peso das minhocas em função do tempo e da aplicação das diferentes doses do resíduo e da centrífuga.	85
Figura 29: Produção média de juvenis de minhocas no resíduo do secador, (*) aplicação do resíduo em $Mg\ ha^{-1}$ a uma profundidade de 20 cm; (**) teores de Bário $mg.kg^{-1}$ de solo e (***) teores de sódio $mg\ kg^{-1}$ de solo.....	86
Figura 30: Produção média de juvenis de minhocas no resíduo do secador, (*) aplicação do resíduo em $Mg\ ha^{-1}$ a uma profundidade de 20 cm; (**) teores de Bário $mg.kg^{-1}$ de solo e (***) teores de sódio $mg\ kg^{-1}$ de solo.....	86

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	2
2.1	Fluidos de Perfuração e Geração de Resíduos.....	2
2.2	Bário no Sistema.....	2
2.3	Classificação de Resíduos.....	3
2.4	Limites dos Níveis de Contaminação do Solo.....	4
2.5	Potencial Redox do Solo.....	5
2.6	Bário nas Plantas.....	6
2.7	Efeito da Salinidade Sobre as Plantas.....	6
2.8	Ecotoxicologia.....	7
3	CAPÍTULO I AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE LIXIVIAÇÃO DE BÁRIO E SÓDIO EM SOLO TRATADO COM RESÍDUOS DE PERFURAÇÃO DE POÇO DE PETRÓLEO.....	9
3.1	RESUMO.....	10
3.2	ABSTRACT.....	11
3.3	INTRODUÇÃO.....	12
3.4	MATERIAL E MÉTODOS.....	13
3.4.1	Área Experimental.....	13
3.4.2	Geração do Cascalho.....	13
3.4.3	Coleta dos Resíduos de Perfuração do Poço de Petróleo.....	14
3.4.4	Caracterização do Cascalho de Perfuração.....	15
3.4.5	Preparo dos Resíduos Oriundos da Perfuração de Poço de Petróleo.....	18
3.4.6	Coleta do Solo.....	19
3.4.7	Doses dos Resíduos.....	21
3.4.8	Teores de Umidade no Solo.....	22
3.4.9	Colunas de Lixiviação.....	22
3.4.10	Análises.....	23
3.4.11	Validação e Análises de Dados.....	25
3.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
3.5.1	Avaliação do Potencial Redox do Solo.....	26
3.5.2	Fracionamento Geoquímico dos Tratamentos.....	29
3.5.3	Lixiviação das Colunas.....	36
3.6	CONCLUSÕES.....	40
4	Capítulo II AVALIAÇÃO DO DESENVOLVIMENTO DE PLANTAS DE ARROZ EM SOLO QUE RECEBEU RESÍDUO DE PERFURAÇÃO DE PETRÓLEO.....	41
4.1	RESUMO.....	42
4.2	ABSTRACT.....	43
4.3	INTRODUÇÃO.....	44
4.4	MATERIAL E MÉTODOS.....	45
4.4.1	Ensaio com Plantas.....	45
4.4.2	Análises.....	46
4.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.5.1	Teores Biodisponíveis de Bário e Sódio.....	47
4.5.2	Desenvolvimento das Plantas de Arroz.....	48
4.5.3	Distribuição de Bário, Sódio, Ferro e Manganês nas Diferentes Partes das Plantas de Arroz.....	54

4.5.4	Relação entre Teores de Sódio e Bário Disponíveis e Produção de Massa Seca nas Plantas de Arroz	62
4.6	CONCLUSÕES	65
5	CAPÍTULO III AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DE RESÍDUOS DE POÇOS DE PERFURAÇÃO DE PETRÓLEO UTILIZANDO TESTES ECOTOXICOLÓGICOS	66
5.1	RESUMO	67
5.2	ABSTRACT	68
5.3	INTRODUÇÃO	69
5.4	MATERIAL E MÉTODOS	70
5.4.1	Testes Ecotoxicológicos com a Fauna do Solo	70
5.4.2	Ensaio Comportamental (<i>avoidance</i>) com Solo Natural	70
5.4.3	Teste de Toxicidade Aguda (Teste de Mortalidade) com Solo Natural	72
5.4.4	Ensaio de Toxicidade Crônica Utilizando Solo Artificial	74
5.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
5.6	Ensaio Comportamental com Solo Natural	77
5.7	Teste de Toxicidade Aguda com Solo Natural	81
5.8	Teste de Toxicidade Aguda com Solo Artificial	83
5.9	Teste de Toxicidade Crônica com Solo Artificial	85
5.10	CONCLUSÕES	88
6	CONCLUSÕES GERAIS	89
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	90
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

1 INTRODUÇÃO GERAL

O óleo bruto de petróleo passa por uma série de processos de beneficiamento, gerando os seus derivados como gasolina, diesel, lubrificantes, nafta e querosene de aviação. Além dos combustíveis, o petróleo também é utilizado na fabricação de diversos produtos como fertilizantes, plásticos, tintas, borracha, entre outros.

Entretanto, para a obtenção do petróleo é necessário fazer a perfuração de poços, neste processo ocorre a geração de um grande volume de cascalho, sendo este a mistura de rocha moída impregnada com fluido de perfuração. O volume de cascalho gerado por um poço varia de acordo com sua profundidade, diâmetro, características geológicas das formações perfuradas e tipo de fluido utilizado (SCHAFFELS, 2005). A agência de proteção ambiental americana (US-EPA, 2000) estima que para cada metro perfurado sejam produzidos entre $0,0954 \text{ m}^{-3}$ e $0,954 \text{ m}^{-3}$ de resíduo. Devido ao volume gerado para cada estação de perfuração, é necessário buscar formas alternativas para sua utilização, visto que, armazenar tal volume é muito oneroso. Para dispor um resíduo em uma área é necessário fazer testes quanto à sua composição e estudar as interações com o meio ambiente.

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT 2004) emitiu as normas NBR nº10004, 10006 e 10007, onde classificam os resíduos sólidos em classe I (resíduos perigosos), classe II A (não perigosos e não inertes) e classe II B (não perigosos e inertes). Já o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA (2009) definiu os valores das concentrações de substâncias e elementos químicos, fornecendo orientações sobre as condições da qualidade do solo e águas subterrâneas.

Para o gerenciamento de resíduos as instituições classificam os resíduos pelas normas da ABNT (2004) e utilizam os valores orientadores estabelecidos pelo CONAMA (2009) com o intuito de desenvolver estratégias de destino para os mesmos. Os resíduos oriundos da perfuração de poços de petróleo têm elevadas concentrações de sulfato de bário, devido ao componente principal do fluido de perfuração ser a baritina. Esse composto tem baixa solubilidade (Mc CARTHY et al., 2007), entretanto, em ambiente reduzido o sulfato pode ser reduzido a sulfeto (CAMARGO et al., 1999) e conseqüentemente liberar o bário presente neste composto, o que pode ocasionar a contaminação dos solos e águas subterrâneas, além da entrada na cadeia trófica.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar os efeitos da aplicação no solo do resíduo de perfuração, no desenvolvimento de plantas de arroz, no potencial de contaminação de águas subterrâneas, além da influência no comportamento da *Eisenia andrei*.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Fluidos de Perfuração e Geração de Resíduos

Os fluidos de perfuração são misturas complexas de sólidos, líquidos e produtos químicos (FAM et al., 2003) e podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão. Contudo, podem ser conceituados como composições frequentemente líquidas.

Segundo “American Petroleum Institute” (API, 1991), fluido de perfuração é um fluido de circulação usado em perfurações rotativas, e com diversas funções, destinado a auxiliar o processo de perfuração de poços de petróleo.

As principais finalidades dos fluidos de perfuração são: transportar os detritos de perfuração (rocha moída); resfriar e limpar a broca; reduzir o atrito entre a coluna de perfuração e as paredes do poço; manter a estabilidade do poço; prevenir o escoamento do fluido para o interior das formações e formar um filme de baixa permeabilidade nas paredes do poço (DARLEY e GRAY, 1988). Além destas funções, os autores ressaltam que os fluidos de perfuração não devem ser danosos à formação produtora, não devem poluir o meio ambiente e nem sobrecarregar o equipamento de perfuração. Entretanto, para que o fluido de perfuração apresente tais características é necessário utilizar compostos que em sua composição apresentem elevadas concentrações de bário (Ba), sódio (Na), dessa forma, conferindo riscos ao meio ambiente.

Durante a perfuração dos poços de petróleo, o fluido é misturado à rocha moída, liberando as substâncias tóxicas que estavam em sua composição (POZEBON et al., 2005), conseqüentemente, se tornando uma das principais influências nos teores dessas substâncias nos resíduos de perfuração (MELTON et al., 2000). O volume de cascalho (resíduo) gerado por um poço varia de acordo com sua profundidade, diâmetro, características geológicas das formações perfuradas e tipo de fluido utilizado (SCHAFFELS, 2005). A agência de proteção ambiental americana (USEPA, 2000) estima que para cada metro perfurado sejam produzidos entre $0,0954 \text{ m}^{-3}$ e $0,954 \text{ m}^{-3}$ de resíduo.

A geração de resíduos sólidos é um problema da sociedade contemporânea reforçado pelo crescimento populacional, pela urbanização e pelo aumento da produção industrial de bens de consumo (DEMAJOROVIC, 1995). Tal crescimento tem como consequência uma demanda, cada vez maior, de energia e o aumento do descarte destes resíduos, que podem gerar problemas ambientais (VANZIN, 2006).

Uma possibilidade para o uso de resíduos industriais, se suprimidos os problemas com os principais contaminantes, seria a aplicação como condicionador de solo melhorando tanto suas propriedades químicas, quanto físicas (ZONTA et al., 2005). O que concorda com o proposto por Demajorovic (1995) de que uma política ambiental deve ter como prioridade um sistema circular no qual a quantidade de resíduos reaproveitados seja cada vez maior enquanto que a gerada sofra o processo inverso, ou seja, cada vez menor.

2.2 Bário no Sistema

O bário (Ba) é um elemento químico metálico de cor branco-prateado rapidamente oxidado, pertencente ao grupo IIA da tabela periódica, de número atômico 56, com massa atômica 137,32, ponto de fusão à $725 \text{ }^\circ\text{C}$, ponto de ebulição à $1140 \text{ }^\circ\text{C}$ e densidade $3,51 \text{ g/cm}^3$ (TABELA PERIÓDICA ONLINE). Quando ligado a acetato, nitrato ou em halogenetos (exceto o fluoreto) formam compostos relativamente solúveis em água, enquanto que o bário ligado a carbonato, cromato, fluoreto, oxalato, fosfato e sulfato forma compostos insolúveis

em água (WHO, 2001). Devido sua alta reatividade, o bário não existe na natureza na forma elementar, mas sim, na forma combinada com outros elementos (Agência de Substâncias Tóxicas e Doenças Registro - ATSDR, 1992).

Compostos de bário, incluindo o sulfato de bário e carbonato de bário, são utilizados para a fabricação de plásticos, borracha, eletrônicos e indústrias têxteis, em esmaltes cerâmicos e esmaltes, em vidreira, fabricação de tijolos e papel, e ainda são utilizados como aditivos de lubrificante, constituintes de produtos farmacêuticos e cosméticos, e fluido de perfuração de poços de petróleo (Miner, 1969; Brooks, 1986 citados por WHO, 2004).

O bário representa 0,05% da crosta terrestre (US-EPA, 2005), sendo que na natureza as formas prevalentes são baritina ($BaSO_4$) e viterita ($BaCO_3$) (CHOUDHURY e CAREY, 2001). O bário entra no ambiente através do intemperismo das rochas e minerais e por meio da ação antropogênicas (US-EPA, 2005). Segundo Zonta et al. (2007) uma das principais fontes de contaminação com bário é a disposição inadequada de resíduos da perfuração e prospecção de poços de petróleo.

Apesar de ser um elemento químico tóxico para os organismos, o bário presente no resíduo de cascalho de perfuração está na forma de sulfato de bário que apresenta baixa solubilidade $K_{PS} = 1,0 \times 10^{-10}$, (Mc CARTHY et al., 2007) e, conseqüentemente, baixo grau de toxicidade.

2.3 Classificação de Resíduos

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), por meio de sua normativa NBR 10004 (2004), para a classificação de resíduos é preciso identificar o processo e/ou atividade que lhes deu origem, seus constituintes e características, sendo necessária a comparação com listas de resíduos e substâncias cujo impactos são conhecidos.

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

De acordo com a ABNT (2004) os resíduos são classificados em resíduos classe I, classe II A e classe II B.

Os Resíduos Classe I são considerados resíduos perigosos, pois apresentam periculosidade, conseqüentemente, causando risco à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices, e ao meio ambiente, quando o resíduo for gerenciado de forma inadequada, e/ou apresentem inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade, ou constem nos anexos A ou B da respectiva norma.

Os Resíduos Classe II são considerados como resíduos não perigosos, e são divididos em: resíduos Classe II A (sendo estes não inertes) - são aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I - Perigosos ou de resíduos classe II B - Inertes, nos termos desta Norma, essa classe de resíduo podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. E os resíduos classe II B (sendo inertes) - são quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa, segundo a ABNT NBR 10007, e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, a exceção de aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor, conforme anexo G, ABNT (2004).

2.4 Limites dos Níveis de Contaminação do Solo

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB (2005) e Conselho Nacional do meio Ambiente CONAMA (2009), através de seus estudos, definiram valores orientadores das concentrações de substâncias e elementos químicos, fornecendo orientações sobre as condições da qualidade do solo e águas subterrâneas. Entretanto, em relação ao termo de definição dos valores orientadores, o CONAMA (2009) utiliza a terminologia de Valor de Investigação em vez do termo de valor de Intervenção como é utilizado pela CETESB (2005). Contudo, os termos Valor de Referência de Qualidade e valor de Prevenção são utilizados por ambos os órgãos.

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

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

Valor de Intervenção ou Valor Investigação- VI é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerado um cenário de exposição genérico. Para o solo, foi calculado utilizando procedimento de avaliação de risco à saúde humana para cenários de exposição Agrícola-Área de Proteção máxima – APM_{ax}, Residencial e Industrial. Para a água subterrânea, foi considerado como valores de intervenção as concentrações que causam risco à saúde humana listadas na Portaria 518, de 26 de março de 2004, do ministério da Saúde - mS, complementada com os padrões de potabilidade do Guia da Organização mundial de Saúde - OMS de 2004, ou calculados segundo adaptação da metodologia da OMS utilizada na derivação destes padrões. A área será classificada como “Área Contaminada sob Investigação” quando houver constatação da presença de contaminantes no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos Valores de Intervenção.

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

A **Tabela 1** apresenta os valores orientadores de algumas substâncias, em função da referência de qualidade, prevenção e intervenção, para os solos.

Tabela 1. 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			
			Agrícola*	Residencial	Industrial	Água Subterrânea
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

2.5 Potencial Redox do Solo

Os microrganismos do solo obtêm energia para a realização dos seus processos vitais através da oxidação do carbono da matéria orgânica do solo, por meio de reações de oxidação e redução (reações redox). Nestes processos ocorre a geração de elétrons, que por serem nocivos, os microrganismos transferem para aceptores finais.

Em ambientes bem drenados o acceptor final de elétrons é o oxigênio elementar (O₂). Quando o solo é submetido ao alagamento o oxigênio é rapidamente consumido pelos microrganismos aeróbicos, chegando a valores próximos a zero. Neste momento ocorre uma sucessão de microrganismos aeróbicos para microrganismos anaeróbicos, que utilizam substâncias inorgânicas como aceptores de elétrons (SILVA et al., 2008), tais como nitrato, óxidos mangânicos (Mn⁺⁴), óxidos férricos (Fe⁺³), sulfatos e carbono (ordem decrescente de afinidade por elétrons dos compostos) (CAMARGO et al., 1999), gerando compostos nas formas reduzidas, conferindo ao solo características de redução, (MEURER, 2010).

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 redox (LIMA et al., 2005).

Os resíduos oriundos da perfuração de poços de petróleo possuem elevadas concentrações de sulfato de bário, devido que um dos componentes do fluido de perfuração é a baritina. Esse composto tem baixa solubilidade (Mc CARTHY et al., 2007), entretanto, em ambiente reduzido o sulfato pode ser reduzido a sulfeto (CAMARGO et al., 1999) e conseqüentemente liberar o bário presente neste composto.

Segundo Ponnampuruma (1972), os solos são considerados oxidados quando o potencial redox (Eh) apresentar valores positivos, já solos que apresentam valores negativos de Eh são considerados reduzidos, sendo que a redução do nitrato ocorre em condições redox de 220 mV, os óxidos mangânicos 200 mV, os óxidos férricos 120 mV e sulfatos em - 150 mV. Estudo feito por Shu-Zheng (1985), corroborou com os autores acima citados, que a

redução do sulfato ocorre em potencial de redução muito baixo. O sulfato é reduzido a sulfeto, nesse momento ocorre a liberação do bário, sendo este um elemento tóxico para os organismos vivos.

2.6 Bário nas Plantas

As informações sobre o efeito do bário nas atividades fisiológicas de plantas são limitadas (RAGHU, 2001). Entretanto, quando disponível e em elevadas concentrações no solo, o bário pode causar toxidez à plantas e invertebrados, bem como diminuir a disponibilidade de enxofre (S) (KUPERMAN et al., 2006; COSCIONE e BERTON, 2009). Contudo, a aplicação de sais de Ca, Mg e S podem diminuir a toxicidade do bário livre na solução do solo (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2010).

Nogueira et al. (2010) verificaram que teores de bário variando entre 90 e 106 mg kg⁻¹ nas folhas de milho (*Zea mays*) não interferiram no crescimento das plantas nem apresentaram sintomas de toxicidade. O mesmo foi observado por Magalhães (2011), que avaliando o efeito de sulfato de bário sob o crescimento de plantas de arroz, em condição de extrema redução, observou concentrações de bário nas folhas de 620 mg kg⁻¹ que não causaram toxicidade as plantas ou interferiram no crescimento das mesmas.

Lazo (2010), ao trabalhar em Latossolo Vermelho eutroférico e Latossolo Vermelho distrófico, verificou que o As e Ba adicionados pelo lodo de esgoto não afetaram a produtividade de grãos e matéria seca das plantas de milho. Já Lima (2011) avaliando o efeito da baritina sob o desenvolvimento de plantas de arroz, em ambiente oxidado, concluiu que a aplicação de até 3000 mg Ba kg de solo não interfere no desenvolvimento das plantas.

Coscione e Berton (2009) avaliaram o potencial das espécies: mostarda (*Brassica juncea* Czern.), girassol (*Helianthus annuus* L.) e mamona (*Ricinus communis* L.) na extração de bário. Todas as espécies testadas não apresentaram sintomas de toxidez por Ba ou diminuição na produção da massa seca da parte aérea, também não houve redução significativa na absorção de nutrientes.

Suwa et al. (2008), trabalhando com plantas de soja (*Glycine max*) em manejo hidropônico sob a aplicação de bário (5000 µM), verificaram aumento nas concentrações do elemento em todas as partes do vegetal, principalmente nas raízes. Em contrapartida foi observado decréscimo na absorção de potássio, sendo que a aplicação das doses de 100, 1000 e 5000 µM de Ba inibiram significativamente o crescimento e a atividade fotossintética.

Apesar de incipientes, tais resultados confirmam que a absorção do Ba relaciona-se diretamente à quantidade e forma em que este se encontra no solo. No entanto, o comportamento deste metal no metabolismo da planta e as consequentes respostas fisiológicas decorrentes de sua absorção, além de complexas, dependem da genética vegetal. Afinal, cada planta se comporta de modo diferenciado, podendo ou não apresentar mecanismos de tolerância.

2.7 Efeito da Salinidade Sobre as Plantas

A condutividade elétrica (CE) expressa a habilidade que um meio apresenta em conduzir uma corrente elétrica, estando intimamente relacionada com a concentração total de eletrólitos dissolvidos na solução, sendo comumente usada para expressão da concentração total de sais dissolvidos de uma amostra aquosa (LIMA JUNIOR, 2010). Segundo Grattan et al. (2002) e Gay et al. (2010), em solos que apresentam condutividade elétrica superior a 2,0 dS m⁻¹ ocorre a interferência no desenvolvimento das plantas de arroz.

Segundo Munns (2002), plantas cultivadas em condições de salinidade apresentam alterações nas variáveis de crescimento. Em ambiente com excesso de sais a disponibilidade

de água é reduzida, devido ao decréscimo no componente osmótico do potencial hídrico do solo (TESTER e DAVENPORT, 2003) e à alteração de condições físicas e químicas do solo (LIMA, 1998), diminuindo a disponibilidade de nutrientes. Apesar disso, algumas plantas possuem mecanismos de ajuste osmótico que possibilitam sua sobrevivência, entretanto, a energia utilizada neste mecanismo reflete negativamente no crescimento e desenvolvimento das plantas (RODRIGUES et al., 2005), comprometendo-o, o que em casos extremos pode levar à morte (LIMA JUNIOR, 2010).

Garcia et al. (2007), avaliando a variedade de milho (*Zea mays*) UFVM 100, sob o aumento dos níveis de salinidade do solo decorrentes da irrigação com água salina, verificaram que houve aumento nos teores de sódio nas folhas, seguido da redução dos teores de cálcio, magnésio e potássio ao longo do ciclo da cultura refletindo em desequilíbrio nutricional devido estresse salino, corroborando com o resultado observado por Larcher (2000) de que em ambiente com elevados teores de NaCl a absorção de nutrientes é reduzida.

Bosco et al. (2009), avaliando a tolerância da berinjela à salinidade e seus efeitos sobre os teores de nutrientes, verificaram que houve redução na produção de matéria seca das raízes e da parte aérea a medida que aumentava-se o nível de salinidade na solução nutritiva, culminado no aumento dos teores dos íons Na^+ e Cl^- nas folhas, seguido da redução dos teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ , refletindo também o desequilíbrio nutricional.

Viana et al. (2004), avaliando o efeito da salinidade sob o rendimento de produção de alface (*Lactuca sativa* L.), observaram decréscimo da taxa de crescimento de 6,1 e 9% por aumento unitário de condutividade elétrica do extrato de saturação do solo e da água de irrigação, acima de 0,3 e 1,73 dS m^{-1} , respectivamente, sendo que a causa preponderante da redução do crescimento das plantas foi de ordem osmótica, reduzindo evapotranspiração e causando aumento da temperatura foliar com a salinidade.

De posse dessas informações é necessário desenvolver estratégias para minimizar a salinização dos ambientes, visto que a maioria das culturas evoluíram sob condições de baixa salinidade do solo, e os mecanismos desenvolvidos para absorver, transportar e utilizar os nutrientes minerais presentes em substratos não salinos podem não ser eficazes em condições salinas (GARCIA et al., 2007).

2.8 Ecotoxicologia

A ecotoxicologia é a ciência que estuda o impacto de substâncias sobre os organismos de um ambiente, tendo como objetivo o desenvolvimento de estratégias para interromper, reverter e/ou remediar, esses impactos (AZEVEDO e CHASIN, 2003). Desta forma, testes ecotoxicológicos são metodologias que permitem avaliar a toxicidade de substâncias sobre um ambiente através da exposição de organismos vivos (CHASIN e PEDROZO, 2004).

Portanto, a ecotoxicologia é uma ferramenta que possibilita o monitoramento ambiental, com base principalmente na resposta de organismos do solo a estresse químico, gerado pela aplicação de resíduos (FÖRSTER et al., 2004), ou por outro lado, podem ser utilizados com o intuito de avaliar o grau de contaminação de ambientes já impactados, com metais pesados ou outras substâncias tóxicas como os derivados do petróleo (NATAL DA LUZ et al., 2004).

Atualmente, existem protocolos de padrão internacionais para três grupos representantes da fauna do solo: colêmbolos, minhocas e enquitreídeos. No entanto, existem outros testes que contemplam também os efeitos sobre as plantas, ou sobre funções importantes do ambiente, como por exemplo, a decomposição e a ciclagem de nutrientes.

Segundo Edwards (1996) os oligoquetos se transformaram em uma alternativa viável para a realização dos testes ecotoxicológicos por serem organismos simples de serem estudados. Além do mais, apresentando inúmeras outras vantagens como a ingestão de

grande quantidade de solo, incorporação de substâncias orgânicas ao solo, capacidade de acumulação de poluentes presentes neste compartimento e são importantes na reciclagem de nutrientes e na dinâmica das plantas (LAVELLE, 1997; THOMPSON et al., 1993).

Dentre os testes toxicológicos, segundo Sisino (2006), o ensaio de comportamento (teste de fuga) pode ser aplicado como um método rápido para determinar a biodisponibilidade de substâncias químicas ou de contaminantes no solo para *Eisenia fetida*, em que o comportamento de fuga é usado como indicador de qualidade do solo. Os testes de fuga servem também de base para a aplicação dos outros testes (mortalidade e reprodução), pois indicam se um resíduo está interferindo nas funções fisiológicas e metabólicas dos organismos do solo.

O teste de toxicidade aguda (teste de mortalidade) possibilita avaliar a resposta dos organismos às substâncias tóxicas. Geralmente, o efeito observado é a letalidade, mas outras manifestações são apresentadas pelos organismos, como a diminuição da mobilidade, sendo que o objetivo do teste é determinar a concentração letal média (CL_{50}) ou a concentração efetiva média (CE_{50}), ou seja, a concentração do agente tóxico que causa mortalidade ou imobilidade, respectivamente, a 50% dos organismos expostos por um determinado tempo a um determinado contaminante (MAGALHÃES e FERRÃO FILHO, 2008).

Os testes de toxicidade crônica (teste de reprodução) estão intimamente ligados aos resultados dos testes de toxicidade aguda, uma vez que as concentrações subletais são calculadas a partir da CL_{50} . Os testes de toxicidade crônica avaliam a ação dos poluentes cujo efeito traduz-se pela resposta a um estímulo que continua por longo tempo, entretanto, não exclusivo. Estes efeitos são subletais e observados em situações em que as concentrações do agente tóxico, às quais os organismos ficam expostos, permitem sua sobrevivência, entretanto afetam uma ou várias de suas funções biológicas, interferindo, por exemplo, na reprodução, desenvolvimento de ovos, no crescimento, etc. (MAGALHÃES e FERRÃO FILHO, 2008)

3 CAPÍTULO I

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE LIXIVIAÇÃO DE BÁRIO E SÓDIO EM SOLO TRATADO COM RESÍDUOS DE PERFURAÇÃO DE POÇO DE PETRÓLEO

3.1 RESUMO

No processo de perfuração de poços de petróleo são geradas grandes quantidades de resíduos, constituídos da mistura da rocha moída com o fluido de perfuração, sendo que um dos componentes do fluido é a baritina (sulfato de bário). Caso um solo permaneça saturado por um longo período, poderá ocorrer a redução do sulfato e, conseqüentemente, a liberação do bário presente nesses resíduos, que mesmo em pequenas quantidades é tóxico. O solo é uma barreira natural de proteção das águas subterrâneas, uma vez que a mobilidade dos metais pesados é regulada por atributos do solo. Contudo a contaminação do solo e das águas pode ocorrer quando a disposição final de resíduos é feita de maneira inadequada. Quando há a solubilização dessas substâncias e, em seguida, o arraste pela água estes poluentes afetam o meio ambiente. O objetivo desse capítulo foi avaliar o efeito do potencial redox do solo na mobilidade do bário e sódio e a possível contaminação de águas subterrâneas. Foram selecionados dois 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} . O experimento foi mantido sobre duas condições de umidade: uma a 70% da capacidade de campo (ambiente oxidado) e outra saturada (ambiente reduzido). Semanalmente foi lido o potencial redox (de forma direta), quando os valores de Eh (potencial redox) na condição de redução atingiram valores próximos a -200 mV, por segurança se optou em deixar por mais 30 dias, com o intuito de favorecer a redução de todo sulfato e, conseqüentemente, a liberação do bário. Foram coletadas amostras de cada unidade experimental, que foram submetidas ao fracionamento geoquímico dos elementos bário, ferro e manganês. A lixiviação das colunas consistiu inicialmente em saturar as colunas na condição de 70% da CC. A partir desse momento foi adicionada uma lâmina equivalente à precipitação de 200 mm dia^{-1} de água destilada em todas as colunas (colunas com 70% CC e condição de saturação). Em seguida, esse volume foi coletado ($2,0 \text{ dm}^3$) e posteriormente foram analisados os teores de bário, ferro, manganês, sódio e sulfato. Os resultados do fracionamento geoquímico demonstraram que a condição de extrema redução promoveu o aumento do bário nas frações de maior labilidade e diminuição das frações mais estáveis. Na condição de redução ocorreu a redução do sulfato e aumento nos teores de bário nos extratos lixiviados. As maiores porcentagens de sódio removidas nos extratos lixiviados, foram para o resíduo da centrífuga na condição de oxidação.

Palavras chave: Potencial redox. Contaminação. Resíduos.

3.2 ABSTRACT

Large amounts of waste are produced in oil well drilling, consisting of the mixture of crushed rock and drilling fluid, where one of the components is barytes (barium sulfate). If the soil remains saturated for a long period of time, sulfate reduction may occur and, hence, the release of the barium found in such waste. Even in small amounts, barium is toxic. The soil is a natural barrier against groundwater contamination, as the mobility of heavy metals is controlled by soil properties. However, soil and water contamination may occur when waste is not disposed of properly. When such pollutants are solubilized and then dragged by water, they can affect the environment. This chapter aimed to evaluate the effect of soil redox potential on the mobility of barium and sodium and the likely contamination of groundwater. Two types of waste were selected while Well 7-MGP-98D-BA was drilled. The amount of waste added to the soil was aimed at reaching barium concentrations of 300 mg kg^{-1} , 3000 mg kg^{-1} and 6000 mg kg^{-1} . The experiment was conducted at two humidity conditions: one at 70% of field capacity (oxidized environment) and a saturated one (reduced environment). Redox potential was measured weekly, and when the Eh values (redox potential) in the reduction condition were around -200 mV , the waste was left for 30 more days in order to stimulate the reduction of the whole sulfate and, hence, the release of barium. Samples were collected from each experimental unit, and they were subjected to geochemical fractionation of barium, iron and manganese. First, leaching in the columns consisted in saturating the columns in the condition of 70% WC. Thereafter, a blade equivalent to the precipitation of 200 mm day^{-1} of distilled water was added in all the columns (columns with 70% saturation and WC condition). Then, this volume was collected (2.0 dm^3) and the levels of barium, iron, manganese, sodium and sulfate were subsequently checked. The results for geochemical fractionation showed that the condition of extreme reduction increased the amount of barium in the fractions with greater lability and decreased it in more stable fractions. In the reduction condition, sulfate was reduced and the levels of barium increased in the leachate extracts. The highest percentages of sodium removed in the leachate extracts were those for the residue in the centrifuge in the oxidation condition.

Key words: Redox potential. Contamination. Waste.

3.3 INTRODUÇÃO

Desde quando se tornou a base da matriz energética industrial, o petróleo ainda é um elemento fundamental para o funcionamento da economia moderna (BARROS, 2007).

No processo de perfuração de poços de petróleo são geradas grandes quantidades de cascalho (rocha moída misturada com o fluido de perfuração), sendo que um dos componentes do fluido é a baritina (sulfato de bário). Caso um solo permaneça saturado por um longo período, poderá ocorrer a redução do sulfato à sulfeto e, conseqüentemente, aumentar a solubilidade do bário presente nesses resíduos, que mesmo em pequenas quantidades é tóxico.

O solo é uma barreira natural de proteção das águas subterrâneas, uma vez que a mobilidade dos metais pesados é regulada por atributos do solo como: composição da fração argila, pH, capacidade de troca de cátions, teor de matéria orgânica, que influenciam as reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação e oxirredução. (OLIVEIRA e MATTIAZZO, 2001). Contudo, a contaminação do solo e das águas pode ocorrer quando a disposição final de resíduos é feita de maneira inadequada. Quando há a solubilização dessas substâncias e, em seguida, o arraste pela água de drenagem estes poluentes podem afetar o meio ambiente.

Em condições de campo os metais podem ter sua mobilidade acelerada pelo fluxo preferencial da solução do solo ao longo do perfil, ou pela formação de complexos entre metais e ligantes orgânicos que são transportados com facilidade (BERTONCINI e MATTIAZZO, 1999). Portanto, para a deposição de um resíduo no solo é necessário realizar ensaios, buscando entender sua dinâmica e verificar se há o risco de contaminação do meio ambiente.

Utilizando colunas de lixiviação, esse capítulo teve como objetivo, avaliar o efeito do potencial redox do solo na mobilidade do bário e sódio e o potencial de contaminação de águas subsuperficiais.

3.4 MATERIAL E MÉTODOS

3.4.1 Área Experimental

O experimento com colunas de lixiviação foi conduzido em casa de vegetação, localizado no Departamento de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), no município de Seropédica – RJ, (22°47' de latitude sul e 43°40' de longitude oeste).

3.4.2 Geração do Cascalho

No processo de perfuração do poço de petróleo na unidade exploradora da Bahia (UNBA), existem equipamentos para a recuperação do fluido, sendo que cada equipamento gera determinados tipos de resíduos, e que apresentam características distintas, portanto o cascalho utilizado foi oriundo da perfuração do poço de petróleo localizado no Estado da Bahia (Poço 7-MGP 98-D BA). O volume de cascalho gerado foi de 349,91 m³. A profundidade do poço foi de 2.853 metros.

A **Figura 1** representa um esquema simplificado do funcionamento do sistema de recuperação de fluido de perfuração e a geração dos resíduos.

O fluido de perfuração que está nos tanques (1) é bombeado para a coluna de perfuração (2 e 3), após passar pelos orifícios contidos da broca (4), o fluido retorna a superfície misturado com a rocha moída. Em seguida essa mistura passa por um conjunto de peneiras (5) que realiza a primeira recuperação do fluido, e depois é armazenado nos tanques (6), nessa etapa, o cascalho ainda contém alto teor de fluido, sendo necessário passar por outros equipamentos para recuperá-lo (7). O secador (8) é o primeiro equipamento utilizado na recuperação do fluido, que retira a maior parte do fluido impregnado na rocha moída, o resíduo gerado nesse equipamento é denominado Resíduo S e que possui maior granulometria e com baixo teor de fluido, portanto o resíduo gerado por esse equipamento possui característica semelhante a da rocha. Após passar pelo secador, o fluido recuperado passa por um segundo equipamento, a centrífuga (9), tal equipamento retira as partículas menores que se encontram no fluido, gerando o resíduo C1, apresentando uma textura mais fina e com uma quantidade de fluido maior do que o cascalho gerado pelo secador, e novamente o fluido recuperado retornado aos tanques (10). Também ligado ao sistema existe outro equipamento chamado de mud Cleaner (11) (desanerador e desiltador), cuja função é retirar do fluido dos tanques partículas de granulometria equivalente à areia e silte. O material gerado passa novamente pelo secador (7) e por fim é armazenado nos tanques (13).

