

## Notas Científicas

### A adição de xisto retortado aumenta a retenção do carbono de resíduos vegetais no solo

Ricardo Elso Leão<sup>(1)</sup>, Sandro José Giacomini<sup>(1)</sup>, Marciel Redin<sup>(1)</sup>, Eduardo Lorensi Souza<sup>(1)</sup>  
e Carlos Augusto Posser Silveira<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup>Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Departamento de Solos, CEP 97105-900 Santa Maria, RS, Brasil. E-mail: ricardoleao6@yahoo.com.br, sjgiacomini@gmail.com, marcielredin@gmail.com, elorensi@yahoo.com.br <sup>(2)</sup>Embrapa Clima Temperado, Rodovia BR 392, Km 78, Caixa Postal 403, CEP 96010-971 Pelotas, RS, Brasil. E-mail: augusto.posser@embrapa.br

Resumo – O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de curto prazo e o residual de doses de xisto retortado (XR) sobre a retenção do C de resíduos culturais no solo. Foram avaliadas a mineralização e a retenção de C de folhas e talos de soja enriquecidos com <sup>13</sup>C, em solo com e sem histórico de aplicação de XR e na presença e na ausência de doses crescentes de XR. Houve efeito de curto prazo do XR sobre a retenção de C no solo. Esse efeito ocorreu somente com a mistura de folhas + 3 Mg ha<sup>-1</sup> de XR, em que a retenção de C no solo superou em 21% aquela observada com a aplicação isolada das folhas. O XR apresenta potencial de reter C no solo.

Termos para indexação: estoque de carbono, fracionamento físico, isótopo <sup>13</sup>C, mineralização do C, resíduos culturais.

### The addition of retorted oil shale increases carbon retention of plant residues in the soil

Abstract – The objective of this work was to evaluate the short-term and the residual effect of retorted oil shale (ROS) rates on the C retention of crop residues in the soil. The mineralization and C retention of soybean leaves and stems enriched with <sup>13</sup>C were evaluated, in soil with and without history of ROS application and in the presence and absence of increasing ROS rates. There was a short-term effect of ROS on C retention in the soil. This effect only occurred with the mixture of leaves + 3 Mg ha<sup>-1</sup> ROS, in which C retention in the soil surpassed by 21% the one observed with the sole application of leaves. ROS has the potential to retain C in the soil.

Index terms: carbon stock, physical fractionation, <sup>13</sup>C isotope, C mineralization, crop residues.

O xisto é uma rocha de origem sedimentar da qual é possível extrair diversos produtos, como óleo e gás combustíveis (Pimentel et al., 2006). O Brasil tem a segunda maior reserva mundial e utiliza alta tecnologia – Processo Petrosix, desenvolvido pela Petrobras – para extrair óleo a partir do xisto. Durante esse processo, gera-se um rejeito sólido, denominado xisto retortado, que representa 80 a 90% da matéria-prima de alimentação do processo (Pimentel et al., 2006). Esse rejeito apresenta considerável teor de matéria orgânica (15%) e elevado teor de silício (50%), além de cálcio, magnésio, enxofre e micronutrientes (Pereira & Vitti, 2004; Doumer et al., 2011).

Por suas características, o xisto retortado vem sendo estudado como possível condicionador de solos, para uso na agricultura. Em trabalho recente, Doumer et al. (2011) encontraram menores emissões de CO<sub>2</sub> após

adição desse rejeito ao solo. Esses autores atribuíram esse efeito às características do xisto retortado, como estrutura lamelar e área superficial específica de 65 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Pimentel et al., 2006), as quais podem ter provocado a proteção física e química da matéria orgânica do solo (MOS) e a adsorção do C lábil, o que limita a degradação desses compostos orgânicos pela biomassa microbiana do solo. No entanto, essa hipótese deve ser avaliada para melhorar o conhecimento sobre os possíveis efeitos de curto prazo e a aplicação residual do xisto retortado na estabilização de C no solo.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de curto prazo e o residual de doses de xisto retortado sobre a retenção do C de resíduos culturais no solo.

