

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS BIOLÓGICAS**

ROSÂNGELA SILVA GONÇALVES NUNES

**APLICAÇÃO DE XISTO RETORTADO EM SISTEMA SILVIPASTORIL:
IMPACTOS NOS FLUXOS DE NITROGÊNIO E NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA
DA SOLUÇÃO DO SOLO**

**São Gabriel
2020**

ROSÂNGELA SILVA GONÇALVES NUNES

**APLICAÇÃO DE XISTO RETORTADO EM SISTEMA SILVIPASTORIL:
IMPACTOS NOS FLUXOS DE NITROGÊNIO E NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA
DA SOLUÇÃO DO SOLO**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação *Stricto sensu* em Ciências Biológicas da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Ciências Biológicas.

Orientador: Frederico Costa Beber Vieira

**São Gabriel
2020**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

N972a Nunes, Rosângela Silva Gonçalves
Aplicação de xisto retortado em sistema silvipastoril:
Impactos nos fluxos de nitrogênio e na composição química da
solução do solo / Rosângela Silva Gonçalves Nunes.
81 p.

Tese(Doutorado)-- Universidade Federal do Pampa, DOUTORADO
EM CIÊNCIAS BIOLÓGICAS, 2020.
"Orientação: Frederico Costa Beber Vieira".

1. volatilização de amônia. 2. gases do efeito estufa. 3.
adubação nitrogenada. 4. elementos-traço. I. Título.

ROSÂNGELA SILVA GONÇALVES NUNES

**APLICAÇÃO DE XISTO RETORTADO EM SISTEMA SILVIPASTORIL:
IMPACTOS NOS FLUXOS DE NITROGÊNIO E NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA
DA SOLUÇÃO DO SOLO**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação Stricto sensu em Ciências Biológicas da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Ciências Biológicas.

Área de concentração: Qualidade ambiental.

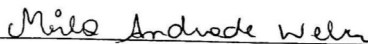
Tese defendida e aprovada em: 21 de fevereiro de 2020.
Banca examinadora:




Prof. Doutor. Frederico Costa Beber Vieira
Orientador
UNIPAMPA



Prof. Doutor. André Carlos Copetti
UNIPAMPA



Prof. Doutora. Mirla Andrade Weber
UNIPAMPA



Pesquisadora. Doutora. Rosane Martinazzo
EMBRAPA

Dedico esta tese aos meus pais João (*in memoriam*) e Diva, aos meus irmãos Ângela e Celso e ao meu amor Diego.

A vocês toda minha gratidão e amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, saúde, e por sempre me mostrar o melhor caminho.

À Universidade Federal do Pampa e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Biológicas, pela oportunidade de aprendizado e crescimento.

Ao professor Frederico Costa Beber Vieira, meu orientador, pela confiança, paciência, pela palavra amiga, por todos ensinamentos repassados e por ser um exemplo de profissional e cidadão.

Aos colegas, professores e a todos bolsistas de iniciação científica que passaram pelo Laboratório de Solos e Ecologia Florestal- LABSEF, sem os quais não poderia ter realizado este trabalho, pela amizade, companheirismo, pelos mates tomados, pelas risadas compartilhadas, pelas longas horas de laboratório e pelos suados campos.

Ao colega Edson Prestes, responsável pelo Setor de Frotas do *Campus* São Gabriel, e ao Coordenador Administrativo Luís Eduardo Vieira pelo apoio logístico e pela paciência.

Aos motoristas do *Campus* São Gabriel, Jader e Ricardo, que a tantas saídas de campo nos acompanharam e sempre estavam dispostos a ajudar.

Ao Departamento de Diagnóstico e Pesquisa Agropecuária de São Gabriel e seus pesquisadores, pela cedência da área de estudo e por todo apoio durante o trabalho.

À Embrapa Clima Temperado e ao Projeto Xisto Agrícola, em especial a Rosane Martinazzo, Carlos Augusto Posser e Adilson Bamberg, por ceder o material de estudo, pelo apoio técnico durante várias etapas do trabalho e pela sempre pronta disponibilidade em ajudar.

As minhas colegas de trabalho e queridas amigas de Unipampa, muito obrigada por fazer meus dias mais felizes, com certeza sem a amizade, o humor, o companheirismo e o carinho de vocês tudo seria mais difícil. Vocês sabem quem são!

As amigas que a biologia me deu: Ângela, Ana Paula, Daiana e Renata. Andaremos sempre juntas!

A minha família: mãe, irmãos, sogros, cunhados e sobrinhos. Obrigada por sempre me incentivarem, ampararem e por serem meu porto seguro.

Ao meu amor, companheiro e amigo, Diego, por me impulsionar a ser cada dia melhor e me dar todo apoio e incentivo para isso.

A todos que de alguma forma colaboraram com a realização deste trabalho e que torcem por mim.

Meus sinceros agradecimentos!

" Não conseguimos encontrar respostas para todos os nossos problemas. As que encontramos apenas nos levam a formular uma nova questão. De uma maneira ou de outra, sentimo-nos tão confusos como antes, mas acreditamos que agora estamos confusos num nível mais alto e sobre coisas mais importantes."

Autor desconhecido.

RESUMO

O uso de sistemas mistos de produção agrícola, como os Sistemas Silvopastoris (SSPs), pode gerar benefícios ambientais e econômicos para a sociedade, aliando produtividade e conservação ambiental. A ureia é a principal fonte de nitrogênio (N) utilizada no Brasil, porém, esse fertilizante apresenta uma baixa eficiência na adubação nitrogenada, podendo ser perdido de diferentes formas. O uso conjunto do xisto retornado (XR) com a ureia pode apresentar um potencial na redução das perdas por volatilização de NH_3 , assim melhorando a eficiência da utilização do N. No entanto, este potencial precisa ser avaliado de forma criteriosa para haver o respaldo científico desta prática. Com isso, esta pesquisa visou investigar a viabilidade do uso do XR no solo na diminuição das perdas de N aplicado na forma de ureia e o potencial de contaminação de solo, ar e água em um sistema silvipastoril. O experimento foi conduzido em um Argissolo Vermelho Distrófico latossólico, onde no ano de 2012 foi instalado um sistema silvipastoril com delineamento experimental de blocos ao acaso, com parcelas subdivididas em uma área anteriormente utilizada como pastagem nativa. Os tratamentos principais consistiram em arranjos espaciais das árvores, enquanto a subdivisão das parcelas constituiu na aplicação superficial de ureia (U) e ureia recoberta com XR (U+XR), ao longo de dois anos e quatro aplicações. As perdas de N por volatilização de amônia (N-NH_3) foram quantificadas por meio de um sistema semi-aberto estático. Os fluxos de N_2O e CH_4 do solo foram coletados por câmara fechada e determinadas por cromatografia gasosa. Parâmetros de solo (0-10 cm) e de clima foram monitorados. Em adição, a solução do solo (40 cm) foi coletada por meio de lisímetros de tensão zero para análises químicas. Os resultados foram submetidos à análise de variância e teste de Tukey para comparação das médias ($P < 0,10$). O uso do XR juntamente com a ureia (U+XR) apresentou redução nas perdas de N por meio da volatilização de amônia, com uma redução média de 24% na volatilização diária nas emissões de NH_3 pelo XR, com tendência de maior efeito do XR nas aplicações de verão do que no inverno. No entanto, não houve diferença estatística significativa entre os tratamentos. As menores perdas de NH_3 no tratamento U+XR não implicaram em aumento significativo nas emissões de N_2O e CH_4 , mantendo baixas as taxas de fluxo. A aplicação superficial de XR através da ureia e em quantidade extra, simulando um efeito acumulado de várias aplicações de XR, não acarretou lixiviação de elementos-traço como Al, As, Cd, Pb a 40 cm de profundidade, além disso não influenciou a níveis significativos a presença de cátions, COD, pH, CE e nitrato na solução do solo. Dessa forma, o uso do XR juntamente com a adubação nitrogenada apresenta um potencial no uso na agricultura, embora, mais estudos precisem ser realizados. A introdução de árvores de *P. rigida* em campo nativo não alterou significativamente os fluxos de CH_4 e N_2O do solo, independentemente do espaçamento de plantio entre as árvores.

Palavras-Chave: volatilização de amônia, gases do efeito estufa, adubação nitrogenada, elementos-traço, lixiviação.

ABSTRACT

Integrated production systems, as Silvopastoral Systems (SSPs), can generate environmental and economic benefits for society, combining productivity and environmental conservation. Urea is the main source of nitrogen (N) used in Brazil, but this fertilizer has a low efficiency in nitrogen fertilization and can be lost in different ways. The combined use of the retorted shale (ROS) with urea may have a potential in reducing NH_3 volatilization losses, thus improving the efficiency of N utilization. However, this potential needs to be carefully evaluated in order to get scientific support for this practice. The aim of this research was to investigate the feasibility of using ROS in the soil in reducing N losses from urea and the potential of contamination of soil, air and water in a silvopastoral system. Field experiment has been carried out in a silvopastoral system established in 2012, with experimental design of randomized blocks and split-plots, on an Acrisol. The main treatments consisted of spatial arrangements of the trees, while surface application of urea (U) and urea covered with ROS (U+ROS) were placed in the split plots. The losses of N by volatilization of ammonia (N-NH_3) were quantified by means of a static semi-open system. Soil fluxes of N_2O and CH_4 were sampled by closed chambers and were determined by gas chromatography. Soil (0-10 cm) and climate parameters were monitored. Moreover, soil solution (40 cm depth) was collected by zero tension lysimeters for chemical analysis. The results were submitted to analysis of variance and Tukey test for comparison of means ($P < 0.10$). Losses of NH_3 from U+ROS-amended soil were 24% smaller than that in the soil with U, in average. However, there was no statistical difference between treatments. The presence of ROS did not increase significantly the N_2O and CH_4 emissions, maintaining the emission levels near to the baseline. Surface application of XR did not promote leaching of heavy metals such as Al, As, Cd, Pb to the soil solution at 40 cm depth, and did not significantly influence the presence of cations, COD, pH, EC and nitrate in solution from soil. Thus, the use of ROS together with nitrogen fertilization has a potential for use in agriculture, although more studies need to be carried out. The introduction of *P. rigida* trees in the native field did not significantly alter the CH_4 and N_2O fluxes of the soil, regardless of the plant spacing between the trees.

Keywords: ammonia volatilization, greenhouse gases, nitrogen fertilization, trace elements, leaching.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1 Perdas de nitrogênio no sistema solo-atmosfera e adubação nitrogenada	14
2.2 Xisto retornado	16
2.3 Solução do Solo	19
2.4 Mudanças climáticas e Gases do Efeito Estufa (GEE)	20
2.5 Sistemas Silvopastoris (SSPs)	22
3. OBJETIVOS.....	24
3.1 Objetivo geral	24
3.2 Objetivos específicos	24
4. MANUSCRITO 1	25
5. MANUSCRITO 2	49
DISCUSSÃO.....	71
7. CONCLUSÃO	75
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76

1. INTRODUÇÃO

O solo é um recurso natural considerado um sistema complexo e heterogêneo, cujos processos que ocorrem são muito variados e, quando mal manejado e receber aporte de resíduos indesejáveis, pode ser degradado em curto espaço de tempo. Com isso, no cenário mundial, há a necessidade de alternativas que permitam o desenvolvimento econômico e a sustentabilidade ambiental. Neste contexto, os Sistemas Silvopastoris (SSPs) aparecem como uma alternativa de uso sustentável da terra, principalmente quando se consegue aliar essa atividade com a introdução de uma espécie arbórea leguminosa.

O nitrogênio (N) é considerado o nutriente mais utilizado para fertilização na agricultura, sendo consumido mundialmente $107.6 \text{ Tg N ano}^{-1}$ (LU; TIAN, 2017), em que principal fonte utilizada é a ureia, devido a sua melhor relação custo-benefício (FAO, 2018): alta concentração de N (45%) e menor custo por unidade do nutriente. No Brasil, no ano de 2017 foram utilizadas 5,59 Tg de N na forma de ureia (IPNI, 2018). No entanto, a ureia apresenta baixa eficiência de uso pelas plantas devido as diferentes vias de perdas de N para atmosfera (MIRA *et al.*, 2017). A principal forma de perda de N do solo ocorre pelo processo de volatilização de NH_3 (CANTARELLA *et al.*, 2008), representando globalmente uma perda de $10,76 \text{ Tg N ano}^{-1}$ (IPCC, 2014). Estas perdas trazem enormes prejuízos a agricultura mundial, e desafia pesquisadores a buscarem estratégias para melhorar a eficiência agronômica da adubação nitrogenada.

O folhelho pirobetuminoso (xisto) é uma rocha sedimentar que possui betume e querogênio em sua composição, complexos orgânicos que quando elevados a altas temperaturas e pressão (processo de pirólise ou retortagem) produzem óleo, gás, enxofre, argila e outras estruturas orgânicas complexas (PEREIRA *et al.*, 2004; NICOLINI *et al.*, 2011). Os EUA detêm as maiores reservas de xisto do mundo, no entanto, é na Estônia que tais reservas são mais exploradas, onde 80% da geração de energia provém da pirólise do xisto (OMAR e RASHA, 2018). O Brasil detém a segunda maior reserva mundial de xisto, de onde pirolisa diariamente 7800 Mg de xisto para a extração de óleo e gás, gerando 6600 Mg dia^{-1} de xisto retornado (XR) e outros coprodutos (MACHADO & BIGATÃO, 2007).

O Xisto retornado (XR) apresenta características físico-químicas que possibilitam seu uso como condicionantes do solo para a agricultura (NICOLINI *et al.*, 2011). Na sua

composição podem ainda ser encontrados elementos, como Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, S, Sb, Se, Si, Sr, Ti, Zn, Cl e SO₄, cuja concentração varia de acordo com diferentes fatores como localidade da mina, composição do querogênio, quantidade dos elementos na rocha matriz e também do processo de extração empregado (ORUPÖLD *et al.*, 2008; NICOLINI *et al.*, 2011).

Diversos estudos relacionados à utilização do XR demonstraram bons resultados em relação ao seu uso em fertilizantes e condicionadores do solo, sem prejuízos ao crescimento e desenvolvimento das culturas, apresentando potencial de reter carbono no solo (LEÃO *et al.*, 2014), aumentar da disponibilidade de fósforo e dos teores de enxofre e silício no solo (PEREIRA & VITTI, 2004; CHAVES & VASCONCELOS, 2006), retendo nutrientes, sem provocar a degradação biológica do mesmo (DOUMER *et al.*, 2011).

Entre seus usos potenciais, o emprego do XR no recobrimento de grânulos de ureia para diminuição da volatilização de NH₃ parece ser promissor. Ranzan (2014) observou uma redução de aproximadamente 31% da volatilização média acumulada quando a ureia foi aplicada recoberta por XR. Características químicas e físicas presentes no XR podem elucidar a atuação dele na melhoria da eficiência do uso da ureia, no entanto, na sua composição química também estão presentes elementos traço que podem indicar um potencial poluente em aplicações cumulativas deste coproduto, vindo a poluir o solo, as águas superficiais e subterrâneas pelo processo de lixiviação. A elucidação do potencial de contaminação é um aspecto crucial para que este coproduto possa ser utilizado em grande escala para recobrimento de grânulos de ureia e, por conseguinte, diminuir as perdas por volatilização de NH₃ de forma economicamente viável e ambientalmente segura.

Tendo em vista a baixa eficiência da adubação nitrogenada na aplicação da ureia ao solo e a possível utilização do xisto retornado na diminuição desta perda, este trabalho tem por objetivo avaliar o efeito do recobrimento da ureia com xisto retornado na diminuição da volatilização de amônia, sua influência na emissão de gases do efeito estufa e a possível contaminação da solução do solo com elementos químicos presentes na composição do xisto retornado quando utilizado juntamente com a fertilização nitrogenada em um sistema silvipastoril.