Nessa unidade, ainda existe uma segunda centrífuga que é utilizada para diminuir a densidade do fluido do sistema, o fluido que estava nos tanques, passa por essa centrífuga e gera o cascalho (14), denominado Resíduo C2 - e o fluido que foi recuperado retorna ao sistema (15).

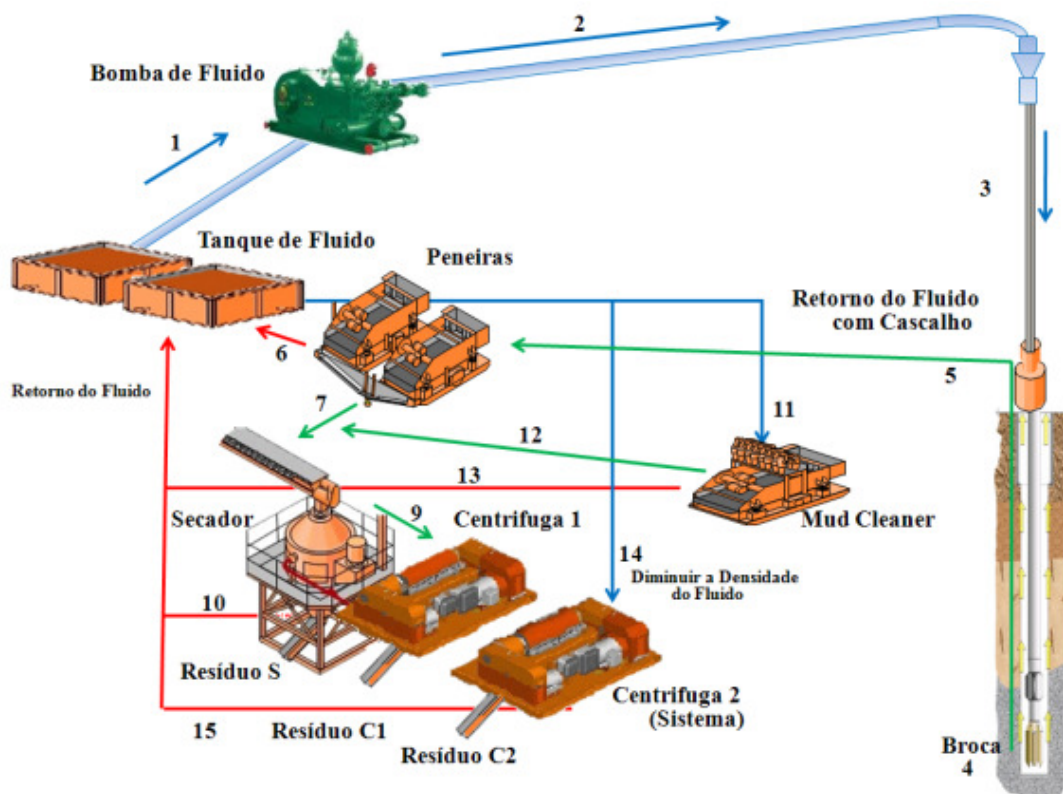


Figura 1: Esquema de geração de resíduos e recuperação do fluido.
 Fonte: Magalhães (2011).

3.4.3 Coleta dos Resíduos de Perfuração do Poço de Petróleo

Durante a perfuração do poço foram realizadas coletas de amostras simples geradas nos equipamentos do secador e da centrífuga 1 (Figura 2) que, posteriormente, foram armazenadas em sacos plásticos e foram trazidas para a UFRRJ, onde foram misturadas, formando amostras compostas para cada tipo de equipamento de recuperação de fluido.



Figura 2: Sistema de recuperação do fluido de perfuração, utilizado no poço em estudo, na Bacia do Recôncavo.

LAT -12: 20:28.0185 S e LONG -38:11:38.4890 W, município de Pojuca, estado da Bahia. À direita, detalhe do cascalho de perfuração oriundo do Secador e da Centrífuga. Fonte: Magalhães (2011).

3.4.4 Caracterização do Cascalho de Perfuração

Os teores pseudototais dos metais: alumínio, antimônio, bário, boro, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, ferro, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, prata, vanádio e zinco foram realizados pela empresa *Analytical Solutions*, a qual utilizou a metodologia proposta pelo USEPA 6010 e USEPA 7000. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 2.

Na centrífuga (**Tabela 2**) os elementos que apresentaram maiores teores foram: arsênio, bário, chumbo, molibdênio, zinco e sódio, quando comparados com o secador. O fluido utilizado no processo de perfuração de poços de petróleo possuiu como principal componente a baritina ($BaSO_4$). No resíduo da centrífuga, o bário se encontra com teores aproximadamente 4,7 vezes maiores do que os teores encontrados no resíduo do secador (**Tabela 2**), corroborando com a hipótese de que esse resíduo (centrífuga) apresenta uma maior influência do fluido.

Ao analisar o sódio (Na) se observa que os maiores teores também foram encontrados na centrífuga. Esse elemento é proveniente da adição de uma solução saturada de cloreto de sódio no fluido como inibidor de argila.

Tabela 2: Concentração dos elementos em $mg\ kg^{-1}$ para o resíduo do secador e da centrífuga.

Elementos	Secador	Centrífuga
Alumínio	19872,5	11613,6
Arsênio	2,4	3,2
Bário	25637,4	120798,7
Boro	14,6	9,5
Chumbo	6,5	12,9
Cobalto	12,7	9,1
Cobre	40,4	27,6
Cromo	29,6	31,6
Ferro	27759,1	18391,9
Manganês	359,2	283,0
Molibdênio	0,9	2,7
Níquel	23,6	16,0
Vanádio	31,5	20,5
Zinco	44,6	78,6
Nitrato	33,6	0,0
Sódio	10912,5	15034,1
Antimônio	N.D.	N.D.
Cádmio	N.D.	N.D.
Mercúrio	N.D.	N.D.
Prata	N.D.	N.D.
Selênio	N.D.	N.D.

N.D.: Não detectado

Foi caracterizado o resíduo de acordo com a NBR 10004. Tais valores foram comparados com os limites utilizados no teste de lixiviação (NBR 10005). Em relação a estes ensaios, descritos nas Tabela 3 e Tabela 4, todos os valores se mostraram adequados aos limites estabelecidos para a caracterização quanto à toxicidade. De posse das informações, os resíduos foram classificados, pela norma ABNT/NBR 10004:2004, como Resíduos Classe II: Não Perigosos.

Tabela 3: Resultado de análise NBR 10005 – Ensaio de Lixiviação, nas amostras compostas de cascalho de perfuração – UNBA, por equipamento. Valores em mg L⁻¹.

Inorgânico			
Lixiviado	VMP	Secador	Centrífuga
Arsênio	1,0	N.D.	N.D.
Bário	70,0	1,315	1,914
Cádmio	0,5	N.D.	N.D.
Chumbo	1,0	N.D.	N.D.
Cromo Total	5,0	N.D.	N.D.
Fluoreto	150,0	N.D.	0,52
Mercúrio	0,1	N.D.	N.D.
Prata	5,0	N.D.	N.D.
Selênio	1,0	N.D.	N.D.
Pesticidas			
Aldrin	0,003	N.D.	N.D.
Dieldrin	0,003	N.D.	N.D.
Clordano (Isômeros)	0,02	N.D.	N.D.
DDT	0,2	N.D.	N.D.
DDD	0,2	N.D.	N.D.
DDE	0,2	N.D.	N.D.
2,4-D	3,0	N.D.	N.D.
Endrin	0,06	N.D.	N.D.
Heptacloro	0,003	N.D.	N.D.
Heptacloro epóxico	0,003	N.D.	N.D.
Lindano	0,2	N.D.	N.D.
Metoxicloro	2,0	N.D.	N.D.
Pentaclorofenol	0,9	N.D.	N.D.
Toxafeno	0,5	N.D.	N.D.
2,4,5-T	0,2	N.D.	N.D.
2,4,5-TP	1,0	N.D.	N.D.

N.D.: Não detectado

Tabela 4: Continuação do resultado de análise NBR 10005 – Ensaio de Lixiviação, nas amostras compostas de cascalho de perfuração – UNBA. Secador e centrífuga. Valores em mg L⁻¹.

Outros Orgânicos			
Lixiviado	VMP	Secador	Centrífuga
Benzeno	0,5	N.D.	N.D.
Benzo(a)pireno	0,07	N.D.	N.D.
Cloreto de vinila	0,5	N.D.	N.D.
Clorobenzeno	100	N.D.	N.D.
Clorofórmio	6,0	0,0070	0,0050
Cresol total	200,0	0,0053	0,0084
o-cresol	200,0	0,0016	0,0022
m-cresol	200,0	0,0024	0,0047
p-cresol	200,0	0,0012	0,0014
1,4-diclorobenzeno	7,5	N.D.	N.D.
1,2-dicloroetano	1,0	N.D.	N.D.
1,1-dicloroetileno	3,0	N.D.	N.D.
2,4-dinitrotolueno	0,13	N.D.	N.D.
Hexacloroetano	0,1	N.D.	N.D.
Hexaclorobutadieno	0,5	N.D.	N.D.
Hexacloroetano	3,0	N.D.	N.D.
Metiletilcetona	200,0	N.D.	N.D.
Nitrobenzeno	2,0	N.D.	N.D.
Piridina	5,0	N.D.	N.D.
Tetracloroeto de carbono	0,2	N.D.	N.D.
Tetracloroetileno	4,0	N.D.	N.D.
Tricloroetileno	7,0	N.D.	N.D.
2,4,5-triclorofenol	400,0	N.D.	N.D.
2,4,6-triclorofenol	20,0	N.D.	N.D.

N.D.: Não detectado

As análises do ensaio de Solubilização (Norma - NBR 10006), seguindo os parâmetros apresentados no Anexo G da Norma 10004 da ABNT (2004), são apresentadas na Tabela 5. Observa-se que os teores de alumínio, cloreto, ferro, fluoreto, sódio e fenóis totais ultrapassaram seus respectivos Valores máximos Permitidos em praticamente todas as amostras analisadas. Por este motivo, os resíduos foram classificados em resíduos sólidos não perigosos não inertes (classe IIA) de acordo com a NBR 10004 (2004).

Tabela 5: Resultado de análise NBR 10006 – Ensaio de Solubilização, nas amostras compostas de cascalho de perfuração – UNBA. Secador e centrífuga. Valores em mg L⁻¹.

Inorgânico			
Solubilizado	VMP	Secador	Centrífuga
Arsênio	0,010	N.D.	N.D.
Alumínio	0,20	1.279	1.042
Bário	0,70	0,256	0,116
Cádmio	0,005	N.D.	N.D.
Chumbo	0,01	N.D.	N.D.
Cianeto	0,07	0,050	0,013
Cloreto	250,0	1589,87	368,08
Cobre	2,0	0,112	0,021
Cromo Total	0,05	N.D.	N.D.
Ferro	0,3	1.001	N.D.
Fluoreto	1,5	2.054	0,289
Manganês	0,1	0,027	N.D.
Mercúrio	0,001	N.D.	N.D.
Nitrato (expresso em N)	10,0	17,07	N.D.
Prata	0,05	N.D.	N.D.
Selênio	0,01	N.D.	N.D.
Sódio	200,0	10.900	15.100
Sulfato (expresso em SO ₄)	250,0	85,34	10,85
Surfactantes	0,5	0,099	N.D.
Zinco	5,0	0,019	0,015
Orgânicos			
Aldrin	0,00003	N.D.	N.D.
Dieldrin	0,00003	N.D.	N.D.
Clordano (Isômeros)	0,0002	N.D.	N.D.
DDT	0,002	N.D.	N.D.
DDD	-	N.D.	N.D.
DDE	-	N.D.	N.D.
2,4-D	0,03	N.D.	N.D.
Endrin	0,0006	N.D.	N.D.
Heptacloro	0,00003	N.D.	N.D.
Heptacloro epóxico	0,00003	N.D.	N.D.
Lindano	0,002	N.D.	N.D.
Fenóis totais	0,01	0,0180	0,0432
Metoxicloro	0,02	N.D.	N.D.
Toxafeno	0,005	N.D.	N.D.
2,4,5-T	0,002	N.D.	N.D.
2,4,6-TP	0,030	N.D.	N.D.
Hexaclorobenzeno	0,001	N.D.	N.D.

N.D: Não detectado.

3.4.5 Preparo dos Resíduos Oriundos da Perfuração de Poço de Petróleo

O preparado dos resíduos do secador e da centrífuga consistiu inicialmente em secagem das amostras simples, após esse período, os mesmos foram destorroados e peneirados em tamis com malha de 2 mm, e por fim, foi realizada a homogeneização em uma betoneira das amostras simples gerando as amostras compostas.

3.4.6 Coleta do Solo

Foi coletado solo no entorno da área onde foi feita a prospecção do poço de petróleo UNBA (isenta de atividade antrópica), no município de Pojuca-BA, com as coordenadas de LAT -12: 20:56.7 S e LONG -38:12:355 W (Figura 3). A profundidade da coleta foi de 0-20 cm. O solo foi caracterizado como um Argissolo Vermelho Amarelo Distrófico. Essa ordem representa 84% do município de Pojuca e cerca de 6% para todo o estado da Bahia. Compreende solos com horizontes B textural, não hidromórficos e com argila de baixa atividade. Possuem perfis bem diferenciados e profundos. São de moderado a fortemente ácidos e de baixa fertilidade natural. Segundo a classificação fisiográfica, a área de estudo corresponde à zona do Litoral Norte, Recôncavo, Cacaueira e Extremo Sul baiano, sendo essas áreas onde se concentram a maior parte da exploração petrolífera do Estado da Bahia.

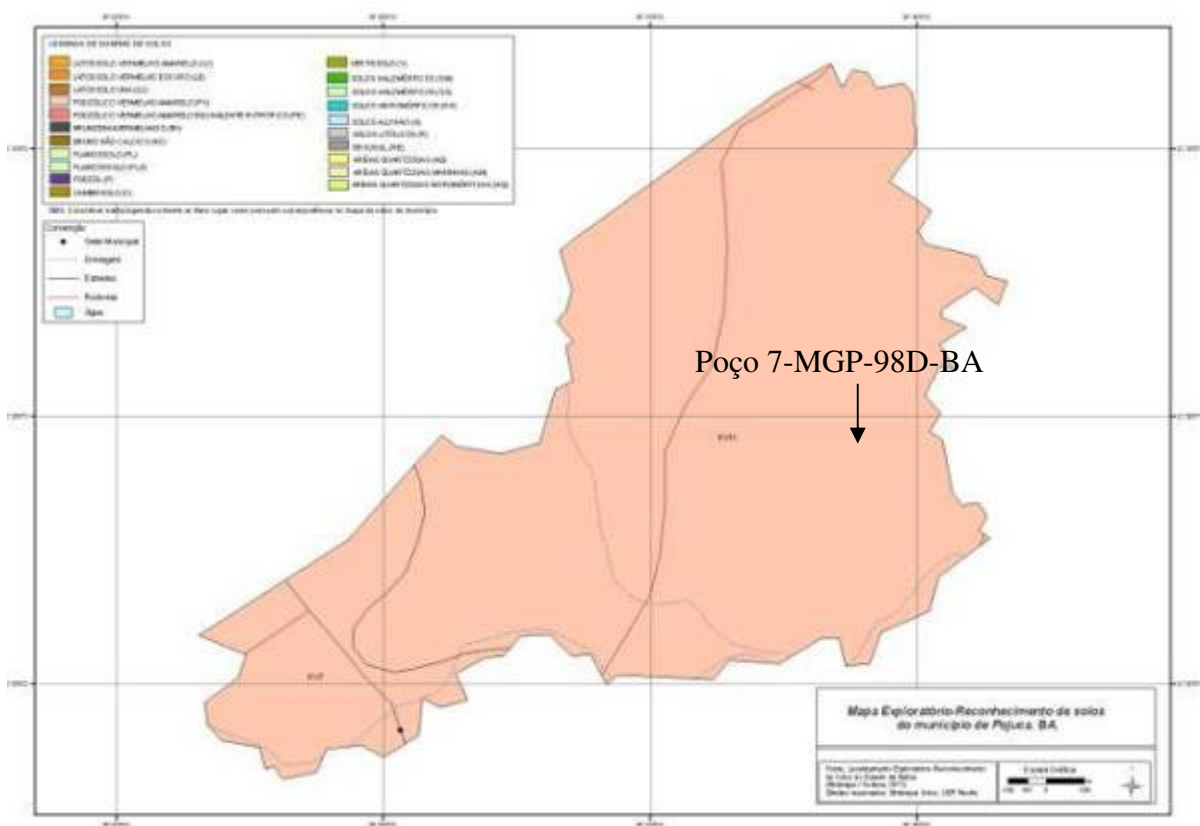


Figura 3: Local de coleta do solo, no município de Pojuca-BA.
Fonte: Embrapa Solos UEP Recife, 2006.

Utilizando a metodologia descrita pela US-EPA 6010 e US-EPA 7000, foram determinados os 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), e mais o teor de Nitrato e de Sódio. Os resultados obtidos foram comparados com os valores de referência de qualidade propostos pela CETESB 2005 (Tabela 6).

Tabela 6: Teores pseudototais de metais pesados e sódio – CETESB (2005) e Valor de referência de qualidade em mg kg^{-1} , nas amostras do solo

Elementos	Solo	VP	APMax	Industrial
Alumínio	11242,11	-	-	-
Arsênio	2,69	15	35	150
Bário	317	150	300	750
Boro	1,73	-	-	-
Chumbo	6,78	72	180	900
Cobalto	1,29	25	35	90
Cobre	9,44	60	200	600
Cromo	39,63	75	150	400
Ferro	30584,72	-	-	-
Manganês	28,00	-	-	-
Molibdênio	0,61	30	50	120
Níquel	1,35	30	70	130
Vanádio	87,79	-	-	1000
Zinco	3,70	300	450	2000
Nitrato	0,00	-	-	-
Sódio	94,69	-	-	-
Antimônio	ND	2	5	25
Cádmio	ND	1,3	3	20
Mercúrio	ND	0,5	12	70
Prata	ND	2	25	100
Selênio	1,42	5	-	-

ND: Não detectado.

O preparo do solo consistiu inicialmente em secagem ao ar, e em seguida foi destorroado e peneirado em peneira com malha de 4 mm. Os teores de nutrientes, e os de alumínio, sódio e carbono orgânico, bem como o pH do solo, foram analisados no Laboratório de Fertilidade do Solo da UFRRJ seguindo a metodologia descrita em EMPRAPA (1997). Nas amostras de solo foi feita também análise granulométrica (EMBRAPA, 2009).

Os resultados das análises químicas – rotina de fertilidade do solo nas amostras compostas do solo do entorno da área de locação no estado da Bahia, são apresentados na Tabela 7. O valor de pH foi 4,4 (solo extremamente ácido), com baixos teores de Ca e Mg, 0,9 e 0,4 $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ respectivamente, e baixos teores de carbono orgânico (0,63%), fósforo e potássio. Apresentou também, alta saturação por alumínio (valor m), representando potencial impedimento ao estabelecimento da maioria das plantas cultivadas, mostrando severa carência em nutrientes para o crescimento vegetal.

Tabela 7: Resultado de análise química, no solo da área do entorno da locação do poço de perfuração de petróleo - UNBA.

Prof. cm	Na	Ca	Mg	K	H+Al	Al	S	T	V	m	n	pH _{água}	Corg	P	K
	----- cmol_c -----				-----					%		1: 2,5	%	mg L^{-1}	
0-20	0,04	0,9	0,4	0,01	4,1	3,5	1,35	5,45	25	71,9	1	4,4	0,63	1	4

A análise granulométrica da amostra do solo coletada no entorno da área de perfuração (Tabela 8), mostra textura argilosa de acordo com o guia para agrupamento de classes texturais do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2009).

Tabela 8: Atributos físicos do solo.

Prof ⁽¹⁾	AG ⁽²⁾	AF ⁽³⁾	AT ⁽⁴⁾	Silte	Argila	Sil/Arg ⁽⁴⁾
cm	-----g kg ⁻¹ -----					
0-20	150	260	410	170	420	0,40

⁽¹⁾Prof= profundidade; ⁽²⁾AG= areia grossa; ⁽³⁾AF= areia fina; ⁽⁴⁾AT= areia total; ⁽⁵⁾Sil/Arg=relação silte/argila.

O carbono orgânico total foi determinado para todas as doses dos resíduos secador e centrífuga, segundo Embrapa (1997).

3.4.7 Doses dos Resíduos

A caracterização dos resíduos provenientes do secador e da centrífuga mostra que o bário está presente nos resíduos em maior concentração (Tabela 2). Utilizando os valores orientadores propostos pelo CONAMA (2009), foram definidas as doses aplicadas no solo (tratamentos) para cada resíduo, conforme apresentado abaixo:

Testemunha (sem aplicação do cascalho);

Dose 1: 300 mg de bário kg⁻¹ de solo (Valor de Investigação);

Dose 2: 3000 mg de bário kg⁻¹ de solo (Dez vezes o Valor de Investigação);

Dose 3: 6000 mg de bário kg⁻¹ de solo (Vinte vezes o Valor de Investigação).

Devido à distinta composição, a quantidade utilizada de cada um dos resíduos para se atingir as doses de bário propostas, foi diferenciada (**Tabela 9**), ocasionando em diferentes concentrações de sódio nos tratamentos (Tabela 10).

Tabela 9: Doses de bário em mg kg⁻¹ e quantidade aplicada dos resíduos em Mg ha⁻¹.

Resíduos	Doses de bário (mg kg ⁻¹)		
	300	3000	6000
	-----Mg ha ⁻¹ -----		
Secador	23,40	234,03	468,06
Centrífuga	4,97	49,77	99,34

Tabela 10: Concentração dos elementos em mg kg⁻¹ adicionados por tratamento e por equipamento.

Doses	300 mg kg ⁻¹		3000 mg kg ⁻¹		6000 mg kg ⁻¹	
	Secador	Centrífuga	Secador	Centrífuga	Secador	Centrífuga
Alumínio	232,5	28,8	2325,4	288,4	4650,8	576,8
Arsênio	0,028	0,008	0,284	0,079	0,568	0,034
Bário	300	300	3000	3000	6000	6000
Boro	0,17	0,02	1,71	0,24	3,41	0,47
Chumbo	0,076	0,032	0,763	0,321	1,527	0,642
Cobalto	0,149	0,022	1,489	0,225	2,978	0,450
Cobre	0,473	0,069	4,733	0,685	9,465	1,370
Cromo	0,346	0,078	3,461	0,785	6,922	1,570
Ferro	324,8	45,7	3248,3	456,8	6496,6	913,5
Manganês	4,20	0,70	42,03	7,03	84,05	14,05
Molibdênio	0,011	0,007	0,109	0,066	0,218	0,133
Níquel	0,276	0,040	2,762	0,397	5,524	0,793
Vanádio	0,369	0,051	3,688	0,509	7,376	1,019
Zinco	0,522	0,195	5,216	1,952	10,431	3,904
Nitrato	0,393	0,000	3,927	0,000	7,854	0,000
Sódio	127,7	37,3	1277,0	373,4	2554,0	746,7

3.4.8 Teores de Umidade no Solo

O experimento foi mantido sob duas condições de umidade: a 70% da capacidade de campo (ambiente oxidado) e em condição saturada (ambiente reduzido). Na segunda condição foi mantida uma lâmina de água de 5 cm, para dificultar que o oxigênio atmosférico entrasse em contato com o solo.

3.4.9 Colunas de Lixiviação

Antes de montar as colunas de lixiviação todos os materiais abaixo citados foram lavados com água, sendo depois colocados no ácido nítrico a 5%, deixados por 24 horas, em seguida lavados com água destilada. A montagem das colunas de lixiviação consistiu em canos de PVC de 100 mm de diâmetro interno e altura de 60 cm (Figura 4, Letra F). Posteriormente, em uma das extremidades foi acoplada uma tela de nylon (Figura 4, Letra E), com o intuito de reter partículas mais finas de solo. Dentro do funil (Figura 4, Letra B) foi colocada uma tela de nylon (Letra C) na extremidade de menor diâmetro, cuja finalidade foi impedir que as britas de menores tamanhos obstruíssem a saída do mesmo. O passo seguinte foi colocar a brita N°1 (Figura 4, Letra D) dentro dos funis, e finalmente, foram unidas as duas extremidades: a que estava com a tela de nylon com a de maior largura do funil. Para facilitar a coleta do lixiviado foi acoplada no bico do funil, uma mangueira (Figura 4, Letra A) de 25 cm, que posteriormente foi lacrada para impedir a perda do líquido.

Os tratamentos foram obtidos por homogeneização em betoneira e agitados por 8 minutos. Após homogeneização, foram pesados 4 kg para cada unidade experimental das colunas de lixiviação. As colunas foram identificadas e, então foi acomodada a mistura (solo+resíduo) nas respectivas colunas. Para facilitar a coleta do lixiviado, as colunas foram fixadas verticalmente em estrutura apropriada para o ensaio. Foi aplicado volume de água necessário para atingir os dois teores de umidade, e permaneceram em condições de drenagem impedida. Para evitar perdas por evaporação, as colunas foram tampadas com papel alumínio. Foram realizadas, semanalmente, leituras para acompanhar as variações do potencial redox.

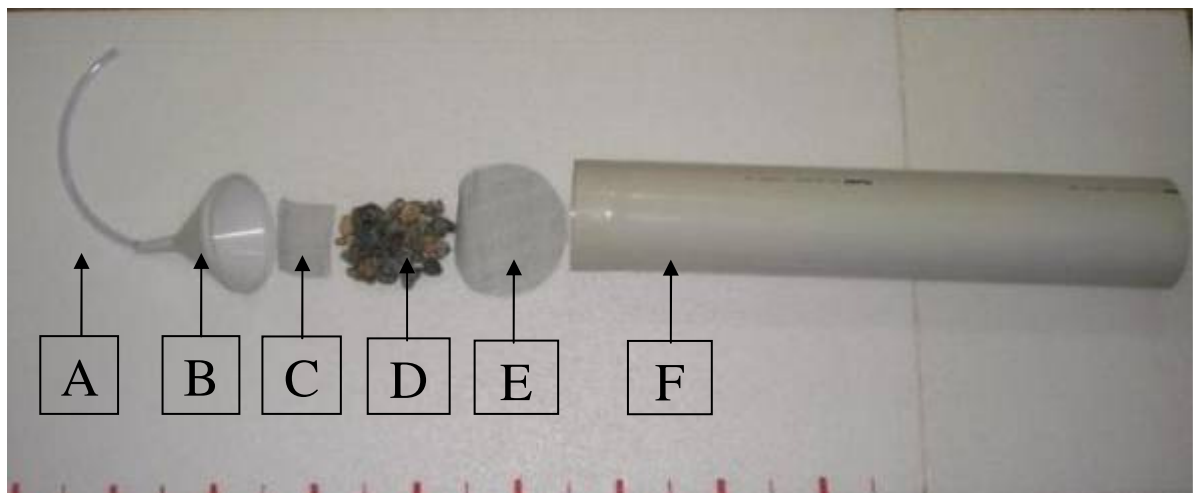


Figura 4: Componentes das colunas de lixiviação, mangueira (A), funil (B), tela de nylon (C e E), brita N01 (D) e coluna de PVC (F)



Figura 5: Acomodação dos tratamentos nas colunas de lixiviação (A). Ensaio com colunas de lixiviação no início da incubação (B).

O ensaio seguiu o delineamento experimental inteiramente casualizado. O esquema experimental, para cada resíduo (secador e centrífuga), foi um fatorial 3 x 2, com três teores de bário, duas umidade (70% CC e Saturação), em três repetições, com mais 6 unidades experimentais representando as testemunhas, em comum para ambos os resíduos, totalizando 42 unidades experimentais.

Semanalmente, foi realizada a leitura do potencial redox (de forma direta) nas colunas. Quando os valores de Eh (potencial redox), na condição de redução, atingiram valores próximos a -200 mV, se aguardou mais 30 dias, para estabilização das reações redox. A lixiviação das colunas consistiu, inicialmente, em saturar as colunas que estavam na condição de 70% da CC, a partir desse momento foi adicionada uma lâmina equivalente à precipitação de 200 mm dia⁻¹ de água destilada em todas as colunas (colunas com 70% CC e condição de saturação), em seguida, esse volume foi coletado (2,0 dm³).

As análises dos extratos lixiviados foram realizadas pela empresa *Analytical Solutions* através dos métodos EPA 9056 e SM 4500. Nos extratos foram determinados os teores de: bário, ferro, manganês, sódio, sulfato e zinco por ICP-OES.

3.4.10 Análises

A distribuição do bário, ferro e manganês nas diferentes frações geoquímicas, foi realizada pelo método BCR com pequenas modificações como utilizado por Sahuquillo et al. (1999), onde se acrescentou mais duas frações: fração solúvel (F1) e fração trocável (F2).

O fracionamento geoquímico consistiu na utilização das seguintes 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 a pH± 2,0 - 3,0), Solução F - acetato de amônio (1,0 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 centrifuga, 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 centrifuga, 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 à marcha analítica, colocando as amostras em agitação por 20 horas em temperatura ambiente. Após o período de agitação as amostras foram centrifugadas por 15 minutos a 3000 RPM e 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 cm³ 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 cm³ com 0,5 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 as 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 à matéria orgânica e sulfetos.

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

3.4.11 Validação e Análises de Dados

Os teores dos elementos nos extratos lixiviados e solo 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 0,01 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, ferro e manganês no solo foi utilizado o material certificado de referência NIST SRM 2709a (San Joaquin Soil, concentração de bário de $979 \pm 28 \text{ mg kg}^{-1}$; manganês de $529 \pm 18 \text{ mg kg}^{-1}$; ferro de $3,36 \pm 0,07 \%$). Para bário, ferro e manganês, 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 $368 \pm 7 \text{ mg kg}^{-1}$ e manganês de $246 \pm 8 \text{ mg kg}^{-1}$). 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.

Foram efetuadas as seguintes análises estatísticas: Teste de Lilliefors para verificação da normalidade, Teste de Cochran e Bartlett para verificar a homogeneidade das variâncias, análise de variância e comparação dos dados utilizando teste de médias Tukey ($\rho < 0,05$). Todas as análises estatísticas foram feitas por meio do Programa Estatístico SAEG Versão 9.0 (Fundação Arthur Bernardes na UFV, Viçosa- MG).

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1 Avaliação do Potencial Redox do Solo

Após 17 semanas de incubação, o potencial redox (Eh) na condição de saturação, ficou em torno de -97, -150, -191 e -203 mV, respectivamente para testemunha, dose 1, dose 2 e dose 3 para o resíduo do secador (**Figura 6**). Para o resíduo da centrífuga o Eh ficou em torno de -97, -145, -188 e -203 mV, para a testemunha, doses 1, 2 e 3, respectivamente (**Figura 6**). Valores de Eh abaixo de -100 mV são essenciais para o desenvolvimento de bactérias redutoras de sulfato (BRS), sendo que, menores valores de Eh são de vital importância para a manutenção de alta população (POSTGATE, 1984), e consequentemente, maior redução do sulfato e o aumento da solubilidade do bário.

Para a condição de oxidação (70% da capacidade de campo), todas as doses para os dois resíduos o Eh ficou acima de 200 mV, sendo, considerado um ambiente, tipicamente, oxidado (**Figura 6 e Figura 7**).

Ocorreu a redução do Eh na condição de saturação, sendo esta mais pronunciada para as maiores doses dos resíduos, quando comparadas com a testemunha. Provavelmente, esses resultados foram causados pelo incremento de carbono orgânico e elevação nos teores de manganês. Foi observado incremento de carbono de 7,8%, 77,2% e 155%, sendo respectivamente, dose 1, dose 2 e dose 3 para os tratamentos que receberam o resíduo do secador (Tabela 11). Para os tratamentos que receberam o resíduo da centrífuga o incremento de carbono foi de 2,5%, 24,2% e 48,6% sendo respectivamente, dose 1, dose 2 e dose 3. A aplicação dos resíduos também favoreceu a elevação do teor de manganês. Para o resíduo do secador a elevação foi de aproximadamente 2,9%, 147,5% e 328,6% respectivamente para dose 1, dose 2 e dose 3. A elevação nos teores de manganês foi menos pronunciada para o resíduo da centrífuga, para a dose 1 a elevação foi de 2,1%, para a dose 2 de 22,9% e para a dose 3 de 44,3% (Tabela 11).

A aplicação dos resíduos favoreceu a elevação do pH (Tabela 11), para todas as doses, entretanto, nas dose 2 e 3 para ambos resíduos o pH ficou acima de 6, ficando dentro da faixa adequada para a atividade das bactérias redutoras de sulfato - BRS (SOUSA, 2009).

Através da análise de correlação linear de Pearson, foi verificado que o aumento dos teores de manganês e carbono e a elevação dos valores de pH foi promovida pela aplicação dos resíduos, e apresentaram uma correção linear negativa e altamente significativa com os valores do potencial redox (Eh) na condição de redução (Tabela 11). Segundo Mello et al. (1992) a magnitude das alterações do Eh 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.

Lima et al. 2005 observaram que os teores de Fe e Mn em solução foram mais elevados nos horizontes superficiais do que nos horizontes subsuperficiais, devido a uma maior redução nesse horizontes.

Esse comportamento, possivelmente, se relacionou com os teores mais elevados de carbono orgânico, decorrente, provavelmente, da N-parafina, e também formas mais amorfas de óxidos de Fe e de manganês nos horizontes superficiais, as quais são mais facilmente reduzidas.

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).

Quando ocorre a saturação de um ambiente, os valores de O_2 , atingem valores próximos à zero, nesse momento ocorre a sucessão de bactérias aeróbicas para bactérias anaeróbicas facultativas e/ou obrigatórias, que no processo de decomposição da matéria orgânica utilizam compostos inorgânicos como aceptores finais de elétrons, produzindo compostos nas formas reduzida, conferindo ao solo características de redução (SILVA et al., 2008), portanto, quanto maior o teor de matéria orgânica maior é a atividade desses organismos, e conseqüentemente, menores valores do potencial redox (Eh).