Foram realizados dois experimentos em laboratório. O solo utilizado foi um Argissolo Vermelho distrófico arênico (100 g kg<sup>-1</sup> de argila, 10 g kg<sup>-1</sup> de C e CTC a pH

7 de 9,1 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>), coletado na camada de 0–5 cm de um experimento instalado em janeiro de 2010. Foi avaliado o efeito da aplicação de doses crescentes de xisto retornado, em sistema plantio direto, sobre as características biológicas indicadoras de qualidade do solo (Doumer et al., 2011). A coleta do solo foi realizada em novembro de 2012, após terem sido realizadas cinco aplicações de xisto retornado nas doses de 0, 1,5 e 3 Mg ha<sup>-1</sup>. No experimento 1, foi testado o efeito residual da aplicação do xisto retornado, em que os tratamentos foram compostos por amostras de solo de parcelas que receberam 0, 7,5 e 15 Mg ha<sup>-1</sup>. Já no experimento 2, foi avaliado o efeito de curto prazo da aplicação de xisto retornado, em que os tratamentos foram constituídos com solo somente da parcela sem histórico de aplicação de xisto retornado (0 kg ha<sup>-1</sup>), que recebeu, no laboratório, três doses de XR equivalentes a 0, 1,5 e 3 Mg ha<sup>-1</sup>. O xisto retornado aplicado no campo e o utilizado no experimento 2 foram provenientes da Superintendência de Industrialização do Xisto (SIX), da Petrobras, localizada em São Mateus do Sul, PR. Após a coleta do xisto retornado, o material foi moído (<0,3 mm) e armazenado em sacos de ráfia, mantidos secos e protegidos de sol e chuva.

Em ambos os experimentos, os tratamentos foram avaliados na presença e na ausência de folhas e de talos de soja [*Glycine max* (L.) Merr.] marcados com <sup>13</sup>C. Os resíduos foram enriquecidos com <sup>13</sup>C, em condições de campo, por meio de aplicações semanais de <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>, conforme metodologia descrita em Sangster et al. (2010). Em cada aplicação do <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>, as plantas foram cobertas por câmara confeccionada com chapas de acrílico (polimetilmetacrilato), com 100% de transmitância da luz solar, sem proteção UV. O <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> foi gerado com uso de solução de NaH<sup>13</sup>CO<sub>3</sub> (99% de átomos <sup>13</sup>C), a qual foi colocada no interior da câmara, dentro de frasco contendo HCl (2 mol L<sup>-1</sup>), através do septo contido na parte superior da câmara. A concentração de CO<sub>2</sub> no interior da câmara foi monitorada com registrador de dados de CO<sub>2</sub>, umidade e temperatura, modelo SD800 (Extech Instruments Corporation, Nashua, NH, EUA). Sempre que as leituras de CO<sub>2</sub> estiveram abaixo de 250 ppm, uma nova solução de NaH<sup>13</sup>CO<sub>3</sub> foi adicionada, tendo-se mantido uma concentração total de CO<sub>2</sub>, na atmosfera interna da câmara, entre 250 e 450 ppm. Os pulsos de <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> foram aplicados por um período de 1–1,5 hora entre as 10 horas da manhã e as 13 horas da tarde.

Nos resíduos secos e moídos, foram determinados os teores de C e N por combustão seca, e o excesso isotópico em <sup>13</sup>C, em espectrômetro de massas, modelo Delta V Advantage (Thermo Fisher Scientific Inc., Bremen, Alemanha). Os talos apresentaram teor de C, N e δ<sup>13</sup>C de 43,5%, 0,61% (C/N=72) e 61,8‰, respectivamente. Já as folhas apresentaram 41,4% de C, 1,85% de N (C/N=22) e 57,1‰ de δ<sup>13</sup>C. Os resíduos moídos foram incorporados ao solo isoladamente ou em conjunto com o xisto retornado, em quantidade equivalente a 3 Mg ha<sup>-1</sup>.