Este estudo faz parte do Projeto Xisto Agrícola (Embrapa Clima Temperado/Petrobras - SIX), iniciado em 2004 e que tem como principal objetivo avaliar a eficiência agrônômica e a segurança alimentar e ambiental de potenciais insumos agrícolas oriundos de coprodutos do processamento do xisto.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Dinâmica do nitrogênio, adubação nitrogenada e estratégias para diminuir perdas

O nitrogênio (N) é um nutriente essencial na síntese de proteínas e enzimas que garantem a vida do vegetal, participando direta ou indiretamente de diversos processos biológicos das plantas (FAGERIA; STONE, 2003; TAIZ; ZEIGER, 2005), sendo considerado quantitativamente o nutriente mais importante para a fisiologia vegetal. Com isso, seu ciclo na natureza é um dos que mais afeta as diferentes formas de vida no nosso planeta.

O ciclo do nitrogênio (N) no sistema solo-planta é bastante complexo, sendo variadas as entradas e saídas de N do sistema e qualquer alteração no manejo do solo e das espécies cultivadas pode modificar sua dinâmica. Segundo Aragão et al., (2012) o N é um dos elementos mais sensíveis às alterações das condições do solo, como consequência dos inúmeros processos químicos, físicos e biológicos que controlam sua perda e disponibilidade. Sua dinâmica é influenciada por fatores climáticos, pelas propriedades do solo e pelo manejo empregado (ROJAS, 2009). A entrada do N no sistema solo-planta pode decorrer de diferentes formas, como: deposições atmosféricas, fixação biológica, sementes, adubações minerais e orgânicas. Sua saída pode ocorrer por meio de remoção pelas culturas e variados mecanismos de perdas como lixiviação (BERTOL *et al.*, 2005), volatilização de amônia (CANTARELLA *et al.*, 2008; TASCA *et al.*, 2011) e desnitrificação (DALAL *et al.*, 2003).

O N do solo está sujeito a processos simultâneos de mineralização e imobilização, a mineralização resulta no aumento de N mineral e a imobilização microbiana consiste na assimilação do N mineral pela população microbiana. Quando a mineralização é superior à imobilização ocorre incremento no teor de N mineral no solo, resultando em mineralização líquida, e, em caso contrário ocorre imobilização líquida (ALMEIDA *et al.*, 2009).

O N mineral do solo encontra-se principalmente na forma de amônio (NH₄) e nitrato (NO₃). O nitrato é pouco retido no solo, devido à baixa energia de adsorção aos argilominerálias, podendo ser facilmente lixiviado. O amônio permanece no complexo

trocável do solo, podendo ser absorvido pelas plantas ou oxidado a nitrato (POLETTI *et al.*, 2010).

A taxa de nitrificação é próxima a zero em solos com excesso de água e em solos com temperatura inferiores a 5 °C ou superiores a 40 °C, a faixa de temperatura mais favorável para processos de nitrificação está entre 25 e 33 °C (MOREIRA; SIQUEIRA, 2009). As variações nas concentrações de amônio e nitrato também estão associadas ao aporte de N pelas plantas que ocupam o sistema, as doses de fertilizantes, a remoção pelas culturas e as variações climáticas.

A ureia é o principal fertilizante nitrogenado utilizado no Brasil e no mundo, por possuir em sua composição alta concentração de N e geralmente apresentar menor custo por unidade do nutriente. No entanto, este fertilizante possui alta hidrosopicidade, o que o torna propenso a perdas. Além de apresentarem custos elevados na produção, formulação, armazenamento e aplicação, são também responsáveis por gerar problemas ambientais como emissão de gases do efeito estufa (GEE) e lixiviação de nitrato para a solução do solo.

Quando aplicada ao solo, a ureia pode ser rapidamente hidrolisada a carbonato de amônio, entre 2 ou 3 dias após a fertilização (DUARTE *et al.*, 2007), que pode nitrificar, sendo utilizado pelas culturas e microrganismos, fixar-se aos coloides do solo, ou ser perdida por processos de volatilização ou lixiviação. Estes processos são influenciados por diversos fatores, como: temperatura do solo, umidade, pH, velocidade do vento, matéria orgânica do solo e formas de aplicação do fertilizante (BERNARDI *et al.*, 2010; FERNANDES, 2010; SANGOI, *et al.*, 2003). Em condições adversas à absorção do amônio (NH_4^+) e favoráveis à volatilização da NH_3 , mais de 50% do N aplicado na forma de ureia pode ser perdido por volatilização, sendo este o maior empecilho na eficiência deste fertilizante na agricultura (MARTHA JR *et al.*, 2004; MOTA, 2013).

A volatilização da amônia consiste na transferência da amônia gasosa, oriunda da ureia, do solo para a atmosfera, sendo que para esse processo ocorrer é necessário que haja amônia próxima à superfície do solo (MARTHA JR *et al.*, 2004). A enzima responsável pelo início deste processo é chamada urease, enzima extracelular produzida por bactérias, actinomicetos e fungos do solo, ou vinda de restos de vegetais e animais (LANNA *et al.*, 2010).

Dada a grande importância dos problemas decorrentes das perdas por volatilização de amônia e a necessidade do aumento da eficiência dos fertilizantes para atender o setor agrícola aliado a práticas conservacionistas, alternativas tecnológicas estão sendo estudadas para se obter diferentes estratégias que objetivem evitar a transformação do N contido na ureia em formas pouco estáveis, reduzindo as perdas no sistema solo-atmosfera, e conseqüentemente, aumentar sua eficiência e seu aproveitamento pelas culturas. Uma das alternativas disponíveis no mercado diz respeito a utilização de revestimento dos grânulos de ureia, que tem por objetivo diminuir perdas por lixiviação, volatilização e fixação, potencializando a ação do fertilizante (LOPES, 1989).

Os fertilizantes revestidos, também chamados de fertilizantes de liberação controlada ou liberação lenta, são aqueles que possuem a capacidade de atrasar a disponibilidade inicial dos nutrientes ou incrementam a sua disponibilidade no tempo através de diferentes mecanismos. As principais vantagens desses fertilizantes segundo Shaviv (2001) são: fornecimento regular e contínuo de nutrientes na época necessária as plantas; menor frequência de aplicações; redução de perdas de nutrientes por lixiviação, desnitrificação (fonte de N_2O), imobilização e volatilização; diminuição da poluição ambiental por NO_3 ; redução de custos de produção.

Para tentar retardar a hidrólise da ureia, produtos com potencial de atuar como inibidores de urease têm sido avaliados, retardando as reações que levam a perda por volatilização de NH_3 , até que ureia possa ser incorporada pela chuva. Entre os produtos existentes, NBPT (N-(n-butil) tiossulfônico triamida) tem obtido bons resultados (Okumura, 2013). No entanto, o alto custo de fertilizantes que possuam uma tecnologia para diminuir essas perdas e a disponibilidade de matéria-prima inviabiliza o uso em larga escala destes produtos. Uma estratégia interessante é o recobrimento dos grânulos da ureia com materiais de baixo custo que apresentem características químicas ou físicas favoráveis para tal.

2.2 Xisto retornado

O folhelho pirobetuminoso, também conhecido como xisto, é uma rocha sedimentar que se apresenta sob as formas de betume e querogênio, complexos orgânicos que quando elevados a altas temperaturas e pressão (processo de pirólise ou retortagem) produzem

óleo, gás e enxofre, argila e outras estruturas orgânicas complexas (PEREIRA *et al.*, 2003; NICOLINI *et al.*, 2011). Mesmo após a retortagem, o xisto apresenta uma pequena quantidade de matéria orgânica que não sofreu combustão ao longo do processo (RIBAS, 2012), sendo constituído também de argilominerais, até 50% de grupos silanol, óxidos de Fe e Al, e até 3,5% de CaO e 2% de MgO (PIMENTEL, 2006). Na sua composição podem ainda ser encontrados outros elementos, como As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mn, Mo, Na, Ni, P, S, Sb, Se, Si, Sr, Ti, Zn, Cl e SO₄, os quais são liberados de acordo com diferentes fatores como: localidade da mina, composição do querogênio, quantidade dos elementos na rocha matriz e também do processo de extração empregado (BELL *et al.*, 1986; JONES *et al.*, 1990 e 1992; JABER & PROBERT, 1999; ORUPÖLD *et al.*, 2008; NICOLINI *et al.*, 2011).

Existem diversas reservas mundiais de xisto betuminoso, sendo que o Brasil apresenta a segunda maior reserva mundial desse mineral, localizada na Formação Irati, que se estende desde o Estado de São Paulo até a fronteira Brasil-Uruguai. Um dos afloramentos mais expressivos encontra-se na região de São Mateus do Sul – PR, onde está localizada a Superintendência de Industrialização do Xisto, Petrobas – Six, que diariamente pirolisa 7800 Mg de xisto, gerando 6600 Mg dia⁻¹ de XR e outros coprodutos (MACHADO & BIGATÃO, 2007).

Em estudos de material oriundo da formação Irati, Cogo *et al.* (2009) verificou a presença de Fe³⁺, Mn²⁺ e radicais orgânicos livres em todas as amostras. Nicolini *et al.* (2011) em amostras de XR de São Mateus do Sul, PR, verificaram a presença de quantidades (inferiores a 0,4 g kg⁻¹) dos elementos P, Zr, Sr, Rb, Pb, Ni, Mn, Y, As, Zn, Ba, Cl, Cr e Cu na forma de óxidos.

A riqueza de materiais básicos como o CaO encontrado nas amostras do Brasil, por exemplo, conferem um pH em torno de 12,5 ao XR (TAMM *et al.*, 2016), sendo que há diferenças encontradas tanto entre as minas quanto em lotes da mesma mina.

Vários estudos relacionados à utilização do XR ao solo sob cultivo demonstraram bons resultados em relação ao seu uso em fertilizantes e condicionadores de solo, sem prejuízos ao crescimento e desenvolvimento das culturas, apresentando potencial de reter carbono no solo (LEÃO *et al.*, 2014), aumento da disponibilidade de fósforo e dos teores de enxofre e silício no solo (PEREIRA & VITTI, 2004; CHAVES & VASCONCELOS, 2006), retendo nutrientes (DOUMER *et al.*, 2011) sem provocar a degradação biológica

do mesmo (DOUMER *et al.*, 2011). Ranzan (2014) observou uma redução de aproximadamente 31% da volatilização média acumulada quando a ureia foi aplicada recoberta por XR, demonstrando que a utilização de xisto retornado em mistura direta com a ureia tem potencial na redução da volatilização de nitrogênio.

Características químicas e físicas do XR podem elucidar a atuação dele na melhoria da eficiência do uso da ureia, como a característica adsorvente na superfície de suas partículas, fornecido pela presença de grupos ativos provenientes de espécies minerais e resíduos orgânicos que o compõe (PIMENTEL *et al.*, 2006), a presença de micronutrientes, principalmente Cu e B que atuam diretamente na inibição da urease (BENINI *et al.*, 2004; STAFANATO *et al.*, 2013), a presença de enxofre e pirita em sua composição (RIBAS, 2012), que ao oxidar forma enxofre elementar e gera íons H^+ , causando decréscimo no pH em torno do grânulo de ureia recoberta pelo XR (MONTALTI *et al.*, 1991; ALBUQUERQUE JR. *et al.*, 2004) e ao aumento da porosidade do XR adquirido durante o processo de pirólise, que pode reter fisicamente a NH_3 , devido ao aumento da sua área específica (RIBAS, 2012; BREITER, 2019).

No entanto, a presença de elementos-traço na sua composição química pode indicar um potencial poluente neste resíduo, vindo a poluir o solo, as águas superficiais e subterrâneas pelo processo de lixiviação. Desta forma, estudos que visem esclarecer o potencial de uso do XR em insumos agrícolas devem ser acompanhados de avaliações sobre o potencial de contaminação e/ou poluição ambiental.

Pereira e Vitti (2004) ao estudarem a liberação de metais presentes na composição do XR demonstraram que sua utilização não modifica as concentrações de diversos íons metálicos considerados tóxicos ao solo, evidenciando que a baixa concentração de elementos traço encontrados no XR da formação Irati propicia seu uso. Adamson *et al.* (2010) e Santos *et al.* (2017) ao avaliarem a liberação de elementos traço de XR em amostras de solo, verificaram em seus experimentos que, de modo geral, a presença de XR não contribuiu na lixiviação e biodisponibilidade de elementos traço, mantendo estes elementos em teores mais baixos do que estabelece a legislação vigente. No entanto, ainda há necessidade de mais informações sobre a lixiviação de elementos químicos presentes na composição do XR e que venham a lixiviar para a solução do solo para que se possa utilizar de forma responsável e ambientalmente correta o XR como condicionante do solo.

2.3 Solução do Solo

O solo é formado por partes sólidas, líquidas e gasosas, tridimensionais, dinâmicas, constituídas por materiais orgânicos e inorgânicos que ocupam quase toda extensão da superfície terrestre (EMBRAPA, 2014; NUNES E RESENDE, 2015).

A fase líquida do solo pode ser estudada sob dois aspectos: o primeiro se preocupa em quantificar a água existente no solo, seu movimento em função de gradientes de energia, permeabilidade de solo, sendo chamada de água do solo; o segundo aspecto se preocupa em estudar os íons nela dissolvidos e os efeitos de suas concentrações no solo e nas plantas, sendo neste aspecto chamada de solução do solo (SANTOS, 2007).

A solução do solo é um sistema aberto, dinâmico, que troca matéria e energia com suas vizinhanças e sua composição é resultante das inúmeras reações que ocorrem com as outras fases (sólida e gasosa) que formam o solo (MEURER, 2012).

Uma série de mecanismos controlam as concentrações dos elementos químicos na solução do solo como: material de origem do solo, pH, condições de oxi-redução, teor de matéria orgânica, adição de produtos químicos (fertilizantes, herbicidas, inseticidas, fungicidas), manejo e até do clima (PÉREZ E CAMPOS, 2003; MEURER, 2012), gerando um fluxo de entradas (“input”) e saídas (“output”) entre os componentes da solução do solo e dos componentes da fase sólida, onde ocorrem importantes reações químicas. Contudo, apesar de ser afetada por todos estes processos, a composição final da solução do solo é fortemente controlada pela fase mineral do solo (LINDSAY, 2001), o que torna o processo no sistema solo-planta-atmosfera mais dinâmico.

Os principais íons que podem estar presentes na solução do solo, com pH próximo da neutralidade, com teores médios de matéria orgânica são:

- Cátions trocáveis: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , H^+ , Al^{3+} , sendo que seus teores são facilmente alterados pelo manejo do solo, no caso do Al em solos acidificados poderá ser fitotóxico e em solos corrigidos com calcário os teores de Ca e Mg serão altos;

- Ânions: PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl, HCO_3^- , CO_3^{2-} apresenta-se em menores teores que os cátions trocáveis, entretanto podem estar presentes em solos com grande quantidade de matéria orgânica, o excesso de NO_3^- é um exemplo.

- C, N, O, S, Fe, Mn, Se, Hg: participam e são modificados por reações resultantes da atividade de microorganismos em solos, no caso do O_2 é considerado o principal receptor

de elétrons. Já o Fe^{3+} e Mn^{3+} , Mn^{4+} , nitrato, sulfato são receptores quando o fornecimento de oxigênio é baixo.

O Carbono orgânico dissolvido (COD) é uma das principais frações da matéria orgânica e está presente no solo principalmente na sua camada mais superficial, sendo capaz de exercer grande influência sobre diversos processos biogeoquímicos ali atuantes, tais como lixiviação iônica, ciclagem de nutrientes, dinâmica da atividade microbológica e intemperismo mineral em solos (KRUGER *et al.*, 2003). Por isso, estudos sobre o fluxo de COD na água presente nos solos e nos rios são de fundamental importância, pois nos fornecem informações relevantes para a caracterização precisa sobre os fluxos globais de carbono (CASSIOLATO, 2002).