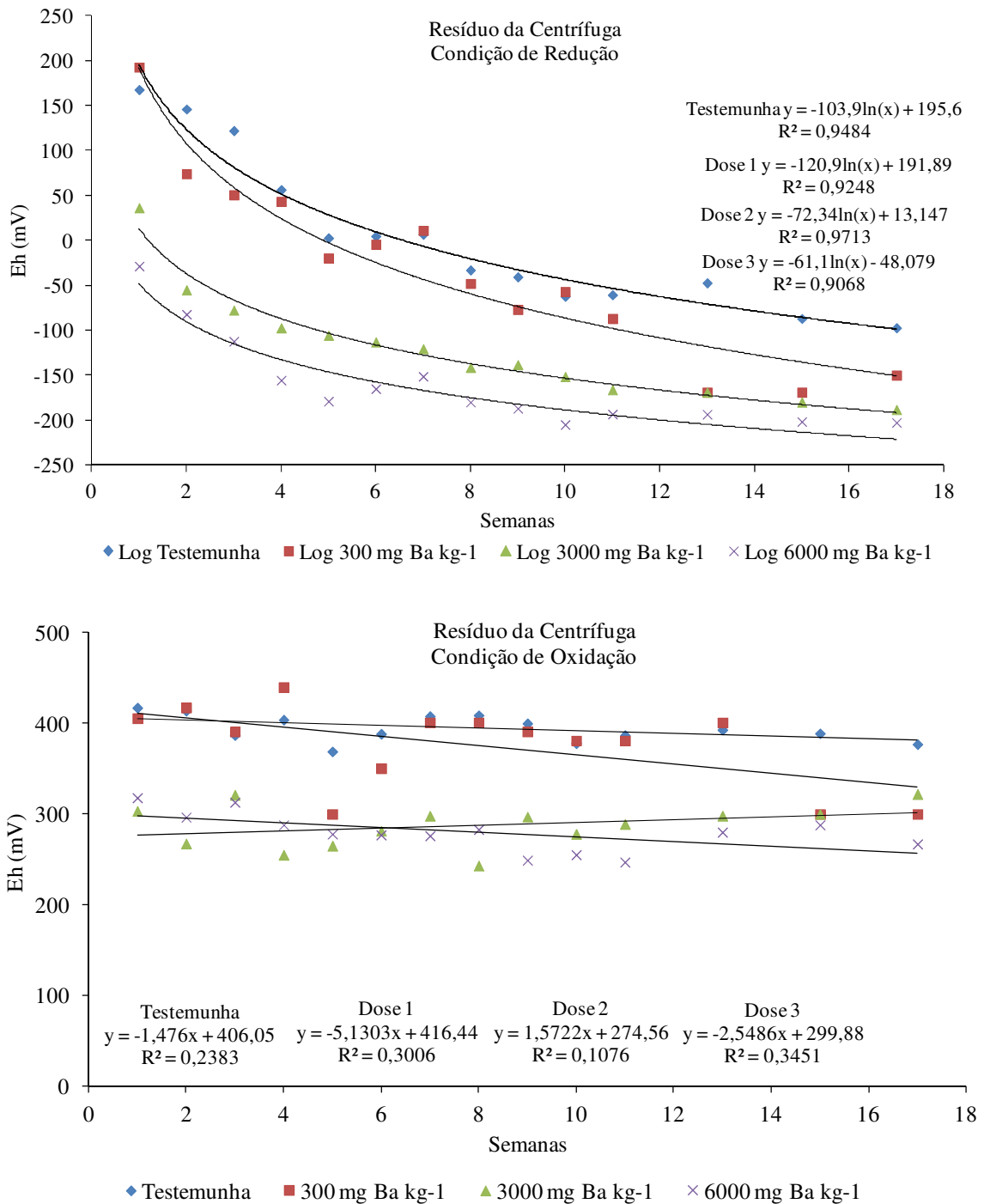


Figura 6: Valores de potencial de redox (Eh) do Argissolo em dois teores de umidade em função do tempo após o alagamento, para o resíduo da centrífuga. Testemunha-sem aplicação dos resíduos; Dose 1=300 mg kg⁻¹ Ba; Dose 2= 3000 mg kg⁻¹ Ba; Dose 3 = 6000 mg kg⁻¹ Ba.

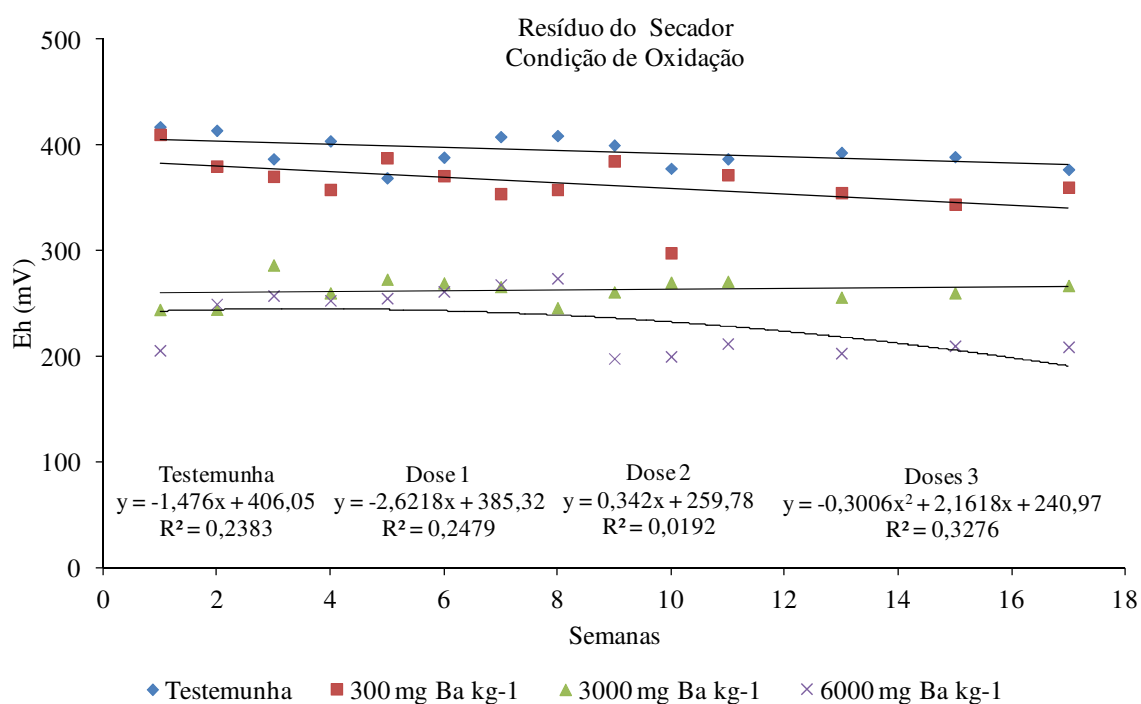
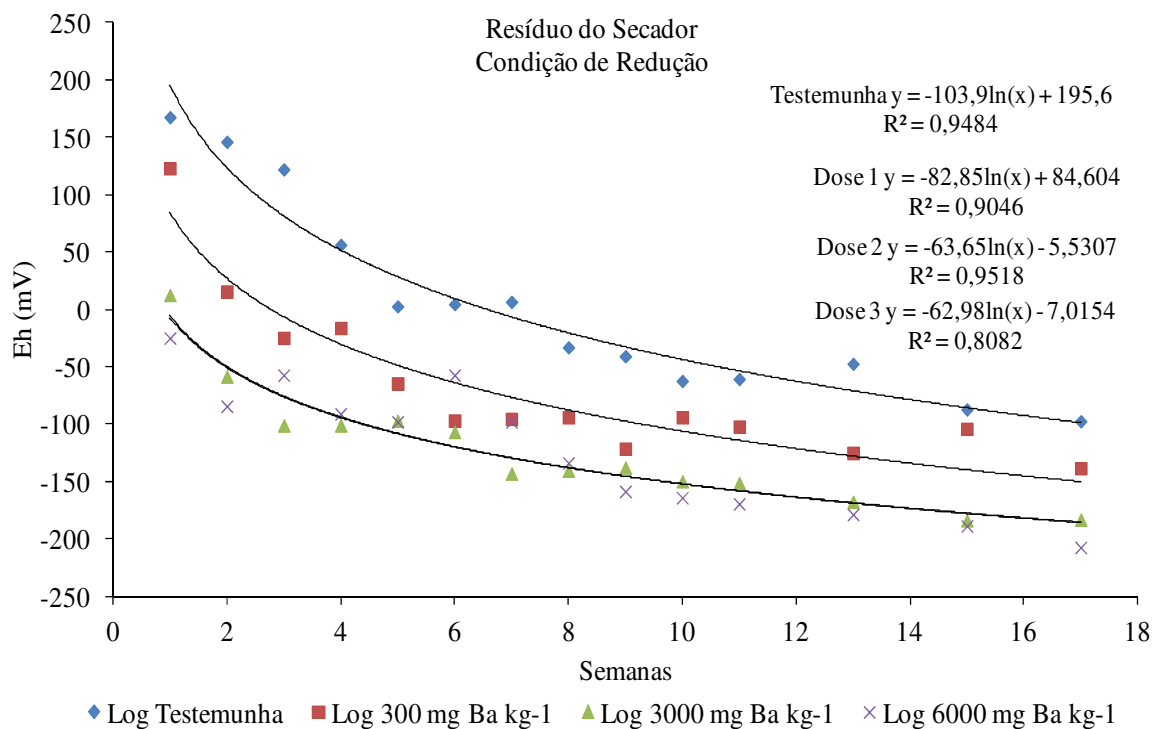


Figura 7: Valores de potencial de redox (Eh) do Argissolo em dois teores de umidade em função do tempo após o alagamento, para o resíduo do secador.

Testemunha-sem aplicação dos resíduos; Dose 1=300 mg kg⁻¹ Ba; Dose 2= 3000 mg kg⁻¹ Ba; Dose 3 = 6000 mg kg⁻¹ Ba.

Tabela 11: Teores de Carbono orgânico (g kg^{-1}), teores de manganês (mg kg^{-1}), valores de pH e Eh, em função da aplicação do resíduo do secador e da centrífuga na condição de redução.

Carbono orgânico total (g kg^{-1})					
	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Secador	3,6D	3,88C	6,38B	9,18A	0,34
Centrífuga	3,6C	3,69C	4,47B	5,35A	3,03
Teores de manganês (mg kg^{-1})					
	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Secador	31,63C	32,57C	78,29B	135,57A	2,40
Centrífuga	31,63C	32,31C	38,88B	45,66A	2,18
Valores de pH					
	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Secador	4,51C	5,58B	7,59A	7,89A	1,49
Centrífuga	4,51B	5,10B	6,59A	7,18A	1,92
Valores de Eh (mV)					
	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Secador	-97,33D	-150,33C	-191,33B	-203,33A	-1,29
Centrífuga	-97,33C	-145,00C	-188,33B	-202,67A	-2,03

Testemunha-sem aplicação dos resíduos; Quantidade dos resíduos aplicados (Mg ha^{-1}): Secador - Dose 1=23,40 Mg ha^{-1} ; Dose 2=234,03 Mg ha^{-1} ; Dose 3=468,06 Mg ha^{-1} . Centrífuga - Dose 1=4,97 Mg ha^{-1} ; Dose 2=49,77 Mg ha^{-1} ; Dose 3=99,34 Mg ha^{-1} ; dose de bário para ambos resíduos: Dose 1=300 mg kg^{-1} Ba; Dose 2= 3000 mg kg^{-1} Ba; Dose 3 = 6000 mg kg^{-1} Ba.

Tabela 12: Análise de correlação linear de Pearson para os parâmetros que influenciam na diminuição dos valores do potencial redox (Eh). Parâmetros: manganês, carbono e pH, para o resíduo do secador e da centrífuga.

Parâmetro	Secador	Centrífuga
Manganês	-0,8312	-0,8849**
Carbono	-0,8588	-0,877**
pH	-0,9782*	-0,9701*

*significância a 1% e ** significância a 5%

3.5.2 Fracionamento Geoquímico dos Tratamentos

Os valores de bário nas diferentes frações geoquímicas do solo que recebeu doses do resíduo do secador são apresentados na Tabela 13.

Na fração solúvel (F1), na condição de oxidação, a aplicação do resíduo favoreceu aumento significativo de bário nas doses 1, 2 e 3, quando comparados com a testemunha, entretanto, não houve diferença significativa entre as doses. Na condição de redução, na fração F1, semelhante ao que ocorreu na condição de oxidação, com a aplicação do resíduo houve aumento significativo de bário nessa condição, sendo, este incremento mais pronunciado para as doses 2 e 3. Quando se compara a quantidade de bário na fração solúvel entre as diferentes umidades, na condição de redução a concentração foi mais elevada, ocorrendo em todas as doses do resíduo.

Na fração trocável (F2), a aplicação do resíduo favoreceu um aumento significativo de bário para as doses 2 e 3. Esse comportamento ocorreu tanto para a condição de oxidação quanto para a condição de redução, contudo ao comparar esse aumento entre as duas condições de umidade, que na condição de redução a quantidade de bário foi significativamente maior que na condição de oxidação.

Na fração ligada a carbonatos (F3), a adição do resíduo favoreceu o aumento de bário com as doses, quando comparadas com a testemunha. Comparando os teores de bário entre as diferentes umidades (F3), os maiores teores estão na condição de redução, contudo, não houve diferença significativa. O aumento do bário, nessa fração, nas doses que receberam o resíduo, está relacionado, com a elevação do pH, favorecida pela aplicação do resíduo, que em valores mais elevados de pH ocorre a precipitação na forma de carbonato (MAGALHÃES, 2008). Outra consequência do pH é o aumento do balanço de carga negativa na superfície das partículas do solo, o que pode também favorecer a adsorção não específica do bário, efeito este, mais pronunciado em solos com carga variável (SIMÃO e SIQUEIRA, 2001).

Com a aplicação do resíduo, houve incremento de bário associado aos óxidos de ferro e manganês (F4), esse incremento foi maior para as doses 2 e 3, para ambas condições de umidade. Entretanto, ao comparar o incremento nos teores de bário nas diferentes umidades, se observa que a condição que apresenta maior concentração desse elemento é a condição de oxidação, visto que, em ambiente alagado ocorre a dissolução desses óxidos, e, conseqüentemente, redução de teores de bário nessa fração.

Os maiores teores de bário ligado à matéria orgânica e sulfetos (F5) foram encontrados na condição de oxidação. As doses 2 e 3 diferiram estatisticamente da testemunha, portanto, quanto maior a dose do resíduo aplicado maior é a concentração de bário ligado a fração F5. Na condição de redução, houve aumento na quantidade de bário ligado à fração 5, porém, o maior valor encontrado foi na dose 3 e o menor na testemunha

Na fração residual (F6) para a condição de redução, se verifica nas doses 2 e 3, ocorreu aumento no teores de bário quando comparadas com a condição de oxidação.

Os resultados demonstram que na condição de severa redução o bário está se deslocando das frações mais recalcitrantes (F4 e F6) para frações mais lábeis (F1 e F2).

Tabela 13: Distribuição do bário (mg kg^{-1}) nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração sequencial, em função da dose do resíduo secador e teor de umidade.

	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
F1	Oxidado	3,67 Ba	8,50 Ab	9,67 Ab	11,50 Ab	11,94
	Reduzido	5,67 Ca	12,50 Ba	18,50 Aa	21,17 Aa	
F2	Oxidado	63,00 Ca	56,33 Cb	157,33 Bb	204,67 Ab	8,67
	Reduzido	84,83 Ca	114,00 Ca	221,33 Ba	284,33 Aa	
F3	Oxidado	76,50 Cb	144,00 Ba	165,00 Aa	173,00 Aa	4,58
	Reduzido	105,00 Ca	154,83 Ba	167,33 ABa	182,67 Aa	
F4	Oxidado	54,17 Ca	143,75 Ba	265,50 Aa	267,00 Aa	6,00
	Reduzido	64,50 Ca	131,33 Ba	214,67 Ab	237,33 Ab	
F5	Oxidado	57,17 Ca	61,67 Ca	124,67 Ba	179,67 Aa	20,58
	Reduzido	48,67 Ba	58,83 Ba	71,67 ABb	114,17 Ab	
F6	Oxidado	58,23 Da	185,38 Ca	2487,90 Bb	5332,54 Ab	1,10
	Reduzido	7,39 Db	134,25 Cb	2578,45 Ba	5391,72 Aa	

F1- Fração solúvel em água; 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 na mesma fração seguidas de mesma letra (minúsculas na coluna e maiúscula na linha) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Testemunha-sem aplicação dos resíduos; Dose 1=300 mg kg^{-1} Ba; Dose 2= 3000 mg kg^{-1} Ba; Dose 3 = 6000 mg kg^{-1} Ba.

Os valores de bário nas diferentes frações geoquímicas que receberam o resíduo da centrífuga são apresentados na Tabela 14.

Com a aplicação do resíduo, houve um aumento significativo dos teores de bário na fração solúvel (F1), para ambas as condições de umidade, contudo, ao comparar os teores de bário entre as diferentes umidades, na condição de redução o aumento foi significativamente maior que na condição de oxidação.

Na fração trocável (F2) e na fração carbonato (F3), o bário apresentou comportamento semelhante a F1, ou seja, com aplicação do resíduo ocorreu o aumento dos teores deste elemento nas maiores doses, e esse aumento foi pronunciado para a condição de redução.

Foi observado na fração F4 que os teores de bário nas doses 2 e 3 para a condição de oxidação são significativamente maiores quando comparados com os teores apresentados nas mesmas doses para a condição de redução. Essa diferença está relacionada com a dissolução dos óxidos, e, portanto, redução dos teores de bário nessa condição.

Na F5, há aumento nos teores de bário para as duas condições de umidade, porém, não foi significativo esse aumento. Quando se faz uma comparação entre as duas condições de umidade, para a condição de redução ocorreu a passagem do bário das frações menos lábeis para frações mais lábeis.

Tabela 14: Distribuição do bário (mg kg^{-1}) nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração sequencial, em função da aplicação do resíduo centrífuga 1 e teores de umidades.

	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
F1	Oxidado	3,67 Ca	14,17 Bb	16,25 ABb	17,50 ABb	8,63
	Reduzido	5,67 Da	17,33 Ca	25,33 Ba	30,00 Aa	
F2	Oxidado	63,00 Db	104,17 C a	179,67 Bb	202,00 Ab	5,95
	Reduzido	84,83 D	114,83 Ca	202,50 Ba	248,50 Aa	
F3	Oxidado	76,50 Bb	66,33 Bb	192,75 Ab	202,67 Ab	4,28
	Reduzido	105,00 Da	171,50 Ca	213,83 Ba	234,83 Aa	
F4	Oxidado	54,17 Da	127,50 Cb	242,50 Ba	275,17 Aa	4,31
	Reduzido	64,50 Da	166,33 Ca	224,00 Bb	249,50 Ab	
F5	Oxidado	57,17 ^{NS}	81,83 ^{NS}	143,33 ^{NS}	217,00 ^{NS}	15,41
	Reduzido	48,67 ^{NS}	68,69 ^{NS}	120,33 ^{NS}	194,00 ^{NS}	
F6	Oxidado	58,23 Da	205,63 Ca	2437,90 Bb	5254,04 Ab	1,13
	Reduzido	7,39 Db	67,07 Cb	2485,95 Ba	5274,55 Aa	

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 na mesma fração seguidas de mesma letra (minúsculas na coluna e maiúscula na linha) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Testemunha-sem aplicação dos resíduos Dose 1=300 mg kg^{-1} Ba; Dose 2= 3000 mg kg^{-1} Ba; Dose 3 = 6000 mg kg^{-1} Ba.

De maneira geral, para ambos resíduos, o comportamento do bário foi semelhante, aumentando seus teores nas frações F1 e F2 e reduzindo na fração F4 para a condição de redução. McCready et al. (1980), estudando o fracionamento de isótopos de enxofre em *Desulfovibrio vulgaris* utilizando o BaSO_4 como um receptor de elétrons, verificou que ocorreu um aumento de bário na fração solúvel ($5,3 \text{ mg de Ba L}^{-1}$). Magalhães et al. (2011) trabalhando com sulfato de bário PA concluiu que a condição de redução propiciou o aumento dos teores de bário nas frações de maior labilidade e diminuição na fração mais estável em ambientes de alta redução. Contudo, os maiores teores de bário estão na fração residual, concordando com os trabalhos realizados por Magalhães et al. 2011; Lima 2011 e Nogueirol 2008, demonstrando que mesmo em condições de extrema redução o sulfato de bário tem baixa solubilidade (BINMERDHAH, 2010).

Os valores de ferro (Fe) nas diferentes frações geoquímicas que receberam o resíduo do secador são apresentados na **Tabela 15**.

Quando se comparam os teores de ferro em relação às diferentes umidades na fração solúvel (F1), os teores são mais elevados na condição de redução para todas as doses, entretanto, só houve diferença estatística para as doses 2 e 3. Semelhante ao que ocorreu na F1, na fração associado a carbonatos (F3), os teores de ferro são maiores na condição de redução, entretanto, só houve diferença na dose 3. Na fração trocável (F2), não houve diferença significativa nos teores de ferro quando comparados com entre as umidades. Na fração ligada a óxidos de ferro e manganês (F4), os teores de ferro são maiores na condição de oxidação, razão pela qual, em ambiente com drenagem impedida, ocorre a dissolução de óxidos e conseqüentemente, a redução do ferro nessa fração para condição redutora. Na fração ligada à matéria orgânica e sulfetos (F5), os maiores teores de ferro se encontram nas doses 2 e 3, para condição de oxidação, na testemunha e na dose 1 não houve diferença significativa dos teores de ferro quando se comparam as duas condições de umidade. Na

fração residual (F6), houve diminuição nos teores de ferro na condição de redução quando comparados com a condição de oxidação.

A condição de redução favoreceu a passagem do ferro de frações menos lábeis (F4 e F6) para frações mais lábeis (F1 e F3).

Tabela 15: Distribuição do ferro (mg kg^{-1}) nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração sequencial, em função da dose do resíduo secador e do teor de umidade.

	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
F1	Oxidado	0,53Ba	1,52ABa	2,80ABb	3,62ABb	9,08
	Reduzido	2,24Ca	2,65Ca	32,60Ba	49,63Aa	
F2	Oxidado	7,03ABb	4,00ABa	4,25ABa	3,53Ba	23,66
	Reduzido	18,85Aa	3,40Ba	3,43Ba	3,09Ba	
F3	Oxidado	5,95Ca	9,47Ca	180,43Aa	96,35Bb	18,28
	Reduzido	34,01Ca	19,40Ca	207,58Ba	318,10Aa	
F4	Oxidado	213,95Ca	215,85Ca	592,75Ba	1588,12Aa	8,94
	Reduzido	41,00Cb	68,97Cb	525,70Ba	890,33Ab	
F5	Oxidado	31,42Ca	28,70Ca	119,40Ba	169,47Aa	6,96
	Reduzido	38,47Ca	23,12Ca	72,55Bb	133,34Ab	
F6	Oxidado	32772,86ABa	30043,15Ba	29971,97Ba	31245,2ABa	2,68
	Reduzido	29894,84ABb	30265,52ABa	28067,24Bb	29057,8ABb	

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 na mesma fração seguidas de mesma letra (minúsculas na coluna e maiúscula na linha) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Testemunha-sem aplicação dos resíduos: Dose 1=300 mg kg^{-1} Ba; Dose 2= 3000 mg kg^{-1} Ba; Dose 3 = 6000 mg kg^{-1} Ba.

Os valores de ferro (Fe) nas diferentes frações geoquímicas que receberam o resíduo da centrífuga são apresentados na **Tabela 16**.

Os maiores teores de ferro na fração solúvel (F1) e ligado a carbonato (F3) são significativamente maiores na condição de redução quando comparados com a condição de oxidação, diferente do que ocorreu na fração ligada a óxidos de ferro e manganês (F4), que ao compara as duas umidades, os maiores teores de ferro foram significativamente maiores na condição de oxidação. Na fração trocável (F2), quanto maior a dose do resíduo aplicado, menor o teor de ferro para as duas umidades. Comparando os teores de ferro entre as umidades, houve diferença significativa somente para a dose 2, e na condição de oxidação os teores de ferro estavam maiores. Na fração ligada à matéria orgânica (F5), os teores de ferro foram significativamente maiores na condição de oxidação, resultado este para dose 1, 2 e 3. Comparando os teores de ferro na fração residual (F6), se notam os maiores teores na condição de oxidação, sendo esta diferença significativamente maior para as doses 2 e 3.

Semelhante ao que ocorreu para o resíduo do secador, a condição de redução, favoreceu a transferência do ferro das frações mais recalcitrantes (F4 e F6) para frações mais lábeis (F1 e F3). Na ausência de O_2 , NO^{3-} e Mn^{4+} em ambiente alagados os óxidos férricos

(Fe³⁺) recebem elétrons da oxidação do carbono, ficando na forma reduzida (Fe⁺²), e, conseqüentemente, aumentando seus teores na fração solúvel (CAMARGO et al., 1999; MEURER, 2010; DeDATTA, 1981).

A dinâmica do elemento ferro é oriunda do ferro presente no próprio solo, visto que o ferro presente nos resíduos está na forma mais cristalina o que dificulta a sua redução.

Tabela 16: Distribuição do ferro (mg kg⁻¹) nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração sequencial, em função da aplicação do resíduo centrífuga 1 e teor de umidade.

	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
F1	Oxidado	0,53Aa	0,37Ab	2,80Ab	3,11Ab	15,02
	Reduzido	2,24Ca	6,10Ca	34,40Ba	50,17Aa	
F2	Oxidado	7,03ABb	4,70ABa	4,50ABa	2,88Ba	24,63
	Reduzido	18,85Aa	3,07Ba	1,50Bb	1,63Ba	
F3	Oxidado	5,95Ab	2,18Ab	4,63Ab	8,13Ab	30,74
	Reduzido	34,01Ba	21,71Ba	31,53Ba	137,83Aa	
F4	Oxidado	213,95BCa	198,98Ca	259,38BCa	558,70Aa	10,44
	Reduzido	41,00Bb	45,30Bb	175,23Ab	212,00Ab	
F5	Oxidado	31,42Cb	59,89Ba	66,31Ba	82,63Aa	6,40
	Reduzido	38,47Aa	21,81Bb	23,80Bb	39,07Ab	
F6	Oxidado	32772,86Aa	30202,63BCa	28471,71Ca	29031,28BCa	2,71
	Reduzido	29894,84Ab	29475,58Aa	27329,96Ab	26552,90Ab	

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

Os valores de manganês (Mn) nas diferentes frações geoquímicas que receberam o resíduo do secador são apresentados na **Tabela 17**.

Observa-se que para a fração solúvel (F1), fração trocável (F2) e fração ligado a carbonatos (F3) para todas as doses, os maiores teores de manganês são significativamente maiores na condição de redução, comparado com a condição de oxidação. Na fração ligada a óxidos de ferro e manganês (F4) e na fração ligada à matéria orgânica (F5), os teores de manganês são maiores na condição de oxidação, contudo, somente nas doses 2 e 3 essa diferença é significativamente maior. Na fração residual (F6), ocorre uma redução nos teores de manganês para a condição de redução, sendo que para todas as doses essa diferença é significativamente menor.

A condição de redução favoreceu a passagem do manganês das frações menos lábeis para frações mais lábeis.

Tabela 17: Distribuição do manganês (mg kg^{-1}) nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração sequencial, em função da aplicação do resíduo secador e teor de umidade.

	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
F1	Oxidado	0,28Ab	0,37BCb	0,51BCb	0,69Ab	10,47
	Reduzido	0,53Ca	0,69Ca	0,92Ba	1,63Aa	
F2	Oxidado	2,93Db	3,63Cb	11,30Bb	13,48Ab	7,22
	Reduzido	4,64Da	8,72Ca	14,58Ba	19,85Aa	
F3	Oxidado	7,93Db	7,83Cb	27,26Bb	40,13Ab	4,94
	Reduzido	13,81Da	12,10Ca	33,65Ba	50,28Aa	
F4	Oxidado	0,86Ca	1,48Ca	15,52Ba	30,26Aa	11,96
	Reduzido	0,65Ca	0,80Ca	10,33Bb	22,40Ab	
F5	Oxidado	1,19Ca	1,74Ca	7,72Ba	13,09Aa	10,37
	Reduzido	0,83Ca	0,90Ca	5,47Bb	8,05Ab	
F6	Oxidado	18,44Ba	17,53Ba	15,98Ba	37,92Aa	5,63
	Reduzido	7,21Cb	12,96Bb	13,66Bb	31,32Ab	

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

Os valores de manganês (Mn) nas diferentes frações geoquímicas que receberam o resíduo da centrífuga são apresentados na **Tabela 18**.

Para todas as doses, os maiores teores de manganês são significativamente maiores na condição de redução, quando se compara com a condição de oxidação, resultado este para a fração solúvel (F1), fração trocável (F2) e fração ligada a carbonato (F3). Na fração ligada a óxidos de ferro e manganês (F4) e na fração ligada à matéria orgânica (F5), os teores de manganês são maiores na condição de oxidação, contudo, somente nas doses 2 e 3 essa diferença é significativamente maior. Na fração residual (F6), houve redução nos teores de manganês para a condição de redução, sendo que para todas as doses essa diferença é significativamente menor.

A condição de redução favoreceu a passagem do manganês das frações menos lábeis (F4 e F6) para frações mais lábeis (F1, F2 e F3). Com o decréscimo do Eh, ocorrem às reações de redução dos óxidos mangânicos (Mn^{4+}) a óxidos manganosos (Mn^{2+}), aumentando, dessa forma, as concentrações de manganês (Mn^{2+}) nas frações solúveis (MEURER, 2010; DeDATTA, 1981), essa redução ocorre por ser o óxido mangânico usado comoceptor de elétrons, gerado pelos microrganismos ao oxidarem o carbono (CAMARGO et al., 1999).

Tabela 18: Distribuição do manganês (mg kg^{-1}) nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração sequencial, em função da aplicação do resíduo centrífuga 1 e teor de umidade.

	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
F1	Oxidado	0,28Ba	0,28Bb	0,64ABa	0,71ABb	24,96
	Reduzido	0,53Ba	0,60Ba	0,76Ba	1,46Aa	
F2	Oxidado	2,93Cb	4,04Cb	7,92Bb	11,09Ab	6,07
	Reduzido	4,64Da	7,56Ca	11,74Ba	15,02Aa	
F3	Oxidado	7,93Bb	7,41Bb	8,29Bb	10,76Ab	4,98
	Reduzido	13,81ABa	11,31Ca	12,84Ba	14,43ABa	
F4	Oxidado	0,86Ca	1,13Ca	5,26Ba	10,54Aa	22,23
	Reduzido	0,65Ca	0,65Ca	2,87Bb	6,66Ab	
F5	Oxidado	1,19Ca	0,78Ca	3,69Ba	4,66Aa	16,28
	Reduzido	0,83Ba	0,43Ba	2,65Ab	2,46Ab	
F6	Oxidado	18,44Aa	16,59Aa	13,10Ba	7,70Ca	7,12
	Reduzido	7,21Bb	11,76Ab	8,03Bb	6,20Bb	

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 na mesma fração seguidas de mesma letra (minúsculas na coluna e maiúscula na linha) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Testemunha-sem aplicação dos resíduos, doses de bário para ambos resíduos: Dose 1=300 mg kg⁻¹ Ba; Dose 2= 3000 mg kg⁻¹ Ba; Dose 3 = 6000 mg kg⁻¹ Ba.

3.5.3 Lixiviação das Colunas

As concentrações de bário lixiviado nas colunas tratadas com os resíduos do secador e centrífuga sob as duas condições de oxirredução são apresentadas na Tabela 19, tais valores foram comparados com os valores orientadores para potabilidade segundo as resoluções 420 do CONAMA (2009) e 357 do CONAMA (2005).

A quantidade de bário lixiviado na condição de oxidação para o resíduo do secador foi muito baixa para todas as doses, não ultrapassando o padrão de potabilidade de água ($0,7 \text{ mg L}^{-1}$) (CONAMA, 2009). Contudo, na condição de redução ocorreu uma maior lixiviação do bário, principalmente, nas maiores doses quando comparados com a testemunha e dose 1, sendo que nas maiores doses ocorreu uma maior redução do potencial redox (Tabela 11), favorecendo a redução do sulfato (**Tabela 20**) e conseqüentemente liberação do bário, possibilitando a passagem do bário de frações recalcitrantes para frações mais lábeis, como observado no fracionamento geoquímico (**Tabela 13**).

A quantidade de bário lixiviado na condição de redução para o resíduo do secador na dose 2 foi $3,30 \text{ mg L}^{-1}$ e na dose 3 foi $5,19 \text{ mg L}^{-1}$, que ultrapassaram o padrão de potabilidade de água CONAMA (2009) que é de $0,7 \text{ mg L}^{-1}$.

No resíduo da centrífuga, semelhante ao que ocorreu com o resíduo do secador, na condição de redução a quantidade de bário lixiviado foi significativamente maior que na condição de oxidação (dose 2 e 3). As bactérias redutoras de sulfato (BRS) são estritamente anaeróbicas mobilizam o bário presente na baritina, através da redução do sulfato (**Tabela 20**) (BALDI et al., 1996).

Nas doses 2 e 3 foram lixiviados, respectivamente, 10,19 e 9,40 mg de bário L^{-1} , esse valores estão acima do valor padrão de potabilidade de água segundo CONAMA (2009).

Tabela 19: Teores de bário (mg L^{-1}) no extrato lixiviado, em função da aplicação das diferentes doses dos resíduos e teores de umidade.

Secador					
	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Oxidado	0,27 Aa	0,13 Aa	0,06 Ab	0,19 Ab	32,93
Reduzido	0,17 Ca	0,12 Ca	3,30 Ba	5,19 Aa	
Centrífuga					
	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Oxidado	0,27 Aa	0,31 Aa	0,09 Ab	0,16 Ab	27,15
Reduzido	0,17 Ba	0,11 Ba	10,19 Aa	9,40 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 dos resíduos, doses de bário para ambos resíduos: Dose 1=300 mg kg^{-1} Ba; Dose 2= 3000 mg kg^{-1} Ba; Dose 3 = 6000 mg kg^{-1} Ba.

Quando se comparam os teores de sulfato nas diferentes doses entre as duas umidades (Tabela 20), na condição de oxidação há uma maior concentração de sulfato, para ambos os resíduos. Para o resíduo do secador na condição de oxidação o maior teor de sulfato observado foi na dose 1 e menor na dose 3. Nessa mesma condição para as doses que receberam o resíduo da centrífuga, aumentou significativamente o teor de sulfato nas maiores doses quando comparadas com a testemunha.

Comportamento inverso ocorreu para a condição de redução, ou seja, quanto maior a dose, menor o teor de sulfato no extrato lixiviado. Esse padrão foi mais nítido para o resíduo do secador e nas doses de 2 e 3 não foi detectado sulfato no lixiviado. Esse resultado corrobora que quanto menor é o Eh, mais intensamente os compostos são reduzidos, sendo que nessas doses o potencial redox ficou em torno de -200mV, considerado um ambiente altamente reduzido. Na menor dose o Eh ficou em torno de -90mV, o que impossibilitou a redução de todo sulfato.

Tabela 20: Teores de sulfato no extrato lixiviado (mg L^{-1}), em função da aplicação das diferentes doses dos resíduos e sob duas condições de umidade.