Cada unidade experimental foi montada separadamente em recipientes de acrílico (6 cm de altura e 5,3 cm de diâmetro interno), onde foram colocados 114,4 g de solo úmido (100 g de solo seco a 105°C), de acordo com Doumer et al. (2011). Utilizou-se o delineamento experimental de blocos inteiramente casualizados com quatro repetições, o que totalizou nove tratamentos em cada incubação. As unidades experimentais foram mantidas em câmara de incubação, em condições aeróbicas, na ausência de luminosidade, a 25°C, e o solo, na umidade de 80% da capacidade de campo.

Nos dois experimentos, as unidades experimentais foram acondicionadas individualmente em frascos de vidro com capacidade de 800 mL. A avaliação da emissão de CO<sub>2</sub>, durante os 80 dias de incubação, foi realizada sempre nas mesmas unidades experimentais, conforme Doumer et al. (2011). Ao final da incubação, nos tratamentos com uso isolado de talos e folhas e combinados com 3 Mg ha<sup>-1</sup> de xisto retornado, foi realizado o fracionamento físico da MOS, de acordo com Cambardella & Elliot (1992). Os teores de C e o excesso isotópico em <sup>13</sup>C das frações matéria orgânica particulada (MOP) e matéria orgânica associada aos minerais (MOM) foram determinados em espectrômetro de massa, modelo Delta V Advantage (Thermo Fisher Scientific Inc., Bremen, Alemanha).

A mineralização do C foi calculada tendo-se considerado as quantidades emitidas de C-CO<sub>2</sub> em cada tratamento, bem como as quantidades de C adicionadas ao solo pelos talos e pelas folhas de soja, conforme Aita et al. (2006). Nesse cálculo, assume-se que os resíduos culturais de soja não influem na taxa de decomposição da MOS (efeito “priming”). Assim, o valor resultante é chamado de mineralização aparente do C dos resíduos. A fração de C nas frações MOP e MOM proveniente dos talos e das folhas de soja foi

calculada a partir da seguinte equação (Liang et al., 2010):  $fC_{\text{novo}} = (\delta^{13}C_{\text{amostra}} - \delta^{13}C_{\text{controle}}) / (\delta^{13}C_{\text{adicionado}} - \delta^{13}C_{\text{controle}})$ , em que:  $\delta^{13}C_{\text{amostra}}$  é o  $^{13}C$  medido nas frações MOP e MOM;  $\delta^{13}C_{\text{controle}}$  é o  $^{13}C$  nas frações MOP e MOM do solo sem a adição dos resíduos culturais; e  $\delta^{13}C_{\text{adicionado}}$  é o  $^{13}C$  nos talos e nas folhas. A quantidade de C novo retido em cada fração (MOP e MOM) no solo, ao final da incubação, foi obtida ao se multiplicar o teor de C em cada fração pelo  $fC_{\text{novo}}$ .

Os resultados foram submetidos à análise de variância, e as médias dos tratamentos foram comparadas pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade.

Houve aumento da liberação de  $CO_2$  com a adição dos talos e das folhas de soja ao solo, em comparação ao solo sem resíduos (Tabela 1). Os resultados de mineralização aparente do C são indicativos de maior mineralização dos talos do que das folhas (50% vs. 44,6% no experimento 1 e 52,9 vs. 43,4% no experimento 2). No solo com histórico de adição de

**Tabela 1.** Liberação de C- $CO_2$  e C mineralizado de folhas e talos de soja (*Glycine max*) em solo com (Experimento 1) e sem histórico (Experimento 2) de aplicação de xisto retornado<sup>(1)</sup>.