A presença de fósforo na solução do solo é determinada por sua interação com os íons Fe, Al e Ca e pelo pH, principalmente. Daí, em ambientes mais ácidos, a formação de fosfatos de alumínio de baixa solubilidade, controlam a presença de P em solução. Já em pH mais elevado a formação de fosfatos de cálcio, também de baixa solubilidade, passam a controlar P (ERNANI *et al.*, 2000; NOLLA E ANGHINONI, 2006).

O monitoramento da composição da solução do solo é uma importante ferramenta para se avaliar a evolução da fertilidade do solo em experimentos agrícolas (SILVA *et al.*, 2000; LILIENFEIN *et al.*, 2000), bem como a salinidade (DIAS *et al.*, 2005) e estudos ambientais para monitorar a lixiviação de nitrato (DONN & MENZIES, 2005; GLOAGUEN *et al.*, 2007), elementos-traço (PERCIVAL, 2003) e compostos orgânicos (BELLIN & RAO, 1993).

2.4 Mudanças climáticas e Gases do Efeito Estufa (GEE)

O aquecimento global, causado pelo efeito estufa antrópico, é uma das grandes preocupações ambientais do mundo atualmente. O efeito estufa é um processo natural formado por gases que em conjunto com vapor de água da atmosfera, apresenta a capacidade de absorver e emitir a radiação infravermelha, e com isso, manter a temperatura média na superfície da Terra ao redor dos 15°C (IPCC, 2007). Todavia, o aumento das atividades industriais e a expansão das fronteiras agrícolas no mundo, principalmente após o início da revolução industrial, tem elevado as concentrações dos gases do efeito estufa (GEE) na atmosfera, ocasionando o aumento da temperatura do ar

e um efeito estufa adicional (BAEDE *et al.*, 2001; COSTA *et al.*, 2008; ZSCHORNACK, 2011). Os três principais gases que causam o efeito estufa são o dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e o óxido nitroso (N₂O).

A agricultura e a mudança no uso da terra são algumas das fontes mais importantes de gases de efeito estufa, representando cerca de um quarto das emissões gasosas globais (IPCC, 2014). No Brasil as atividades agrícolas e pecuárias são responsáveis pela maior parte das emissões de óxido nitroso e metano para a atmosfera, sendo o estado do Rio grande do Sul, pela sua economia baseada nessas atividades, responsável pela maior parte dessas emissões (EMBRAPA, 2006; CERRI *et al.*, 2009; MCTI, 2013).

O N₂O possui um elevado potencial de aquecimento global (PAG), sendo 296 vezes mais potente em relação ao CO₂, para um tempo de permanência na atmosfera de 100 anos (FORSTER *et al.*, 2007). Os solos agrícolas são apontados como a principal fonte de N₂O para a atmosfera, estimando-se que seja responsável por aproximadamente 80% das emissões de N₂O no mundo (IPCC, 2014) e 92% das emissões de N₂O no Brasil (AZEVEDO, 2016). A fertilização nitrogenada e o manejo do solo aparecem como as práticas agrícolas com maior efeito sobre a emissão de N₂O (IPCC, 2014). O N₂O é formado nos processos de nitrificação e desnitrificação, processos estes que são influenciados pela temperatura do solo, pH, umidade e carbono (C) disponível para os micronutrientes (BOUWMAN, 1990). A nitrificação é favorecida em solos aeróbicos e com disponibilidade de amônio (NH₄) e a desnitrificação é favorecida em condições anaeróbicas, presença de C e de nitrato (NO₃) no solo (MOREIRA E SIQUEIRA, 2006).

Outro importante GEE é o metano (CH₄), possuindo um PAG 23 vezes maior em relação ao CO₂, para um tempo de permanência na atmosfera de 100 anos (FORSTER *et al.*, 2007). O CH₄ é produzido principalmente a partir da decomposição de matéria orgânica em condições estritamente anaeróbicas e sob condições extremamente reduzidas (GARCIA *et al.*, 2000). Diversos fatores controlam as emissões de CH₄ em condições de campo, como o tipo e a quantidade de aplicação de fertilizantes (CAI *et al.*, 2007), regime hídrico (ZOU *et al.*, 2005; YAN *et al.*, 2009) e características do solo (XIONG *et al.*, 2007). Solos agrícolas geralmente atuam como sumidouros de CH₄ (BAYER *et al.* 2016), no entanto, o uso de fertilizantes nitrogenados podem diminuir a capacidade do solo em consumir CH₄, pois CH₄ e NH₄ competem pelo mesmo sítio ativo da enzima monoxigenase, diminuindo a taxa de metanotrofia (BÉDARD E KNOWLES, 1989).

Como a dinâmica dos fluxos de N_2O e CH_4 é alterada pela adubação nitrogenada, dependendo de quanto a ureia aumenta os teores de N mineral no solo, a diminuição das perdas por volatilização de amônia com a peletização da ureia pode aumentar a quantidade de N mineral no solo, causando alterações nos fluxos de gases do efeito estufa. Dessa forma, existe a necessidade de maiores informações sobre os efeitos da peletização da ureia com xisto retornado na dinâmica de fluxos de gases do efeito estufa no solo e se há diferença entre aplicações estivais e hibernais.

2.5 Sistemas Silvopastoris (SSPs)

É crescente a necessidade de alternativas que visem o desenvolvimento socioeconômico, sem afetar a sustentabilidade dos recursos naturais e que seja compatível com a demanda crescente por alimentos, produtos florestais e bioenergia. Neste contexto, surge a necessidade de busca por técnicas que garantam a produção de alimentos e produtos, sem comprometer os recursos ambientais. Os sistemas silvipastoris (SSPs) aparecem como uma alternativa para a solução destes problemas (BALBINO *et al.*, 2011).

Os SSPs são sistemas agroflorestais que se baseiam na combinação natural ou deliberada de um ou vários componentes lenhosos (árvores ou arbustos) dentro de uma pastagem nativa ou cultivada e sua utilização com ruminantes herbívoros em pastoreio, sendo manejados de forma integrada, objetivando a otimização da produtividade (RIBASKI *et al.*, 2005; DIAS-FILHO, 2006).

Teoricamente, os SSPs podem trazer diferentes benefícios para o meio ambiente quando comparado aos sistemas convencionais de criação de gado, onde não há interação planejada entre árvores e o sistema pecuário (DIAS-FILHO, 2006), como promover a conservação e melhoria do solo, redução da erosão, estabilização dos solos, ação descompactante das raízes, aumento da atividade microbiana e da diversidade da fauna do solo. Há maior armazenamento de água e melhoria na qualidade da água que abastece os cursos de água. Além disso, as árvores aceleram a ciclagem de nutrientes, aumentando os nutrientes disponíveis ao sistema (DIAS-FILHO, 2006; MACEDO *et al.*, 2008).

A introdução de uma espécie arbórea leguminosa em um SSP fornece, além dos serviços ambientais já conhecidos, a capacidade de fixarem nitrogênio do ar e, através da simbiose, pode disponibilizar esse elemento para as gramíneas em consórcio (FRANCO

et al., 2003; DIAS-FILHO, 2008). Este benefício é de suma importância, já que i) a maioria das espécies forrageiras nativas pertence à família das Poáceas e são, portanto, exigentes em N; ii) o N é um dos nutrientes mais difíceis de se manejar, devido à ciclagem rápida e à ampla possibilidade de perdas; iii) as perdas de N implicam em contaminação ambiental da água e do ar; e iv) a adoção maciça de fertilizante nitrogenado mineral é um dos principais fatos que prejudicam a sustentabilidade dos sistemas de produção agrícola. Se o fornecimento de N for realizado através de plantas fixadoras, a disponibilização do nutriente às demais plantas se dá de forma mais lenta que a aplicação de fertilizante mineral, aumentando a eficiência de uso e diminuindo riscos ambientais. A velocidade de mineralização e a quantidade de N fixado pelas espécies arbóreas varia em função das espécies e das interações envolvidas no processo (FRANCO *et al.*, 2003).

O Rio Grande do Sul possui excelentes condições edafoclimáticas para a atividade silvipastoril, sendo predominante no estado, em sistemas já adotados, a utilização como componente arbóreo espécies exóticas de rápido crescimento, como Eucalyptus e a Acácia-negra. A utilização de espécies nativas é pouco usada nas propriedades rurais da região. No entanto, a adoção de espécies arbóreas nativas pode ser uma opção interessante para o produtor que deseja obter as vantagens de um SSP para produção de gado e de madeira de lei, sem inserir espécies exóticas nos campos naturais e sem a necessidade de um cuidado tão intenso com o componente arbóreo.

A utilização de *Parapiptadenia rigida* (Benth.) Brenan (angico-vermelho), árvore da família das leguminosas, é indicada para reflorestamento misto de áreas degradadas de preservação permanente, sendo utilizada com mais frequência em matas abertas e menos densas (LORENZI, 1992). De acordo com suas características de sombra menos densa, rusticidade e pela capacidade de fixação simbiótica de N, aliado ao alto valor agregado de sua madeira, o angico-vermelho tem um grande potencial para ser utilizado em SSPs, já que não implicaria em elevada competição com a forrageira por luz e contribuiria na nutrição de N para as poáceas do campo natural.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Este trabalho teve por objetivo avaliar o potencial do uso do xisto retornado no recobrimento de grânulos de ureia, através da avaliação do efeito do xisto retornado tanto na dinâmica do N quanto no potencial de contaminação de lençol freático por elementos-traço.

3.2 Objetivos específicos

- Quantificar o efeito do uso do xisto retornado, recobrindo grânulos de ureia, na diminuição de perdas de N por volatilização de amônia;
- Avaliar o efeito da maior disponibilidade de N, decorrente da menor perda de NH_3 por volatilização pela adoção do xisto retornado, sobre a dinâmica do ciclo do N quantificando as perdas de N pela lixiviação de nitrato e pela emissão de óxido nitroso pelo solo;
- Avaliar o efeito de alterações na dinâmica do ciclo do N sobre os fluxos de metano do solo;
- Analisar o potencial de transferência vertical e de contaminação de lençóis freáticos por elementos traço presentes no xisto retornado, em um Argissolo sob sistema silvipastoril no Pampa gaúcho submetido a aplicações de elevada quantidade de xisto retornado.

4. MANUSCRITO 1

Manuscrito submetido a Revista Pesquisa Agropecuária Brasileira (PAB).

Ammonia and greenhouse gases emissions in silvopastoral system after fertilization with retorted shale coated urea

Rosângela Silva Gonçalves Nunes⁽¹⁾, Frederico Costa Beber Vieira⁽¹⁾, Alisson de Mello Dellos⁽¹⁾, Rosane Martinazzo⁽²⁾, Cimélio Bayer⁽³⁾, Daiane Carvalho dos Santos⁽³⁾

⁽¹⁾ Universidade Federal do Pampa, Av. Antônio Trilha, 1847 - São Gabriel - RS - CEP: 97300-000, E-mail: rosangelagbio@yahoo.com.br; fredericocbv@gmail.com; alissonmellodesloss@yahoo.com.br. ⁽²⁾ Embrapa Clima Temperado, BR 392. KM 78, 9º Distrito, Monte Bonito, Caixa Postal 403, CEP: 96010-971- Pelotas -RS, E-mail: rosane.martinazzo@embrapa.br; ⁽³⁾ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 7712, Bairro Agronomia - Porto Alegre - RS - CEP: 91540-000, Email: cimelio.bayer@ufrgs.br; santos.daianec@gmail.com

Abstract- The objective of this work was to investigate the viability of using urea coated with retorted oil shale (U+ROS) in the decrease of N losses by ammonia (NH₃-N) volatilization. The experiment was carried out in a silvopastoral system with a randomized block design with split-plots. The main treatments consisted of spatial arrangements of the trees, while the subdivision of the plots constituted the surface application of common urea (U) and urea coated with retorted oil shale (U + ROS). In addition to NH₃ measurements, fluxes of N₂O and CH₄ in the soil were determined, as well as soil moisture and contents of mineral N (0-5 cm). Independently of tree spacing, the use of ROS along with urea (U + ROS) showed a mean decrease of 16% and 24% in the accumulated NH₃ volatilization and in the peaks of emission, respectively, although it was not significantly different from the U treatment ($P < 0.10$). In addition, it did not increase significantly the N₂O and CH₄ emissions, evidencing a potential to decrease N losses by ammonia volatilization, with no impact on greenhouse gases emissions from the soil.

Index terms: Nitrogen fertilization, mineral N, nitrous oxide, methane

Emissões de amônia e gases do efeito estufa em um sistema silvipastoril após a fertilização com ureia recoberta por xisto retornado

Resumo- O objetivo deste trabalho foi investigar a viabilidade do uso de ureia revestida com xisto retornado (U+XR) na diminuição das perdas de N por volatilização de amônia (NH₃-N). O experimento foi conduzido em um sistema silvipastoril com delineamento experimental de blocos ao acaso, com parcelas subdivididas. Os tratamentos principais consistiram em arranjos espaciais das árvores, enquanto a subdivisão das parcelas constituiu na aplicação superficial de ureia (U) e ureia recoberta com XR (U+XR). Além das perdas de NH₃, foram determinados os fluxos de N₂O e CH₄ no solo, bem como a umidade do solo e os teores de N mineral (0-5 cm). Independentemente do espaçamento das árvores, o uso do XR junto com a ureia (U + XR) apresentou uma diminuição média de 16% e 24% na volatilização de NH₃ acumulada e nos picos de emissão, respectivamente, embora não tenha sido significativamente diferente do tratamento de U ($P < 0.10$). Além disso, não aumentou significativamente as emissões de N₂O e CH₄,

evidenciando um potencial para diminuir perdas de N por volatilização de amônia sem aumentar a emissão de gases de efeito estufa do solo.

Termos de indexação: Fertilização nitrogenada, N mineral, óxido nitroso, metano.

Introduction

Brazil holds the world's second largest shale reserve, a sedimentary rock rich in kerogen, generated by the action of microorganisms and chemical processes for millions of years (Pimentel et al., 2006). The most important Brazilian oil shale reserve, the Irati pyrobituminous oil shale, is exploited by Oil Shale Industrialization Business Unit of Petrobras S/A located in São Mateus do Sul city, Paraná state (Ribas et al. 2017) to produce oil, gas and sulfur through a pyrolysis process. The process generates a solid byproduct known as retorted oil shale (ROS), which represents 80-90% of the feedstock weight and actually returns to the mine cave after processing (Pimentel et al., 2010). Daily production of ROS is around 5.000 tons (Petrobras, 2019).

Several studies related to the use of ROS have shown good results in relation to its potential as a supplier of plant's nutrients, as an additive to reduce the emission of gases, and as a soil conditioner (Pimentel et al. 2010; Doumer et al. 2011; Leão et al. 2014; Ranzan 2014; Doumer et al. 2016; Gonçalves 2016; Giacomini, 2017). Additionally, ROS has potential to retain carbon in the soil (Leão et al., 2014) without provoking negative impact on soil biological and enzymatic activity (Doumer et al., 2011); to increase the availability of phosphorus and sulfur in the soil, as well as the silicon content (Pereira & Vitti, 2004; Chaves & Vasconcelos, 2006); and to retain contaminants such as lead, mercury, chromium, and dyes (Pimentel et al., 2010; Doumer et al., 2016).