Secador					
	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Oxidado	7,5 Bb	17,2 Aa	10,8 Ba	9,16 Ca	7,9
Reduzido	19,05 Aa	4,9 Bb	0,0 Cb	0,0 Cb	
Centrífuga					
	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Oxidado	7,45 Cb	7,5 Cb	47,23 Aa	34,7 Ba	9,67
Reduzido	19,05 Ca	33,36 Aa	9,1 Cb	7,6 Cb	

Médias seguidas de mesma letra (minúsculas na coluna e maiúscula na linha) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Testemunha-sem aplicação dos resíduos, doses de bário para ambos resíduos: Dose 1=300 mg kg^{-1} Ba; Dose 2= 3000 mg kg^{-1} Ba; Dose 3 = 6000 mg kg^{-1} Ba

Os teores de sódio no extrato lixiviado são apresentados na Tabela 21. Verifica-se que quanto maior a dose, maior o teor de sódio no extrato lixiviado, resultado observado para ambos resíduos. Quando se confrontam as condições de umidade, observa-se que na condição de oxidação, o teor de sódio é significativamente maior. Em relação às colunas que

receberam o resíduo da centrífuga, também se observou que os maiores teores de sódio no extrato lixiviado foram encontrados na condição de oxidação.

Esta maior lixiviação na condição de oxidação se deve ao fato que a taxa de decomposição de compostos orgânicos (N-parafina) - que estavam aprisionando o sódio no fluido é maior, favorecendo a sua lixiviação.

Tabela 21: Teores de sódio no extrato lixiviado (mg L^{-1}), em função da aplicação das diferentes doses dos resíduos e sob duas condições de umidade.

Secador					
	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Oxidado	46,83 Ca	143,56 Ca	1003,54 Ba	2484,75 Aa	10,25
Reduzido	52,9 Ca	123,31 Ca	1103,32 Ba	2191,81 Ab	
Centrífuga					
	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Oxidado	46,75 Ca	128,06 Ba	629,02 Aa	917,45 Aa	13,69
Reduzido	61,77 Ca	69,31 Cb	409,10 Bb	783,35 Ab	

Médias seguidas de mesma letra (minúsculas na coluna e maiúscula na linha) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Testemunha-sem aplicação dos resíduos, doses de bário para ambos resíduos: Dose 1=300 mg kg^{-1} Ba; Dose 2= 3000 mg kg^{-1} Ba; Dose 3 = 6000 mg kg^{-1} Ba

A percentagem de sódio removida nas colunas de lixiviação ($2,0 \text{ dm}^3$), em relação ao total adicionado para cada dose em ambos os resíduos é apresentada na Tabela 22. A quantidade de sódio aplicada nos tratamentos que receberam o resíduo do secador foi aproximadamente 3,6 vezes maior que as quantidades aplicadas com o resíduo da centrífuga.

Contudo, comparando a percentagem de sódio removido na lixiviação das colunas que receberam o resíduo da centrífuga, com as colunas que receberam o resíduo do secador, a remoção foi maior para o resíduo da centrífuga. Isso se deve, provavelmente, ao fato do resíduo do secador apresentar maior quantidade de hidrocarbonetos com baixa cadeia de carbono (N-parafina), e este estar aprisionando este elemento. Seguindo essa lógica e sabendo que o resíduo da centrífuga possui menor quantidade de hidrocarbonetos, consequentemente, o sódio presente neste resíduo é mais livre. Logo é passível de ser lixiviado com a maior remoção nas doses que receberam este resíduo, quando comparadas com o resíduo do secador (**Figura 8**).

Tabela 22: Total de sódio adicionado nas colunas de lixiviação (4 kg) e porcentagem total de sódio removido no extrato lixiviado, em função da aplicação das diferentes doses dos resíduos e teores de umidade, simulando taxa de precipitação de 200 mm dia⁻¹.

Dose 300 mg kg ⁻¹				
	Total adicionado (4 kg)	Oxidado	Reduzido	CV
Secador	510,78	39,09Ab	43,17Ab	3,77
Centrífuga	149,35	69,26Aa	65,90Aa	
Dose 3000 mg kg ⁻¹				
	Total adicionado (4 kg)	Oxidado	Reduzido	CV
Secador	5.107,77	30,22Ab	28,67Ab	3,45
Centrífuga	1.493,47	41,89Aa	37,03Ba	
Dose 6000 mg kg ⁻¹				
	Total adicionado (4 kg)	Oxidado	Reduzido	CV
Secador	10.215,55	36,04Ab	20,34Bb	4,88
Centrífuga	2.986,94	47,70Aa	40,39Ba	

Médias seguidas de mesma letra (minúsculas na coluna e maiúscula na linha) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Testemunha-sem aplicação dos resíduos, doses de bário para ambos resíduos: Dose 1=300 mg kg⁻¹ Ba; Dose 2= 3000 mg kg⁻¹ Ba; Dose 3 = 6000 mg kg⁻¹ Ba.

A Figura 8 apresenta os teores de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) para os ambos os resíduos, estes compostos possuem baixa cadeia de carbono (até 20). Observa-se que os teores de HTP são mais elevados no resíduo do secador, motivo este pode ser explicado pela maior interação de parte do fluido de perfuração (N-parafina – cadeias carbônicas variando entre 12 e 16 carbonos) com a rocha (resíduo do secador é o que contém maior constituinte da rocha). Este componente (HTP), muito provavelmente está interagindo com o sódio e conseqüentemente aprisionando-o, fato que explica uma maior remoção de sódio no resíduo da centrífuga, pois apresenta menor quantidade de HTP, e, conseqüentemente maior biodisponível do sódio.

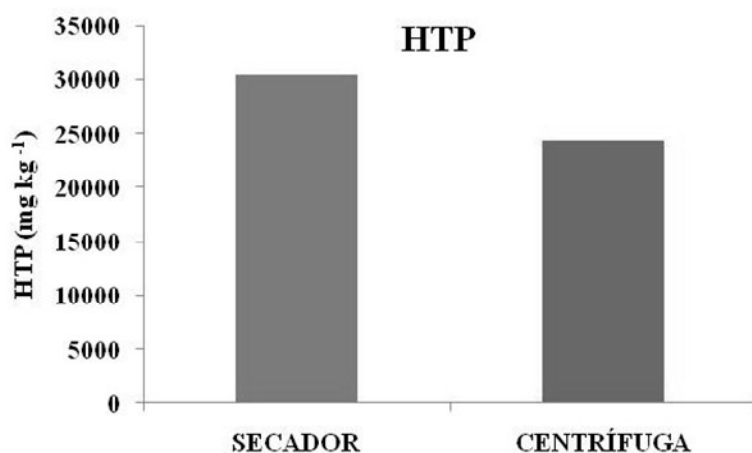


Figura 8: Teores de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo nos resíduos do secador e da centrífuga.

3.6 CONCLUSÕES

- A condição de redução promoveu aumento nos teores de bário nas frações de maior labilidade e a redução nas frações de menor labilidade, para ambos os resíduos, entretanto, a maior quantidade de bário está na fração residual.
- Na condição de redução ocorreu a redução do sulfato e aumento nos teores de bário nos extratos lixiviados.
- As maiores porcentagens de sódio removidas nos extratos lixiviados, foram para o resíduo da centrifuga na condição de oxidação.

4 CAPÍTULO II

AVALIAÇÃO DO DESENVOLVIMENTO DE PLANTAS DE ARROZ EM SOLO QUE RECEBEU RESÍDUO DE PERFURAÇÃO DE PETRÓLEO

4.1 RESUMO

Especificamente, na exploração petrolífera, ocorre geração de resíduos (cascalho de perfuração), o qual é proveniente da mistura de rocha moída impregnada com fluido de perfuração. O fluido possui elevados conteúdos de baritina e solução saturada de NaCl em sua composição que, quando disposto em ambientes reduzidos, poderá favorecer a solubilização do sulfato de bário e aumentar a concentração de Ba^{+2} tóxico. Além deste composto, o resíduo de perfuração apresenta também elevados teores de sódio, sendo que a salinidade compromete o desenvolvimento das plantas levando, em casos extremos, até mesmo à morte. Entretanto, se suprimidos os problemas dos principais contaminantes, o resíduo pode ser aplicado como condicionador de solo. O objetivo deste capítulo foi o de avaliar o efeito da aplicação do resíduo, em diferentes condições de umidade, sobre o desenvolvimento e absorção de bário e sódio por plantas de arroz (*Oryza sativa*) variedade bicoganga. As plantas permaneceram em casa de vegetação por aproximadamente 140 dias (ciclo da cultura). A aplicação dos resíduos interferiu no desenvolvimento das plantas, reduzindo a produção de massa seca e de grãos, comportamento este, observado nas maiores doses. A redução de matéria seca foi atribuída aos elevados teores de sódio, também nestas doses, favorecendo a elevação da condutividade elétrica. Para a condição extrema de redução aumentaram os teores de bário absorvidos pelas plantas, principalmente na maior dose.

Palavras chave: Resíduos de perfuração. Salinidade. Fitotoxicidade.

4.2 ABSTRACT

Oil drilling particularly produces waste (drill cuttings) which consists of the mixture of crushed rock saturated with drilling fluid. The fluid is composed of high contents of barytes and saturated NaCl solution which, when disposed in reduced environments, may favor the solubility of barium sulfate and increase the concentration of toxic Ba^{+2} . In addition to this compound, drilling waste also has high levels of sodium; salinity affects plant growth and may even cause plant death in extreme cases. However, if the threats of the major contaminants are eliminated, the residue can be applied as a soil conditioner. The aim of this chapter was to evaluate the effect of applying waste in different humidity conditions on the development and uptake of sodium and barium by rice plants (*Oryza sativa*), cultivar bicoganga. The plants remained in the greenhouse for about 140 days (crop cycle). The application of waste interfered with plant growth by reducing the production of dry matter and grain. This behavior was observed for the larger doses. The reduction of dry matter was attributed to high levels of sodium, also at such doses, which favored the increase of electrical conductivity. For the condition of extreme reduction, there were increased levels of barium absorbed by the plants, particularly at the highest dose.

Key words: Drilling wastes. Salinity. Fitotoxicidade.

4.3 INTRODUÇÃO

A geração de resíduos sólidos é um problema da sociedade contemporânea reforçado pelo crescimento populacional, pela urbanização e pelo aumento da produção industrial de bens de consumo (DEMAJOROVIC, 1995). Tal crescimento tem como consequência uma demanda, cada vez maior, de energia e o aumento do descarte destes resíduos, que podem gerar problemas ambientais (VANZIN, 2006).

Especificamente, na exploração petrolífera, ocorre uma grande geração de resíduos (cascalho de perfuração), o qual é proveniente da mistura de rocha moída impregnada com fluido de perfuração. O fluido possui elevados conteúdos de baritina e solução saturada de NaCl em sua composição. Durante a perfuração, o fluido é misturado à rocha moída, liberando as substâncias tóxicas que estavam em sua composição (POZEBON et al., 2005), consequentemente, se tornando uma das principais influências de bário e sódio nestes resíduos (MELTON et al., 2000).

A disposição desse resíduo em ambientes reduzidos, poderá favorecer a solubilização do sulfato de bário e aumentar a concentração de Ba^{+2} na solução que é muito tóxico. Além deste composto, o resíduo de perfuração apresenta também elevados teores de sódio. A salinidade compromete o desenvolvimento das plantas levando, em casos extremos, até mesmo à morte (LIMA JUNIOR, 2010).

Uma possibilidade para o uso de resíduos industriais, se suprimidos os problemas com os principais contaminantes, seria a aplicação como condicionador de solo melhorando tanto suas propriedades químicas, quanto físicas (ZONTA et al., 2005).

O que concorda com o proposto por Demajorovic (1995) de que uma política ambiental deve ter como prioridade um sistema circular no qual a quantidade de resíduos reaproveitados seja cada vez maior enquanto que a gerada sofra o processo inverso, ou seja, cada vez menor.

Sendo assim, o objetivo deste capítulo foi o de avaliar o efeito da aplicação do resíduo, em diferentes condições de umidade, sobre o desenvolvimento e absorção de bário e sódio por plantas de arroz (*Oryza sativa*).

4.4 MATERIAL E MÉTODOS

4.4.1 Ensaios com Plantas

O objetivo foi avaliar o efeito das mesmas doses dos resíduos utilizadas no capítulo I no desenvolvimento da espécie vegetal, bem como avaliar a transferência dos contaminantes para a parte aérea. Entretanto, devido aos elevados teores de sais de sódio nas maiores doses as plantas não resistiram, portanto, foi necessário montar um novo experimento, utilizando o solo oriundo das colunas após a lixiviação. O volume de solo utilizado para cada unidade experimental foi de 4 dm^{-3} . As mudas utilizadas estavam com idade de 7 dias e com altura média de 10 cm. Foram transplantadas 4 mudas por vaso, após 30 dias foi realizado o raleio deixando 2 mudas por vasos.

O experimento utilizou o arroz (*Oryza sativa*) variedade bicoganga, pois se adapta às duas condições de umidade.



Figura 9: Implantação e condução do experimento com a cultura de arroz, tratado com os resíduos do secador e da centrífuga, sob a aplicação de diferentes doses dos resíduos, sob duas condições de umidade.

Diariamente era feita a irrigação e quando necessário adubado com a solução nutritiva (Hoagland's e Arnon). As quantidades e formas aplicadas estão apresentadas na Tabela 23.

Tabela 23: Formulação e teores dos nutrientes da solução nutritiva de Hoagland's e Arnon N° 2 a $\frac{1}{4}$ de força iônica.

NUTRIENTES	mL L ⁻¹
1 M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0,5
1 M KNO_3	3,0
1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,0
1 M $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,0

As plantas de arroz permaneceram em casa de vegetação por aproximadamente 140 dias, tempo necessário para completar seu ciclo. Após esse período, foi realizada a coleta das plantas. Cada planta foi subdividida em raiz, parte aérea e panículas, e em seguida foram secas em estufa de circulação forçada de ar, permanecendo neste ambiente até peso constante, em seguida, as diferentes partes foram pesadas, processados e as concentrações

dos elementos mais restritivos (bário, sódio, ferro e manganês) foram determinados a partir da digestão nitroperclórica, na proporção de 6:1, conforme Tedesco et al., (1995).

4.4.2 Análises

Foi feita a extração sequencial do solo (solo das colunas após a lixiviação), com o intuito de quantificar a fração biodisponível, que neste estudo foi adotado o somatório das frações solúvel (F1), trocável (F2) e ligadas a carbonatos (F3) (item 3.4.10).

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

A instalação do experimento com vasos seguiu o delineamento experimental inteiramente casualizado. O esquema experimental para cada resíduo (secador e centrífuga) foi um fatorial 3 x 2, com três teores de bário, duas umidade (70% CC e Saturação), em três repetições, com mais 6 unidades experimentais representando as testemunhas, em comum para ambos os ensaios, totalizando 42 unidades experimentais.

Foram efetuadas as seguintes análises estatísticas: Teste de Lilliefors para verificação da normalidade, Teste de Cochran e Bartlett para verificar a homogeneidade das variâncias, análise de variância e comparação dos dados utilizando teste de médias Tukey ($\rho < 0,05$). Todas as análises estatísticas foram feitas por meio do Programa Estatístico SAEG Versão 9.0 (Fundação Arthur Bernardes na UFV, Viçosa- mG).

4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.5.1 Teores Biodisponíveis de Bário e Sódio

Segundo a **Tabela 24**, quanto maior a dose de aplicação dos resíduos maiores os teores de bário na fração biodisponível.

Tabela 24: Teores biodisponível de bário (mg kg^{-1}), em função da aplicação das diferentes doses dos resíduos sob diferentes teores de umidade, utilizando o solo das colunas de lixiviação após lavagem.

Secador					
	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Oxidado	71,57Da (55)	286,67Ca (50)	354,21Ba (49)	401,63Ab (44)	6,68
Reduzido	177,93Da (22)	274,08Ca (49)	363,04Ba (48)	408,83Aa (50)	
Centrífuga					
	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Oxidado	71,57Db (55)	236,67Cb (52)	388,75Bb (52)	454,17Ab (50)	5,55
Reduzido	177,93Da (22)	304,83Ca (45)	441,29Ba (48)	575,00Aa (42)	

Teores biodisponíveis é o somatório das frações F1(solúvel), F2 (trocável) e F3 (ligada a carbonatos). Valores entre parênteses (*) representa a percentagem da fração 3 dentro da fração biodisponível. Médias seguidas de mesma letra (minúsculas na coluna e maiúscula na linha) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Testemunha-sem aplicação dos resíduos, doses de bário para ambos resíduos: Dose 1=300 mg kg^{-1} Ba; Dose 2= 3000 mg kg^{-1} Ba; Dose 3 = 6000 mg kg^{-1} Ba.

Os teores de sódio presentes no solo, após a lixiviação das colunas estão apresentados na **Tabela 25**. Os maiores teores (doses 2 e 3) foram encontrados na condição de redução, sendo significativamente maior na dose 3 (resíduo do secador).

Tabela 25: Teores de sódio (mg kg^{-1}) presentes no solo, após a lixiviação das colunas, em função das diferentes doses dos resíduos, sob diferentes teores de umidade.

Secador					
	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Oxidado	1,08Da	79,05Ca	891,03Ba	1633,53Ab	4,07
Reduzido	2,48Da	72,57Ca	910,90Ba	2034,55Aa	
Centrífuga					
	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Oxidado	1,08Da	18,74Ca	216,77Bb	392,66Ab	2,74
Reduzido	2,48Da	20,79Ca	234,85Ba	444,66Aa	

Médias seguidas de mesma letra (minúsculas na coluna e maiúscula na linha) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Testemunha-sem aplicação dos resíduos, doses de bário para ambos resíduos: Dose 1=300 mg kg^{-1} Ba; Dose 2= 3000 mg kg^{-1} Ba; Dose 3 = 6000 mg kg^{-1} Ba.

Resultados semelhantes foram observados para as colunas que receberam o resíduo da centrífuga, entretanto, nas doses 2 e 3, esses valores são significativamente maiores que os valores na condição de oxidação. Este padrão de resposta é causado pela condição de oxidação que favoreceu a degradação de hidrocarbonetos de pequena cadeia de carbono (N-Parafina), liberando o sódio para a solução do solo, favorecendo a sua lixiviação.

A aplicação dos resíduos (secador e centrífuga) favoreceu o aumento da condutividade elétrica (**Tabela 26**), atingindo os maiores valores na dose 3.

Tabela 26: Condutividade elétrica (CE) dS m^{-1} no solo antes e após a lixiviação das colunas, em função das diferentes doses dos resíduos do secador e da centrífuga sob diferentes teores de umidade.

		Secador				
	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV	
Oxidado	0,28Ca	0,41Ca	2,05Ba	3,10Ab	7,18	
Reduzido	0,31Ca	0,39Ca	2,03Ba	3,53Aa		
CE Antes da Lixiviação		0,52	2,57	4,86		
		Centrífuga				
	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV	
Oxidado	0,28 ^{NS}	0,30 ^{NS}	1,18 ^{NS}	1,98 ^{NS}	7,12	
Reduzido	0,31 ^{NS}	0,33 ^{NS}	1,31 ^{NS}	2,11 ^{NS}		
CE Antes da Lixiviação		0,40	1,89	3,54		

Médias seguidas de mesma letra (minúsculas na coluna e maiúscula na linha) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Testemunha-sem aplicação dos resíduos, doses de bário para ambos resíduos: Dose 1=300 mg kg^{-1} Ba; Dose 2= 3000 mg kg^{-1} Ba; Dose 3 = 6000 mg kg^{-1} Ba.

4.5.2 Desenvolvimento das Plantas de Arroz

A condutividade elétrica (CE) expressa a habilidade que um meio apresenta em conduzir uma corrente elétrica, estando intimamente relacionada com a concentração total de eletrólitos dissolvidos na solução, sendo comumente usada para expressão da concentração total de sais dissolvidos de uma amostra aquosa (LIMA JUNIOR, 2010). Segundo Grattan et al. (2002) e Gay et al. (2010), em solos que apresentam condutividade elétrica superior a $2,0 \text{ dS m}^{-1}$, ocorre a interferência no desenvolvimento das plantas de arroz.

As plantas tratadas com o resíduo do secador apresentaram desenvolvimento distinto entre as duas condições de umidade para o parâmetro altura (**Tabela 27**). Não houve diferença na altura das plantas entre a testemunha (113 cm), dose 1 (121 cm) e na dose 2 (106 cm) para a condição de oxidação, porém, na dose 3 (75 cm) as plantas tiveram seu desenvolvimento afetado pela aplicação do resíduo, apresentando tamanho significativamente menor que as demais doses. Em relação à condição de redução, não houve diferença ($p < 0,05$) no tamanho das plantas entre a testemunha e dose 1 (alturas respectivas 107 cm e 103 cm), apresentando tamanho significativamente maior que a dose 2 e 3 (67 cm e 43 cm, respectivamente). Analisando a altura das plantas entre as duas condições de umidade, para todas as doses de resíduo, as plantas na condição de oxidação apresentaram tamanho significativamente maior que as plantas na condição de redução.

Para as plantas que foram tratadas com o resíduo da centrífuga (**Tabela 27**), após o término do ciclo da cultura (140 dias), para a condição de oxidação não houve diferença significativa na altura das plantas. Na condição de saturação, nas doses 2 e 3 houve redução

de altura (88 cm e 90 cm respectivamente), sendo que a altura das plantas na dose 1 (114 cm) não diferiu estatisticamente com a testemunha (107 cm). Semelhante ao que ocorreu com as plantas desenvolvidas no solo em que houve aplicação do resíduo do secador, as plantas na condição de redução apresentaram tamanho menor quando comparados com as plantas na condição de oxidação, com exceção da testemunha e dose 1.

A altura das plantas tratadas com o resíduo do secador antes da colheita (140 DAP), discutida anteriormente, pode ser visualizada na **Figura 10**, enquanto que as plantas tratadas com resíduo da centrífuga, para o mesmo estágio fisiológico, é representada pela **Figura 11**.

Tabela 27: Altura média (cm) das plantas de arroz aos 140 DAP, em função da aplicação das diferentes doses dos resíduos sob as diferentes umidades.

Secador					
	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Oxidado	113Aa	121Aa	106Aa	75Ba	13,41
Reduzido	107Aa	103Ab	67Bb	43Cb	
Centrífuga					
	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Oxidado	113Aa	107Aa	103Aa	104Aa	4,98
Reduzido	107Aa	114Aa	88Bb	90Bb	

Médias seguidas de mesma letra (minúsculas na coluna e maiúscula na linha) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%. Testemunha-sem aplicação dos resíduos, doses de bário para ambos resíduos: Dose 1=300 mg kg⁻¹ Ba; Dose 2= 3000 mg kg⁻¹ Ba; Dose 3 = 6000 mg kg⁻¹ Ba.

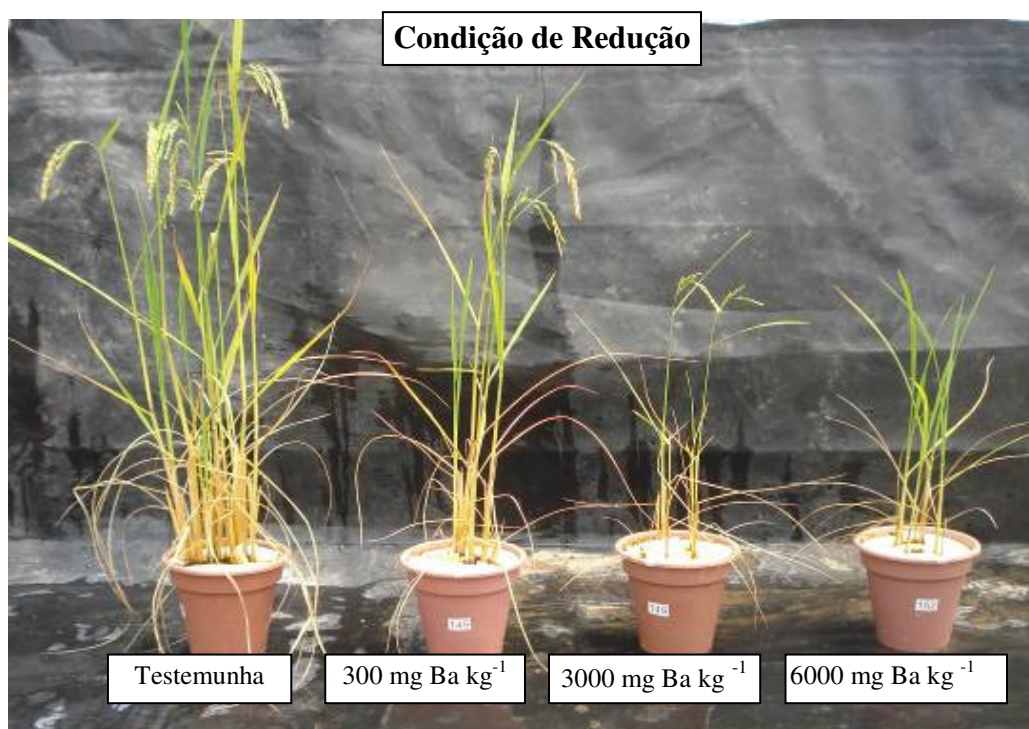
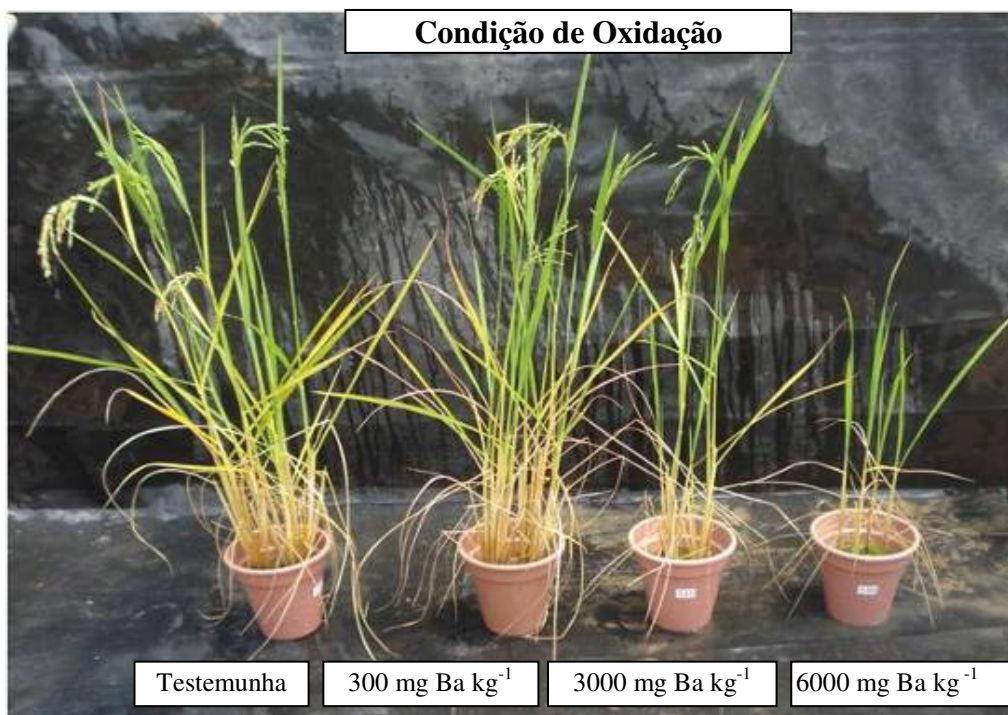


Figura 10: Altura final das plantas nas diferentes doses e umidades tratadas com o resíduo do secador (140 DAP).

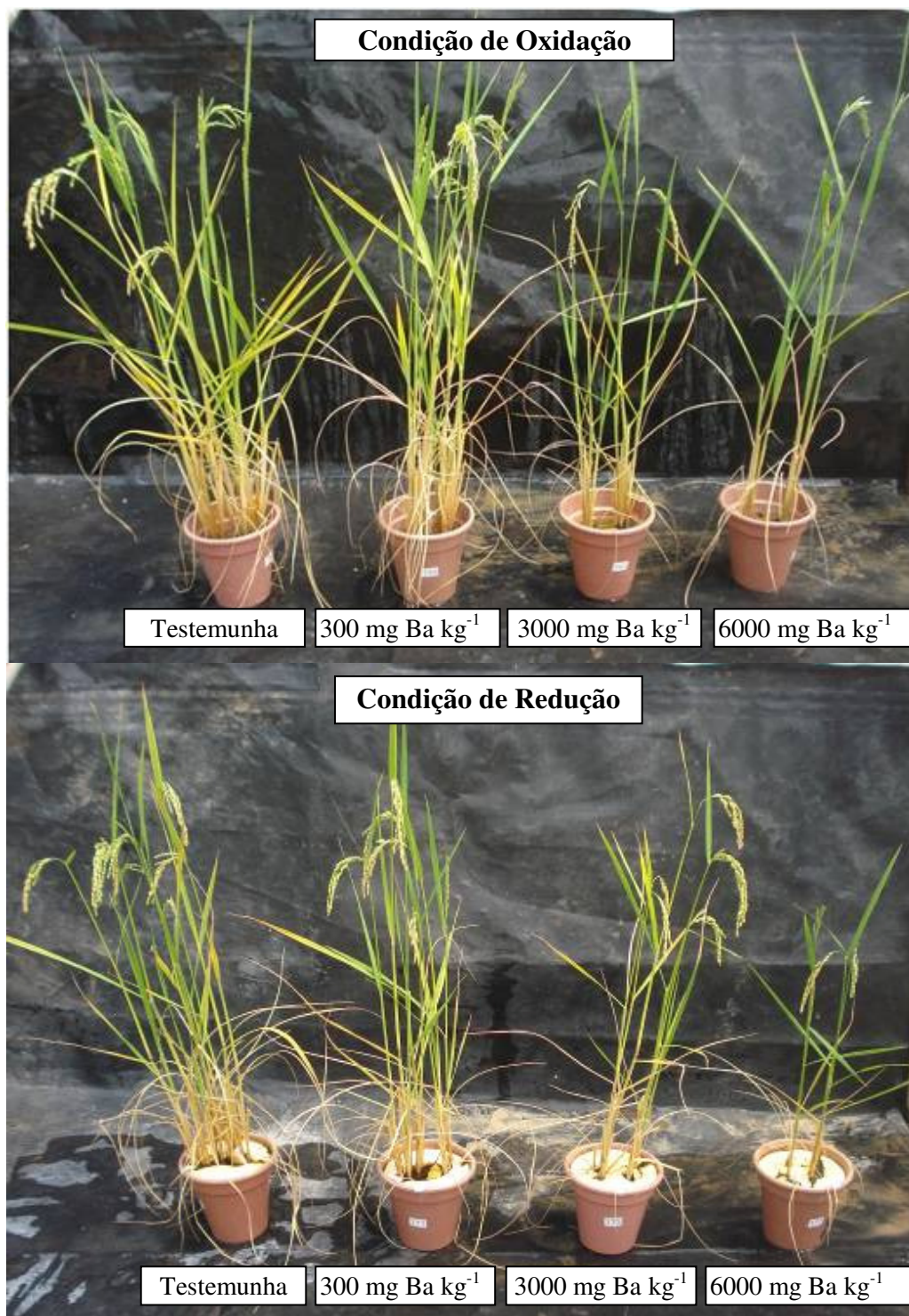


Figura 11: Altura final das plantas nas diferentes doses e umidades tratadas com o resíduo da centrifuga (140 DAP).

Analisando a **Tabela 28**, se observa que a aplicação do resíduo do secador reduziu a produção de massa seca na parte aérea, raiz, grãos cheios e vazios e massa total, para as duas condições de umidade e nas maiores doses.

Em relação à parte aérea, na condição de oxidação, a aplicação do resíduo do secador não interferiu na produção de matéria seca na dose 1 quando comparada à testemunha, contudo, ocorreu diminuição na produção de matéria seca da parte aérea de 85,4 % para a

dose 2 e 92,44% para a dose 3. Para a condição de redução, a produção de matéria seca da parte aérea teve sua produção reduzida em 49,39 %, 90,25 % e 95,50 %, sendo respectivamente dose 1, 2 e 3 quando comparadas com a testemunha. Comparando a produção de matéria seca da parte aérea entre as duas condições de umidades, na condição de oxidação a produção foi maior na testemunha e dose 1.

A produção de matéria seca da raiz na condição de oxidação foi reduzida em 76,02 % para a dose 2 e 87,43 %, para a dose 3, quando confrontada com a matéria seca das raízes produzida na testemunha. Para a condição de redução, comparando a produção de matéria seca das raízes das diferentes doses, com a produção de massa seca das raízes produzida pela testemunha, ocorreu redução de 40,23 %, 84,43 % e 91,63 %, sendo respectivamente dose 1, 2 e 3. Confrontando a produção de matéria seca das raízes entre as duas umidades, para a testemunha, nas doses 2 e 3 não houve diferença significativa, porém, na dose 1 para a condição de oxidação a produção foi significativamente maior que na condição de redução.

Na dose 3 para a condição de oxidação não houve produção de grãos cheios, e na dose 2 a redução foi de 82,42 %. A produção de matéria seca dos grãos cheios na dose 1 não diferiu estatisticamente da quantidade produzida pela testemunha. Semelhante ao que ocorreu na condição de oxidação, não houve produção de grãos cheios para a dose 3 na condição de saturação. Comparando a produção de grãos cheios entre as duas umidades, na condição de saturação a produção de grãos cheios foi significativamente maior para a testemunha e menor para dose 1. Na dose 2 não houve diferença estatística na produção de grãos cheios entre as umidades.

A produção de grãos vazios foi maior na condição de oxidação quando comparados com a condição de redução (testemunha e dose 1), na dose 2 não houve diferença significativa na produção de grãos vazios, e por fim, na dose 3 não houve produção de grãos vazios em ambas condições de umidade.

Como reflexo da redução na produção da massa seca, principalmente na parte aérea e na raiz, ocorreu a diminuição na produção de massa seca total das plantas, para ambas as umidades. Para a condição de oxidação a produção de matéria seca total da testemunha e dose 1 não apresentaram diferença estatística ($P < 0,05$), contudo, na dose 2 ocorreu a redução de 83,38 % e na dose 3 de 92,39 %. Semelhante ao que ocorreu na condição de oxidação, a aplicação do resíduo inibiu o crescimento das plantas de arroz para a condição de saturação. Comparando a massa seca total produzida na testemunha com as doses, a redução da massa seca total foi de 44,68 %, 88,42 % e 95,53 % respectivamente dose 1, 2 e 3. Em contrapartida, confrontando a produção da matéria seca total entre as duas condições de umidade, a produção de matéria seca total foi maior na condição de oxidação para todas as doses, contudo, essa diferença foi significativamente maior na testemunha e dose 1.

A **Tabela 29** demonstra que a aplicação do resíduo da centrífuga interferiu no desenvolvimento das plantas de arroz, e, conseqüentemente, reduziu a produção de massa seca na parte aérea, raiz, grãos cheios e vazios e massa total, para as duas condições de umidade nas maiores doses.