Tratamento <sup>(2)</sup>	C- $CO_2$ (mg kg <sup>-1</sup> )	C mineralizado (% do C adicionado)
Experimento 1		
XR 0	460c	–
XR 7,5	354d	–
XR 15	448cd	–
XR 0 + FS	1.396b	44,6c
XR 7,5 + FS	1.312b	45,6c
XR 15 + FS	1.374b	44,1c
XR 0 + TS	1.510a	50,3b
XR 7,5 + TS	1.544a	56,7a
XR 15 + TS	1.527a	51,4ab
Experimento 2		
XR 0	532d	–
XR 1,5	511d	–
XR 3	514d	–
XR 0 + FS	1.453c	43,9c
XR 1,5 + FS	1.534bc	48,7abc
XR 3 + FS	1.469c	45,5c
XR 0 + TS	1.643a	52,9a
XR 1,5 + TS	1.615ab	52,6ab
XR 3 + TS	1.517bc	47,8bc

<sup>(1)</sup>Médias seguidas de letras iguais, nas colunas, não diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. <sup>(2)</sup>XR, xisto retornado, em que XR 0, XR 1,5, XR 3, XR 7,5 e XR 15 representam as doses de 0, 1,5, 3, 7,5 e 15 Mg ha<sup>-1</sup> de XR, respectivamente; FS, folha de soja; TS, talo de soja.

xisto retornado, a liberação de  $CO_2$  e a mineralização aparente do C dos talos e das folhas de soja não foram inferiores àquelas observadas no solo que nunca recebeu o rejeito. Já a aplicação conjunta de talos + 3 Mg ha<sup>-1</sup> de xisto retornado no solo sem histórico de adição do rejeito provocou redução na liberação de  $CO_2$  e na mineralização aparente do C, quando comparado ao tratamento com talos sem o uso do subproduto. Na literatura consultada, não foram encontrados resultados sobre a emissão de  $CO_2$  após a adição de xisto retornado ao solo, na presença de resíduos vegetais. Alguns estudos com biocarvão, que também apresenta estrutura lamelar, porosidade e elevada área superficial, mostraram que a aplicação conjunta de biocarvão e resíduos vegetais ao solo provoca redução na mineralização aparente do C dos resíduos vegetais (Prayogo et al., 2014). Essa redução na mineralização do C causada pelo biocarvão pode estar relacionada à liberação de compostos fenólicos que se ligam e inibem as enzimas degradativas, à sorção de enzimas extracelulares na matriz do biocarvão e à sorção de C solúvel no biocarvão, o que o torna indisponível para a decomposição (Jones et al., 2011). É possível que, no presente trabalho, esses mecanismos também estejam envolvidos na redução da mineralização do C provocada pelo xisto retornado.

Os teores de C nas frações MOP e MOM não foram alterados pela adição do xisto retornado e dos resíduos culturais de soja (Tabela 2). Entretanto, a adição dos resíduos no solo provocou alteração nos valores de  $\delta^{13}C$ , o que indicou a incorporação do C presente nos talos e nas folhas de soja nas frações MOP e MOM do solo. No experimento com histórico de aplicação de xisto retornado, não foi observado efeito desse subproduto sobre a retenção do C no solo (Tabela 2). Constatou-se que, no experimento realizado com solo sem histórico de aplicação de xisto retornado, a sua aplicação conjunta com os resíduos promoveu maior retenção de C no solo do que o tratamento composto pelas folhas de soja. Nesse tratamento, a retenção de C no solo superou em 21% (26,1% vs. 31,7%) aquela do tratamento com a aplicação isolada das folhas. Esse aumento da retenção do C no solo esteve relacionado, principalmente, ao aumento do C na fração MOP (12,3% vs. 17,5%). Esses resultados podem explicar, em parte, a menor mineralização do C das folhas, em comparação à dos talos (Tabela 1).