In addition to the benefits above listed, the decrease in NH_3 volatilization seems to be a promising use for ROS. Ranzan (2014) evaluated the nitrogen fertilization efficiency

influenced by its application with ROS in upland rice and observed higher content of N in rice leaves when ROS and urea mixture was applied. The author calls the attention for the potential of this byproduct in increasing nitrogen use efficiency, usually low at Brazilian edaphoclimatic conditions. Giacomini (2017), in turn, demonstrated that ROS promoted nitrogen losses mitigation by reducing NH_3 volatilization in 36% and methane emissions between 64 and 74%, without affecting nitrous oxide emissions. However, more studies are necessary to confirm this potential. The decrease in NH_3 volatilization seems to be linked to the chemical and physical characteristics of ROS, such as high specific surface area, sorption capacity and porosity created along the kerogen rich layers during the pyrolysis process (Saif et al. 2017; Ribas et al. 2017); the presence of micronutrients, mainly Cu and B that may act directly on urease inhibition (Morales et al., 2010; Stafanato et al., 2013); and the buffering capacity at low pH values, due to the presence of sulfur and pyrite in its composition (Ribas, et al., 2017). The oxidation of elemental sulfur from pyrite generates H^+ ions, causing a decrease in the pH around the granules, favoring the predominance of NH_4 in detriment of NH_3 and diminishing the NH_3 losses during the hydrolysis process of urea (Tasca et al., 2011).

The low efficiency in nitrogen (N) fertilization with the use of urea (U) brings economic losses and generates a demand for studies that aim to minimize its losses, since urea is the main source of nitrogen fertilizer in Brazil. In order to improve the efficiency use of urea, therefore, a crucial strategy is search for technologies and new materials to decrease NH_3 losses, which should be low-cost and innocuous to the environment. It is not desirable in these products used to minimize NH_3 volatilization an increase for example, in the greenhouse gas (GHG) emissions from the soil, such as N_2O and CH_4 . Therefore, understanding the effect of ROS on the driving factors linked to the soil fluxes

of N_2O and CH_4 are of paramount importance in order to validate its potential as an additive to reduce N losses in urea.

Agricultural soils are indicated as the main source of N_2O for the atmosphere, estimating that it is responsible for approximately 80% of N_2O emissions in the world (IPCC, 2007) and 94% of N_2O emissions in Brazil (Smith et al, 2007). Nitrogen fertilization and soil management appear as the agricultural practices with the greatest effect on the emission of N_2O of agricultural soils (IPCC, 2007).

In view of the low efficiency of nitrogen fertilization in the application of urea to the soil and the possible use of ROS in the reduction of this loss, this work aims to evaluate the effect of ROS-coated urea in decreasing ammonia volatilization and influencing greenhouse gas emissions in a silvopastoral system.

Materials and Methods

The experiment was conducted in the city of São Gabriel, state of Rio Grande do Sul, Brazil, in an area belonging to the Department of Diagnosis and Agricultural Research, linked to the State Secretariat of Agriculture, livestock and irrigation (30°20'59"S and 54°15'82"W). The biome of the region is characterized as Pampa and the local climate is subtropical with hot summers and cold winters, classified as Cfa according to the Köppen classification system. The average annual temperature is 19 °C, with a maximum of 40 °C in the summer and a minimum of -3°C in winter and with an average annual precipitation of 1400 mm.

The soil of the site is classified as an Umbric Rhodic Acrisol according to FAO classification (IUSS, 2016) or Argissolo Vermelho Distrófico latossólico to the Brazilian system of soil classification (EMBRAPA, 2014), presenting in the soil layers 0-10 and 10-20 cm total organic carbon (TOC) of 22 and 7 g kg⁻¹ and total nitrogen (NT) of 2 and

3g kg⁻¹, respectively. In relation to physical attributes, the soil presents a well defined Bt horizon, containing in the layer of 0-20 cm clay, silt and sand contents of 492, 453 and 330 g kg⁻¹, respectively, and in the 20-40 cm layer 304, 423 and 273 g kg⁻¹, respectively. Total porosity of the soil in the 0-5 cm layer is 0.50 m³m⁻³, possessing 0.11 m³ m⁻³ of macropores and 0.39 m³ m⁻³ of micropores. In the 0-40 cm layer, total porosity is 0.45 m³ m⁻³, with 0.08 m³ m⁻³ of macropores and 0.36 m³ m⁻³ of micropores.

The study area has been used for about 30 years as native grassland for forage. In 2012, a silvopastoral system (SSP) was implemented, with the introduction of the native leguminous arboreal species *Parapiptadenia rigida* (Benth.) Brenan (red angico) on the native vegetation.

The experimental design was randomized blocks with split-plots. In the main plots (30 x 36 m), the treatments consisted of: T1: Native grassland; T2: Native grassland + *P. rigida* with spatial arrangement of 2 x 4 m; and T3: Native grassland + *P. rigida* with spatial arrangement of double lines 6 x (2 x 2) m. The split plots consisted of mineral nitrogen fertilization using urea (U) and ROS-coated urea (U + ROS).

The fertilization occurred in December 2016, August 2017, December 2017 and August 2018. In each season, a rate of 100 kg of N ha⁻¹ was broadcasted in both treatments, applied on soil surface. This dose was established based on the official recommendation for natural pastures (CQFS-RS/SC, 2016). Moreover, in the U + ROS treatment, a rate of 300 kg ha⁻¹ of powdered retorted shale was broadcasted twice, in December 2016 and December 2017, immediately after the application of the U + ROS in order to simulate the accumulated effect of successive applications of ROS. Within each collection base, known doses of U, U+ROS or ROS were applied.

The ROS used in the present study was originated from the Oil Shale Industrialization Unit of Petrobras S/A located in São Mateus do Sul, Paraná state, Brazil. According to its chemical characteristics, ROS has a pH of 4.6 and the following content of macronutrients (%): SiO₂: 52.6; Al₂O₃: 11.6; Fe₂O₃: 7.5; S: 3.3; K₂O: 2.5; CaO: 2.6; MgO: 1.7; Na₂O: 1.4; P₂O₅: 0.3; and MnO: 0.040. The contents of micronutrients are (mg kg⁻¹): Zn: 127.0; Cu: 61.2; Co: 21.1; Mo: 9.9; Se: 2.3; Pb: 27.5; As: 30.6; Cd: 0.5; Hg: 0.2; Ni: 22.5 and Ba: 414.5.

N losses by NH₃ volatilization were evaluated for about one month each season, starting right after fertilization. Semi-open static chambers were used according to the model described by Nömmik (1973) and modified by Cantarella et al. (2003). The collecting chambers consisted of a transparent acrylic cylinder (0.40 m tall, 0.15 m diameter), covered with plastic lids (0.20 m in diameter) to avoid the incidence of rain inside the chamber. These chambers were fixed to high polyvinyl chloride (PVC) bases of 0.20 m diameter, partially inserted in the soil. Seven bases per subplot were inserted in the soil, which allowed the use of one base per sampling event. Thus, when the sponges were replaced, the chambers were always displaced to another base in the same microplot in order to minimize the effects of the microclimate and guarantee that all treatments had the same climatic conditions (rain, temperature, wind, etc.) in the previous period of sampling.

For the capture of ammonia, polyethylene foam discs (28 g dm⁻³ of density and 0.02 m of height) were fixed inside each chamber. Each disc was impregnated with 70 ml of a solution containing phosphoric acid (50 ml L⁻¹) and glycerin (40 ml L⁻¹). The first foam disk was installed at 0.15 m above the ground to capture the ammonia volatilized from

the soil and the fertilizers. The second foam disk was fixed at 0.30 m above the ground to intercept the ammonia from the external environment, avoiding contamination of the first foam disk.

The chambers were installed shortly after the application of U, U + ROS and powder ROS. Seven assessments were performed in each of the four fertilization periods: at 1, 3, 5, 8, 12, 22 and 30 days after fertilization of Dec-16; 1, 5, 7, 9, 12, 23 and 34 days after fertilization of Aug-17; and 1, 3, 5, 8, 12, 20, 34 days after fertilization of Dez-17; and 1, 3, 5, 8, 12, 25 and 32 days after fertilization of Aug-18.

Immediately after each sampling, the foams were stored in sealed plastic bags and were taken to the laboratory for N extraction and analysis. Each sponge was washed with a solution of KCl 1 mol L⁻¹ until completing 500 mL of solution. An aliquot of 20 mL of this solution was taken to determine the NH₄⁺-N content in a semi Kjeldahl vapor-drag distiller after the addition of 0.2 g of MgO per sample, according to Tedesco et al. (1995). The accumulated emission of NH₃-N was calculated by the sum of the emissions verified in each evaluation period.

The pH buffer capacity of urea and ROS-coated urea was determined by titration curves with linear bands with pH varying from 5 to 10.

The air samples for analysis of N₂O and CH₄ fluxes were taken by the static chambers method (Costa et al., 2006) along two years. The sampling events were more frequent in the periods coincident to the ammonia volatilization study and, after that, sampling was performed every 20 days or when the climatic conditions allowed.

The sampling chambers (25 cm diameter x 25 cm height) were made of PVC. Each chamber is equipped with a three-way valve in the external upper part and internally with a fan to perform air homogenization and a digital thermometer. Two chambers were

placed per plot, considering at the end six repetitions per treatment. In the treatments containing the trees, a chamber was positioned in the cultivated row, while the other was allocated in the interrow.

The chambers were arranged on bases made of galvanized steel with an inner ring inserted in the soil at 5 cm deep. At the top of each base, a channel filled with water prevented the exchange of gases between the interior and the exterior of the chamber. The bases remained in the soil during the whole period of the experiment. Each air sampling event began at 9:00 a.m. and air samples were removed at times 0, 20 and 40 minutes after closing the chamber. For air sampling, 20 mL polypropylene syringes and three-way valves, joined at the top of the chamber, were used. The air samples were stored in vials of 12 mL Exetainer® (Labco LTD, High Wycombe, UK). The quantification of N₂O and CH₄ was performed by gas chromatography with Shimadzu GC 2014 model "Greenhouse".

The N₂O and CH₄ emission streams were estimated based on the following equation:

$$f = \frac{\Delta Q}{\Delta t} \frac{PV}{RTA}$$

Where f is the flow of gases ($\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ CH₄ or N₂O), Q is the concentration of each gas in the chamber ($\mu\text{g CH}_4$ or N₂O), P is the atmospheric pressure in the chamber (1 atm) V is the volume of the chamber (L), T is the time (h), R is the ideal gas constant (0.08205 atm. L mol⁻¹ K⁻¹), T is the internal temperature of the chamber at the instant of sampling (°K) and A is the area of the chamber (m²).

The rate of increase in the concentration of gases within the chamber was estimated using the angular coefficient obtained from the relationship between the gas concentration and the time after the chamber closure. The daily emissions of CH₄ and N₂O, expressed in $\mu\text{g CH}_4\text{-C m}^{-2} \text{h}^{-1}$ and $\mu\text{g N}_2\text{O-N m}^{-2} \text{h}^{-1}$, were calculated from the variation of the

concentrations of methane and nitrous oxide. The accumulated emission in the period was calculated by integrating the daily emissions.

In each gas collecting date, soil samples of 0-10 cm depth were collected using an auger, in six replications, for analysis of the soil contents of ammonium (NH_4) and nitrate (NO_3). The mineral N of each sample was extracted and determined according to the methodologies described by Tedesco et al. (1995).

Soil humidity (volumetric moisture) and temperature at 10 cm depth were monitored through humidity and soil temperature sensors (Sensor 5tm, *Decagon Devices, inc*), previously installed around 1 m distant from each gas chamber in each subplot. The evaluations were performed during each gas sampling event, using a Pro-check reader (*Decagon Devices, inc*).

The soil water-filled pore space (WFPS) was estimated using the values of moisture and total porosity of the soil.

The results were subjected to analysis of variance (Anova) in a split-plot randomized block design (tree spacing were considered as the main treatments, while the presence of ROS-coated urea was the split plot), and the means of the treatments were compared by the Tukey test at a 10% probability level, using the Sisvar software.

Results and Discussion

Ammonia volatilization (NH_3)

During the four fertilization events (Dec-2016, Aug-2017, Dec-2017, and Aug-2018) the highest rates of N-NH_3 daily emission were observed in the first eight days after fertilizer application to the soil (Figure 1). The highest peaks of NH_3 volatilization were observed three days after the fertilizing events during summer fertilizations, and five days

after fertilization during winter fertilizations, regardless of the treatment (U or U+ROS), which indicates that ROS does not delay the peak volatilization of NH_3 , as already verified in other studies (Breiter, 2019).. When only urea was applied, the volatilization peaks reached 24, 15, 13 and 23 $\text{kg NH}_3\text{-N ha}^{-1} \text{ d}^{-1}$ for the four fertilization events, respectively, while in the treatment with ROS-coated urea the volatilization peaks were 17, 12, 7 and 23 $\text{kg NH}_3\text{-N ha}^{-1} \text{ d}^{-1}$, respectively. These values represent an average decrease in NH_3 volatilization of 24%.

The maximum ammonia volatilization daily losses found in the four fertilization events were concentrated in the five days after fertilization, as already observed in previous studies, showing that ammonia volatilization starts shortly after application of urea due to its rapid hydrolysis in the soil (Rech et al., 2017; Tasca et al., 2011), with the emission peaks occurring between the first and the third day (Rojas, 2009).

The fertilizations of December 2016 and August 2018 presented the largest N losses by ammonia volatilization. During the first fertilization event, this may have occurred due to the presence of ideal conditions for the volatilization process, such as strong wind and high soil temperature and moisture (Figure 2). The application of urea on soil surface with moist soil and at high temperatures increases the activity of urease enzyme, favoring its hydrolysis and increasing the proportion of NH_3 in the soil and consequently favoring its loss (Brady, 2013, Tasca et al., 2011), factors that also facilitated the volatilization of NH_3 reported by Rech et al. (2017).

During the fertilization of Aug-2018, the peak of daily emission was delayed to the fifth day, do probably to the mild temperatures in this season. It slowed the transformation of the N from urea into ammonium and, consequently, the ammonium transformation in ammonia. Nevertheless, high volatilization during this fertilization event was observed

which is likely due to the presence of moisture generated mainly by the formation of dew in the soil (Figure 1 and Figure 2). It is interesting to highlight this fact because it is generally accepted that NH_3 losses are larger in the summer than in the winter in South of Brazil, but such losses can also be expressive in winter. In our study, the massive presence of plant tissues covering the soil surface by the native grassland species might have prevented the contact of urea granules and the soil. If does not rain after urea application, large NH_3 losses can be expected even in the winter.

There was no significant difference between treatments concerning the planting spacing of *P. rigida* and urea and ROS-coated urea during the four fertilization events. Across planting spacing treatments, the mean accumulated NH_3 losses in the four fertilization events were 54, 25, 18 and 65 kg $\text{NH}_3\text{-N ha}^{-1}$ when the N was applied in the form of urea and 44, 23, 13 and 57 kg $\text{NH}_3\text{-N ha}^{-1}$ when applied ROS-coated urea (Figure 3). Therefore, the presence of retorted shale promoted a mean decrease of 16% in accumulated losses of NH_3 volatilization. Although such difference was not significant in our study, the decrease was consistent in the four fertilization seasons and represents a great potential to be explored. Taking it into consideration, this byproduct should not be considered an environmental liability as is now the case but a raw material for fertilizers production since it could improve nutrient use efficiency.

The highest accumulated losses were verified in the fertilization of December 2016 and August 2018, reaching more than 50% of the applied N. This fact may have been favored by the high temperature and presence of moisture in the soil. It was also observed by Tasca et al. (2011) and Martha et al. (2004), who obtained accumulated mean losses of 50% and 44%, respectively, when urea was applied in optimal conditions for volatilization.