A produção da massa seca da parte aérea na dose 1 para a condição de oxidação, não apresentou diferença significativa em termo de ganho ou perda de massa, quando comparada com a testemunha, contudo, ocorreu uma diminuição na produção de matéria seca da parte aérea de 66,60 % para a dose 2 e 72,47% para a dose 3. Para a condição de redução, a produção de matéria seca da parte aérea foi reduzida em 26,60 %, 77,84 % e 87,38 %, sendo respectivamente dose 1, 2 e 3 quando confrontada com a produção de matéria seca da testemunha. Comparando a produção de matéria seca da parte aérea entre as duas condições de umidades, a condição de oxidação a produção foi maior para todas as doses, sendo significativamente maior para todas as doses inclusive a testemunha.

Tabela 28: Produção de matéria seca (g) por plantas de arroz nas diferentes taxas de aplicação do resíduo secador e condição de umidade.

		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea (g)	Oxidado	24,88Aa	21,16Ba	3,63Ca	1,88Ca	14,62
	Reduzido	18,87Ab	9,55Bb	1,84Ca	0,85Ca	
Raiz (g)	Oxidado	6,84Aa	8,00Aa	1,64Ba	0,86Ba	21,50
	Reduzido	6,81Aa	4,07Bb	1,06Ca	0,57Ca	
Grãos Cheios (g)	Oxidado	4,21Ab	4,85Aa	0,74Ba	*	25,21
	Reduzido	5,92Aa	3,64Bb	0,74Ca	*	
Grãos Vazios (g)	Oxidado	0,78Aa	0,64Aa	0,08Ba	*	55,37
	Reduzido	0,17Ab	0,33Ab	0,03Aa	*	
Total Planta (g)	Oxidado	36,71Aa	34,66Aa	6,10Ba	2,79Ba	12,96
	Reduzido	31,78Ab	17,58Bb	3,68Ca	1,42Da	

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.

* Não houve produção de grãos

Analisando a produção de matéria seca da raiz na condição de oxidação, a produção foi reduzida em 56,43 % para a dose 2 e 69,29 %, para a dose 3, quando confrontada com a matéria seca das raízes produzida na testemunha, já na dose 1 ocorreu um aumento na matéria seca da raiz (43,42 %), sendo essa diferença significativamente maior que a massa seca da raiz produzida na testemunha. Na condição de redução, comparando a produção de massa seca das raízes onde receberam o resíduo da centrifuga (dose 1, 2 e 3) com a massa seca produzida pela testemunha, não houve diferença significativa na quantidade de massa seca das raízes produzidas entre a testemunha e dose 1, contudo, na dose 2 ocorreu uma redução 77,48 % na produção de massa seca das raízes, e 80,26 % na dose 3. Confrontando a produção de matéria seca das raízes entre as duas umidades, a produção de raízes foi maior em todas as doses inclusive na testemunha na condição de oxidação. Porém, a testemunha e dose 3 não apresentaram diferença significativa na produção de matéria seca das raízes, diferentemente do que ocorreu nas dose 1 e 2, ou seja, a produção das raízes foi significativamente maior.

A produção de massa seca dos grãos cheios foi maior na dose 1 e na testemunha, resultado este, para as duas condições de umidades, quando se compara a produção de grãos cheios entre as duas umidades, não se nota diferença na produções de grãos para todas as doses.

A produção de grãos vazios foi maior na condição de oxidação quando comparados com a condição de redução, resultado este, significativamente maior para a testemunha e dose 1, na dose 2 e 3 não houve diferença significativa na produção de grãos vazios.

Em relação à produção de massa seca total, para ambas as condições de umidade, a produção de massa seca total da dose 1 não diferiu estatisticamente da testemunha, contudo, a produção de massa seca total na dose 2 e 3 tiveram sua produção reduzida em 64,54 % e 69,13% respectivamente para a condição de oxidação e 76,43 % e 84,77 % para a dose 2 e 3 respectivamente para condição de redução. Confrontando as umidades, para todas as doses inclusive para a testemunha, que a produção de matéria seca total foi significativamente maior para a condição de oxidação.

Tabela 29: Produção de massa seca (g) por plantas de arroz nas diferentes taxas de aplicação do resíduo centrífuga e condição de umidade.

		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea (g)	Oxidado	24,88Aa	24,39Aa	8,31Ba	6,85Ba	13,87
	Reduzido	18,87Ab	13,85Bb	4,18Cb	2,38Cb	
Raiz (g)	Oxidado	6,84Ba	9,81Aa	2,98Ca	2,10Ca	16,76
	Reduzido	6,81Aa	7,30Ab	1,54Bb	1,35Ba	
Grãos Cheios (g)	Oxidado	4,21ABa	4,98Aa	2,55BCa	2,2Ca	30,06
	Reduzido	5,90Aa	4,94Aa	2,25Ba	1,05Ba	
Grãos Vazios (g)	Oxidado	0,78Aa	0,67Aa	0,15Ba	0,12Ba	36,50
	Reduzido	0,17ABb	0,32Ab	0,02Ba	0,05Ba	
Total Planta (g)	Oxidado	36,71Aa	39,85Aa	13,014Ba	11,33Ba	11,94
	Reduzido	31,78Ab	26,41Ab	7,49Bb	4,84Bb	

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.

4.5.3 Distribuição de Bário, Sódio, Ferro e Manganês nas Diferentes Partes das Plantas de Arroz

A **Tabela 30** discrimina os teores de bário nas diferentes partes das plantas, para o resíduo do secador e da centrífuga.

Comparando os teores de bário na parte aérea entre as umidades (resíduo do secador) os maiores teores estão presentes condição de redução, sendo significativamente maior nas doses 2 e 3. Analisando somente os teores de bário em cada condição de umidade, para ambas as condições de umidade, os teores não diferem entre si. Para a condição de oxidação o maior teor de bário na parte aérea está na testemunha (129,20 mg kg⁻¹), e para a condição de redução o maior teor encontrado está na dose 3(195,60 mg kg⁻¹).

O maior teor de bário nas raízes para a condição de oxidação foi observada na dose 1 (354,75 mg kg⁻¹). Em relação à condição de redução, o menor teor de bário nas raízes foi encontrado na testemunha (213,75 mg kg⁻¹), sendo que para todas as doses os teores de bário nas raízes foram significativamente maiores que o teor encontrado na testemunha. Comparando os teores de bário entre as duas umidades, para todas as doses os teores são significativamente maiores na condição de redução exceto na testemunha, sendo que a dose 2 e 3 apresentou os maiores valores (1001,80 mg kg⁻¹ e 879,54 mg kg⁻¹ respectivamente).

Não houve produção de grãos cheios e vazios na dose 3. Na condição de oxidação o maior teor de bário nos grãos cheios foi observado na testemunha (22,30 mg kg⁻¹), sendo este valor maior significativamente que as doses 1 e 2. Em relação aos teores de bário nos grãos cheios para a condição de redução, foi observado que não houve diferença nos teores entre as doses, contudo, o maior teor observado foi na testemunha (18,90 mg kg⁻¹). Confrontando os teores de bário entre as umidades, na condição de redução os teores de bário são significativamente maiores na dose 1 e 2.

O maior teor de bário nos grãos vazios foi observado na testemunha (103,50 mg kg⁻¹), contudo, não há diferença dos teores entre as doses. Na condição de redução a dose 2 foi a que apresentou maior teor de bário nos grãos vazios (p<0,05).

Analisando os teores de bário nas diferentes partes das plantas de arroz tratadas com o resíduo da centrífuga, na parte aérea para a condição de oxidação o maior teor de bário encontrado foi na dose 1 (162,75 mg kg⁻¹) e menor na dose 2 (53,75 mg kg⁻¹). A diferença dos teores de bário entre as doses não foi significativa (p<0,05) na condição de redução, o maior teor de bário observado foi na dose 3 (244,58 mg kg⁻¹) e menor na testemunha (145,7 mg kg⁻¹). Confrontando os teores de bário entre as umidades, todas às doses que receberam o resíduo da centrífuga a condição de redução apresentou os maiores teores de bário, sendo significativamente maior nas doses 2 e 3 (p<0,05).

Analisando os teores de bário na parte aérea das plantas de arroz para os dois resíduos para a condição de redução (condição onde foi observado os maiores teores de bário na parte aérea), a maior concentração de bário encontrada foi na dose 3 para o resíduo da centrífuga (244,58 mg kg⁻¹). As informações sobre o efeito do bário nas atividades fisiológicas das plantas são limitadas (RAGHU, 2001), porém Nogueira et al. (2010) verificaram que teores de bário variando entre 90 a 106 mg kg⁻¹ nas folhas de milho (*Zea mays*) não interferiram no crescimento das plantas e não apresentaram sintomas de toxicidade. Lazo (2010) verificou que o As e Ba adicionados pelo lodo de esgoto ao Latossolo Vermelho Eutroférrico e Latossolo Vermelho Distrófico não afetaram a produtividade de grãos e matéria seca das plantas de milho. Magalhães (2011) avaliando o efeito de sulfato de bário sob o crescimento de plantas de arroz em condição de extrema redução, observou concentrações de bário nas folhas de 620 mg kg⁻¹, que não causaram toxicidade as plantas e não interferiram no crescimento das mesmas.

Semelhante ao que ocorreu na parte aérea, os maiores teores de bário observado nas raízes foram na condição de redução, estes valores foram significativamente maiores nas doses 1, 2 e 3 (valores respectivos 746,17, 858,42 e 941,00 mg kg⁻¹) quando confrontados com o valores observados na condição de oxidação (377,08, 94,13 e 140,08 mg kg⁻¹ respectivamente). Na condição de oxidação o maior teor de bário observado nas raízes foi na dose 1 (377,08 mg kg⁻¹) e o menor teor na dose 2 (94,13 mg kg⁻¹). Em relação à condição de redução o menor teor de bário observado foi na testemunha (213,75 mg kg⁻¹).

Para ambos os resíduos foram observados que a maior concentração de bário estava nas raízes na condição de redução, o que está de acordo com o estudo de Suwa et al. (2008), que trabalhando com soja em manejo hidropônico sob a aplicação de bário (5000 µM) verificaram aumento nas concentrações do elemento em todas as partes das plantas, principalmente nas raízes.

Os maiores teores de bário observados nos grãos cheios para a condição de oxidação foram na testemunha e dose 1 (22,3 mg kg⁻¹ e 21,6 mg kg⁻¹ respectivamente), valores estes, significativamente maiores que as doses 2 e 3 (5,92 mg kg⁻¹ e 7,90 mg kg⁻¹). Para a condição de redução o maior teor de bário ocorreu na dose 2 (31,20 mg kg⁻¹) e o menor na testemunha (18,90 mg kg⁻¹). Confrontando os teores de bário entre as duas condições de umidades, na condição de redução os teores de bário são significativamente maiores nas doses 2 e 3.

O maior teor de bário na condição de oxidação foi na dose 1 (111,52 mg kg⁻¹) e menor na dose 2 (60,30 mg kg⁻¹). Para a condição de redução o maior teor de bário observado foi na dose 2 (293,24 mg kg⁻¹) e menor na testemunha (110,20 mg kg⁻¹). Comparando os teores de bário entre as umidades, exceto para dose 2, não houve diferença significativa entre os teores.

De uma maneira geral, a maior concentração de bário na parte aérea e nas raízes das plantas de arroz foi observada na condição de redução, devido à redução do sulfato a sulfeto e conseqüentemente aumento de bário na fração biodisponível, tendo maior absorção pelas plantas (**Tabela 24**).

Tabela 30: Concentração de bário (mg kg^{-1}) na parte aérea, raízes e grãos das plantas de arroz, nas diferentes taxas de aplicação do resíduo e centrífuga e condição de umidade

		Secador				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	Oxidado	129,2Aa	88,3Aa	64,6Ab	59,3Ab	28,12
	Reduzido	145,7Aa	137,6Aa	164,0Aa	195,6Aa	
Raiz	Oxidado	217,8ABa	354,75Ab	249,41ABb	130,12Bb	13,74
	Reduzido	213,75Ca	567,3Ba	1001,80Aa	879,54Aa	
Grãos Cheios	Oxidado	22,3Aa	5,5Bb	7,1Bb	*	39,75
	Reduzido	18,9Aa	16,90Aa	17,1Aa	*	
Grãos Vazios	Oxidado	103,5Aa	68,30Aa	65,8Ab	*	37,18
	Reduzido	110,20Ba	57,60BCa	191,7Aa	*	

		Centrífuga				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	Oxidado	129,2ABa	162,75Aa	53,75Bb	66,48ABb	28,43
	Reduzido	145,7Aa	178,17Aa	219,50Aa	244,58Aa	
Raiz	Oxidado	217,8ABa	377,08Ab	94,13Bb	140,08Bb	21,27
	Reduzido	213,75Ba	746,17Aa	858,42Aa	941,00Aa	
Grãos Cheios	Oxidado	22,3Aa	21,6Aa	5,92BCb	7,9Bb	31,19
	Reduzido	18,9Aa	23,8Aa	31,2Aa	22,5Aa	
Grãos Vazios	Oxidado	88,82Aa	111,52Aa	60,30Ab	111,02Aa	28,16
	Reduzido	110,2Ba	131,4Ba	293,24Aa	150,15Ba	

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} .

* Não houve produção de grãos

Na **Tabela 31** está discriminado os teores de ferro nas diferentes partes das plantas, para o resíduo do secador e da centrífuga.

A concentração de ferro na parte aérea para o resíduo do secador são maiores na condição de redução quando comparado com a condição de oxidação, resultado este, para todas as doses. Contudo, essa diferença é significativamente maior na testemunha (387,54 mg kg^{-1}), na dose 1 (364,84 mg kg^{-1}) e na dose 3 (254,71 mg kg^{-1}) quando confrontados com os valores obtidos na condição de oxidação (266,58 mg kg^{-1} , 300,35 mg kg^{-1} e 166,36 mg kg^{-1} respectivamente). Não houve diferença nos teores de ferro entre a testemunha e a dose 1 (condição de redução e oxidação), valores estes significativamente maiores que as doses 2 e 3. Segundo Yoshida (1981), 300 mg kg^{-1} de Fe é o nível crítico de toxicidade para o elemento na parte aérea do arroz. Os maiores teores de ferro na parte aérea para a condição de redução são atribuídos a essa condição, onde o ferro é

reduzido às formas mais solúveis de Fe^{+2} (PONNAMPERUMA, 1972; BARBOSA FILHO, 1987).

Em relação à concentração de ferro na raiz das plantas de arroz tratadas com o resíduo do secador, na condição de oxidação, a testemunha apresentou maior teor de ferro nas raízes ($36966,67 \text{ mg kg}^{-1}$) e a dose que apresentou menor concentração de ferro foi a dose 2 (16245 mg kg^{-1}). Na condição de redução não houve diferença significativa nos teores de ferro entre as doses, a maior concentração de ferro foi observada na dose 1 (51562 mg kg^{-1}) e a menor concentração encontrada foi na dose 3 (34645 mg kg^{-1}). Comparando os teores de ferro entre as umidades, a condição de redução apresentou teores de ferro significativamente maiores para todas as doses inclusive à testemunha, resultado este, também encontrado por Lima (2011). A maior concentração de ferro nas raízes na condição de redução é causado, em ambientes anaeróbicas, pela liberação das raízes de arroz, via aerênquima, de oxigênio, re-oxidando o Fe^{+2} à Fe^{+3} (ZHANG et al., 1999), diminuindo sua absorção (TANAKA e NAVASERO, 1966; CHEN et al., 1980).

Não houve produção de grãos na dose 3 para ambas as condições de umidades. Entretanto, na condição de oxidação a maior concentração de ferro nos grãos cheios foi encontrada na dose 2 ($75,49 \text{ mg kg}^{-1}$), sendo significativamente maior que os valores obtidos na testemunha e na dose 1 (não diferiram entre si). Na condição de redução não houve diferença significativa nos teores de ferro entre os tratamentos. Comparando os teores de ferro entre as duas umidades, os maiores teores de ferro se encontram na condição de oxidação, entretanto, somente na dose 2 esse valor é significativamente maior.

Não houve diferença na produção de grãos vazios na condição de oxidação na dose 3 para o resíduo do secador, o menor valor ferro encontrado foi na testemunha ($84,93 \text{ mg kg}^{-1}$) e o maior na dose 2 ($101,89 \text{ mg kg}^{-1}$). Na condição de redução o maior valor encontrado foi na dose 2 ($260,62 \text{ mg kg}^{-1}$), diferindo estatisticamente da testemunha e dose 1 (não diferiram entre si). Comparando os teores de ferro nos grãos vazios entre as umidades, somente a dose 2 na condição de redução o valor é significativamente maior.

A concentração de ferro na parte aérea para o resíduo da centrífuga é mais elevada na condição de redução quando comparada com a de oxidação, resultado este, para todas as doses. Contudo, essa diferença é significativamente maior na testemunha ($387,54 \text{ mg kg}^{-1}$) que esta acima do nível considerado crítico de fitotoxicidade, nas doses 1 ($295,02 \text{ mg kg}^{-1}$) e 3 ($217,42 \text{ mg kg}^{-1}$) quando confrontados com os valores obtidos na condição de oxidação ($266,58 \text{ mg kg}^{-1}$, $236,75 \text{ mg kg}^{-1}$ e $166,00 \text{ mg kg}^{-1}$ respectivamente). O maior teor de ferro observado na parte aérea na condição de oxidação foi na testemunha e o menor teor foi na dose 3 ($166,00 \text{ mg kg}^{-1}$). Na condição de redução o maior teor de ferro na parte aérea foi observado na testemunha e o menor teor foi na dose 3 ($166,00 \text{ mg kg}^{-1}$).

O maior teor de ferro nas raízes para a condição de oxidação foi observado na testemunha ($36966,67 \text{ mg kg}^{-1}$). Em relação à condição de redução, os maiores teores de ferro nas raízes foram encontrados na testemunha e na dose 1 ($49051,75 \text{ mg kg}^{-1}$ e $43817,00 \text{ mg kg}^{-1}$ respectivamente). Comparando os teores de ferro entre as duas umidades, para todas as doses os teores são maiores na condição de redução, sendo significativamente maior na testemunha e na dose 1, resultado semelhante ao observado nas plantas tratadas com o resíduo do secador.

Em relação à concentração de ferro nos grãos cheios, o maior teor encontrado foi na dose 3 para a condição de oxidação ($43,60 \text{ mg kg}^{-1}$) e menor na dose 1 ($23,47 \text{ mg kg}^{-1}$). Foi observado para a condição de redução que os teores de ferro nos grãos cheios não diferiram entre as doses, o maior teor foi encontrado na dose 1 ($33,88 \text{ mg kg}^{-1}$) e o menor, na dose 3 ($20,56 \text{ mg kg}^{-1}$).

Para grãos vazios, na condição de oxidação foi observado que não houve diferença significativa nos teores de ferro entre as doses, sendo que o maior teor de ferro verificado foi

na dose 3 (132,08 mg kg⁻¹) e o menor na testemunha (84,93 mg kg⁻¹). Na condição de redução o maior teor de ferro observado foi na dose 2 (196,37 mg kg⁻¹) e o menor na dose 1 (68,95 mg kg⁻¹).

Tabela 31: Concentração de Ferro (mg kg⁻¹) na parte aérea, raízes e grãos das plantas de arroz, nas diferentes taxas de aplicação do resíduo e centrífuga e condição de umidade

		Secador				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	Oxidado	266,58Ab	300,35Ab	166,36Bb	156,52Ba	7,39
	Reduzido	387,54Aa	364,84Aa	254,71Ba	187,81Ca	
Raiz	Oxidado	36966,67Ab	34013ABb	16245Cb	29361Bb	14,11
	Reduzido	49051,75Aa	51562Aa	46951Aa	34645Aa	
Grãos Cheios	Oxidado	33,40Ba	37,19Baa	75,49Aa	*	33,41
	Reduzido	32,27Aa	26,97Ab	30,50Ab	*	
Grãos Vazios	Oxidado	84,93Aa	92,38Aa	101,89Aa	*	19,18
	Reduzido	93,32Ba	64,04Ba	260,62Ab	*	
		Centrífuga				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	Oxidado	266,57Ab	236,75ABb	210,78ABa	166,00Bb	9,66
	Reduzido	387,54Aa	295,02Ba	235,76BCa	217,42Ca	
Raiz	Oxidado	36966,67Ab	19562,00Bb	21001,50Ba	28781,07ABa	14,12
	Reduzido	49051,75Aa	43817,00Aa	28692,00Ba	30195,75Ba	
Grãos Cheios	Oxidado	33,40ABa	23,47Bb	34,20ABa	43,60Aa	18,15
	Reduzido	32,27Aa	33,88Aa	30,27Aa	20,56Ab	
Grãos Vazios	Oxidado	84,93Aa	124,92Aa	103,64Ab	132,08Aa	29,96
	Reduzido	93,32Ba	68,95Ba	196,37Aa	140,58ABa	

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.

* Não houve produção de grãos

Os teores de sódio nas diferentes partes das plantas, para o resíduo do secador e da centrífuga são demonstrados na **Tabela 32**. Para ambos resíduos, para as duas condições de umidade, quanto maior a dose de resíduo aplicado maior é o teor de sódio disponível e maior condutividade elétrica (**Tabela 25** e **Tabela 26**) e conseqüentemente maiores são os teores de sódio nas partes das plantas, em destaque, parte aérea e raízes.

A concentração do sódio na parte aérea é aumentada com a aplicação do resíduo do secador, sendo que para todas as doses os valores são significativamente maiores que os valores apresentando na testemunha, isso para as duas condições de umidade. Confrontado os teores de sódio entre as duas umidades, não houve diferença significativa nos teores de sódio na testemunha, porém, para as doses 1 e 2 a concentração de sódio é maior na condição de oxidação 374,66 e 1157,77 mg kg⁻¹ respectivamente, em contrapartida, na dose 3 a maior

concentração de sódio na parte aérea foi observada na condição de redução (2460,30 mg kg⁻¹ e 2247,99 mg kg⁻¹ para a condição de oxidação).

Semelhante ao que ocorreu na parte aérea, a concentração de sódio aumentou nas raízes com o aumento da dose aplicada do resíduo do secador. As concentrações de sódio em todas as doses (549,45, 1323,76 e 2020,86 mg kg⁻¹, respectivamente dose 1, 2 e 3) são maiores que a concentração nas raízes da testemunha (100,13 mg kg⁻¹), na condição de oxidação, para a condição de redução o mesmo comportamento foi observado, sendo que a concentração de sódio nas raízes da testemunha nessa condição foi de 111,98 mg kg⁻¹, na dose 1 foi de 436,38, dose 2 foi de 780,53 e na dose 3 foi de 1775,87 mg kg⁻¹. Comparando os teores de sódio nas raízes, para todas as doses os maiores teores de sódio foram encontrados na condição de oxidação, sendo significativa maior na dose 2 e 3.

Não houve produção de grãos cheios na dose 3. A dose que apresentou maior concentração de sódio foi a dose 2 (120,14 mg kg⁻¹) na condição de oxidação. Na condição de redução, não houve diferença entre as doses quanto à concentração de sódio nos grãos cheios. Comparando os teores de sódio nas plantas de arroz entre as duas umidades, não houve diferença significativa entre os teores.

Em relação aos teores de sódio nos grãos vazios, a dose que apresentou maior teor de sódio foi a dose 2, (para ambas condições de umidade). Na condição de redução os teores são maiores em todas as doses (P<0,05), inclusive para a testemunha. Não houve produção de grãos vazios na dose 3.

Para o resíduo da centrífuga, a concentração do sódio na parte aérea acompanha o aumento crescente das doses do resíduo aplicado. Para as duas condições de umidade, todas as doses apresentaram os teores de sódio significativamente maiores que os valores apresentando na testemunha. Confrontado os teores de sódio entre as duas umidades, não houve diferença significativa nos teores de sódio na testemunha e dose 1, entretanto, nas doses 2 e 3 a concentração de sódio é significativamente maior na condição de oxidação, i.e, 628,18 e 736,60 mg kg⁻¹, respectivamente.

A concentração de sódio nas raízes seguiu o mesmo padrão da parte aérea, ou seja, com as doses, aumentou a quantidade de sódio disponível para as plantas, e, conseqüentemente houve maior absorção. A condição de oxidação apresentou maiores teores de sódio nas raízes (P<0,05), quando comparados com os teores na condição de redução. A dose que apresentou maior concentração de sódio na condição de oxidação foi a dose 2 (1421,92 mg kg⁻¹), para a condição de redução a dose que apresentou maior concentração de sódio foi a dose 3 (760,83 mg kg⁻¹).

Para ambos os resíduos, existe grande acúmulo de sais nas raízes, segundo Lima Junior (2010), a acumulação de sais na rizosfera prejudica o crescimento e o desenvolvimento das plantas. Isto ocorre em função da elevação do potencial osmótico do solo e à alteração de condições físicas e químicas do solo (LIMA, 1998), diminuindo a disponibilidade de nutrientes.

Na condição de oxidação, não houve diferença entre as doses quanto à concentração de sódio nos grãos cheios. A dose que apresentou maior concentração de sódio foi a dose 3 (125,81 mg kg⁻¹) na condição de redução. Comparando os teores de sódio entre as duas umidades, não houve diferença significativa entre os teores para a testemunha, dose 1 e 2, sendo que a dose 3 na condição de redução os teor de sódio foi significativamente maior.

Em relação aos teores de sódio nos grãos vazios, a dose que apresentou maior teor de sódio foi a dose 3 (293,84 mg kg⁻¹) para a condição de oxidação. Na condição de redução a dose que apresentou menor teor de sódio foi na dose 1 (123,83 mg kg⁻¹), sendo estatisticamente inferior as outras doses. As demais doses não diferiram estatisticamente entre si. Na condição de redução os teores são maiores em todas as doses (p<0,05), inclusive para a testemunha quando comparadas com a condição de oxidação.

De uma maneira geral, os maiores teores de sódio são encontrados na condição de oxidação (folhas e raízes). Esse comportamento é devido a mais rápida degradação dos HTP nas condições de oxidação, liberando o sódio e aumentando a absorção pelas plantas de arroz.

As plantas de arroz se desenvolveram mais na condição de oxidação, visto que, nessa condição na fase inicial havia menos sódio biodisponível (maior remoção nas colunas) (**Tabela 25**), favorecendo o crescimento das plantas (**Tabela 28 e Tabela 29**).

O arroz é uma espécie que apresenta uma maior sensibilidade ao “stress” salino na fase inicial de crescimento. A redução da massa seca das plantas de arroz na testemunha para a condição de redução é justificada pela maior produção de grãos cheios, de aproximadamente 29% a mais que a quantidade produzida na condição de oxidação. Resultados semelhantes foram observados por Magalhães (2011) e Lima (2011).

Tabela 32: Concentração de sódio (mg kg^{-1}) na parte aérea, raízes e grãos das plantas de arroz, nas diferentes taxas de aplicação do resíduo e centrífuga e condição de umidade.

		Secador				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	Oxidado	81,37Da	374,66Ca	1157,77Ba	2247,99Ab	7,90
	Reduzido	85,32Da	208,76Cb	809,67Bb	2460,30Aa	
Raiz	Oxidado	100,13Da	549,45Ca	1323,67Ba	2020,86Aa	10,70
	Reduzido	111,98Da	436,38Ca	780,53Bb	1775,87Ab	
Grãos Cheios	Oxidado	105,47ABa	87,23Ba	120,14Aa	*	16,18
	Reduzido	82,07Aa	72,95Aa	88,02Aa	*	
Grãos Vazios	Oxidado	114,95Bb	139,09Bb	311,55Ab	*	25,99
	Reduzido	408,17Ba	296,16Ba	626,53Aa	*	
		Centrífuga				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	Oxidado	81,37Da	194,94Ca	628,18Ba	736,60Aa	7,20
	Reduzido	85,32Da	158,40Ca	317,88Bb	411,20Ab	
Raiz	Oxidado	100,13Da	575,65Ca	1421,92Aa	1157,98Ba	6,84
	Reduzido	111,98Da	223,08Cb	576,96Bb	760,83Ab	
Grãos Cheios	Oxidado	105,47Aa	87,03Aa	111,98Aa	100,57Ab	11,69
	Reduzido	82,07Ba	106,06ABa	114,95ABa	125,81Aa	
Grãos Vazios	Oxidado	114,95Bb	123,83Ba	226,16ABb	293,84Ab	20,51
	Reduzido	408,17Aa	121,95Ba	435,50Aa	420,73Aa	

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} .

* Não houve produção de grãos

Comparando a produção de massa seca com a concentração de sódio nas partes das plantas, quanto maior a concentração de sódio nas folhas e raízes, menor é a produção de massa seca. Segundo Munns, (2002), plantas cultivadas em condições de salinidade apresentam alterações nos parâmetros de crescimento. Em ambiente com excesso de sais a disponibilidade de água é reduzida, devido ao decréscimo no componente osmótico do potencial hídrico do solo (TESTER e DAVENPORT, 2003). Contudo, algumas plantas possuem mecanismos de ajuste osmótico, que possibilitam sua sobrevivência, entretanto, a energia utilizada neste mecanismo reflete negativamente no crescimento e desenvolvimento das plantas (RODRIGUES et al., 2005), comprometendo o desenvolvimento das plantas, que em casos extremos pode levar à morte (LIMA JUNIOR, 2010).

A faixa ideal de manganês na parte aérea das plantas de arroz varia entre 30 e 600 mg kg⁻¹. Valores acima de 1000 mg kg⁻¹ são considerados fitotóxicos (FAGERIA, 1984).

A **Tabela 33** apresenta os teores de manganês nas diferentes partes das plantas, para o resíduo do secador e da centrífuga. Usando como referência os valores encontrados por Fageria (1984), para todas as doses, nas duas condições de umidades e para os dois resíduos, os teores de manganês nas folhas das plantas de arroz estão dentro da faixa adequada para o desenvolvimento das plantas.

As concentrações de manganês na parte aérea para o resíduo do secador são maiores na condição de oxidação quando comparado com a condição de redução, resultado este, para todas as doses. Contudo, essa diferença é significativamente maior nas doses 1 (344,01 mg kg⁻¹), na dose 2 (194,68 mg kg⁻¹) e na dose 3 (152,98 mg kg⁻¹). Quando comparamos com os teores obtidos na condição de redução (113,18 mg kg⁻¹, 104,74 mg kg⁻¹ e 57,43 mg kg⁻¹ respectivamente). O maior teor de manganês observado na condição de oxidação foi na dose 1, sendo significativamente maior que nas doses 2 e 3 e também na testemunha. Não se observou diferença nos teores de manganês entre as doses para a condição de redução, semelhante ao que ocorreu na condição de oxidação. O maior teor de manganês observado na condição de redução foi na dose 1.

Em relação aos teores de manganês nas raízes, a condição que apresentou os maiores teores de manganês foi à condição de oxidação. Este comportamento foi observado para todas as doses inclusive para a testemunha, sendo significativamente maior nas doses 2 e 3 (80,04 mg kg⁻¹ e 82,19 mg kg⁻¹ respectivamente) quando confrontado com a condição de redução (dose 2 mg kg⁻¹ e 26,92 mg kg⁻¹). Para a condição de oxidação, não houve diferença nos teores de manganês entre as doses 1, 2 e 3, contudo, esses valores são significativamente maiores que o da testemunha (18,03 mg kg⁻¹). O menor teor de manganês encontrado na condição de redução foi na testemunha (21,53 mg kg⁻¹).

Não houve produção de grãos cheios e vazios na dose 3. Na condição de oxidação o maior teor de manganês, na condição de oxidação, foi na dose 2 (67,33 mg kg⁻¹) e menor na testemunha (19,12 mg kg⁻¹). Para a condição de redução o maior teor de manganês observado foi na dose 1 (48,21 mg kg⁻¹) e menor na testemunha (22,86 mg kg⁻¹). Em relação aos teores de manganês nos grãos vazios, não houve diferença significativa entre os teores.

Analisando os teores de manganês nas diferentes partes das plantas de arroz com o resíduo da centrifuga, o maior teor de manganês foi encontrado na parte aérea para a condição de oxidação e na de redução na dose 2 (183,57 mg kg⁻¹ e 112,34 mg kg⁻¹ respectivamente). Confrontado os teores de manganês entre as umidades, para todas as doses os teores são maiores (p<0,05) na condição de oxidação.

Os maiores teores de manganês nas raízes foram observados na dose 2 para as duas condições de umidades, sendo 82,60 mg kg⁻¹ para a condição de oxidação e 46,55 mg kg⁻¹ para a condição de redução. Comparando os teores de manganês entre as umidades, para todas as doses a condição que apresentou maior teor de manganês foi a de oxidação, valores estes significativamente maiores para as doses 2 e 3 (82,60 mg kg⁻¹ e 48,35 mg kg⁻¹) quando

comparados com os valores obtidos nessas respectivas doses para a condição de redução (46,55 mg kg⁻¹ e 24,88 mg kg⁻¹).

Em relação à concentração de manganês nos grãos cheios, foi observado que não houve diferença significativa entre os teores para as duas condições de umidades. A dose que apresentou maior teor na condição de oxidação foi a dose 3 (40,23 mg kg⁻¹) e para a condição de redução foi a dose 2 (57,64 mg kg⁻¹). A maior concentração de manganês nos grãos vazios para a condição de oxidação foi na dose 3 (285,12 mg kg⁻¹) e para a condição de redução foi na dose 2 (467,84 mg kg⁻¹).

Tabela 33: Concentração de manganês (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	Oxidado	77,08Ca	344,01Aa	194,68Ba	152,98Ba	20,11
	Reduzido	57,07Aa	113,18Ab	104,74Ab	57,43Ab	
Raiz	Oxidado	18,03Ba	69,13Aa	80,04Aa	82,19Aa	19,73
	Reduzido	21,53Ba	62,68Aa	61,20Ab	26,92Bb	
Grãos Cheios	Oxidado	19,12BCa	43,28ABa	67,33Aa	*	34,92
	Reduzido	22,86BCa	48,21Aa	38,29ABb	*	
Grãos Vazios	Oxidado	85,76 ^{ns}	314,13 ^{ns}	254,45 ^{ns}	*	53,64
	Reduzido	71,70 ^{ns}	165,70 ^{ns}	243,06 ^{ns}	*	
		Centrífuga				
		Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV
Parte Aérea	Oxidado	77,08Ca	105,38BCa	183,57Aa	114,59BCa	14,75
	Reduzido	57,07Ba	58,31Bb	112,34Ab	76,91Bb	
Raiz	Oxidado	18,03Ca	23,54Ca	82,60Aa	48,35Ba	19,10
	Reduzido	21,53Ba	23,13Ba	46,55Ab	24,88Bb	
Grãos Cheios	Oxidado	19,12 ^{ns}	23,77 ^{ns}	25,43 ^{ns}	40,23 ^{ns}	14,49
	Reduzido	22,86 ^{ns}	25,68 ^{ns}	57,64 ^{ns}	48,03 ^{ns}	
Grãos Vazios	Oxidado	85,76Aa	121,04Aa	205,65Ab	285,12Aa	54,21
	Reduzido	71,70Ba	71,06Ba	467,84Aa	225,33ABa	

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.