**Tabela 2.** Teor de C,  $\delta^{13}\text{C}$  e C retido dos resíduos culturais de soja (*Glycine max*) presente nas frações matéria orgânica particulada (MOP) e matéria orgânica associada aos minerais (MOM), em solo com (Experimento 1) e sem histórico (Experimento 2) de aplicação de xisto retornado<sup>(1)</sup>.

Tratamento <sup>(2)</sup>	C total (g kg <sup>-1</sup> )		$\delta^{13}\text{C}$ (‰)		C retido (% do C adicionado)		Total
	MOP	MOM <sup>(3)</sup>	MOP	MOM	MOP	MOM	
Experimento 1							
XR 0	6,1a	2,56a	-24,6	-22,2	–	–	–
XR 15	6,0a	2,44a	-24,0	-21,9	–	–	–
XR 0 + FS	5,8a	2,57a	-18,6	-19,1	14,0b	13,8a	27,8ab
XR 15 + FS	5,7a	2,53a	-17,8	-18,7	16,0ab	14,6a	30,6a
XR 0 + TS	6,1a	2,59a	-19,0	-19,6	13,4b	10,9b	24,3b
XR 15 + TS	6,1a	2,52a	-16,5	-20,0	19,3a	8,6c	27,9ab
Experimento 2							
XR 0	4,1a	2,21a	-26,0	-22,5	–	–	–
XR 3	4,5a	2,15a	-25,8	-22,5	–	–	–
XR 0 + FS	4,4a	2,28a	-18,6	-18,7	12,3b	13,8a	26,1b
XR 3 + FS	4,9a	2,25a	-16,6	-18,5	17,5a	14,3a	31,7a
XR 0 + TS	4,4a	2,38a	-17,8	-20,1	15,8ab	9,1b	24,9b
XR 3 + TS	5,0a	2,30a	-16,8	-19,9	17,4a	9,5b	26,9b

<sup>(1)</sup>Médias seguidas de letras iguais, nas colunas, não diferem pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. <sup>(2)</sup>XR, xisto retornado, em que XR 0, XR 3 e XR 15 representam as doses de 0, 3 e 15 (cumulativa) Mg ha<sup>-1</sup> de XR, respectivamente; FS, folha de soja; TS, talo de soja.

Não houve efeito residual do xisto retornado na redução da mineralização e no aumento da retenção do C de resíduos culturais adicionados ao solo, em condição de laboratório (Tabelas 1 e 2). Possivelmente, o xisto retornado aplicado anteriormente ao solo pode estar complexado aos minerais e à MOS, o que reduz sua reatividade e seu possível poder de estabilização do C recém adicionado ao solo. A reatividade do xisto retornado está ligada à presença, na sua composição, de argilominerais de camada dupla (2:1), como ilita e montmorilonita e grupos funcionais silanoides, hidroxílicos e carboxílicos (Pimentel et al., 2006). Essas propriedades devem favorecer as associações com compostos orgânicos e minerais do solo.

Quando aplicado conjuntamente com os resíduos, o efeito de curto prazo do xisto retornado ocorreu somente sobre a retenção do C das folhas no solo, o que indicou que esse efeito é dependente da fonte de C adicionada ao solo. Esse resultado pode estar em concordância com a hipótese de Cotrufo et al. (2013), de que resíduos com elevada qualidade química apresentam maior potencial para o acúmulo de C no solo. Liang et al. (2010) também verificaram que o biocarvão promoveu a estabilização de C recém adicionado ao solo. Os mecanismos envolvidos no

aumento da retenção do C no solo pela adição do xisto retornado não são claros e podem envolver modificações na atividade da população microbiana ou características de superfície do xisto retornado (Liang et al., 2010; Doumer et al., 2011; Jones et al., 2011). Contudo, é importante destacar que os resultados do presente trabalho foram obtidos em laboratório, onde a decomposição dos materiais orgânicos ocorre em condições ótimas de temperatura e umidade. Por isso, é importante intensificar os estudos relativos à avaliação do potencial do xisto retornado em promover o sequestro de C no solo, em condições de campo e em diferentes tipos de solos.