The decrease in N losses by NH_3 volatilization in the treatment with urea covered with retorted shale can be explained by ROS characteristics and the processes that are affected by this recovery. During the process of extracting oil and gas by pyrolysis, with the heating of shale at approximately 500 °C in an inert atmosphere, an increase in the porosity of the RS occurs, increasing the surface area of the material (Ribas, 2012), where there could be a physical retention of NH_3 , and thus avoiding its volatilization (Ranzan, 2014). Ribas (2012) also found the presence of 6.03% of S- SO_3 and pyrite peaks (Fe_2S) in shale, which can in turn form elemental sulfur and subsequently reduce the pH due to the H^+ generation (Montalti et al., 1991; Albuquerque Jr et al., 2004), then favoring the predominance of NH_4 in detriment of NH_3 . This characteristic could buffer the pH around the urea granules to lower values, avoiding the formation of NH_3 during the process of urea hydrolysis (Tasca et al., 2011). However, Breiter (2019) showed in his study that the application of ROS did not reduce soil pH during or after urea hydrolysis, and inferred that the mechanism of action of ROS in mitigating N losses by ROS is due to the retention of NH_4 after volatilization, and not by reducing or delaying the formation of NH_3 .

In addition, ROS presents adsorbent characteristics linked to its physicochemical composition which contain active functional groups such as silanoids, hydroxylic, and carboxylic derived from mineral and organic compounds (Pimentel et al., 2006). The presence of micronutrients such as Cu and B in its composition can also favor the reduction of volatilization losses, as they act directly on urease inhibition in a competitive and non-competitive way (Morales et al., 2010; Stafanato et al., 2013).

Considering the general results of the effect of ROS on NH_3 volatilization, it can be inferred that this byproduct presents a high potential as coating material for urea granules. After all, although no significant differences were observed in the statistical analysis of

data, the reduction in NH_3 losses reached 30%, which is quite interesting from the economic and agronomic point of view.

Greenhouse gas emission (GHG)

Nitrous oxide (N_2O) and methane (CH_4) fluxes

N_2O daily emissions remained relatively low during most of the evaluated period, both for the fertilization of the subplots and for the planting spacings of *P. rigida*. However, after the fertilization events, some emission peaks were observed (Figure 4a and 4b).

Between December 2016 and August 2018, most of the observed rates ranged between -1.5 and $5.0 \mu\text{g N}_2\text{O-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, in which negative values represent net absorption of gas by the soil. The N_2O emission peaks occurred within 30 days after the fertilization events, reaching a maximum peak during the whole study period of $10.5 \mu\text{g N}_2\text{O-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ in the treatment with ROS-coated urea during the first fertilization. This increase of emission shortly after the application of nitrogen fertilizer was also reported in other studies in the South of Brazil (Piva et al., 2009; Piva et al., 2014; Zanatta et al., 2010). The effect of nitrogen fertilization on the increase of N_2O emission is attributed to the nitrification and denitrification processes induced by the increase of soil mineral N (NO_3^- -N and NH_4^+ -N) (Zanatta et al., 2010).

The mineral N contents observed in this study remained relatively low for most of the period, but the highest levels were obtained at two distinct moments: after fertilization and an isolated peak in the month of March 2017 (Figure 5). The levels of NH_4^+ -N ranged from 10 to 55 mg kg^{-1} in the treatment fertilized with ROS-coated urea in the analyzed

period (Figure 5a and 5b). The NO_3 contents, in turn, ranged from 3 to 18 mg kg^{-1} in the fertilized subplots (figure 5c).

The low content of NO_3 is a key fact to explain the low N_2O emission of the study. The dense root system of the different grass species in the native grassland promoted a fast N uptake, mainly as NH_4 , decreasing the nitrification process and maintaining low levels of NO_3 in the soil surface layer (Figure 5c and 5d). As most of the N_2O emission from the soil is usually generated by denitrification, low N_2O emission can be expected in soils with negligible NO_3 content. In a native pasture area in the Pampa Biome, Godoi et al. (2016) also reported low N_2O emission to the atmosphere when the N-mineral content was low ($< 10 \text{ mg NO}_3\text{-N dm}^{-3}$ of the soil). The large root density from the grass plants promotes a faster cycling of nutrients compared to a traditional farming system and also improves the soil quality of the native grasslands at all (Vezzani & Mielniczuk, 2011).

The daily and accumulated emissions of N_2O were neither affected by the presence of ROS nor by the presence of the trees. However, it seemed to be influenced by the fertilization event, the soil contents of mineral N and the environmental factors.

Daily fluxes of methane were low during the whole period analyzed, for both treatments of the main plots and the subplots, ranging from $12 \mu\text{g CH}_4\text{-C m}^{-2}\text{h}^{-1}$ to $35 \mu\text{g CH}_4\text{-C m}^{-2}\text{h}^{-1}$ (Figure 4c and 4d). No significant effect of treatments was observed for almost all the sampling dates. The flux rates were similar to those obtained by other studies in the South of Brazil. In an integrated crop-livestock system, Piva et al. (2014) reported methane fluxes between 50 and $140 \mu\text{g CH}_4\text{-C m}^{-2}\text{h}^{-1}$. In a soil of Brazilian Pampa with native grassland afforested with *Acacia mearnsii* De Wild., Godoi et al.

(2016) observed methane fluxes ranging from $-92 \mu\text{g CH}_4\text{-C m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ to $107 \mu\text{g CH}_4\text{-C m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

Methane fluxes peaks observed for both treatments of fertilization and planting spacing were verified on the same sampling dates, which coincided with the increase of soil porous space filled by water (WFPS), reaching more than 60% (Fig 2a and 2b). WFPS is one of the fundamental factors for the soil act either as a source or as a drain of CH_4 into the atmosphere (Piva et al., 2014). The biological activity of the soil microorganisms is favored by the increase in temperature and soil moisture conditions, causing a higher consumption of soil O_2 and consequently an increase in the anaerobiosis conditions; it favors the performance of methanogenic bacteria and thus the emission of CH_4 into the atmosphere. The observed CH_4 emission fluxes show to be directly linked to the WFPS, suggesting that soil moisture is the main triggering of soil CH_4 emission. However, the high quality of the soil structure under native pasture may have contributed to prevent the soil anaerobic conditions, even with WFPS between 60-80%, maintaining low CH_4 emissions both in the fertilization treatments and in the treatments of planting spacing.

Accumulated N_2O emissions were low during the entire period evaluated both for the treatment of the subplots and for the plots, with no significant differences between the treatments. Treatment with retorted shale emitted $127.40 \text{ g N}_2\text{O-N ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$, 10% less than treatment with U only that emitted $141.35 \text{ g N}_2\text{O-N ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$. In the treatments of the main plots, the largest accumulated emission occurred in the treatment of planting of *P. rigida* with spacing of 2x4 emitting $168.10 \text{ g N}_2\text{O-N ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$.

In the treatments of the plots, the largest accumulated emission occurred in the treatment of planting of red angico with spacing of 2x4 emitting $168.10 \text{ g N}_2\text{O-N ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$. These results represent low N_2O emissions in C equivalent (EC) per year, with

values of 10 and 11 kg C-CE ha⁻¹ year⁻¹ for the treatments fertilized with ROS-coated urea and urea, respectively, and 13 kg C-CE ha⁻¹ year⁻¹ for the treatment with highest N₂O emission in the different spacings of red angico planting. Godoi et al. (2016) also found low values of accumulated N₂O emission in soil with native pasture and planting of *P. rigida*, presenting in its highest emission approximately 160 kg C-CE ha⁻¹ year⁻¹. These authors propose that these emissions were basically result of nitrification processes rather than denitrification, since the WFPS remained low during most of the study time, which also applies to our results and can explain our low accumulated emissions.

The accumulated CH₄ emission for U+ROS tended to be larger than with only urea, with emission of 803.55 and 77.78 CH₄-C g ha⁻¹ year⁻¹, respectively. The presence of ROS may have promoted, for some unknown reason, a kind of inhibition in the activity of methanotrophic community. When observing the presence of trees, in turn, the native grassland without trees tended to have larger CH₄ accumulated emission than in the treatments with *P. rigida*, with emission of 1462,15 CH₄-C g ha⁻¹ year⁻¹, generating 20,0 and 36,5 C-CE g ha⁻¹ year⁻¹, respectively. Although not significant, such difference is likely related to the effect of the trees on the soil humidity and soil temperature. The accumulated CH₄ was mostly driven by the peaks of emission rates in the WFPS greater than 60%. The highest values of CH₄ flow rate were observed in such dates, favored by the activity of methanogenic bacteria in anaerobic environments in detriment of methanotrophic activity (Garcia et al., 2000).

Conclusions

1. The use of ROS-coated urea granules in a silvopastoral system with *Parapiptadenia rigida* (Benth.) Brenan (red Angico) in native grassland has a

large potential for diminishing nitrogen losses by volatilization of ammonia without increasing the emission of soil greenhouse gases. An average decrease of 16% in NH₃ losses was consistent in the four fertilization periods, although no significant differences were observed.

2. The presence of the leguminous tree *P. rigida* had no clear effect on the losses of nitrogen neither by ammonia volatilization nor on the soil greenhouse gases emission, independently of the tree planting space.

Acknowledgements

The authors thank the technical, logistic and financial support of the Universidade Federal do Pampa, the Xisto Agrícola project, linked to Embrapa Clima Temperado and Petrobras-SIX, and the laboratory of Environmental Biochemistry of the Federal University of Rio Grande do Sul for support in greenhouse gas analysis.

References

- ALBUQUERQUE JUNIOR, C.R.; DUTRA, A.J.B. & MONTE, M.B.M. Eletroquímica da pirita e da arsenopirita na presença de amil xantato de potássio. **Revista Escola de Minas**, 57:297-302, 2004.
- CANTARELLA H, MATTOS D, QUAGGIO JA, RIGOLIN AT. Fruit yield of Valencia sweet orange fertilized with different N sources and the loss of applied N. **Nutrient Cycling in Agroecosystems.**, 67:215-23, 2003.
- COSTA, F. de S., GOMES, J., BAYER, C. & MIELNICZUK, J. Métodos para avaliação das emissões de gases do efeito estufa no sistema solo-atmosfera. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.36, n. 2, p. 693-700, 2006.
- CHAVES, L. H. G., VASCONCELOS, A. C. F. Alterações de atributos químicos do solo e do crescimento de plantas de milho pela aplicação de xisto. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 1, p. 84-88, 2006.
- DOUMER, M. E., GIACOMINI, S.J., DILVEIRA, C.A.P., WEILER, D.A., BASTOS, L.M., FREITAS, L.L. Atividade microbiana e enzimática em solo após a aplicação de xisto retornado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 46, n. 11, p. 1538- 1546, 2011.

- EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3^a ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA. 306. 2014.
- GODOI, S.G.; NEUFELD, A.D.H.; IBARR, M.A.; FERRETO, D.O.C.; BAYER, C.; LORENTZ, L.H.; VIEIRA, F.C.B. The conversion of grassland to acacia forest as an effective option for net reduction in greenhouse gas emissions. **Journal of Environmental Management**, v. 169, p. 91-102, 2016.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), 2007. Climate Change 2007: the Physical Science Basis. IPCC. **Carbon Dioxide capture and storage**. METZ, B.; DAVIDSON, O.; CONINCK, H.; LOOS, M.; MEYER, L. (Eds). Cambridge Universitypress, New York, 431 p., 2007.
- IUSS - World Reference Base for Soil Resources (2014) **International Soil Classification System or Naming Soils Creating Legends for Soils**. Maps. <http://www.fao.org/soils-portal/soil-survey/soil-classification/world-reference-base/en/> Accessed 03 January 2019.
- GIACOMINI, D.A. **Estratégias para mitigar as emissões de NH₃ N₂O e CH₄ em compostagem automatizada de Dejetos líquidos de suínos**. Federal University of Santa Maria Santa Maria, 2017. (Abstract in English).
- LEÃO, R. E.; GIACOMINI, S. J.; REDIN, M.; SOUZA, E. L.; SILVEIRA, C. A. P. A adição de xisto retornado aumenta a retenção do carbono de resíduos vegetais no solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, 49 (10), 818-822. 2014.
- LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New Jersey: Blackburn, 449 p., 2001.
- MORALES, M.F.; ABREU JUNIOR, C.H. & LAVRES JUNIOR, J. **Micronutrientes**. In: PROCHNOW, L.I.; CASARIN, V. & STIPP, S.R., eds. Boas práticas para uso eficiente de fertilizantes. Piracicaba, IPNI, p.207-278, 2010.
- NÖMMIK H. The effect of pellet size on the ammonia loss from urea applied to forest soil. **PlantSoil**. 39:309-18, 1973.
- PEREIRA, H. S., VITTI, G. C. Efeito do uso do xisto em características químicas do solo e nutrição do tomateiro. **Horticultura Brasileira**, 22 (2). 2004.
- PETROBRAS - Unidade de Industrialização do Xisto (SIX). São Mateus do Sul: Petrobras; <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/refinarias/unidade-de-industrializacao-do-xisto-six.htm>. Acessed 03 January 2019.
- PIMENTEL, P.M.; SILVA JR., 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**, 52:194-199, 2006.
- Pimentel PM, Oliveira RMPB, Melo DMA, Anjos MJ, Melo MAF, González G. Characterization of retorted shale for use in heavy metal removal. *Appl Clay Sci*, 2010.
- PIVA, J.T.; DIECKNOW, J.; BAYER, C.; ZANATTA, J.A.; MORAES, A. **Emissão de gases de efeito estufa em sistema de integração lavoura pecuária nos campos gerais do Paraná**. Pato Branco/PR, 2009. In: SYNERGISMUS SCYENTIFIC, 2009. Pato Branco, PR. Anais... Pato Branco: Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR, 2009.
- PIVA, J. T., DIECKOW, J., BAYER, C., ZANATTA, J. A., MORAES, A., TOMAZI, M., PAULETTIA, V; BARTHE, G; PICCOLO, M. C. Soil gaseous N₂O and CH₄ emissions and carbon pool due to integrated crop-livestock in a subtropical Ferralsol. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v.190, p. 87-93, 2014.

- RIBAS, L. **Influência do processo de pirólise sobre as camadas de folhelho pirobetuminoso de São Mateus do Sul – PR.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geologia – UFPR. 154p. 2012.
- RANZAN, T. **Adubação nitrogenada e xisto retortado no rendimento e produção de energia da biomassa do arroz.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo - UFPR, 56p, 2014.
- RECH, I.; POLIDORO, J.C.; PAVINATO, P.S. Additives incorporated into urea to reduce nitrogen losses after application to the soil. **Pesquisa agropecuária brasileira**, Brasília, v.52, n.3, p.194-204, 2017.
- RIBAS, L. **Influência do processo de pirólise sobre as camadas de folhelho pirobetuminoso de São Mateus do Sul – PR.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geologia – UFPR. 154p. 2012.
- RIBAS L.; REIS NETO, J.M.; FRANÇA, A.B. The behavior of Irati oil shale before and after the pyrolysis process. **J Pet Sci Technol** **152**:156-164, 2017.
- SAIF T.; LIN Q.; BIJELJIC B.; BLUNT, M.J. Microstructural imaging and characterization of oil shale before and after pyrolysis. **Fuel** **197**:562-574, 2017.
- STAFANATO, J.B.; GOULART, R.S.; ZONTA, E.; LIMA, E.; MAZUR, N.; PEREIRA, C.G. & SOUZA, H.N. Volatilização de amônia oriunda de ureia pastilhada com micronutrientes em ambiente controlado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, **37**:726-732, 2013.
- SMITH, P.; MARTINO, D.; CAI, Z.; GWARY, D.; JANZEN, H.; KUMAR, P.; MCCARL, B.; OGLE, S.; O'MARA, F.; RICE, C.; SCHOLLES, B., SIROTKENKO, O. Agriculture. In: Metz, B.; Davidson, O.R.; Bosch, P.R.; Dave, R.; Meyer, L.A. **Climate change 2007: Mitigation.** Contribution of working group III to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Cambridge, United Kingdom & New York: Cambridge University Press, p.497-540, 2007.
- TASCA, F. A.; ERNANI, P. R.; ROGERI, D. A.; GATIBONI, L.C. & CASSOL, P.C. Volatilização de amônia do solo após a aplicação de ureia convencional ou com inibidor de urease. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, **35**:493-502, 2011.
- TEDESCO, M. J., GIANELLO, C., BISSANI, C. A., BOHNEN, H., WOLKWEISS, S. J. **Análises de solo, planta e outros materiais.** 2ed. Revisada e ampliada. Porto Alegre: departamento de solos, UFRGS, 174p, 1995.
- VEZZANI, F. M., MIELNICZUK, J. Agregação e estoque de carbono em Argissolo submetido a diferentes práticas de manejo agrícola. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p.213-223, 2011.