* Não houve produção de grãos

4.5.4 Relação entre Teores de Sódio e Bário Disponíveis e Produção de Massa Seca nas Plantas de Arroz

Usando a correlação de linear de Pearson para as plantas crescidas no solo tratado com o resíduo do secador (**Tabela 34**), se verifica que o aumento da concentração de sódio nas partes das plantas (massa seca da parte aérea e raiz) para a condição de oxidação

apresentou uma correlação linear altamente significativa negativa ($p < 0,05$). Mesmo comportamento foi observado para a condição de redução, ou seja, correlação altamente significativa negativa, -0.7495 e -0.8505 (parte aérea e raiz respectivamente).

A correlação Pearson apresentou comportamento diferenciado para o bário, sendo que na condição de oxidação apresentou correlação altamente significativa negativa ($p < 0,05$) e para a condição de saturação apresentou correlação positiva.

Tabela 34: Correlação de Pearson entre a produção de massa seca e a concentração dos elementos e bário biodisponível e concentração nas plantas, para as plantas tratadas com o resíduo do secador.

Massa seca Parte Aérea		
Concentração dos elementos	Oxidado	Reduzido
[Bário na Parte Aérea]	0,9114**	-0,7266
[Ferro na Parte Aérea]	0,9487**	0,9050**
[Manganês na Parte Aérea]	0,0714	-0,2472
[Sódio na Parte Aérea]	-0,9143**	-0,7495
Massa seca raiz		
Concentração dos elementos	Oxidado	Reduzido
[Bário na Raiz]	0,7187	-0,9773*
[Ferro na Raiz]	0,7815	0,7010
[Manganês na Raiz]	-0,6225	-0,2993
[Sódio na Raiz]	-0,9076**	-0,8505
Massa seca Grãos Cheios		
Concentração dos elementos	Oxidado	Reduzido
[Bário nos Grãos Cheios]	0,5783	0,6871
[Ferro nos Grãos Cheios]	0,1880	0,6526
[Manganês nos Grãos Cheios]	0,1054	0,3349
[Sódio nos Grãos Cheios]	0,4821	0,5874
Massa seca Grãos Vazios		
Concentração dos elementos	Oxidado	Reduzido
[Bário nos Grãos Vazios]	0,7690	-0,1025
[Ferro nos Grãos Vazios]	0,4751	-0,2028
[Manganês nos Grãos Vazios]	0,2117	0,2207
[Sódio nos Grãos Vazios]	-0,1084	0,0905

(*) significância a 1 % de probabilidade e (**) Significância a 5% de probabilidade.

Usando a correlação de linear de Pearson para as plantas tratadas com o resíduo da centrífuga (**Tabela 35**), se verifica que o aumento da concentração de sódio na parte aérea das plantas teve uma correlação linear altamente significativa e negativa na redução da massa da parte aérea ($p < 0,01$), comportamento este, observado para as duas condições de umidade. mesmo comportamento foi encontrado para as raízes.

A correlação de Pearson apresentou comportamento diferenciado para o bário, sendo que na condição de oxidação apresentou correlação positiva e para a condição de saturação apresentou correlação negativa.

Tabela 35: Correlação de Pearson entre a produção de massa seca e a concentração dos elementos e bário biodisponível e concentração nas plantas, para as plantas tratadas com o resíduo da centrifuga.

Massa seca Parte Aérea		
Concentração dos elementos	Oxidado	Reduzido
[Bário na Parte Aérea]	0,9455**	-0,9886*
[Ferro na Parte Aérea]	0,8869	0,9684**
[Manganês na Parte Aérea]	-0,7052	-0,7478
[Sódio na Parte Aérea]	-0,9890 *	-0,9847*
Massa seca raiz		
Concentração dos elementos	Oxidado	Reduzido
[Bário na Raiz]	0,9466 **	-0,7005
[Ferro na Raiz]	-0,1132	0,9587
[Manganês na Raiz]	-0,7462	-0,6348
[Sódio na Raiz]	-0,7401	-0,9515**
Massa seca Grãos Cheios		
Concentração dos elementos	Oxidado	Reduzido
[Bário nos Grãos Cheios]	0,9711**	-0,5841
[Ferro nos Grãos Cheios]	-0,7418	0,7867
[Manganês nos Grãos Cheios]	-0,9004**	-0,9747 **
[Sódio nos Grãos Cheios]	-0,4805	-0,9165**
Massa seca Grãos Vazios		
Concentração dos elementos	Oxidado	Reduzido
[Bário nos Grãos Vazios]	0,2532	-0,6326
[Ferro nos Grãos Vazios]	-0,4707	-0,9092**
[Manganês nos Grãos Vazios]	-0,9453**	-0,7972
[Sódio nos Grãos Vazios]	-0,9556**	-0,9088**

(*) significância a 1 % de probabilidade e (**) Significância a 5% de probabilidade.

4.6 CONCLUSÕES

- Na condição de redução ocorreu uma maior absorção de bário pelas plantas.
- Dentre os elementos presentes na composição dos resíduos, o sódio se mostrou como o mais limitante ao desenvolvimento das plantas, uma vez que suas elevadas concentrações nas raízes e na parte aérea apresentaram alta correlação negativa significativa.

5 CAPÍTULO III

**AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DE RESÍDUOS DE POÇOS DE
PERFURAÇÃO DE PETRÓLEO UTILIZANDO TESTES
ECOTOXICOLÓGICOS**

5.1 RESUMO

Para a avaliação de áreas contaminadas, ou avaliação do efeito da aplicação de substâncias ao solo, são realizados ensaios ecotoxicológicos, os quais indicam de forma mais precisa a toxicidade dos contaminantes presentes nas amostras. O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da aplicação de diferentes doses de cascalhos oriundo da perfuração do poço de petróleo no Estado da Bahia (7-MGP 98-D BA), sobre os organismos do solo (Oligochaeta). Foram realizados três ensaios com a espécie de minhoca *Eisenia andrei*. O primeiro ensaio foi o teste de fuga (*avoidance*), baseado no OECD (1984) e na norma ISO 238 (ISO, 2003). Foram usados dois resíduos oriundos da perfuração do poço de petróleo e, para isolar o elemento mais restritivo, foi acrescentado mais um tratamento com baritina (Sulfato de bário) e cloreto de sódio. O segundo teste foi o de toxicidade aguda, baseado na orientação da “*Organization for Economic Cooperation and Development (OECD)*” - Guia para Testes Químicos nº207 (OECD - 1984), utilizando dois resíduos da perfuração do poço e um tratamento com baritina, para determinar a DL₅₀. O terceiro ensaio foi o de toxicidade crônica, segundo orientações do *International Standard Organization* (ISO 1997) – Efeitos de poluentes em minhocas, determinação do efeito na reprodução (ISO 1997). Foram usados dois resíduos oriundos da perfuração do poço em estudo, com o intuito de determinar a dose de cada resíduo necessária para reduzir a produção de animais juvenis em 50%. O ensaio de fuga (*avoidance*) demonstrou de forma rápida o efeito da aplicação dos resíduos. A aplicação do resíduo do secador foi restritiva a partir da dose 2 (3000 mg Ba kg⁻¹ de solo), a aplicação do resíduo da centrífuga foi restritiva somente na dose 3 (6000 mg Ba kg⁻¹ de solo), a baritina não causou danos as minhocas, nesse ensaio foi possível selecionar o elemento mais restritivo (sódio). No teste de toxicidade aguda não foi possível determinar a DL₅₀. A concentração letal encontrada para inibir a produção de 50% de juvenis (EC 50) para o resíduo do secador foi de 20,91 Mg ha⁻¹ e para o resíduo da centrífuga foi de 13,2 Mg ha⁻¹.

Palavras chave: Resíduos de perfuração. Salinidade. Ecotoxicologia.

5.2 ABSTRACT

Ecotoxicological tests are performed for the assessment of contaminated areas, or evaluation of the effect of substances in soil, because they indicate the toxicity of contaminants in these samples more accurately. The aim of this study was to evaluate the effect of different doses of gravels derived from the drilling of oil in the State of Bahia (BA 98 D 7 MGP) on soil organisms (Oligochaeta). Assays were conducted with the earthworm *Eisenia andrei* species. The first test performed was the test flight (avoidance) which was based on OECD (1984) and ISO 238 (ISO 2003), who used two residues from the drilling of oil well, and in order to isolate the more restrictive element has been added a further treatment with barytes (barium sulphate) and sodium chloride. The second test was the acute toxicity which was based on the orientation of the "Organization for Economic Cooperation and Development (OECD)" Guidelines for Testing Chemicals No. 207 (OECD 1984), this assay used two residues from the well drilling and more treatment barite, in order to determine the LD₅₀. The third test was performed for chronic toxicity, which followed the guidelines of the International Standard Organization (ISO 1997) - Effects of pollutants on earthworms, determining the effect on reproduction (ISO 1997) and used two residues from the drilling of the study, purpose of this assay was to determine the dose which reduces waste in the production of juvenile 50%. The test run (Avoidance) has demonstrated the effect of rapid waste. Application of the residue showed the dryer is restricted from the second dose (3000 mg Ba kg⁻¹ soil), application of the residue from the centrifuge was restricted only to the third dose (6000 mg Ba kg⁻¹ soil), the barite caused no damage earthworms, and this assay was able to select the most restrictive element (sodium). In acute toxicity test was not possible to determine the LD₅₀. The lethal concentration found to inhibit the production of juvenile 50% (EC 50) for the residue of the dryer was 20.91 Mg ha⁻¹ and the residue from the centrifuge was 13.2 Mg ha⁻¹.

Key words: Drilling wastes. Salinity. Ecotoxicology.

5.3 INTRODUÇÃO

No processo de perfuração de poços de petróleo são geradas grandes quantidades de resíduos, constituídos de rocha moída misturada com o fluido de perfuração, este por sua vez possui elevadas concentrações de baritina (sulfato de bário) e solução saturada de NaCl.

Em um ambiente saturado pode ocorrer a redução do sulfato e, conseqüentemente, a liberação do bário, que mesmo em pequenas quantidades é tóxico, contudo, além do problema gerado por este composto, o cascalho de perfuração tem inúmeros outros elementos potencialmente nocivos ao meio ambiente, como é o caso do sódio e outros metais, assim é necessário o desenvolvimento de ensaios com o intuito de avaliar o impacto potencial a ecossistemas em condição de oxidação. A salinidade também determina grande comprometimento ao desenvolvimento das plantas levando, em casos extremos, até mesmo a morte (LIMA JUNIOR, 2010).

Para a avaliação de áreas contaminadas, ou avaliação do efeito da aplicação de substâncias ao solo, são realizados ensaios ecotoxicológicos, pois estes indicam de forma mais precisa a toxicidade dos contaminantes presentes nessas amostras; o que apenas as análises químicas, separadamente, não são capazes de avaliar (SISSINO, 2006), sendo seus resultados insuficientes para representar danos ecológicos.

A ecotoxicologia é uma ciência que estuda o impacto de substâncias aplicadas no solo. Por considerar os efeitos sinérgicos entre substâncias-organismos-ambiente. É considerada uma importante ferramenta complementar à análise química e, que tem como objetivo o desenvolvimento de estratégias para interromper, reverter e/ou remediar estes impactos (AZEVEDO e CHASIN, 2003).

Atualmente, existem protocolos de padrão internacional (OECD e ISO) para três grupos representantes da fauna do solo: colêmbolos, minhocas e enquitreídeos. Apesar das minhocas serem, provavelmente, os invertebrados de solo mais importantes em regiões de clima temperado - em regiões tropicais esta posição seria ocupada por cupins e formigas (BIGNELL et al., 2010) - elas são organismos simples de serem estudados se tornando uma alternativa viável para a realização dos testes ecotoxicológicos (Edwards, 1996).

Tais organismos apresentam vantagens como: ingestão de grande quantidade de solo, incorporação de substâncias orgânicas ao solo, capacidade de acumulação de poluentes presentes neste compartimento, sendo também importantes na reciclagem de nutrientes e na dinâmica das plantas (LAVELLE, 1997; THOMPSON et al., 1993).

Dessa forma, possibilitam a obtenção de resultados rápidos e consistentes, já que são organismos conhecidos, bem como o estabelecimento de bases comparativas por tornarem os ensaios de fácil execução em qualquer local e condição.

O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da aplicação de diferentes doses de resíduos oriundos da perfuração de poços de petróleo, sobre os organismos do solo através do estudo das funções de habitat, dos efeitos crônicos sobre a reprodução e deletérios sobre a espécie de minhoca *Eisenia andrei*.

5.4 MATERIAL E MÉTODOS

5.4.1 Testes Ecotoxicológicos com a Fauna do Solo

O ensaio comportamental (*avoidance* ou fuga), teste de toxicidade aguda (teste de mortalidade) e o teste de toxicidade crônica (teste de reprodução) utilizaram a minhoca (*Eisenia andrei* - Oligochaeta) como bioindicador e foram realizados no laboratório de Fauna do Solo, situado na Embrapa Agrobiologia (Rodovia BR Km 7 – Seropédica – RJ).

5.4.2 Ensaio Comportamental (*avoidance*) com Solo Natural

O ensaio de comportamento foi baseado no OECD (1984) e na norma ISO 238 (ISO, 2003), usando a minhoca (*E. andrei*) como bioindicador. No ensaio foram testados resíduos provenientes de dois diferentes equipamentos (secador e centrífuga) utilizados para recuperar o fluido de perfuração presentes nos cascalhos advindos do processo de abertura de poços de petróleo no Estado da Bahia (Poço 7-MGP 98-D BA). No ensaio foram adicionados mais dois tratamentos, um que consistia apenas da baritina (a qual possui 58,04% de bário na forma elementar), sendo esse um dos componentes do fluido de perfuração, e um tratamento com NaCl, visto que os resíduos apresentam grande quantidade de sódio.

Com este desenho experimental foi possível isolar os efeitos dos diferentes resíduos e constituintes do fluido. Como nos resíduos advindos do secador e da centrífuga, bem como na baritina, os metais mais restritivos são o bário e o sódio. Foram aplicadas três doses baseadas nos valores orientadores para bário, segundo CONAMA (2009). As doses dos resíduos (secador e centrífuga) e baritina foram equivalentes a: 300 mg, 3000 mg e 6000 mg Ba por kg de solo, o que equivale, respectivamente, ao valor de investigação; a 10 vezes esse valor e a 20 vezes (CONAMA, 2009).

Como os resíduos (secador e centrífuga) possuem composições diferentes, para se atingir as doses acima citadas, foi necessário aplicar diferentes quantidades dos resíduos (Tabela 36). A definição das doses para o tratamento com o NaCl foi feita observando a quantidade de sódio aplicada nas diferentes doses do resíduo com maior teor de sódio, sendo este, o do secador. Portanto, as doses utilizadas foram: 127,7 mg Na kg⁻¹ de solo (324,8 mg NaCl kg⁻¹ de solo), 1277 mg Na kg⁻¹ de solo (3248 mg NaCl kg⁻¹ de solo) e 2554mg Na kg⁻¹ de solo (6496 mg NaCl kg⁻¹ de solo) (Tabela 36).

O solo utilizado foi classificado como Argissolo Vermelho Amarelo Distrófico, oriundo do entorno da área onde se realizou a perfuração do poço de petróleo. O preparo do solo consistiu em: secagem ao ar, destorroamento e peneiramento com tamis de 4 mm. Os resíduos (secador e centrífuga) também foram submetidos aos mesmos processos de preparo realizados com o solo, sendo, no entanto, peneirados em tamis de 2 mm, com o intuito de aumentar a superfície específica, facilitando o processo de homogeneização.

O ensaio de fuga foi conduzido em sala com temperatura, umidade e luminosidade controladas. A temperatura variou entre 19 e 21°C, a umidade relativa do ar ficou em torno de 85 % e fotoperíodo com 12 horas luz e 12 horas escuro (Figura 12).

Foram utilizadas unidades experimentais com as seguintes dimensões: 15cm de largura, 8cm de altura e 21cm de comprimento. A montagem do ensaio consistiu em dividir a unidade experimental ao meio com uma película plástica, sendo adicionada em seguida, na parte esquerda 450 gramas de solo sem nenhum contaminante e no lado direito 450 gramas do solo tratado com as diferentes doses do contaminante (Figura 12, Letras A e B), formando uma lâmina de solo de 4 cm. No decorrer do ensaio o solo foi mantido com a umidade de 60 % da capacidade de campo. Após, foi retirada a película e no meio foram alocadas 10

minhocas (*E. andrei*) (Figura 12, Letra C) em cada unidade experimental, com peso variando entre 250 a 600 mg. Após 48 horas, foi introduzida novamente a película plástica, realizando a contagem das minhocas em cada compartimento (Figura 12, Letras E e F) para indicar a preferência entre o solo controle e o solo com as diferentes adições dos resíduos.

Tabela 36: Doses de bário para o resíduo do secador e da centrífuga e baritina em mg por kg de solo, teores de sódio em mg por kg de solo e quantidade dos resíduos aplicados em megagrama por hectare a uma profundidade de 20 cm utilizadas para o teste de fuga.

Resíduo do Secador			
	Dose 1	Dose 2	Dose 3
mg Ba kg ⁻¹ solo	300	3000	6000
mg Na kg ⁻¹ solo	127,7	1277	2554
Mg ha ⁻¹	23,40	234,03	468,07
Resíduo da Centrífuga			
mg Ba kg ⁻¹ solo	300	3000	6000
mg Na kg ⁻¹ solo	37,3	373,4	746,7
Mg ha ⁻¹	4,97	49,67	99,34

O ensaio comportamental seguiu o delineamento experimental inteiramente casualizado, o esquema experimental foi um fatorial 3 x 3, com três resíduos (secador, centrífuga e baritina) com três teores de bário, em cinco repetições, e mais um tratamento com cloreto de sódio com três doses, com mais 5 unidades experimentais representando as testemunhas, em comum para ambos os resíduos e NaCl, totalizando 65 unidades experimentais.

Foram efetuadas as seguintes análises estatísticas: Teste de Lilliefors para verificação da normalidade, Teste de Cochran e Bartlett para verificar a homogeneidade das variâncias, análise de variância e comparação dos dados utilizando o teste exato de Fisher a 5 % de probabilidade (ZAR, 1996). Todas as análises estatísticas foram feitas por meio do Programa Estatístico SAEG Versão 9.0 (Fundação Arthur Bernardes na UFV, Viçosa- MG).

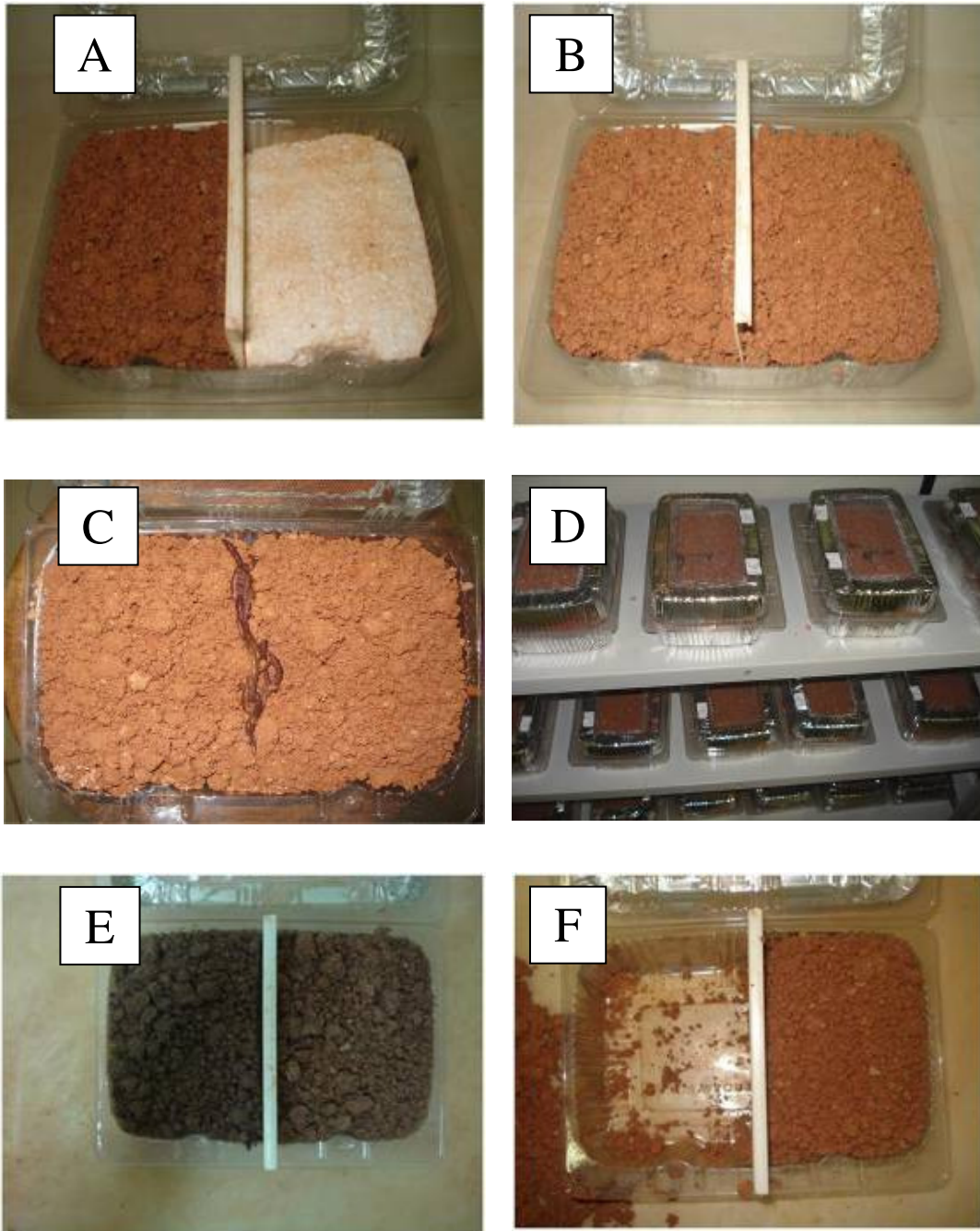


Figura 12: montagem (letras A, B e C), condução (letra D) e coleta do teste de fuga (letra E e F).

5.4.3 Teste de Toxicidade Aguda (Teste de Mortalidade) com Solo Natural

O ensaio de toxicidade aguda (teste de mortalidade) foi baseado na orientação da “*Organization for Economic Cooperation and Development (OECD)*” - Guia para Testes Químicos nº207 (OECD - 1984).

O ensaio utilizou os resíduos do secador e da centrífuga e foi acrescentado mais um tratamento apenas com baritina, nesse ensaio não utilizou um tratamento com NaCl, visto que já existem muitos trabalhos que definiram DL 50 para o sódio. O objetivo deste ensaio foi determinar a dose letal para matar 50% da população de minhocas (DL50), portanto, foi

necessário fazer uma progressão geométrica para cada resíduo, no que resultou, a exceto da testemunha, em 5 doses de bário, sendo elas: 300; 600; 1200; 2400 e 4800 mg Ba kg⁻¹ de solo, o que equivale respectivamente ao valor de investigação, a 2 vezes, a 4 vezes, 8 vezes, e a 16 vezes o valor investigação (CONAMA, 2009).

A Tabela 37 mostra a quantidade dos resíduos aplicados em cada dose e respectivos teores de sódio. O solo utilizado foi classificado como Argissolo Vermelho - Amarelo Distrófico, oriundo do entorno da área onde se realizou a prospecção do poço de petróleo.

Tabela 37: Doses de bário para o resíduo do secador e da centrífuga em mg por kg de solo, teores de sódio em mg por kg de solo e quantidade dos resíduos aplicados em megagrama por hectare a uma profundidade de 20 cm utilizadas para o teste de mortalidade

Resíduo do Secador					
	Dose 1	Dose 2	Dose 3	Dose 4	Dose 5
mg Ba kg ⁻¹ solo	300	600	1200	2400	4800
mg Na kg ⁻¹ solo	127,7	255,4	518,8	1037,8	2075,6
Mg ha ⁻¹	23,40	46,80	93,6	187,2	374,4
Resíduo da Centrífuga					
	Dose 1	Dose 2	Dose 3	Dose 4	Dose 5
mg Ba kg ⁻¹ solo	300	600	1200	2400	4800
mg Na kg ⁻¹ solo	37,3	74,6	149,2	298,4	596,8
Mg ha ⁻¹	4,97	9,34	18,68	37,36	74,72

O preparo do solo consistiu em secagem ao ar, destorroamento e peneiramento com tamis de 4 mm. Os resíduos (secador, centrífuga e a baritina) também foram submetidos aos mesmos processos de preparo realizados com o solo, sendo, no entanto, peneirados em tamis de 2 mm, com o intuito de aumentar a superfície específica, facilitando o processo de homogeneização. Após a homogeneização, os tratamentos ficaram incubados por 48 horas a 60% da capacidade de campo (Figura 13 letra A). O ensaio foi conduzido em sala com temperatura, umidade e luminosidade controladas, sendo que: a temperatura variou entre 19 e 21° C, a umidade relativa do ar ficou em torno de 85 % e o fotoperíodo mantido com 12 horas de luz e 12 horas de escuro, conforme determina o protocolo. As unidades experimentais utilizadas possuíam as seguintes dimensões: 13 cm de altura e 9 cm de diâmetro.

A montagem do ensaio consistiu em adicionar 500 gramas de solo tratado com as diferentes doses dos resíduos, formando uma lâmina de solo de 8 cm. No decorrer do ensaio a umidade foi mantida a 60 % da capacidade de campo. Para cada unidade experimental foi adicionado 2 gramas de aveia cozida, em seguida, para cada unidade foram pesadas 10 minhocas e alocadas em cada unidade experimental (Figura 13 letras B e C), o peso das minhocas variou entre 250 a 600 mg. Foi realizada a medição de pH no primeiro, e no décimo quarto dia. Foi feita a pesagem das minhocas no primeiro, no sétimo e décimo quarto dia. Também foram contabilizadas o número de minhocas mortas no sétimo e no décimo quarto dia. O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado, composto por 3 resíduos e 5 doses, com 4 repetições.

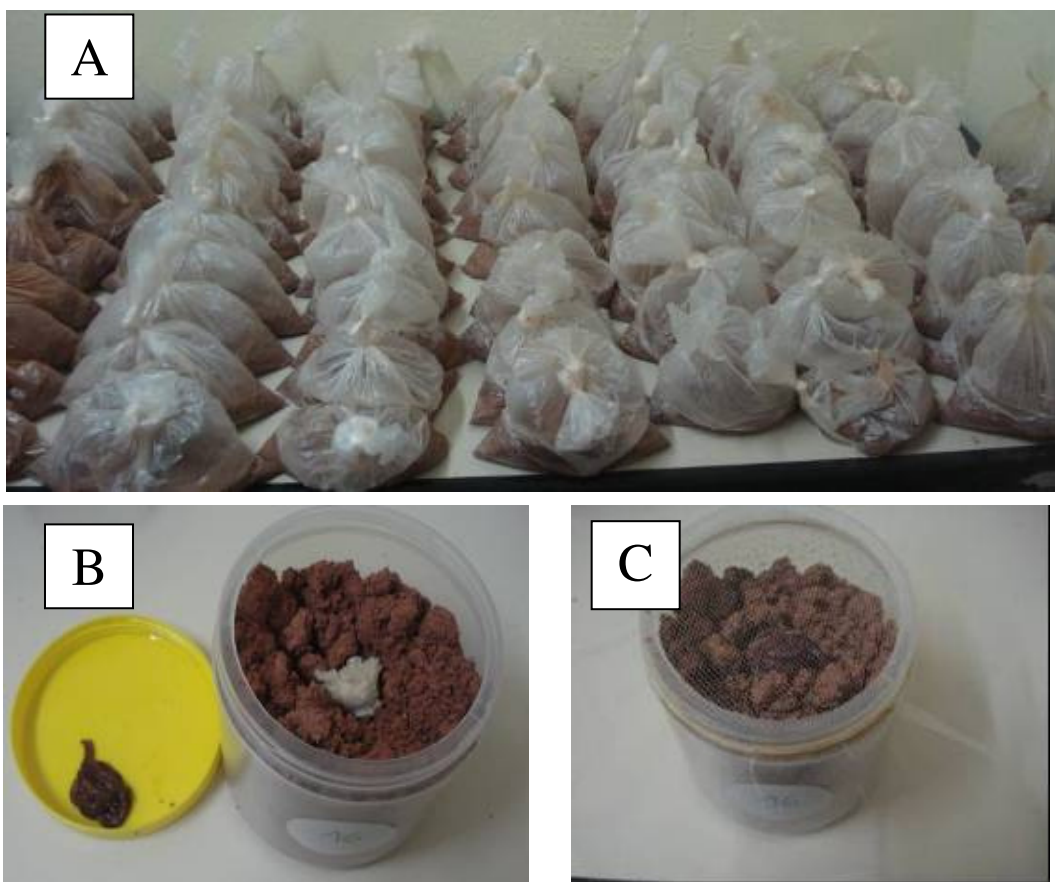


Figura 13: Incubação do solo (letra A), montagem e condução do ensaio (letras C e D).

5.4.4 Ensaio de Toxicidade Crônica Utilizando Solo Artificial

O ensaio toxicidade crônica (teste de reprodução) seguiu as orientações do *International Standard Organization* (ISO 1997) – Efeitos de poluentes em minhocas, determinação do efeito na reprodução (ISO 1997). No ensaio foram testados os resíduos do secador e da centrífuga.

Para isolar o efeito dos resíduos sobre as minhocas, se utilizou ‘solo artificial’, visto que no teste de toxicidade aguda com solo natural (Item 6.8.2 e 7.4) as minhocas perderam peso em todos os tratamentos inclusive na testemunha. Tal fato, não deveria ter ocorrido, pois semanalmente era fornecido alimento (2 gramas de aveia cozida por unidade experimental). Por outro lado, o teste de toxicidade crônica com ‘solo artificial’ é considerado o padrão para avaliar a toxicidade intrínseca de substâncias e resíduos.

O ‘solo artificial’ é composto de 70% de areia lavada, 20% de caulim e 10% de turfa. A areia foi peneirada em tamis de 2mm, e a turfa foi destorroada e peneirada em tamis de 4mm, o caulim não precisou de nenhum preparo, visto que a granulometria é muito fina. O pH do solo artificial sugerido pela OECD (1984) é próximo a 6, aceitando uma variação de 0,5 unidade de pH tanto para mais como para menos. Portanto, foi necessário realizar uma curva de neutralização em escala reduzida. A qual consistiu em misturar os componentes formando o solo artificial, adicionando em seguida ao solo as doses de 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 g de carbonato de cálcio (CaCO_3) por kg de solo. Posteriormente, foi adicionada água destilada equivalente a 70% da capacidade de campo para que ocorressem as reações. Semanalmente, era lido o valor de pH, que se estabilizou na sexta semana após a incubação do solo. Com base nos dados, foi atingida à dose ideal, que foi de 3 g CaCO_3 por kg de solo. Após, foi

confeccionado o solo artificial, colocando todos os componentes inclusive o CaCO_3 dentro da betoneira, a qual ficou agitando por 10 minutos e em seguida foi adicionada água destilada, deixando incubados por 4 semanas.

O ensaio utilizou os resíduos do secador e da centrífuga. O objetivo deste ensaio foi determinar a dose dos resíduos com maior potencial de interferir na reprodução das minhocas. No ensaio foram fixadas 6 doses de bário comum para ambos resíduos e mais um tratamento controle. As doses utilizadas foram: 300; 900; 1500; 2100; 2700, e 3000 mg Ba por kg, o que equivale respectivamente ao valor de investigação, a 3 vezes o valor investigação, a 5 vezes, 7 vezes, 9 vezes e a 10 vezes o valor investigação (CONAMA, 2009). Para atingir a concentração de bário acima citada foi necessário aplicar quantidades diferentes de cada resíduo e conseqüentemente foi adicionado quantidades diferentes de sódio, isso quando se compara entre os resíduos (Tabela 38).

Tabela 38: Doses de bário para o resíduo do secador e da centrífuga em mg por kg de solo, teores de sódio em mg por kg de solo e quantidade dos resíduos aplicados em megagrama por hectare a uma profundidade de 20 cm utilizadas para o teste de reprodução

Resíduo do Secador						
	Dose 1	Dose 2	Dose 3	Dose 4	Dose 5	Dose 6
mg Ba kg^{-1} solo	300	900	1500	2100	2700	3000
mg Na kg^{-1} solo	127,7	383,1	638,5	893,9	1149,3	1277
Mg ha^{-1}	23,40	70,2	117	163,8	210,6	234
Resíduo da Centrífuga						
	Dose 1	Dose 2	Dose 3	Dose 4	Dose 5	Dose 6
mg Ba kg^{-1} solo	300	900	1500	2100	2700	3000
mg Na kg^{-1} solo	37,3	111,9	186,5	261,1	335,7	373
Mg ha^{-1}	4,97	14,91	24,85	34,79	44,73	49,7

O ensaio foi conduzido em sala com temperatura, umidade e luminosidade controladas, sendo que: a temperatura variou entre 19 e 21° C, a umidade relativa do ar ficou em torno de 85 % e o fotoperíodo mantido com 12 horas de luz e 12 horas de escuro. As unidades experimentais utilizadas possuíam as seguintes dimensões: 13 cm de altura e 9 cm de diâmetro.

As minhocas usadas foram sincronizadas, com o intuito que todas tivessem diferença de idade de no máximo de 30 dias, como é exigido pelo protocolo (ISO, 1997). A sincronização consistiu em deixar minhocas adultas e com clitelo desenvolvido dentro de um substrato devidamente esterilizado por 30 dias, após esse período as minhocas foram retiradas, deixando no recipiente somente os casulos, que ficaram aproximadamente 4 meses, tempo necessários para as minhocas atingirem a fase adulta (clitelo desenvolvido).

A montagem do ensaio consistiu adicionar 500 gramas de solo tratado com as diferentes doses dos resíduos e mais um tratamento controle, formando uma lâmina de solo de 7 cm. A umidade foi mantida a 60 % da capacidade de campo. Para cada dose todas as minhocas foram pesadas de 10 em 10, e por fim foram alocadas nas unidades experimentais. O peso das minhocas variou entre 300 a 700 mg.

O ensaio comportamental seguiu o delineamento experimental inteiramente casualizado. O esquema experimental foi um fatorial 2 x 6, com dois resíduos (secador e centrífuga) com seis teores de bário, em quatro repetições, com mais 4 unidades experimentais representando as testemunhas, em comum para ambos os resíduos, totalizando 52 unidades experimentais.

As minhocas permaneceram por 28 dias nos recipientes com os diferentes tratamentos. Após os 28 dias, as minhocas foram retiradas deixando apenas os casulos.

Os mesmos ficaram por mais 28 dias, após esse período foi contabilizado o número de juvenis em cada unidade experimental. A Figura 14 mostra a seleção das minhocas e a condução do experimento.