### Agradecimentos

À Unidade de Industrialização do Xisto (Petrobras-SIX), à Embrapa Clima Temperado e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (Fapeg), pelo apoio financeiro.

### Referências

AITA, C.; CHIAPINOTTO, I.C.; GIACOMINI, S.J.; HÜBNER, A.P.; MARQUES, M.G. Decomposição de palha de aveia preta e

- dejetos de suínos em solo sob plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.30, p.149-161, 2006. DOI: 10.1590/S0100-06832006000100015.
- CAMBARDELLA, C.A.; ELLIOT, E.T. Particulate soil organic matter changes across a grassland cultivation sequence. **Soil Science Society of America Journal**, v.56, p.777-783, 1992. DOI: 10.2136/sssaj1992.03615995005600030017x.
- COTRUFO, M.F.; WALLENSTEIN, M.D.; BOOT, C.M.; DENEFF, K.; PAUL, E. The Microbial Efficiency-Matrix Stabilization (MEMS) framework integrates plant litter decomposition with soil organic matter stabilization: do labile plant inputs form stable soil organic matter? **Global Change Biology**, v.19, p.988-995, 2013. DOI: 10.1111/gcb.12113.
- DOUMER, M.E.; GIACOMINI, S.J.; SILVEIRA, C.A.P.; WEILER, D.A.; BASTOS, L.M.; FREITAS, L.L. de. Atividade microbiana e enzimática em solo após a aplicação de xisto retortado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.46, p.1538-1546, 2011. DOI: 10.1590/S0100-204X2011001100016.
- JONES, D.L.; MURPHY, D.V.; KHALID, M.; AHMAD, W.; EDWARDS-JONES, G.; DELUCA, T.H. Short-term biochar-induced increase in soil CO<sub>2</sub> release is both biotically and abiotically mediated. **Soil Biology and Biochemistry**, v.43, p.1723-1731, 2011. DOI: 10.1016/j.soilbio.2011.04.018.
- LIANG, B.Q.; LEHMANN, J.; SOHI, S.P.; THIES, J.E.; O'NEILL, B.; TRUJILLO, L.; GAUNT, J.; SOLOMON, D.; GROSSMAN, J.; NEVES, E.G.; LUIZÃO, F.J. Black carbon affects the cycling of non-black carbon in soil. **Organic Geochemistry**, v.41, p.206-213, 2010. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2009.09.007.
- PEREIRA, H.S.; VITTI, G.C. Efeito do uso do xisto em características químicas do solo e nutrição do tomateiro. **Horticultura Brasileira**, v.22, p.317-322, 2004. DOI: 10.1590/S0102-05362004000200031.
- PIMENTEL, P.M.; SILVA JUNIOR, C.N.; MELO, D.M.A.; MELO, M.A.F.; MALDONADO, G.; HENRIQUE, D.M. Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução. **Cerâmica**, v.52, p.194-199, 2006. DOI: 10.1590/S0366-69132006000300013.
- PRAYOGO, C.; JONES, J.E.; BAEYENS, J.; BENDING, G.D. Impact of biochar on mineralisation of C and N from soil and willow litter and its relationship with microbial community biomass and structure. **Biology Fertility and Soils**, v.50, p.695-702, 2014. DOI: 10.1007/s00374-013-0884-5.
- SANGSTER, A.; KNIGHT, D.; FARRELL, R.; BEDARD-HAUGHN, A. Repeat-pulse <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> labeling of canola and field pea: implications for soil organic matter studies. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v.24, p.2791-2798, 2010. DOI: 10.1002/rcm.4699.

---

Recebido em 27 de fevereiro de 2014 e aprovado em 22 de setembro de 2014