Figures

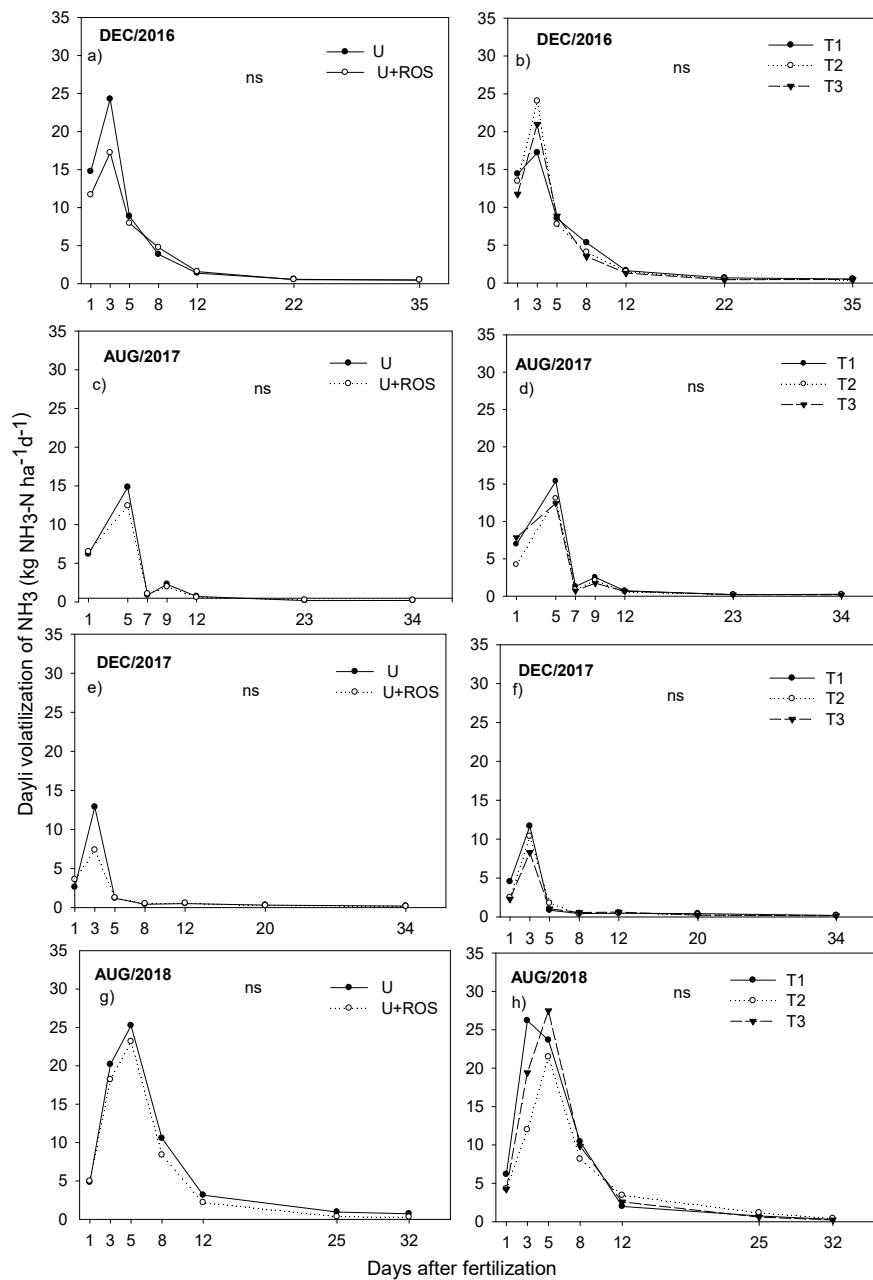


Figure 1: Rates of daily volatilization of NH_3 in a silvipastoral system with fertilization with urea (U) and with urea coated with retorted oil shale (U + ROS) and the effect of the planting of *Parapiptadenia rigida* in two spatial distributions. T1: Native field; T2: Native field + *P. rigida* with spatial disposition of 2 x 4 m; and T3: Native field + *P. rigida* with

spatial layout of double lines 6 x (2 x 2) m. ns: No significant difference by the Tukey test ($P < 0.10$) between the averages ($n=3$).

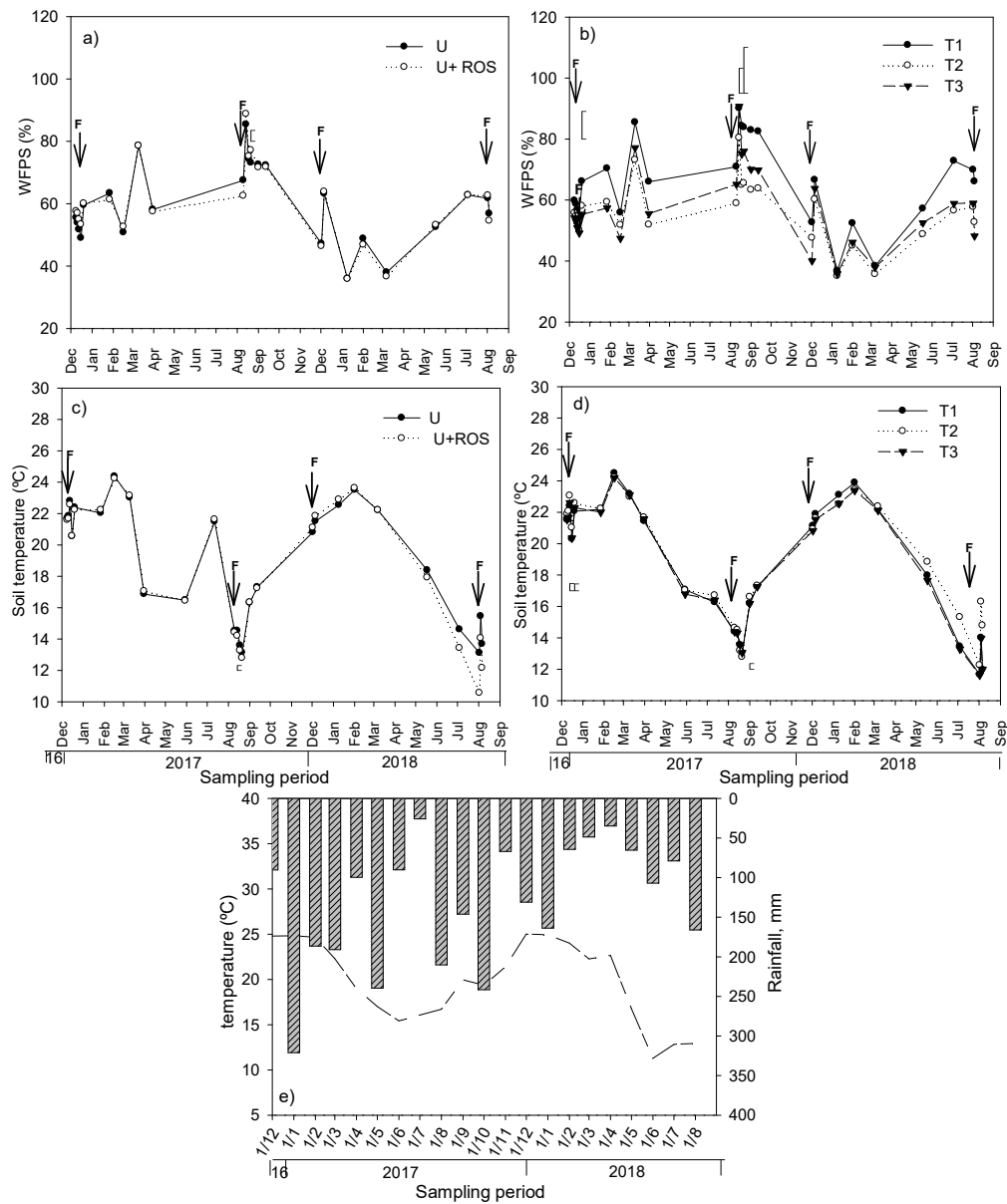


Figure 2: Porous space filled with water (WFPS) (a, b), soil temperature (c, d) at 0-5 cm of depth and average monthly temperature and accumulated precipitation during the evaluated period (c, d) in silvopastoral system with application of retorted shale. (a, c) effect of forage mineral fertilization with urea (U) and with urea coated with retorted oil shale (U + ROS); (b, d) effect of the planting of *Parapiptadenia rigida* in two spatial distributions. T1: Native field; T2: Native field + *P. rigida* with spatial arrangement of 2 x 4 m; and T3: CN + *P. rigida* with spatial arrangement of double lines 6 x (2 x 2) m. F:

Mineral fertilization event. The vertical bars, when displayed, indicate the minimum significant difference by the Tukey test ($P < 0.10$) between treatments within the sampling date ($n=3$).

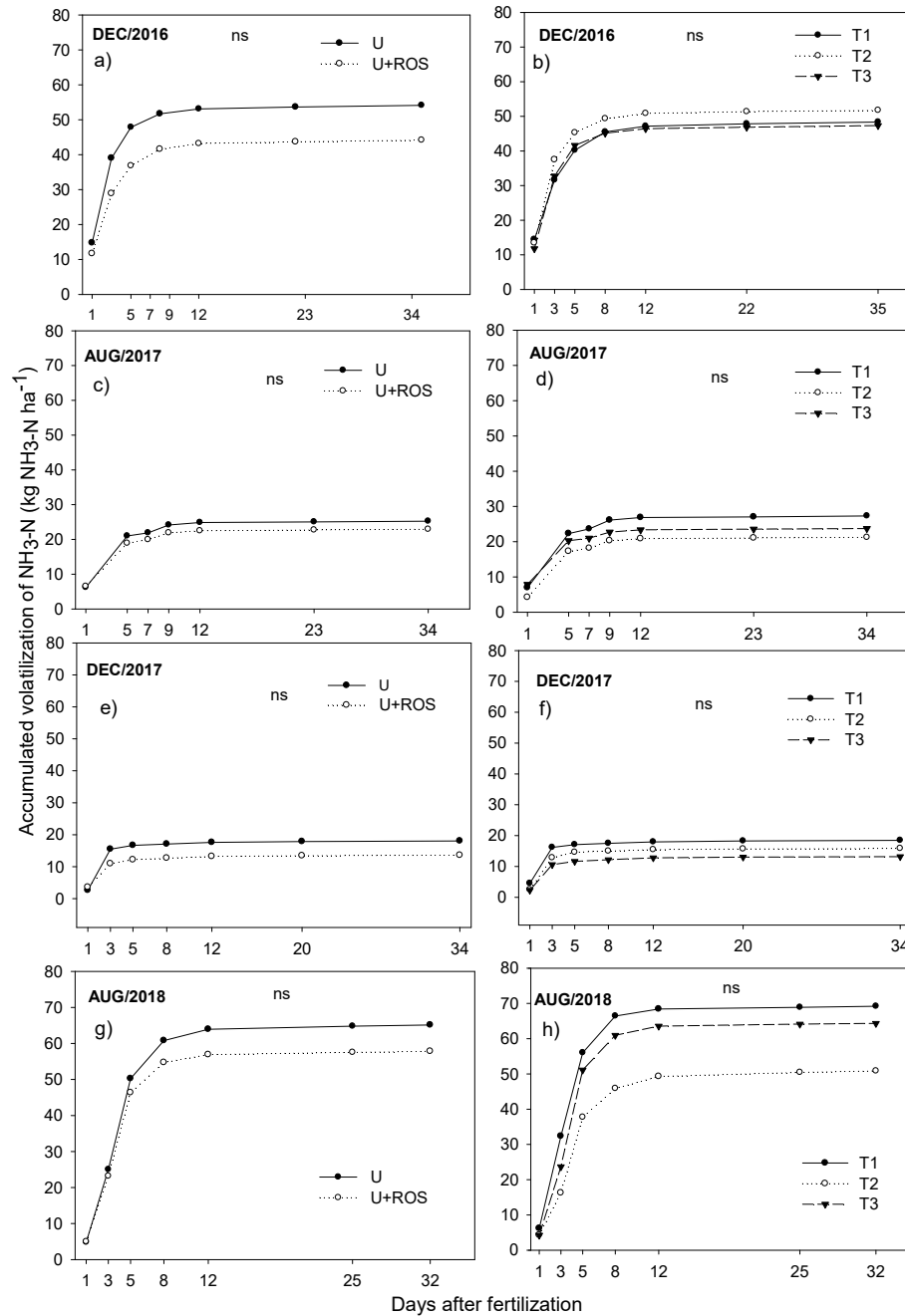


Figure 3: Accumulated volatilization of NH_3 in a silvopastoral system with fertilization with urea (U) and with urea covered with retorted oil shale (U + ROS) and effect of the planting of *Parapiptadenia rigida* in two spatial distributions. T1: Native field; T2: Native field + *P. rigida* with spatial arrangement of 2 x 4 m; and T3: Native field + *P.*

rigida with spatial arrangement of double lines 6 x (2 x 2) m. ns: No significant difference by Tukey test ($P < 0.10$) between the averages ($n=3$).

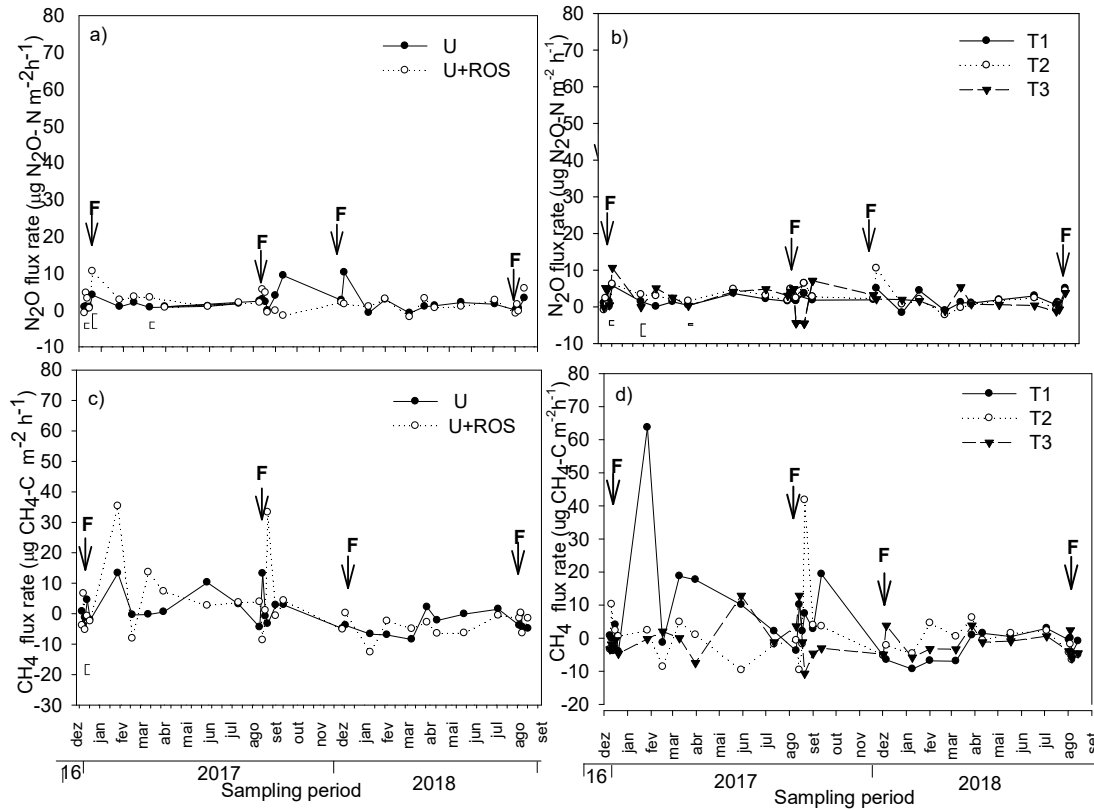


Figure 4: Flow rates of nitrous oxide (N_2O) and methane (CH_4) in silvopastoral system with application of retorted shale. (a, c) effect of forage mineral fertilization with urea (U) and with urea covered with retorted oil shale (U+ROS); (b,d) effect of the planting of *Parapiptadenia rigida* in two spatial distributions. T1: Native field; T2: Native field + *P. rigida* with spatial arrangement of 2 x 4 m; and T3: Native field + *P. rigida* with spatial arrangement of double lines 6 x (2 x 2) m. F: Mineral fertilization event. The vertical bars, when displayed, indicate the minimum significant difference by the Tukey test ($P < 0.10$) between treatments within the sampling date, while the absence of bars indicates absence of significant difference ($n=3$).