Nesse ensaio foi possível determinar a maior dose de efeito não observado (NOEC), a menor dose de efeito observado (LOEC) e a concentração letal efetiva para impedir a reprodução de 50% dos indivíduos (EC50).



Figura 14: Minhocas adultas com clitelo desenvolvido (à esquerda) e condução do experimento com temperatura em torno de 20° C (à direita).

As minhocas foram pesadas no primeiro, no sétimo e no décimo quarto dia. Foi contabilizado o número das minhocas mortas nos diferentes tratamentos, com a finalidade de detectar qual dose dos resíduos levariam a morte de 50% das minhocas (DL50), aproveitando assim, o teste de toxicidade crônica para realizar o teste de toxicidade aguda (Item 6.8.2 e 7.4), pois, a metodologia é a mesma, o que muda, é apenas o tempo de duração do ensaio.

Foram efetuadas as seguintes análises estatísticas: Teste de Lilliefors para verificação da normalidade, Teste de Cochran e Bartlett para verificar a homogeneidade das variâncias, análise de variância e comparação dos dados utilizando teste de médias Dunnet ($p < 0,05$). Todas as análises estatísticas foram feitas por meio do Programa STATISTIC Versão 7.0. Os valores da concentração Letal (EC50) foram calculados utilizando os modelos Logistic e Gompertz (resíduo do secador e da centrífuga, respectivamente). A EC é definida como uma concentração que reduz a taxa de reprodução das minhocas em 50%.

5.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.6 Ensaio Comportamental com Solo Natural

Os ensaios de fuga (*avoidance*) são ferramentas simples, eficientes e rápidas para determinar o quanto a função de habitat de um solo é afetada pela adição de contaminantes (LUKKARI et al., 2005, OWOJORI e REINECKE, 2009). Para isso, é necessário garantir também a validação do ensaio, o que foi feito pela inserção de um tratamento que possui apenas solo controle nos dois lados da unidade experimental. Outra forma é determinar um nível máximo de mortalidade, que segundo o protocolo é 10% (OECD, 1984). Um das conclusões que o protocolo sugere é que uma fuga superior a 80% dos indivíduos indica um ambiente contaminado.

O ensaio realizado pode ser considerado como válido, pois se observou que no tratamento controle não houve preferência pelas minhocas por um dos lados (Figura 15), sendo, portanto, a distribuição equitativa. Isto foi demonstrado pelo resultado do teste Fisher, que não acusou diferença estatística significativa ($P < 0,05$) para preferência de fuga das minhocas para nenhum dos lados.

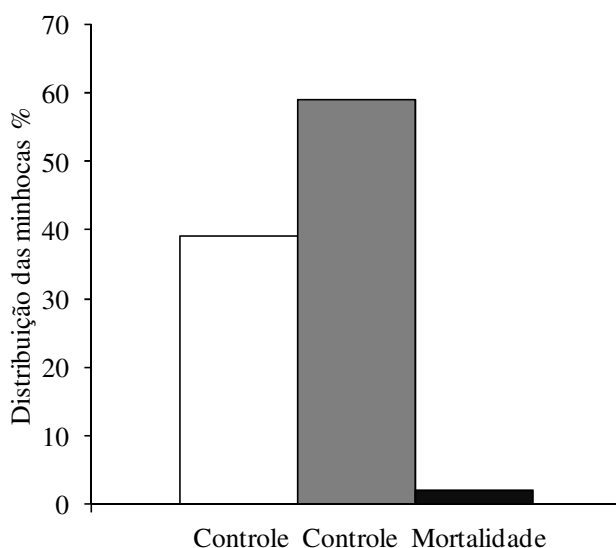


Figura 15: Distribuição das minhocas na testemunha, (lado direito controle e lado esquerdo controle). O asterisco representa que houve significância na fuga das minhocas, pelo teste exato de Fisher a 5%.

Para todas as doses de cloreto de sódio ocorreu fuga de mais de 80 % das minhocas para o controle (Figura 16), sendo 84 %, 96 % e 92 % respectivamente para as doses 1 (324,8 mg NaCl kg⁻¹ ou 127 mg Na kg⁻¹), dose 2 (3248 mg NaCl kg⁻¹ ou 1277 mg Na kg⁻¹) e dose 3 (6496 mg NaCl kg⁻¹ ou 2554 mg Na kg⁻¹), mostrando a sensibilidade das minhocas ao sódio, que em elevadas doses podem trazer danos fisiológicos a estes organismos.

Os resíduos possuem outros elementos que podem ser considerados como potenciais poluentes, sendo o bário e o sódio os em maior concentração (Tabela 10). Owojori e Reinecke (2009) trabalhando com solo artificial e com diferentes doses de cloreto de sódio, verificaram que a partir da dose de 2000 mg NaCl kg⁻¹ de solo a fuga das minhocas para o controle foi acima de 80%, se tornando assim um ambiente contaminado (OECD 1984).

Apesar dos valores de NaCl aplicados ao solo na dose 1 serem inferiores às concentrações estudadas por Owojori e Reinecke (2009), foi observada fuga para o controle na dose 1 já acima de 80%, ou seja, pequena quantidade de sódio já causou injúrias aos organismos. Essa ação pronunciada do NaCl no respectivo ensaio, possivelmente, está associada a características dos solos estudados, sendo que no respectivo estudo foi usado material de solo Argissolo Vermelho - Amarelo Distrófico com baixo teor de matéria orgânica, já os autores citados usaram solo artificial com 10% de turfa, conseqüentemente, o sódio ficou mais adsorvido.

Ellis et al. (2007), estudando diferentes solos, relataram que um dos atributos do solo que diminui a toxicidade do carbedazim foi o teor de matéria orgânica, devido ao aumento da CTC do solo.

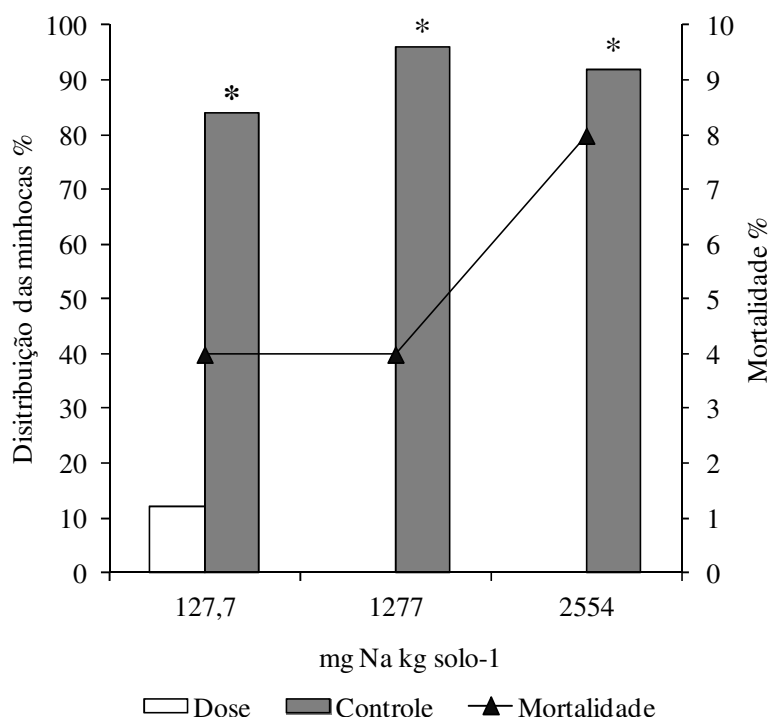


Figura 16: Distribuição das minhocas em % no controle e nas diferentes doses de contaminação com NaCl. O asterisco representa que houve significância na fuga das minhocas, pelo teste exato de Fisher a 5%.

No caso da baritina (**Figura 17**), na dose 1 a fuga foi significativa ($P < 0,05$) para o controle, entretanto, essa fuga foi de 68 %, o que indica baixo nível de toxicidade deste composto. Isto é também evidenciado pelos resultados para as maiores doses, em que a fuga das minhocas para o controle não foi significativa, pois na dose 2, 41% das minhocas ficaram na parte contaminada, e na dose 3, cerca de 44%. A baritina tem como componente principal o sulfato de bário, um sal que possui baixa solubilidade (BINMERDHAH, 2010), e, conseqüentemente baixo grau de toxicidade.

Lima (2011) avaliando o efeito da baritina sob o desenvolvimento de plantas de arroz (ambiente oxidado), verificou que a aplicação de até 3000 mg Ba kg de solo não interferiu no desenvolvimento das plantas, mesmo resultado foram observados por Magalhães (2011), utilizando a fonte de contaminação o sulfato de bário PA.

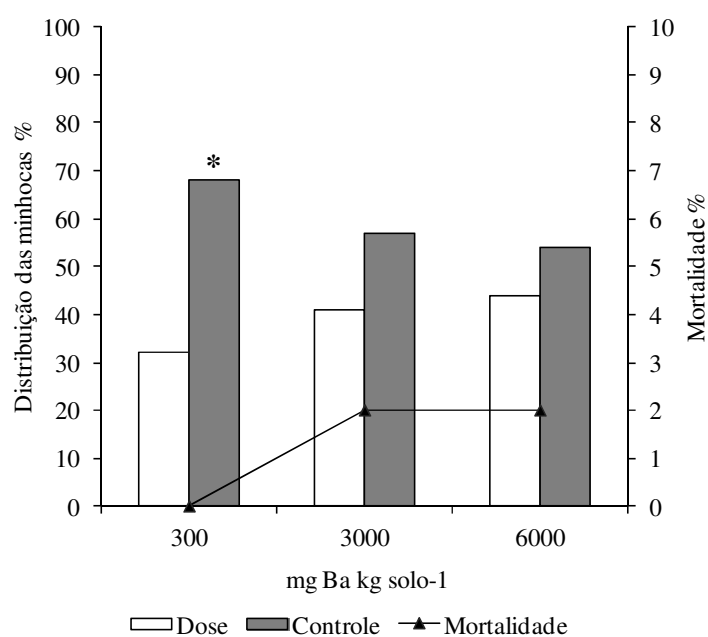


Figura 17: Distribuição das minhocas no controle e nas diferentes doses de contaminação com baritina. O asterisco representa que houve significância na fuga das minhocas, pelo teste exato de Fisher a 5%.

Para todas as doses do resíduo da centrífuga (**Figura 18**), a fuga para o controle foi significativa, entretanto, nas doses 1 e 2, a fuga das minhocas para o controle não ultrapassou os 80% proposto pela OECD (1984), que é considerado um ambiente contaminando, sendo respectivamente 66 % de fuga para a dose 1 e 67% para a dose 2.

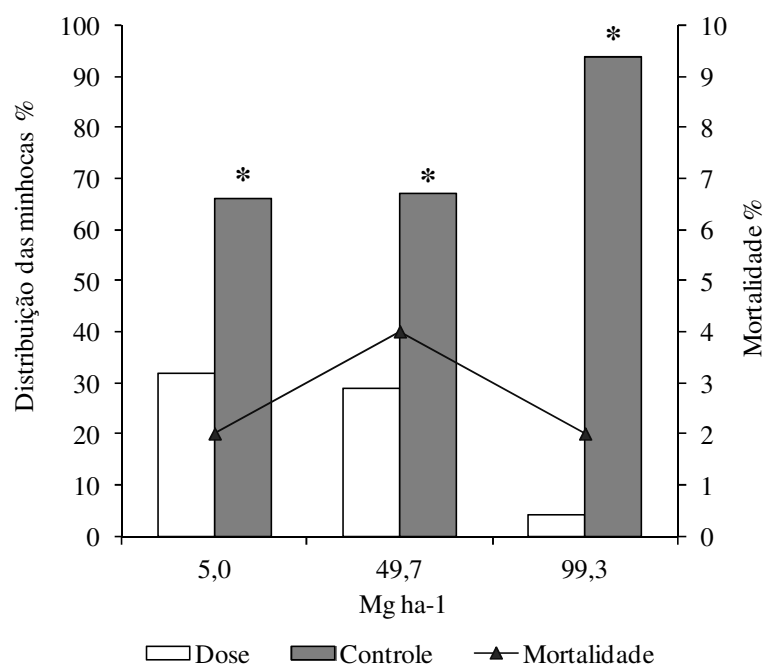


Figura 18: Distribuição das minhocas no controle e nas diferentes doses de contaminação com resíduo da centrífuga. O asterisco representa que houve significância na fuga das minhocas, pelo teste exato de Fisher a 5%.

Este comportamento está sendo atribuído ao fato de que nestas doses a quantidade de resíduo aplicado foi menor ($4,97 \text{ Mg ha}^{-1}$ e $49,7 \text{ Mg ha}^{-1}$, respectivamente dose 1 e dose 2) e consequentemente a quantidade de sódio aplicado não foi grande o suficiente para repelir mais de 80% das mesmas para o controle. Na dose 3 do resíduo da centrífuga 94% das minhocas migraram para o controle, demonstrando que essa quantidade de resíduo causa uma repelência muito grande às minhocas, nessa dose foram aplicadas $99,4 \text{ Mg ha}^{-1}$, o que equivale a ter aplicado $740 \text{ mg de Na kg}^{-1}$ de solo.

Para o tratamento com o resíduo proveniente do secador (**Figura 19**), em todas as doses, a fuga para o controle foi significativa, sendo que para a menor dose, 65% das minhocas ficaram no controle, não ultrapassando os 80% proposto pela OECD (1984). Entretanto, para as doses 2 e 3 do secador, a fuga para o controle ultrapassou os 80%, sendo 89% para a dose 2 e 98% para dose 3, demonstrando que essas doses são altamente restritivas a este bioindicador e, portanto, não podem ser aplicadas ao solo.

O bário é um elemento químico tóxico para os organismos, contudo, o bário presente no resíduo de cascalho de perfuração está na forma de sulfato de bário no qual apresenta baixa solubilidade $K_{ps} = 1,0 \times 10^{-10}$, (Mc CARTHY et al., 2007), e, consequentemente baixo grau de toxicidade.

De posse dessas informações, os resultados apresentados, anteriormente, (tratamento com cloreto de sódio e tratamento com baritina), indicam que o sódio é, possivelmente, o elemento mais restritivo à aplicação do resíduo, pois as mesmas concentrações de sódio usadas para o ensaio com cloreto de sódio estavam presentes nas respectivas doses para o resíduo do secador. O tratamento com a baritina fortalece esta hipótese, pois mostrou não ser tóxico para as minhocas, sendo as mesmas presente no resíduo do secador e da centrífuga ($300, 3.000$ e $6.000 \text{ mg Ba kg}^{-1}$).

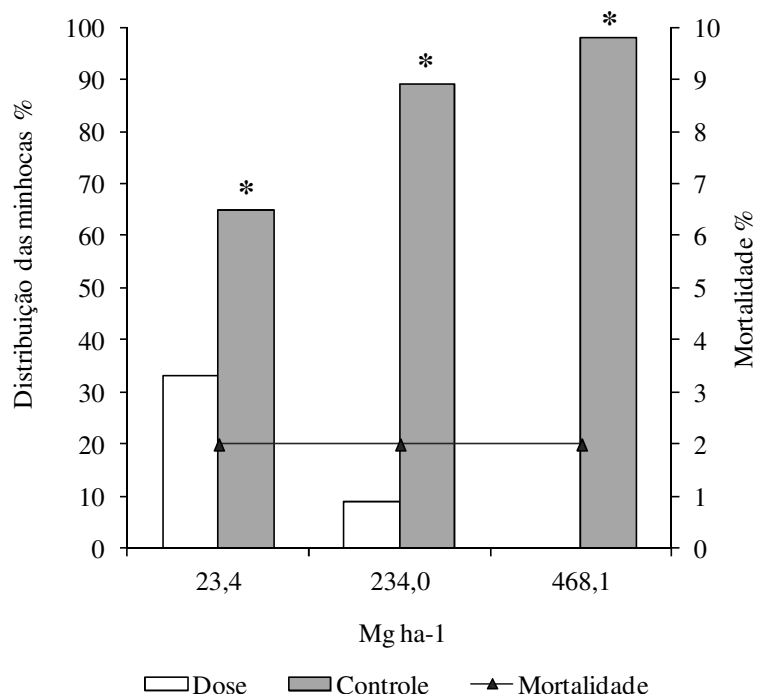


Figura 19: Distribuição das minhocas no controle e nas diferentes doses de contaminação com resíduo do secador. O asterisco representa que houve significância na fuga das minhocas, pelo teste exato de Fisher a 5%.

5.7 Teste de Toxicidade Aguda com Solo Natural

Para que o ensaio de toxicidade aguda seja validado, no tratamento controle (testemunha) não pode haver mortalidade acima de 10% (OECD, 1984). A mortalidade do tratamento controle do respectivo ensaio foi de 2,5%, portanto, o teste atendeu a este pressuposto e foi considerado como válido.

Foi feita a leitura do pH no primeiro e décimo quarto dia, como não houve diferença nos valores entre as duas épocas de leitura, se utilizou o valor da leitura do primeiro dia. A **Figura 20** mostra que o pH natural do solo é 4,9 (dose 0), sendo considerado solo extremamente ácido (MEURER, 2006). Com a aplicação dos resíduos do secador e da centrífuga ocorreu elevação do pH, sendo esta pronunciada para o resíduo do secador, em que na maior dose o pH atingiu valor de 7.8. Já no resíduo da centrífuga, na maior dose o pH ficou em torno de 7.2. A baritina não conduziu a elevação do pH, que permaneceu quase constante para todas as doses.

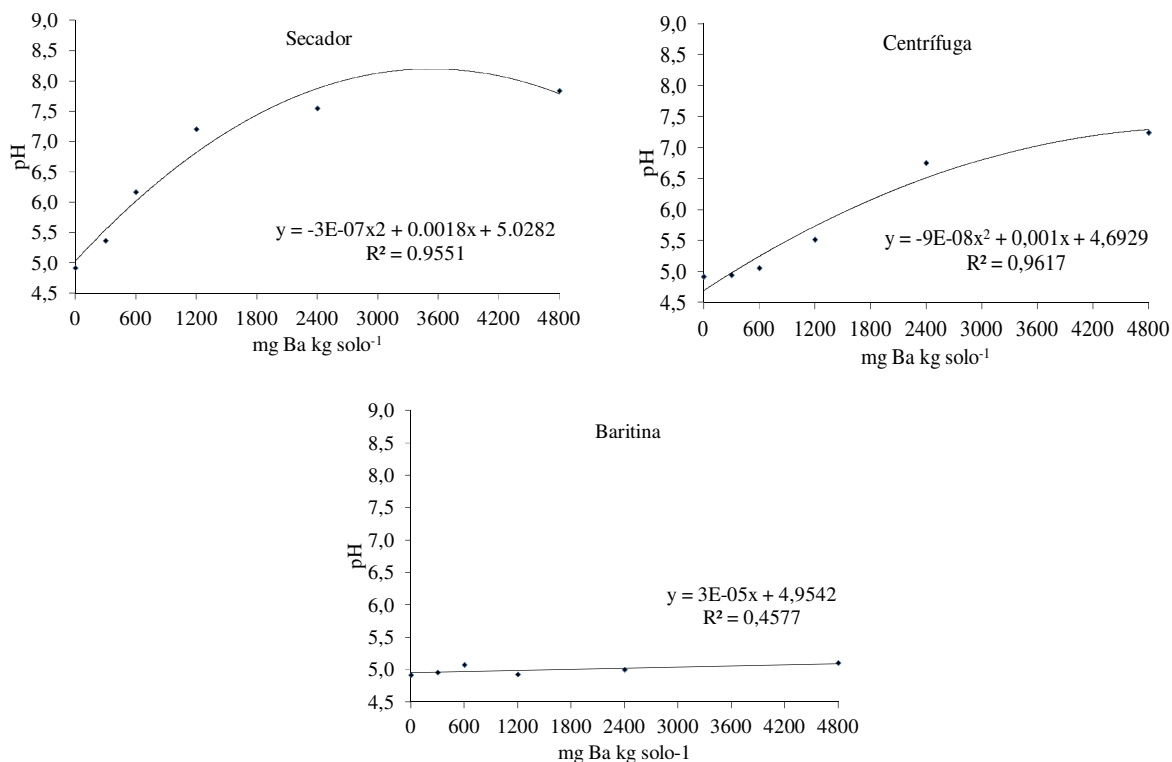


Figura 20: Influência dos resíduos secador, centrífuga e da baritina no pH dos tratamentos.

Para todas as doses dos 3 resíduos, a mortalidade ou fuga das unidades não ultrapassou 10% (**Figura 21**), portanto, não foi possível detectar as doses letais (DL50 e DL20). Entretanto, houve redução no peso de todas as minhocas para todos os tratamentos de todos os resíduos, inclusive para a testemunha, quando comparado o peso inicial e final das mesmas (**Figura 22**).

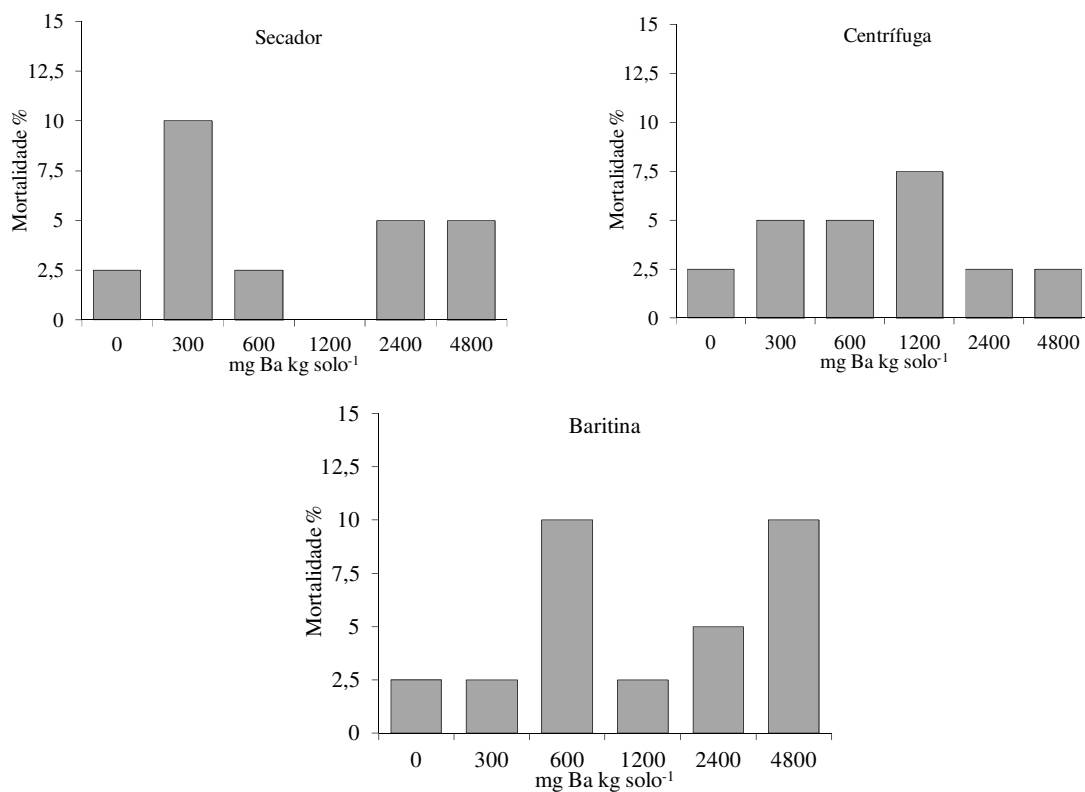


Figura 21: Mortalidade das minhocas em % para os resíduos do secador, da centrífuga e a baritina.

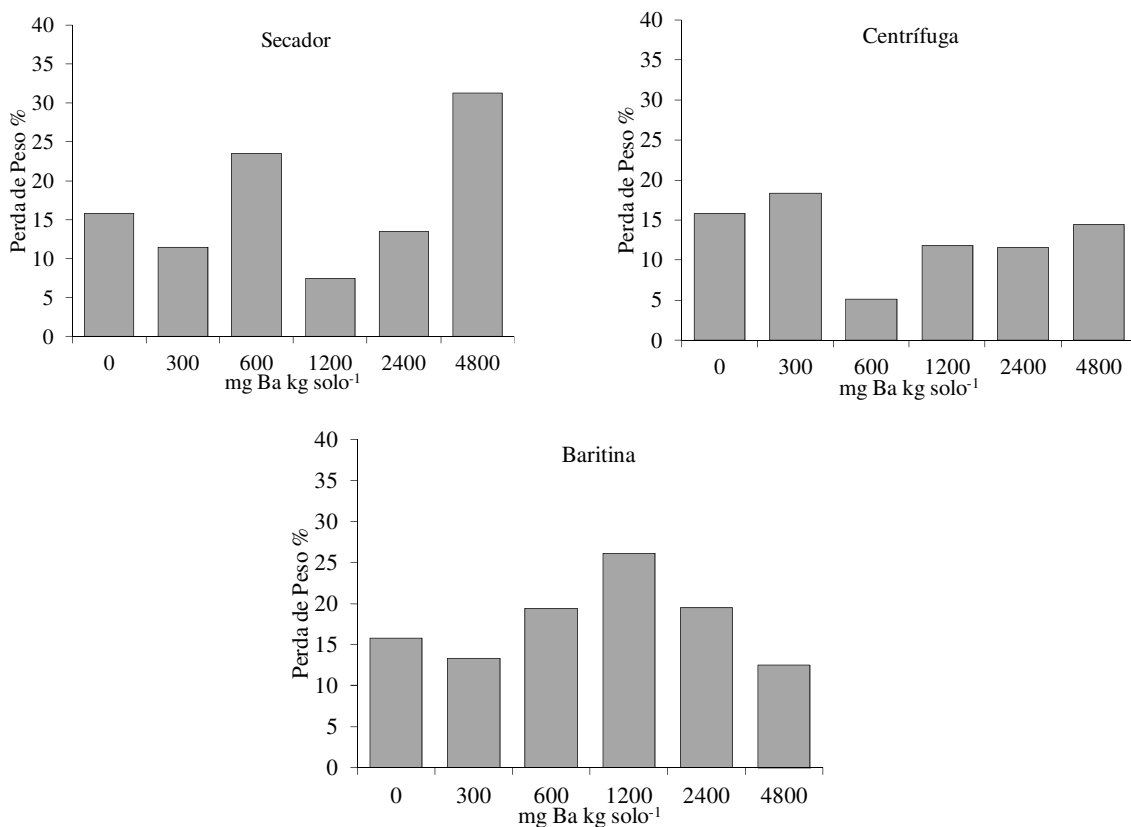


Figura 22: Perda de peso das minhocas em % para os resíduos do secador, da centrífuga e a baritina.

5.8 Teste de Toxicidade Aguda com Solo Artificial

Foi realizado o teste de toxicidade aguda dentro do teste de toxicidade crônica. Nesse ensaio não foi possível calcular a DL 50, visto que não houve morte ou fuga das minhocas para todas as doses para os dois resíduos.

Guzyte et al. (2011) trabalhando com solo artificial e testando diferentes doses de NaCl, observaram que, na dose de 6000 mg NaCl por kg de solo, houve mortalidade total das minhocas, sendo a DL50 de 5623 mg NaCl por kg de solo.

O resíduo em que se aplicou maior quantidade de Na foi o do secador. Em sua maior dose (3000 mg Ba kg⁻¹ solo e 234 Mg ha⁻¹) a concentração de NaCl foi 3248 mg kg⁻¹ de solo (valor convertido em NaCl). Quando se compara com Guzyte et al. (2011), este valor esteve muito abaixo da quantidade necessária para ocasionar morte das minhocas.

Para o resíduo do secador (Figura 23), nas doses 1500, 2100, 2700 e 3000 mg de Ba por kg de solo, as minhocas fugiram para a superfície ficando aderidas na parede das unidades experimentais, suspendendo a alimentação e consequentemente redução de peso, sendo esta uma forma de sobrevivência (resistência) desenvolvida para esse ambiente, ora hostil. Langdon et al. (1999) estudando minhocas *Lumbricus rubellus* observaram que as minhocas criaram resistência ao arsênio, e apresentaram reações comportamentais de enrolamento, rejeição, fuga para a superfície ou suspensão de alimento.

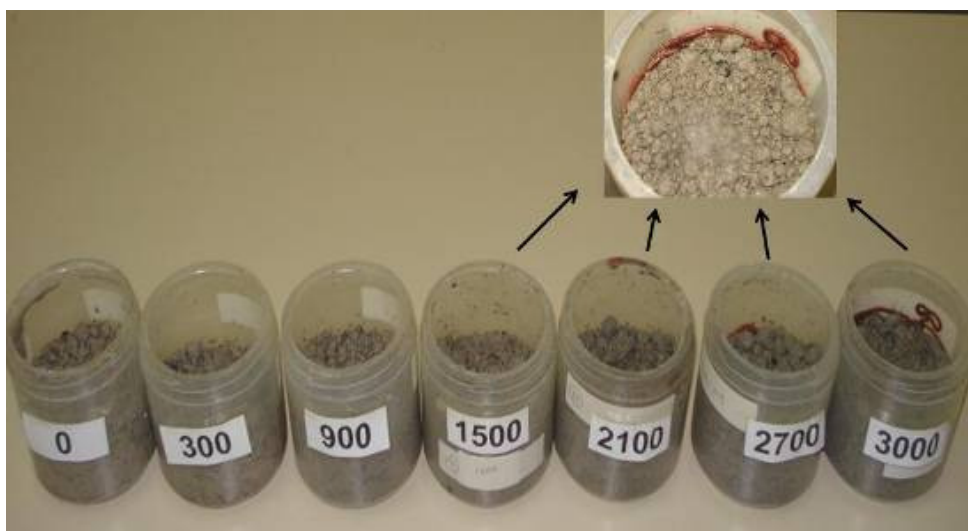


Figura 23: Ensaio de reprodução. Em destaque repulência das minhocas nas maiores doses nos tratamentos que receberam o resíduo do secador.

A **Figura 24** mostra que quando comparados o peso das minhocas no primeiro e no décimo quarto dia elas tiveram aumento de peso de 12,1 e 1,2%, respectivamente testemunha e dose 1 do secador; com redução de peso de 4,4, 6,7, 13,3 19,7 e 21,6%, respectivamente, dose 2, dose 3, dose 4, dose 5, dose 6 e dose 7 para o resíduo do secador. Esses resultados mostram que a partir da segunda dose, o resíduo do secador inibiu a alimentação das mesmas, devido, provavelmente, aos elevados teores de sais nessas doses (Tabela 37).

Já nos tratamentos que receberam o resíduo da centrífuga, as minhocas ficaram dentro do solo (**Figura 25**), contudo, semelhante ao que ocorreu com os tratamentos que receberam o resíduo do secador, ocorreu perda de peso, exceto na testemunha (**Figura 26**). O ganho de peso para as minhocas que estavam na testemunha foi de 12,1 %, e a redução de peso para as doses 1, dose 2, dose 3, dose 4, dose 5, dose 6 foi de 4,4, 0,3, 10,6, 7,2,14,4 e 17,2%, respectivamente.

A quantidade dos resíduos aplicados não foi suficiente para levar a morte das minhocas, porém, as mesmas perderam peso, isso indica que a aplicação dos resíduos está inibindo a alimentação, acarretando em perda de peso.

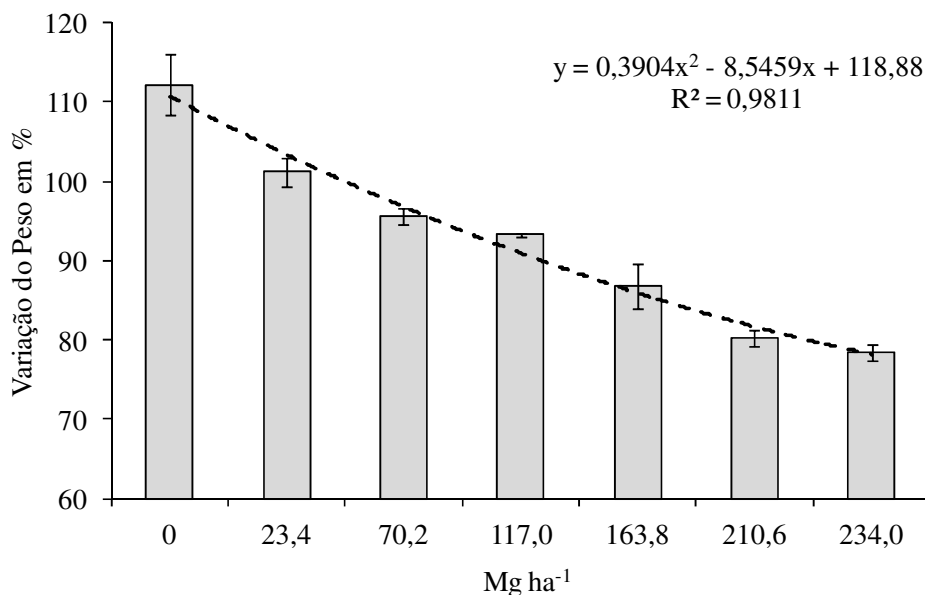


Figura 24: Variação do peso das minhocas em relação ao primeiro e décimo quarto dia após aplicação das diferentes doses do resíduo do secador.