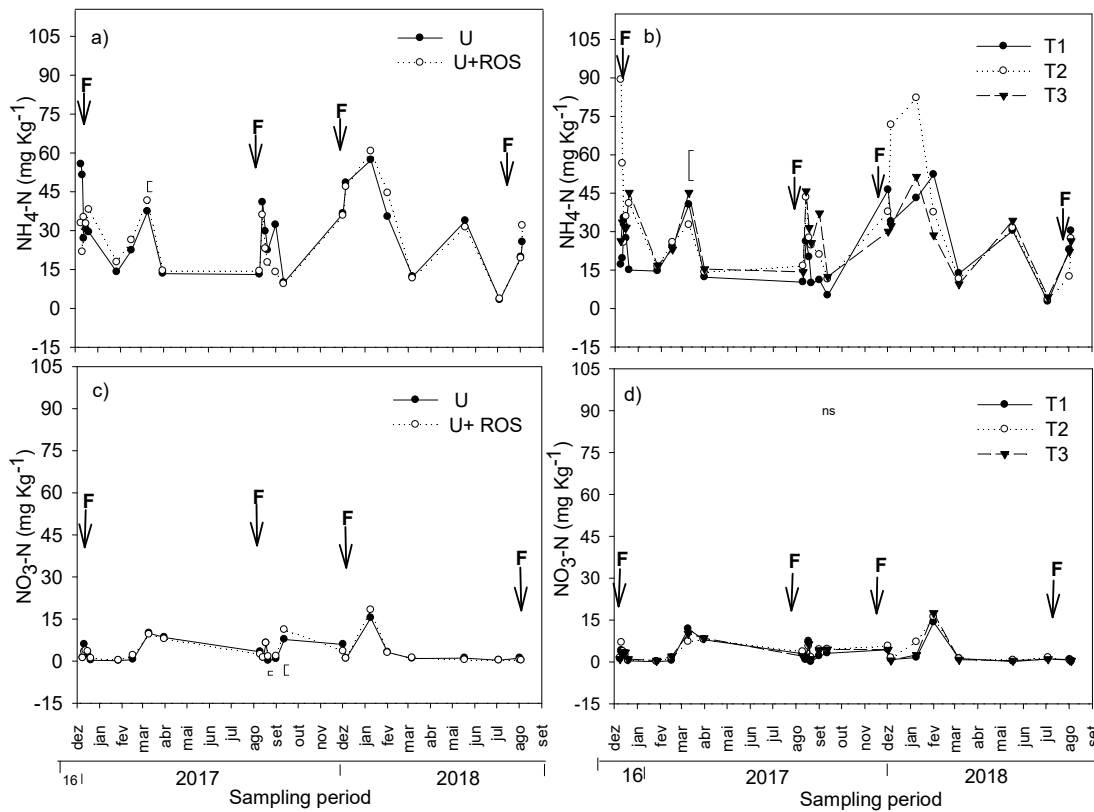


Figure 5: Contents of ammonium ($\text{NH}_4\text{-N}$) (a, b) and nitrate ($\text{NO}_3\text{-N}$) (c, d) in silvopastoral system with application of retorted shale. (a, c) mineral fertilization effect of pasture with urea (U) and with urea covered with retorted oil shale (U+ROS); (b, d) effect of the planting of *Parapiptadenia rigida* in two spatial distributions. T1: Native field; T2: Native field + *P. rigida* with spatial arrangement of 2 x 4 m; and T3: Native field + *P. rigida* with spatial arrangement of double lines 6 x (2 x 2) m. F: Mineral fertilization event. The vertical bars, when displayed, indicate the minimum significant difference by the Tukey test ($P < 0.10$) between treatments within the sampling date, while the absence of bars indicates absence of significant difference ($n=3$).

5. MANUSCRITO 2

Manuscrito será submetido a Revista Geoderma Regional.

The use of retorted oil shale as urea coating does not modify chemical parameters of free-drained soil solution

Rosângela Silva Gonçalves Nunes⁽¹⁾; Frederico Costa Beber Vieira⁽¹⁾; Iolanda Duarte⁽¹⁾; Alisson de Mello Dellos⁽²⁾; Rosane Martinazzo⁽³⁾.

⁽¹⁾ Universidade Federal do Pampa, Av. Antônio Trilha, 1847 - São Gabriel - RS - CEP: 97300-000, E-mail: rosangelagbio@yahoo.com.br; fredericocbv@gmail.com; iolanda.luz.duarte@gmail.com; ⁽²⁾ Universidade Federal de Santa Maria, Av. Roraima nº 1000, Cidade Universitária, Bairro Camobi, Santa Maria - RS – CEP: 97105-900; E-mail: alissonmellodesloss@yahoo.com.br; ⁽³⁾ Embrapa Clima Temperado, BR 392.KM 78, 9º Distrito, Monte Bonito, Caixa Postal 403, CEP: 96010-971- Pelotas -RS, E-mail: rosane.martinazzo@embrapa.br

Abstract

The objective of this work was to investigate the possible contamination of soil solution with chemical elements present in the composition of retorted oil shale (ROS) when used together with nitrogen fertilization as urea. The experiment was conducted in a silvopastoral system with an experimental design of randomized blocks, with subdivided plots. The main treatments consisted of spatial arrangements of trees, while the split plots constituted the broadcast application of urea (U) and urea covered with ROS (U+ROS). Regardless of the spacing of the trees, the use of U + ROS implied no significant effect on the chemical parameters of the soil solution leached at 40 cm of soil depth. The heavy metals Cd, As, Al and Pb, the most hazardous trace elements present in ROS, were not even detected in soil solution, in none sampling event. Such results are mainly attributed to their low contents in ROS. Our results evidenced that, even with large and cumulative rates of ROS application, the potential for contamination of water table with ROS-derived trace elements is negligible in the soil and climate conditions of the present study. Thus, the use of ROS together with nitrogen fertilization has a potential in the use in agriculture, increasing the efficiency of nitrogen fertilization without causing environmental impacts.

Index terms: nitrogen fertilization, heavy metals, soil contamination.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi investigar a possível contaminação da solução do solo com elementos químicos presentes na composição do xisto retornado (XR) quando utilizado juntamente com a fertilização nitrogenada em um sistema silvipastoril. O experimento foi conduzido em um sistema silvipastoril com delineamento experimental de blocos ao acaso, com parcelas subdivididas. Os tratamentos principais consistiram em arranjos espaciais das árvores, enquanto a subdivisão das parcelas constituiu na aplicação superficial de ureia (U) e ureia recoberta com XR (U+XR). Independentemente do espaçamento das árvores, o uso do XR junto com a ureia (U + XR) não houve efeito significativo nos parâmetros químicos da solução do solo lixiviada a 40 cm de profundidade. Os metais pesados Cd, As, Al e Pb, os os elementos mais perigosos presentes no XR, nem sequer foram detectados na solução do solo, em nenhum evento de

amostragem. Tais resultados são atribuídos principalmente a seus baixos índices no XR. Nossos resultados evidenciaram que, mesmo com grandes e cumulativas taxas de aplicação de XR, o potencial de contaminação do lençol freático com elementos derivados do XR é insignificante nas condições climáticas do solo e do presente estudo. Dessa forma, o uso do XR juntamente com a adubação nitrogenada apresenta um potencial no uso na agricultura, aumentando a eficiência da adubação nitrogenada sem causar impactos ambientais.

Palavras-chave: fertilização nitrogenada, metais pesados, contaminação do solo.

INTRODUCTION

Oil shale is a sedimentary rock that presents itself in the forms of bitumen and kerogen, organic complexes that when at high temperature and pressure (pyrolysis or retort process) produce oil, gas, sulfur, and complex organic structures (Nicolini et al. 2011). The U.S. holds the world's largest shale reserves, while in Estonia such reserves are most exploited, where 80% of power generation comes from shale pyrolysis (Omar and Rasha, 2018). Brazil has the world's second largest shale reserve and stands out as the most advanced technology holder for commercial use of oil shale resources (Pimentel et al. 2006). The retorted oil shale (ROS) comes from the process of extracting oil and gas (retorting). ROS presents some chemical and physical attributes that, added to its low cost, turns itself an interesting option for being used as soil conditioner for agriculture (Nicolini et al. 2011). It is composed by elements such as Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, S, Sb, Se, Si, Sr, Ti, Zn, Cl and SO₄, which concentration varies according to the locality of the mine, composition of the kerogen, quantity of elements in the Matrix rock and the process of extraction (Orupõld et al. 2008; Nicolini et al. 2011).

Nitrogen (N) is considered the most widely used nutrient in agriculture, being consumed worldwide 107.6 Tg N yr⁻¹ (Lu & Tian, 2017), where the main source is urea, due to its best cost-benefit ratio (FAO, 2018). However, urea has a low efficiency of use

by plants due to the different pathways of N losses (Mira et al. 2017). One of the main loss occurs by volatilization of ammonia - NH_3 (Cantarella et al. 2008; IPCC, 2014). In order to diminish such losses, efficient and cheap alternatives are mandatory, as inhibitors and coating technologies.

Because of its chemical and physical characteristics, ROS has a potential for being a coating technology and diminish NH_3 from urea. The main characteristics are the adsorbent characteristic on the surface of its particles (Pimentel et al., 2006); the presence of micronutrients, mainly Cu and B, increasing urease inhibition (Benini et al. 2004; Stafanato et al. 2013); the presence of sulfur and pyrite (Ribas et al. 2017), causing a decrease in the pH around the urea granules covered by the ROS (Montalti et al. 1991; Albuquerque JR. et al. 2004); and the increase in the porosity of the ROS during the pyrolysis process, which can physically retain NH_3 due to the increase in its specific area (Ribas et al. 2017). However, in the chemical composition of ROS, trace elements can indicate a potential pollutant from this residue, whose vertical transfer could imply in surface water and groundwater contamination/pollution by the leaching process, but few is known about such potential.

Pereira & Vitti (2004) and Santos et al. (2017) evaluated the release of metals from ROS and reported that its use did not modify the soil concentrations of toxic metal ions, pointing out the low concentration of the respective trace elements in the ROS, and, in general, the presence of ROS did not contribute to leaching and bioavailability of trace elements, maintaining these elements below threshold levels according to current legislation. However, there is still a need for further information on the leaching of chemical elements present in ROS, mainly considering the employment of ROS in a large quantity, as the continuous use in coated urea for many years.

This study aimed to analyze the potential for groundwater contamination by chemical elements present in the composition of the retorted oil shale when used together with nitrogen fertilization in a silvopastoral system, using free drainage lysimeters for soil solution sampling in undisturbed soil.

MATERIAL AND METHODS

The field experiment was conducted in the municipality of São Gabriel, Rio Grande do Sul state, south of Brazil (30°20'59"S and 54°15'82"W). The biome of the region is characterized as Pampa and the local climate is subtropical with hot summers and cold winters, classified as Cfa according to the Köppen classification system. The average annual temperature is 19 °C, with a maximum of 40 °C in the summer and a minimum of -3°C in winter and with an average annual precipitation of 1400 mm.

The study area has been used for about 30 years as native grassland for forage. In 2012, a silvopastoral system (SSP) was implemented, with the introduction of the native leguminous tree species *Parapiptadenia rigida* (Benth.) Brenan (red angico) on the native vegetation. The experimental design was randomized blocks with split-plots, with three replicates. In the main plots (30 x 36 m), the treatments consisted of: NG: Native grassland; NG + PR₄: Native grassland + *P. rigida* with spatial arrangement of 2 x 4 m; and NG+ PR₆: Native grassland + *P. rigida* with spatial arrangement of double lines 6 x (2 x 2) m. The split plots consisted of mineral nitrogen fertilization using urea (U) and ROS-coated urea (U + ROS).

The soil of the site is classified as Umbric Rhodic Acrisol according to FAO classification (IUSS, 2016) or Argissolo Vermelho Distrófico latossólico to the Brazilian system of soil classification (Embrapa, 2014). Mean slope is <2% in the field site. In the

beginning of this study (2012), the soil layers 0-10 and 10-20 cm presented contents of total organic carbon (TOC) of 22 and 7 g kg⁻¹ and total nitrogen (TN) of 2 and 3g kg⁻¹, respectively. In relation to physical attributes, the soil has mean clay contents of 216, 304 and 438 g Kg⁻¹ for the layers 0-20, 20-40 and 40-60, respectively. A well defined Bt horizon is present, starting at 40cm depth. Total porosity of the soil in the 0-5 cm layer is 0.50 m³m⁻³, possessing 0.11 m³ m⁻³ of macropores and 0.39 m³ m⁻³ of micropores. In the 0-40 cm layer, the mean total porosity is 0.45 m³ m⁻³, with 0.08 m³ m⁻³ of macropores and 0.36 m³ m⁻³ of micropores.

Nitrogen fertilization occurred in December 2016, August 2017, December 2017 and August 2018. In each season, a rate of 100 kg of N ha⁻¹ was broadcasted in both treatments, applied on soil surface. This dose was established based on the official recommendation for natural pastures (CQFS-RS/SC, 2016). Moreover, in the U + ROS treatment, a rate of 300 kg ha⁻¹ of powdered retorted shale was broadcasted twice, in December 2016 and December 2017, immediately after the application of the U + ROS in order to simulate the accumulated effect of successive applications of ROS. Therefore, the 600 kg of extra ROS applied in the soil of the experiment is equivalent to a cumulative application of about 80 years of fertilization (two applications of 100 kg N ha⁻¹ yr⁻¹), since about 4 kg of ROS is employed for coating 100 kg of urea.

The ROS used in the present study was originated from the Oil Shale Industrialization Unit of Petrobras S/A located in São Mateus do Sul, Paraná state, Brazil. According to its chemical characteristics, ROS has a pH of 4.6 and the following content of elements, in % (w/w): SiO₂: 52.6; Al₂O₃: 11.6; Fe₂O₃: 7.5; S: 3.3; K₂O: 2.5; CaO: 2,6 ; MgO: 1.7; Na₂O: 1.4; P₂O₅: 0.3; and MnO: 0.040. In smaller concentrations (mg kg⁻¹), ROS had: Zn: 127.0; Cu: 61.2; Co: 21.1; Mo: 9.9; Se: 2.3; Pb: 27.5; As: 30.6; Cd:

0.5; Hg: 0.2; Ni: 22.5 and Ba: 414.5. The pelletization of urea with ROS was performed with aligel ligand, presenting 48.2% N and pH 8.1 in the final product, while the percentage of N and the pH only of urea was 49.8 and 8.6, respectively.