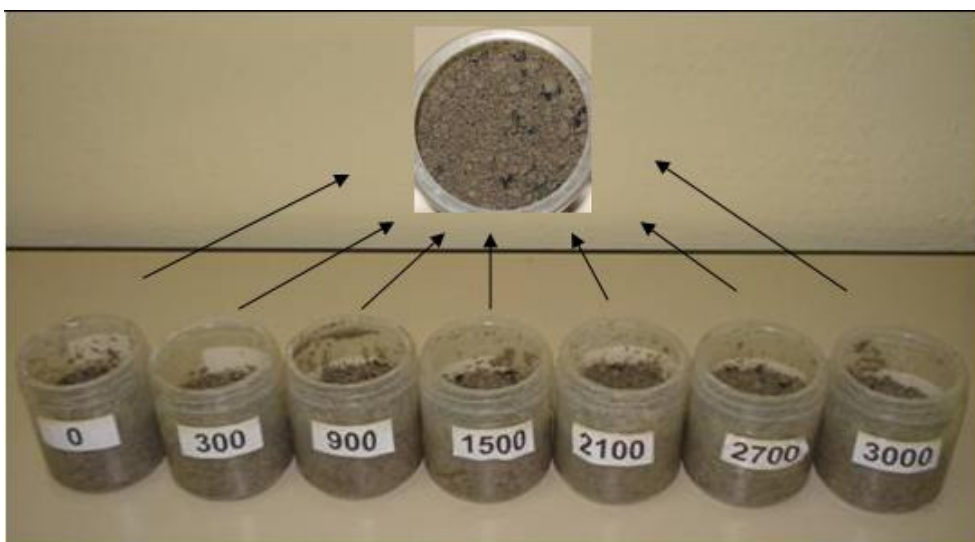


Figura 25: Condução do experimento submetido a diferentes doses do resíduo da centrífuga

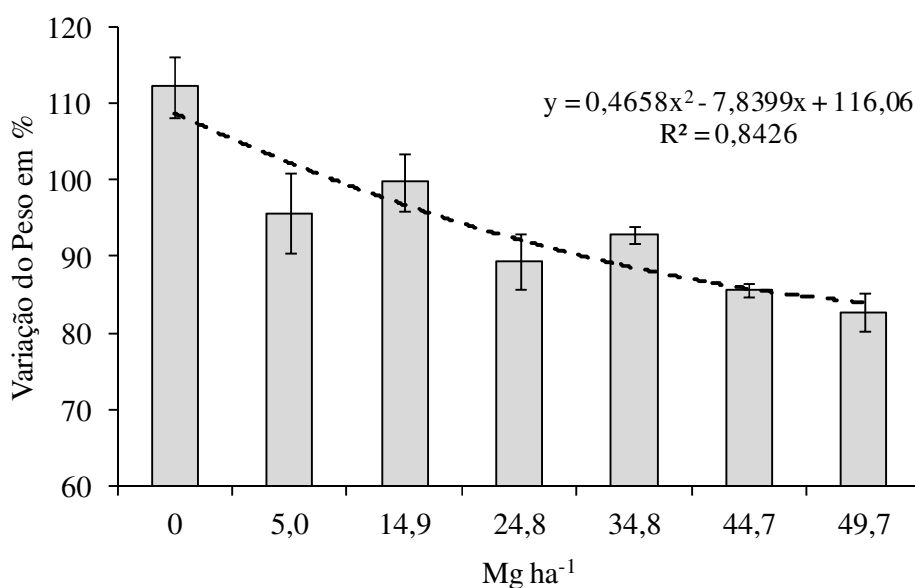


Figura 26: Variação do peso das minhocas em função do tempo e da aplicação das diferentes doses do resíduo e da centrífuga.

5.9 Teste de Toxicidade Crônica com Solo Artificial

No tratamento controle a produção em cada repetição ficou acima de 30 juvenis. O coeficiente de variação entre as repetições do controle foi de 23%, atendendo aos pré-requisitos para a validação do teste (ISO, 1997).

A produção média no controle foi de 40 juvenis; já na dose 1 (300 mg Ba por kg de solo) do resíduo do secador a produção média foi de 6,5, que corresponde a uma redução na produção de juvenis de 83,75%. Essa dose equivale à aplicação de 23,4 Mg do resíduo por hectare e 128 mg Na por kg de solo (**Figura 27**). A partir da dose 2 (900 mg Ba por kg de solo) não houve produção de juvenis, devido à grande quantidade do resíduo aplicado, e, consequentemente, elevados teores de sódio (**Figura 27**).

O NOEC que é a maior dose de efeito não observado, não pode ser calculado, visto que a primeira dose do resíduo aplicado foi muito alta, sendo a única que houve produção de juvenis. Contudo, o NOEC está entre 0 a 23,4 Mg ha⁻¹ (0 a 300 mg Ba por kg de solo). O LOEC que é a menor dose de efeito observado foi à dose 1, sendo a única dose que houve a produção de juvenis. A concentração efetiva encontrada para inibir a produção de 50% de juvenis (EC 50) para o resíduo do secador foi de 20,91 Mg ha⁻¹.

Para o resíduo da centrífuga (**Figura 28**), na dose 1 a produção média de juvenis foi de 37,75, não havendo diferença estatística entre a testemunha, cuja produção média foi de 40 juvenis (Teste de Dunnett). Essa dose corresponde à aplicação de 4,97 Mg ha⁻¹ e 37 mg Na por kg de solo. Na dose 2, a produção média foi de 16,75 juvenis. Quando comparada com a produção da testemunha, existe diferença estatística (Teste de Dunnett), pois a redução da produção foi de 58,13%. Nessa dose, foi aplicada ao solo uma quantidade de resíduo de 14,9 Mg ha⁻¹ e 112 mg Na por kg de solo. Na dose 3, a produção média foi de 5 juvenis, uma redução na produção de 87,5 % quando comparado com a produção da testemunha. Nessa dose, à aplicação foi de 24,8 Mg ha⁻¹ e 187 mg Na por kg de solo. A partir da dose 4 não houve produção de juvenis, isso ocorreu devido à grande quantidade do resíduo da centrífuga aplicado no solo, e, consequentemente, à aplicação de elevados teores de sódio.

O NOEC (maior dose de efeito não observado) foi a dose 1, 4,97 Mg ha⁻¹, pois foi a primeira e única dose que não diferiu estatisticamente da testemunha. O LOEC (menor dose de efeito observado) foi à dose 2 (900 mg Ba por kg de solo, 14,9 Mg ha⁻¹ e 112 mg Na por

kg de solo), pois foi a primeira dose que diferiu estatisticamente do controle, ou seja, a produção de juvenis foi significativamente menor que a produção da testemunha. A concentração efetiva para inibir a produção de 50% de juvenis (EC50) para o resíduo da centrífuga foi de 13,2 Mg ha⁻¹.

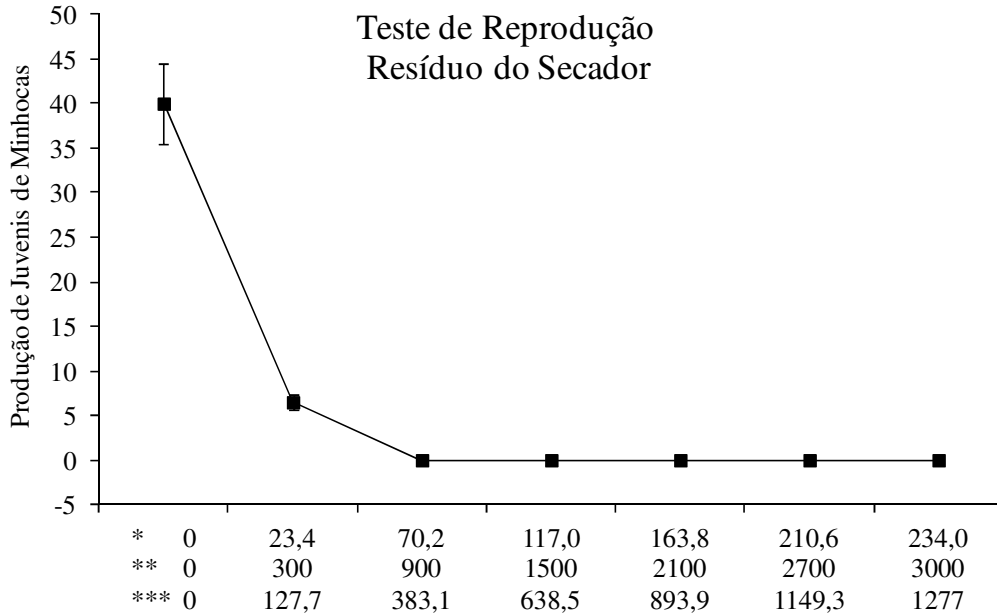


Figura 27: Produção média de juvenis de minhocas no resíduo do secador, (*) aplicação do resíduo em Mg ha⁻¹ a uma profundidade de 20 cm; (**) teores de Bário mg.kg⁻¹ de solo e (***) teores de sódio mg kg⁻¹ de solo.

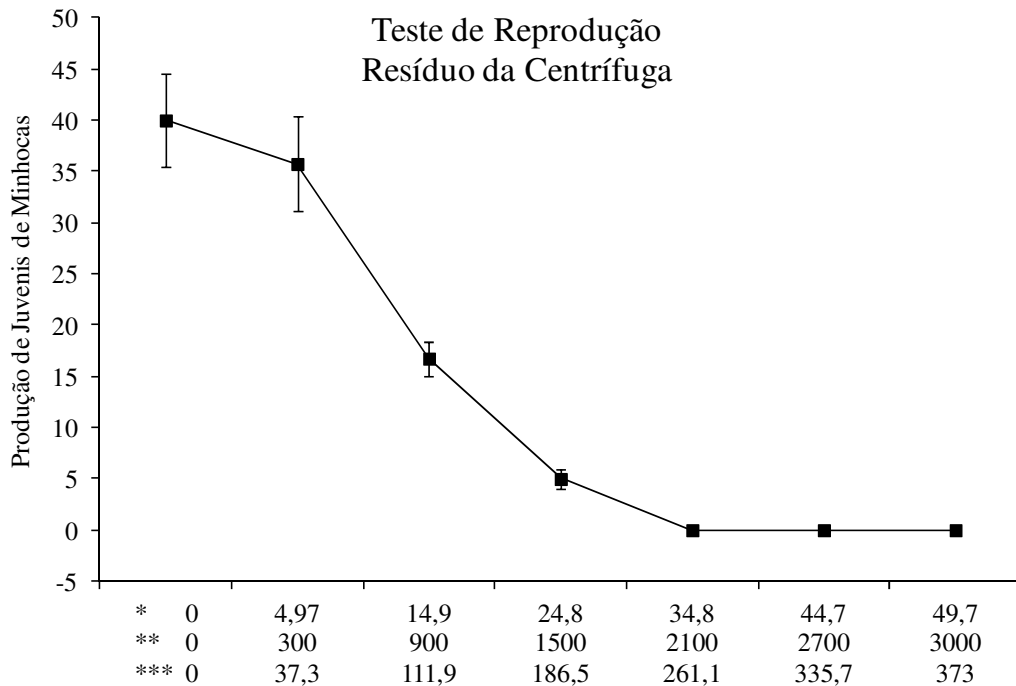


Figura 28: Produção média de juvenis de minhocas no resíduo do secador, (*) aplicação do resíduo em Mg ha⁻¹ a uma profundidade de 20 cm; (**) teores de Bário mg.kg⁻¹ de solo e (***) teores de sódio mg kg⁻¹ de solo.

Ao comparar a produção de juvenis entre o resíduo do secador e da centrífuga, analisando somente a concentração de bário, se observa que na dose de 300 mg Ba por kg de solo a produção de juvenis para o resíduo da centrífuga foi aproximadamente 5,7 vezes maior que o resíduo do secador. Ainda comparando a produção de juvenis (dose 300 mg Ba por kg de solo para o resíduo do secador) com a dose 1500 mg Ba por kg de solo do resíduo da centrífuga, a concentração de bário foi 5 vezes maior que a presente no resíduo do secador e a produção de juvenis foi semelhante, sendo 6,5 para o resíduo do secador e 5 para o resíduo da centrífuga. Portanto, a redução na produção de juvenis não foi ocasionada pelo bário, visto que o bário presente nos resíduos está na forma de sulfato de bário, sendo este um sal muito insolúvel em ambiente oxidado (Tabela 19).

Ao compararmos a quantidade de resíduo e sódio aplicado na dose 1 do secador (23,4 Mg ha⁻¹ e 127,7 mg Na kg⁻¹ solo, respectivamente) com a quantidade de resíduo e sódio aplicado na dose 3 para o resíduo da centrífuga (24,8 Mg ha⁻¹ e 186,5 mg Na kg⁻¹ solo, respectivamente), se observa que a produção é semelhante, sendo 6,5 juvenis para o resíduo do secador e 5,0 para a o resíduo da centrífuga.

Devido a esses resultados, possivelmente o elemento que esteja conferindo maior restrição à aplicação do resíduo seja o sódio já que, segundo Owojori et al. (2009), um efeito adverso da salinidade é a diminuição da produção de juvenis. Ainda, a quantidade de resíduo aplicada é grande, podendo, de alguma forma, estar intensificando a ação deste elemento.

Owojori et al. (2008) relataram em seu estudo que a aplicação de sódio simultaneamente ao zinco intensificou a toxicidade desses compostos, quando comparados seus efeitos separados. Owojori e Reinecke (2010), verificaram efeito sinérgico entre a salinidade e o cobre, aumentando a toxicidades desse compostos.

Owojori et al (2008) trabalhando com solo artificial e testando diferentes doses de NaCl, com intuito de quantificar a concentração de NaCl necessária para inibir a produção de juvenis em 50% (EC₅₀), verificaram que 2020 mg de NaCl por kg de solo é quantidade necessária para inibir a reprodução em 50%, e concluiu que as concentração de NaCl que não causam toxicidade às plantas, podem causar toxicidade às minhocas

Owojori e Reinecke (2010) avaliando o efeito da salinidade sobre o desenvolvimento da espécie de Oligochaeta (*Aporrectodea caliginosa*) em duas épocas (chuvosa e seca) verificaram que a toxicidade por salinidade foi mais baixa no período chuvoso, o que foi atribuído à lixiviação de sais promovida pelo excesso de água.

Natal da Luz et al. (2009), avaliando a resposta de minhocas (*E. Andrei*) sob o efeito da aplicação de lama de esgoto de indústria de galvanoplastia verificou, que ao aplicar de 6 Mg ha⁻¹ desse resíduo houve redução na produção de juvenis, comportamento este, atribuído a elevados teores de cromo (IV). Assim, se pode inferir que as minhocas são bons bioindicadores da qualidade do solo, quanto a contaminação por resíduos aplicados ao solo.

5.10 CONCLUSÕES

- No ensaio comportamental a aplicação do resíduo do secador ao solo foi restritiva a partir da dose 2 e na centrífuga na dose 3.
- sódio é o elemento presente nos resíduos que se demonstrou como fator mais limitante quando aplicados aos solos.
- A quantidade de resíduo aplicado não foi suficiente para levar a morte 50 % dos indivíduos, entretanto, a aplicação dos resíduos levaram à redução do peso das minhocas.
- A concentração efetiva para inibir a produção de 50% de juvenis (EC_{50}) para o resíduo da centrífuga foi de $13,2 \text{ Mg ha}^{-1}$.
- A concentração efetiva encontrada para inibir a produção de 50% de juvenis (EC_{50}) para o resíduo do secador foi de $20,91 \text{ Mg ha}^{-1}$.

6 CONCLUSÕES GERAIS

- A condição de redução promoveu aumento nos teores de bário nas frações de maior labilidade e a redução nas frações de menor labilidade, para ambos os resíduos, entretanto, a maior quantidade de bário está na fração residual.
- Dentre os elementos presentes na composição dos resíduos, o sódio se mostrou como o mais limitante ao desenvolvimento das plantas, uma vez que suas elevadas concentrações nas raízes e na parte aérea apresentaram alta correlação negativa significativa.
- A concentração efetiva para inibir a produção de 50% de juvenis (EC_{50}) para o resíduo da centrífuga foi de $13,2 \text{ Mg ha}^{-1}$.
- A concentração efetiva encontrada para inibir a produção de 50% de juvenis (EC_{50}) para o resíduo do secador foi de $20,91 \text{ Mg ha}^{-1}$.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resíduos empregados no estudo foram classificados, segundo as normas ABNT/NBR 10004 (2004), como resíduos classe II A: Não perigoso e não inerte em função dos teores de alumínio, cloreto, ferro, fluoreto, sódio e fenóis totais terem ultrapassado seus respectivos valores máximos permitidos no ensaio de Solubilização (norma 10006). Entretanto, os elementos que conferem maior restrição à aplicação dos resíduos ao solo são o bário e o sódio, sendo o primeiro confirmado através de ensaios com coluna de lixiviação, e o segundo através dos ensaios com plantas e *Eisenia andrei*.

Através do ensaio com colunas de lixiviação se verificou que, na condição de oxidação, a quantidade de bário lixiviada foi muito baixa, independente das doses testadas, não ultrapassando o padrão de potabilidade de água. Contudo, em ambiente reduzido, o bário teve sua solubilidade aumentada, e, conseqüentemente, foram encontrados maiores teores no extrato lixiviado, valores estes acima do valor máximo permitido para o padrão de potabilidade de água, demonstrando risco de contaminação de águas subterrâneas. Assim, se conclui que estes resíduos não devem ser dispostos em ambientes que possam sofrer alagamento.

A menor dose aplicada dos resíduos não interferiu no crescimento das plantas de arroz, na condição de oxidação, devido os teores de sódio serem baixos e não haver a solubilização do bário.

Nos testes ecotoxicológicos se verificou que a dose 1 (300 mg de Ba por kg de solo), que corresponde a aplicação de 4,97 Mg ha⁻¹ do resíduo da centrífuga, não interferiu na reprodução das minhocas.

Em relação ao resíduo do secador foi observado que a dose 1 (300 mg de Ba por Kg de solo), correspondente a 23,4 Mg ha⁻¹, interferiu na reprodução das minhocas. Apesar de que na União Européia, EUA e Canadá este tipo de ensaio é exigido pela legislação ambiental, no Brasil não há este tipo de exigência. Desta forma, se considerássemos do ponto de vista legal no Brasil ou na Europa, a utilização desse resíduo poderia ser impedida em território europeu, apenas com base na avaliação ecotoxicológica. No entanto, há que se considerar, que nesta dissertação apenas alguns ensaios ecotoxicológicos foram realizados, podendo se obter resultados ligeiramente diferentes se utilizados outras espécies padrão.

Comparando os ensaios (plantas de arroz e a espécie de minhocas *Eisenia andrei*), pode ser verificado que as minhocas são organismos mais sensíveis que as plantas de arroz, respondendo de forma mais segura à toxicidade dos resíduos quando dispostos no ambiente.

A menor dose do resíduo da centrífuga não interferiu na reprodução das minhocas, sendo assim, utilizando as minhocas como atributo de avaliação da toxicidade dos resíduos, é possível dispor o resíduo da centrífuga em quantidades de até 4,97 Mg ha⁻¹. Extrapolando esse valor, considerando que na perfuração do poço em estudo foram gerados 482,9 Mg de resíduo, seria necessário, aproximadamente, 98 hectares para dispor todo esse resíduo de modo seguro. Contudo, são necessários novos estudos no tema de ecotoxicologia e resíduos de perfuração de poços de petróleo, inclusive com outros organismos e/ou plantas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-10004: Classificação de resíduos. Rio de Janeiro, 2004. 71p.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-10005: Lixiviação de resíduos. Rio de Janeiro, 2004. 16p.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-10006: Solubilidade de resíduos. Rio de Janeiro, 2004. 3p.
- ABREU, C. A.; LOPES, A. S.; SANTOS, G. C. G. Micronutrientes. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H. V.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Eds.). Fertilidade do solo. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 680.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR), Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services. Toxicological profile for barium. TP-91-03, Atlanta, GA, 1992.
- ALLOWAY, B. J. Heavy metals in soils. New York: J. Wiley, 1990. 339 p.
- AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. m. As bases toxicológicas da ecotoxicologia. São Carlos: ed.Rima, 2003. 322p.
- BALDI, F.; PEPI, M.; BURRINI, D.; KNIEWALD, G.; LANCIOTTI, E. Dissolution of Barium from barite in sewage sludges and cultures of *Desulfovibrio desulfuricans*. ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY. Vol. 62, No. 7, p. 2398–2404, July 1996.
- BARBOSA FILHO, M.P. Toxidez de ferro em arroz irrigado. In: REUNIÃO SOBRE FERRO EM SOLOS INUNDADOS, 1., 1987, Goiânia. Anais. Goiânia: Embrapa-CNPAP, 1987. p.113-133. (Embrapa- -CNPAP. Documentos, 22).
- BERTONCINI, E. I.; MATTIAZZO, M. E. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. R. Bras. Ci. Solo, v. 23 p737-744, 1999.
- BIGNELL, D.; CONSTANTINO, R.; CSUZDI, C.; KARYANTO, A.; KONATÉ, S.; LOUZADA, J. N. C.; SUSILO, F.X.; TONDOH, J. E.; ZANETTI, R. Macrofauna. In: MOREIRA, F. m. S.; HUISING, E. J.; BIGNELL, D. E. (Eds.). Manual de biologia dos solos tropicais: amostragem e caracterização da biodiversidade. Lavras: UFLA, 2010.
- BOSCO, M. R. O.; OLIVEIRA, A. B.; HERNANDEZ, F. F. F.; LACERDA, C. F. Influência do estresse salino na composição mineral da berinjela. Revista Ciência Agronômica, v. 40, n. 2, p.157-164, abr-jun, 2009.
- 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>. Acesso em: 20 de janeiro de 2013.
- CHASIN, A.A.M. & PEDROZO, M.F.M. O estudo da toxicologia. In: As bases toxicológicas da ecotoxicologia. Azevedo FA & Chasin AAM (Eds.) Rima/InterTox, São Carlos/São Paulo. 2004, 340 p.

- CHEN, C.C.; DIXON, J.B.; TURNER, F.T. Iron coatings on rice roots: morphology and models of development. *Soil Science Society of America Journal*, v.44, p.1113-1119, 1980.
- CHOUDHURY, H.; CAREY, R. Barium and barium compounds. *Concise Int. Chem. Assessment Doc.33. Int. Prog. Chem. Safety, World Health Organ., Geneva*. 2001. Disponível em <<http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad33.htm>> Acesso em: Abril 2012
- CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA n. 420, de 28 de janeiro de 2009. Brasília, 16 p.
- COSCIONE, A.R. & BERTON, R.S. Barium extraction potential by mustard, sunflower and castor bean. *Sci. Agric.*, v 66, p 59-63, 2009.
- DARLEY, H.C.H. & GRAY, G.R., *Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids*, Fifth Edition, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1988, 100 p.
- DeDATTA, S.K. *Principles and practices of rice production*. New York, John Wiley, 1981, 618p.
- DEMAJOROVIC, J. “Da política tradicional de tratamento do lixo à política de gestão de resíduos sólidos: as novas prioridades”, *Revista de Administração de Empresas*, v.35, p. 88-93, 1995.
- EDWARDS, C.A. Chapman and Hall. *Biology and Ecology of Earthworms*, London, 1977, 333 p.
- EGON, J. M. *Fundamentos de Química do Solo*. Porto Alegre, p. 172-180, 2010.
- ELLIS, S.R.;HODSON, M. E. The influence of different artificial soil types on the acute toxicity of carbendazim to the earthworm *Eisenia fetida* in laboratory toxicity tests. *European Journal of Soil Biology* v.43 p.239-245. 2007.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. *Manual de métodos de análises de solos*. 2 ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPQ, 1997, 214p.
- EPA US- United States Environmental Protection Agency. Toxicological. CFR Part 435, Effluent Limitation Guidelines for the Oil and Gas Extraction Point Source Category; Proposed Rule. Environmental Protection Agency, Washington, DC. April 2000.
- EPA US- United States Environmental Protection Agency. Toxicological. Profile of the Oil and Gas Extraction Industry. In: Sector Notebook Project, EPA/310-R-99-006, October 2000.
- FAGERIA, N. K. *Adubação e nutrição mineral da cultura de arroz*. Rio de Janeiro: Campus: EMBRAPA - CNPAF, 1984. 341p.
- 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.
- FÖRSTER, B.; VAN GESTEL, C.A.M.; KOOLHAAS, J.E.; NENTWIG, G.; RODRIGUES, J.M.L.; SOUZA, J.P.; JONES, S.E.; KNACKER, T. Ring-testing and Field-validation of a Terrestrial model Ecosystem (TME) – An instrument for testing potentially harmful substances: Effects of carbendazim on organic matter breakdown and soil fauna feeding activity. *Ecotoxicology*. vol. 13, 129-141p 2004.
- GARCIA, G. O.; FERREIRA, P. A.; MIRANDA, G. V.; Neves, J. C. L.; Moraes, W. B.; Santos, D. B. Teores foliares dos macronutrientes catiônicos e suas relações com o sódio em plantas de milho sob estresse salino. *IDESIA (Chile)*. v. 25, 93-106, 2007.

- 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.
- 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.
- GUZYTE, G.; SUJETOVIENE, G.; ZALTAUSKAITE, J. Effects of salinity on earthworm (*Eisenia fetida*). *Environmental Engineering- disponível- http://old.vgtu.lt/leidiniai/leidykla/Enviro2011/Articles/1/111_114_Guzyte_others.pdf*, acessado 05/01/2012.
- ISO 11466 International Standard: Soil quality– Extraction of trace elements soluble in aqua regia, 1995. 24 p.
- ISO. Soil quality – Avoidance test for testing the quality soils and toxicity of chemical – Test with earthworms (*Eisenia fetida*). ISO draft 238. International Standard Organization. Paris, France. 2003.
- ISO. Soil quality – Effects of pollutants on earthworms (*Eisenia fetida*). Part 2. Determination of Effects on Reproduction. ISO 11268-2, International Standard Organization, Geneva. 1997.
- KABATA-PENDIAS, A. Trace elements in soils and plants. 4ª ed. Boca Raton - Florida, 2010, 315 p.
- KUPERMAN, R.G.; CHECKAL, R.T.; SIMINI, M.; PHILLIPS, C.I.; SPEICHER, J.A. & BARCLIFT, D.J. Toxicity benchmarks for antimony, Ba and beryllium determined using reproduction endpoints for *Folsomia candida*, *Eisenia fetida* and *Enchytraeus crypticus*. *Environ. Toxic. Chem.*, 25:754-762, 2006.
- LARCHER, W. 2000. *Ecofisiologia Vegetal*. ed RiMa Artes e Textos, São Carlos, 531 p.
- LAVELLE, P.; SCHAEFER, R.; ZAIDI, Z.. Soil ingestion and growth in millsonia anomala, a tropical earthworms, as influenced by the quality of the organic matter ingested. *Pedobiologia*, 33:379-388, 1989.
- LAZO, R. A. Nitrogênio, arsênio, bário e estado nutricional de plantas de milho cultivadas em latossolos tratados com lodo de esgoto. 2010. 130f. Tese (Doutorado em Agronomia Produção Vegetal). Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Unesp, Câmpus de Jaboticabal. Jaboticabal, SP, 2010.
- LIMA JUNIOR, J. A., PEREIRA DA SILVA, A. L. Estudo do processo de salinização para indicar medidas de prevenção de solos salinos. *ENCICLOPÉDIA BIOSFERA*, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.6, n.11, p. 1-21, 2010.
- LIMA, V. L. A. Efeitos da qualidade da água de irrigação e da fração de lixiviação sobre a cultura do feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.) em condições de lisímetro de drenagem. 1998. 87 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1998.
- LUKKARI, T., AATSINKI, M., VÄISÄNEN, A., HAIMI, J. Toxicity of copper and zinc assessed with three different earthworm tests. *Appl. Soil Ecol.* v.30, p.133–146. 2005.
- MAGALHÃES, D. P.; FERRÃO FILHO, A. S. A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. *Oecol. Bras.*, 12 (3): 355-381, 2008.

- MAGALHÃES, M. O. L.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; ZONTA, E.; LIMA, L. S.; PAIVA, F. S. D. Mobilidade de bário em solo tratado com sulfato de bário sob condição de oxidação e redução. *Química Nova*, v. 34, p. 1544-1549. 2011.
- MAGALHÃES, M. O. L. Avaliação do potencial de espécies de eucalipto na remediação de áreas contaminadas com metais pesados. 2008. 58f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2008.
- MAGALHÃES, M. O. L.. Dinâmica do bário em solos contaminados por resíduos oriundos da perfuração de poços de petróleo. 2011. 161f. Tese (Doutorado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2011.
- 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.
- MELO, E. E. C., NASCIMENTO, C. W. A., SANTOS, A. C. Q., SILVA, A. S. Disponibilidade e fracionamento de Cd, pb, Cu e Zn em função do pH e tempo de incubação com o solo. *Ciênc. agrotec.*, Lavras, v. 32, n. 3, p. 776-784, maio/jun., 2008.
- 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.
- MUNNS, R. Comparative physiology of salt and water stress. *Plant Cell and Environment, Plant, Cell and Environment*.v. 25, p. 239–250, 2002.
- NATAL-DA-LUZ, T. ; RIBEIRO, R.; SOUZA, J. P. Avoidance tests with collembola and earthworms as early screening tools for site-specific assessment of polluted soils. *Environ. Toxicol. Chem.* vol. 23, nº 9, 2004. 2188-2193p.
- NATAL-DA-LUZ, T.; TIDONA, S.; JESUS, B.; MORAIS, P V.; SOUSA, J. P. The use of sewage sludge as soil amendment. The need for an ecotoxicological evaluation. *J Soils Sediments*, v. 9, p.246–260. 2009.
- 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.
- ORGANISATION FOR ECONOMIC COOPERATION AND DEVELOPMENT (OECD). Guia para Testes Químicos, OECD 207. Acute Oral Toxicity-Acute Toxic Class Method. Organization for Economic Cooperation and Development, Paris, 1984.
- OWOJORI, O.J.; REINECKE, A J. Effects of natural (flooding and drought) and anthropogenic (copper and salinity) stressors on the earthworm *Aporrectodea caliginosa* under field conditions. *Applied Soil Ecology*, v. 44, p. 156–163. 2010.
- OWOJORI, O.J.; REINECKE, A. J. Avoidance behavior of two eco-physiologically different earthworms (*Eisenia fetida* and *Aporrectodea caliginosa*) in natural and artificial saline soils. *Chemosphere*, v.75 279-283. 2009.
- OWOJORI, O.J.; REINECKE, A. J.; ROZANOV A. B. Effects of salinity on partitioning and toxicity of zinc in the earthworms *Eisenia fetida*. *Soils Biology & Biochemistry* v.40, p. 2385-2393. 2008.

- OWOJORI, O.J.; REINECKE, A.J.; VOUA-OTOMO, P. REINECKE, S.A. Comparative study of the effects of salinity on life-cycle parameters of four soil-dwelling species (*Folsomia candida*, *Enchytraeus doerjesi*, *Eisenia fetida* and *Aporrectodea caliginosa*). *Pedobiologia*, v. 52 p.351—360, 2009.
- PONNAMPERUMA, F.N. The chemistry of submerged soils. *Advances in Agronomy*, New York, v. 24, p. 29-96, 1972.
- POSTGATE, J. R.; The sulphate-reducing bacteria, University Press: Cambridge, 1984, 85p.
- POZEBON, D.; LIMA, E.C.; MAIA, S.M.; FACHEL, J.M.G. (2005) Heavy metals contribution of non-aqueous fluids used in offshore oil drilling. *Fuel* 84: 53-61.
- RAGHU, V. Accumulation of elements in plants and soils in and around mangampeta and Vemula barite mining areas, Cuddapah District, Andhra Pradesh, India. *Environmental Geology*, v. 40, p. 1265–1277, 2001.
- RODRIGUES, L. N., FERNADES P. D., GHEYI, H. R., NERY, A. R., CORREIA, K. G. Produção de arroz em condições de salinidade a partir de mudas formadas com e sem estresse salino: R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental, Campina Grande, Suplemento, p.95-100, 2005.
- 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 assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chemical Acta*, v. 382, p.317-327, 1999.
- SCHAFFEL, S. B. A questão ambiental na etapa de perfuração de poços marítimos de óleo e gás no Brasil. 2002. 130 f. Dissertação (Mestre em Ciências em Planejamento Energético) – COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2002.
- SHU-ZHENG, P. Oxigen. In: TIAN-YEN, Y., *Physical chemistry of paddy soils*. Berlin: Springer-Verlag, 1985. p.47-68.
- SILVA, L.S.; SOUSA, R.O.; POCOJESKI, E. Dinâmica da matéria orgânica em ambientes alagados. In: SANTOS, G.A.; SILVA, L.S.; CANELLAS, L.P.; CAMARGO, F.A.O. *Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais*. 2. ed. Porto Alegre: Ed. metrópole, 2008. p. 526 – 543.
- SIMÃO, J.B.P.; SIQUEIRA, J.O. Solos contaminados por metais pesados: características, implicações e remediações. *Recuperação de áreas degradadas*, Belo Horizonte, v.22, n.210, p.18-26, mai-jun, 2001. (Informe Agropecuário).
- SISINNO, C. L. S.; BULUS, m. R. m.; RIZZO, A. C.; MOREIRA, J. C. Ensaio de Comportamento com minhocas (*Eisenia fetida*) para Avaliação de Áreas Contaminadas: Resultados Preliminares para Contaminação por Hidrocarbonetos. *J. Braz. Soc. Ecotoxicol.*, v. 1, n. 2, 2006
- SOUSA, KALLY ALVES DE. Avaliação da biogênese de sulfeto sob diferentes concentrações de bactérias redutoras de nitrato, bactérias redutoras de sulfato e nitrato. Rio de Janeiro, 2009. 145 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- SUWA, R.; JAYACHANDRAN, K., NGUYEN, N.T.; BOULENOUAR, A.; FUJITA, K.; SANEOKA, H. Barium toxicity effects in soybean plants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v.55, p.397-403, 2008.

- TABELA PERIÓDICA ONLINE. Fonte:
HTTP://www.tabela.oxigenio.com/metais_alcalinos_terrosos/elemento_quimico_bario.htm.
Acesso em 10/04/2012.
- TANAKA, A.; NAVASERO, S.A. Growth of the rice plant on acid sulfate soils. *Soil Science and Plant Nutrition*, v.12, p.107-114, 1966.
- TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C. A.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. *Análise de solo, plantas e outros materiais*. 2.ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p. (Boletim Técnico, n° 5).
- TESTER, M.; DAVENPORT, R. Na⁺ tolerance and Na⁺ transport in higher plants. *Annals of Botany*, Oxford, v.91, p.503-527, 2003.
- THOMPSON, L.; THOMAS, C.D.; RADLEY, J.M.A.; WILLIAMSON, S.; LASTON, J.H. The effect of earthworms and snails in a simple plant community. *Oecologia*, 95:171-175. 1993.
- VANZIN, EMERSON. Procedimento para análise da viabilidade econômica do uso do biogás de aterros sanitários para geração de energia elétrica: aplicação no Aterro Santa Tecla. 2006. 93 f. (Dissertação de mestrado em Engenharia). Faculdade de Engenharia e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, RS, 2006.
- VIANA, S. B. A.; FERNANDES, P. D.; GHEYI, H. R.; SOARES, F. A. L.; CARNEIRO, P. T. Índices morfofisiológicos e de produção de alface sob estresse salino. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.8, n.1, p.23-30, 2004.
- WHO -WORLD HEALTH ORGANIZATION. Barium in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality, 2004.
- WHO. (2001) Barium and Barium Compounds. CICAD 33. World Health Organization, Geneva, Switzerland. Available from: <<http://whqlibdoc.who.int/publications/2001/9241530332.pdf>>. Acesso em 15 de novembro de 2011.
- YUAN, B., LI, Z., LIU, H., GAO, M., ZHANG, Y. microbial biomass and activity in salt affected soils under arid conditions. *Appl. Soil Ecol.* v.35, p.319–332. 2007
- ZAR, J. *Bioestatistical analysis*. Prentice-Hall, London, UK. 1996.
- ZHANG, X.; ZHANG, F.; MAO, D. Effect of iron plaque outside roots on nutrient uptake by rice (*Oryza sativa* L.): Phosphorus uptake. *Plant Soil*, v.209, p.187-192, 1999.
- 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 áreas de locação dos poços 1-RM-1-PR e 1-CS-1-PR, Relatório Parcial. Petrobras – E&P – EXP / SMS n° 001, 2007.