The soil solution was sampled through free drainage lysimeters (zero tension) already installed at the site of the experiment. They were placed in 2013, following Basso et al (2005), and each lysimeter measures 60x40cm. Each subplot (fertilized with U and U + ROS) has two lysimeters, totaling 36 lysimeters. The upper part of the lysimeters is 40 cm deep in the soil, which consists of the transition between A and the Bt horizons. The lysimeters were installed laterally after opening trenches, so that the soil above the lysimeter was kept with undisturbed structure.

Two events of soil solution sampling were carried out after each of the fertilizations of December 2016 and December 2017. Samplings were performed shortly after natural precipitation events that generated a leachate solution (at least 24h after the end of the precipitation). Following Dec. 2016 fertilization, samplings were performed in January and in March 2017 (43 and 121 days after fertilization, respectively), while after the fertilization of Dec. 2017 the samplings were carried out in March and in July 2018 (109 and 210 days, respectively, after application). No other soil solution sampling was performed in the interval between fertilization and the second soil solution sampling event after each fertilization.

Immediately after collecting the soil solution, pH and electrical conductivity (EC) of the samples were determined, using a pH meter (TEC 5, Tecnall) and an Electrical Conductivity meter (470, Jenway), according to Tedesco et al. (1995).

Dissolved organic carbon (DOC) contents of the soil solution were determined by colorimetry in light spectrophotometer (2000UV, BEL Photonic) after oxidation by

potassium dichromate (Nelson & Sommers, 1996). Phosphorus (P) contents were determined by colorimetry in light spectrophotometer (2000uv, BEL Photonic,) according to Murphy & Riley (1962). Ammonium (NH₄) and nitrate (NO₃) contents of the soil solution were performed by Kjeldahl distillation, while sodium (Na) and potassium (K) contents were evaluated in Flame photometer (1382, TKS Technologies), according to Tedesco (1995).

An aliquot of each soil solution sample taken after the first fertilization was analyzed for total contents of Al, Cd, Pb, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn and Zn by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES Perkin Elmer, Akron, Ohio, USA). During the second fertilization, the determination of total levels of Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn and Zn was performed by microwave plasma atomic emission spectrometry (MP AES 4200, Aligen) and the total contents of As, Cd and Pb by atomic emission spectrometry by inductively coupled plasma (ICP-AES Perkin Elmer, Akron, Ohio, USA).

The pH buffering capacity (pHBC) of U and U+ROS samples was determined by pH titration curves after adding acid and alkali at known concentrations. For this, 20g aliquots of U and U+ROS (7 replicates) were arranged in snap-cap bottles. In one of the replicates, 40 ml of distilled water was added. In the remaining six replications, HCl and NaOH solutions were added at different concentrations (3.9, 8.6 and 17.5 mmol L⁻¹ and 3.9, 8.4 and 17.8 mmol L⁻¹, respectively). After stirring with glass stick, snap-cap bottles were hermetically closed and waited for 24 hours to perform pH readings. From the results, pHBC was estimated considering the amount of acid or base (converted to cmol H⁺) that is required to change the pH of one kg of soil in one unit. The estimated buffering

power refers to the range of pH 4 to 6, where the titration curve approaches a straight (Helyar & Porter, 1989).

The results were subjected to analysis of variance (Anova) in a split-plot randomized block design (tree arrangements were considered as the main treatments, while the presence of ROS-coated urea was the split plot), and the means of the treatments were compared by the Tukey test at a 10% probability level, using the Sisvar software.

RESULTS AND DISCUSSION

There was no significant effect of trees spacing and the addition of ROS on the chemical parameters of the soil solution leached at 40 cm depth of the soil (Tables 1, 2, 3 and 4).

In the first fertilization event, the concentrations of Al, As, Cd, Pb were lower than the limits of quantification of the methods (Table 1), during the two soil solution samplings, for all treatments. Therefore, their contents fell below the guiding values of current legislation, CONAMA Resolution 420/09 and CETESB Decree 195/2005, which provides on reference values for soils and groundwater, demonstrating the non-contamination of the soil solution with these elements traced in the presence of ROS. The concentrations of these heavy metals were also below the values stipulated by NBR 1004:2004, a standard that classifies solid waste as to their potential risks to the environment and public health and stipulates maximum concentration limits in extracts obtained in a waste leaching test.

Following the second fertilization event, the concentrations of Al, Cd, As and Pb were also below the limits of detection (Table 2). However, it is important to note that the minimal detection level was different from the analysis of the first event. In the second

event of fertilization, whose analysis were performed in less sensitive equipment, the detection level for As and Pb were $< 20 \mu\text{g L}^{-1}$ (Table 2), while their reference values for contamination are $10 \mu\text{g L}^{-1}$ according to CONAMA Resolution 420/09. However, concentrations remain within the reference values of NBR 10004:2004, which are $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ for As and Pb.

Concentrations of Mn and Zn in the leachate solution in the collections of the two fertilizations were not increased by the application of ROS, presenting values lower than those determined by CONAMA Resolution 420/09 and CETESB Decree 195/2005 in the treatments of plots and subplots (Tables 1 and 2).

The concentrations of the other cations analyzed (NH_4 , Na, K, Ca, Mg and Fe) in the leached soil solution presented very similar values between the treatments of the plots and subplots (Tables 1 and 2). Therefore, in addition to the absence of effect from ROS on heavy metals in soil solution, ROS does not affect the concentration of nutrients in general, even if applied at relatively large rate (or in accumulated applications). Therefore, the observed concentrations of the elements should come from the soil itself. Another important fact is that the observed concentrations of other possibly toxic elements (Mn, Zn, NO_3) were also lower than those stipulated by current legislation.

Putting all the results together, our study demonstrates the potential of ROS for being employed as coating of urea without damaging the water table conditions. Obviously, these results are valid for this type of soil, which has a certain amount of clay (Loamy soil) and organic matter, that is, a not so low adsorption capacity. On the other hand, a large amount of macropores and continuity of these pores throughout the profile are expected, given by the high root density of the forage of the native field and the fauna of the local soil, which would favor a water percolation. Even so, vertical transfer of metals

to lysimeters was not detected, which is a very favorable point for the use of ROS without risks to the environment.

The volume of leached solution in the first collection performed in the two fertilizations decreased by around 40% due to the presence of the arboreal component compared to T1 (Native grassland), and the presence of ROS in the treatments did not affect the leached volume. In the second collection, leached volumes were smaller and quite homogeneous among treatments, both during the first fertilization and in the second fertilization (Table 3 and 4).

The electrical conductivity (EC) measure of the soil solution is indicative of the increase or decrease in the content of salts dissolved in soils (EMBRAPA, 2014). The EC in soil solution collections obtained similar values in fertilization with U and U+ROS and planting spacing. Our results corroborates those reported by Santos et al. (2017) in soil extracts where successive doses of retort shale were applied under field conditions, in which they did not observe changes in EC and inferred that although with higher levels of some elements in ROS, the quantities released were not enough to cause a change in EC values.

Although in general there is no significant effect of the treatments, the pH of soil solution under native field tended to be lower than in the solution of soils with red angico. This trend was consistent in the two collections of the two fertilization events. The presence of ROS, on the other hand, did not affect the pH of the drained solutions (difference less than 0.1 pH unit on average between U and U+ROS).

Soil pH in urea treatment was 5.75 and pH of the soil of treatment with ROS was 5.68, with no significant difference between them. It is worth remembering that, to estimate the cumulative effect of ROS being added to the soil, 300 kg ha⁻¹ of ROS were

applied that theoretically would favor acidification of the soil and solution. The absence of effect on soil pH was also verified by Pereira and Vitti (2004), who evaluated the alteration in the characteristics of two São Paulo soils in the presence of up to 12 t ha⁻¹ ROS.

The analysis of pH buffering capacity (pHBC) in urea and urea covered by retorted shale showed that the presence of ROS had a marked effect on pH buffering during the alkalization process (Graph 1), which, theoretically, would keep the pH around the urea granule lower, prevailing the formation of NH₄ over NH₃, and thus decreasing N losses by volatilization. This decrease in pH around the urea granules covered by ROS may be related to the presence of sulfur and pyrite in its constitution (Ribas et al., 2017), which in turn release H⁺ ions (Montalti et al. 1991; Albuquerque Jr. et al. 2004). The fact that the ROS buffered the increase in pH in the titration curves and, at the same time, did not imply changes in soil pH and leached solution, strengthens the potential of using this co-product as a viable technology to reduce N losses by volatilization of NH₃.

During the first fertilization, DOC contents in solution presented higher levels than those found in the second collection, which may have been favored by the higher volumes of leached solution. However, they remained low in both collections and did not present significant differences in the presence of ROS and in the different spacing of angico-red planting. Such behavior is indicative that the presence of ROS did not affect mineralization rates and the dissolution of labile C present in the soil.

The P concentrations in the leached solution did not present significant differences between treatments with U or U+ROS and between the treatments of the plots, keeping their concentrations low in the collections of the two fertilizations performed and evidencing that the contents found in the solution does not prove the application of ROS

in the soil (Table 3 and 4). In Brazil, CONAMA Resolution 357/05 establishes critical P levels for surface waters of 0.020 - 0.025; 0.030 - 0.050 and 0.050 - 0.075 mg L⁻¹ for water classes 1, 2, 3, respectively. In other countries the literature indicates that concentrations between 0.01-0.02 mg L⁻¹ (Klein & Agne, 2012) can already cause eutrophication, even though such concentration is below the minimum required by plants. Thus, the P contents found in this study, although low, deserve to be looked carefully in order to avoid future environmental problems.

Although excess P in the environment causes several negative impacts, with special reference to water quality, Brazilian legislation does not recognize P as soil contaminant and CONAMA Resolution 420/09, which deals with groundwater quality, does not establish critical values for the presence of P, because, as well as nitrate, P mobility in soil is very small, and therefore percolation losses in agricultural soil are considered negligible (Klein & Agne, 2012).

The NO₃ concentrations remained low in the collections of the two fertilizations in all analyzed treatments, and the presence of ROS and different red angico planting spacings did not generate significant increments of NO₃ in soil solution. The highest values found were 2.39 mg L⁻¹ of NO₃, in the NG+PR₆ treatment of the plots, during the first collection of the first fertilization, 76% less than determines CONAMA Resolution N°. 420 and CETESB Decree 195/2005, which provides on the guiding values for soils and groundwater. Thus, even at the highest concentration found, there was negligible risk of contamination of the water table by nitrate. The red angico is a legume, which presents biological nitrogen fixation (BNF) interesting for the laying forage; considering that there was no increase in mineral N in the solution, N cycling seems to be very close, with few losses – in other words, the transfer of the mineralized N of the tissues of the angico seems

to be reused quickly by the forage constantly absorption. During the first fertilization, leaching collections occurred 43 and 121 days after application of 100 kg N ha⁻¹. There were losses of 54 and 44 (U and U+ROS) kg N ha⁻¹ via volatilization before the first leaching event (data not demonstrated in this article). The remaining N was probably immobilized by microbial tissue, absorbed by plants and adsorbed by the soil (NH₄ and NO₃ contents), as concentrations in leachate soil solution was low. In addition, the large density of roots from the trees and grassland forages must have implied an extraordinary N absorption capacity. In this case, a single application of 100 kg N ha⁻¹ does not pose a major threat to contamination of underground watercourses by NO₃. The addition of ROS to urea increased the NH₄ content in the soil (data not published yet), but this did not mean an increase in leached NO₃. Thus, the use of ROS together with N fertilization has a potential in the use in agriculture, increasing the efficiency of N fertilization without causing impacts to the water table, even if large rates of ROS are applied.

CONCLUSIONS

The application of ROS as urea pelletizer does not contribute to increase the concentration of the chemical pollutants in soil leachate, suggesting a negligible potential for contaminating the water table.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the technical, logistic and financial support of the Universidade Federal do Pampa and CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), the Xisto Agrícola project, linked to Embrapa Clima Temperado and Petrobras-SIX.

REFERENCES

- [ABNT] Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2004). NBR 1004: Resíduos Sólidos - Classificação. [accessed 2019 febr 15]. Rio de Janeiro. http://www.suape.pe.gov.br/images/publicacoes/normas/ABNT_NBR_n_10004_2004.pdf.
- Albuquerque Junior, C. R.; Dutra, A. J. B. & Monte, M. B. M. (2004). Eletroquímica da pirita e da arsenopirita na presença de amil xantato de potássio. *Revista Escola de Minas*, 57, 297-302. <http://dx.doi.org/10.1590/S0370-44672004000400013>.
- Basso, C. J., Ceretta, C. A., Durigon, R., Poletto, N., Girotto, E. (2005). Dejeito líquido de suínos: II - perdas de nitrogênio e fósforo por percolação no solo sob plantio direto. *Ciência Rural*, Santa Maria, 35, 1305-1312. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-84782005000600012>.
- Benini, S.; Rypniewski, W. R.; Wilson, K. S.; Mangani, S. & Ciurli, S. (2004). Molecular details of urease inhibition by boric acid: Insights into the catalytic mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 126, 3714-3715. <https://doi.org/10.1021/ja049618p>.
- Cantarella, H., Trivelin, P. C. O.; Contin, T. L. M.; Dias, F. L. F.; Rosseto, R.; Marcelino, R.; Coimbra, R. B.; Quaggio, J. A. (2008) Ammonia volatilization from urease inhibitor-treated urea applied to sugarcane trash blankets. *Scientia Agricola*, 65, 397-401. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-90162008000400011>.
- [CETESB] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. (2005) Dispõe sobre valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo—. Resolução Nº 195-2005- [accessed 2019 oct 23]. <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>.
- Comissão de Química e Fertilidade do Solo- CQFS-RS/SC. (2016). Manual de adubação e calagem para os estados do RS e de SC. Ed. Porto Alegre: SBCS.
- [CONAMA] Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA. (2005) Resolução nº 357. [accessed 2019 febr 15]. https://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/legislacao/federal/resolucoes/2005_Res_CONAMA_357.pdf.
- [CONAMA] Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA. (2009). Resolução nº 420. [Accessed 2019 febr 15]. <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2017/09/resolucao-conama-420-2009-gerenciamento-de-acs.pdf>.
- [EMBRAPA] Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. (2014). Sistema brasileiro de classificação de solos. 3. ed. Brasília.

[FAO] Food and Agriculture Organization of the United Nations (2018). World Fertiliser Trends and Outlook 2018. [accessed 2019 January 05]. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>.

HELYAR, K. R.; PORTER, W. M. (1989). Soil acidification, its measurement and the processes involved. In: ROBSON, A. D. (ed.) Soil acidity and plant growth. (p.61-101). Sydney: Academic Press.

Klein & Agne. (2012). Fósforo: de nutriente à poluente! Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, 8, 1713-1721. <http://dx.doi.org/10.5902/223611706430>.

[IPCC] Intergovernmental Panel on Climate Change. (2014). Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.

Lu, C.; Tian, H. (2017). Global nitrogen and phosphorus fertilizer use for agriculture production in the past half century: shifted hot spots and nutrient imbalance. Earth System Science Data, 9, 181-192. <https://doi.org/10.5194/essd-9-181-2017>.

Mira, A. B. Cantarella, H., Netto-Souza, G. J. M, Moreira, L. A, Kamogawa, M. Y, Otto, R. (2017). Optimizing urease inhibitor usage to reduce ammonia emission following urea application over crop residues. Agriculture, Ecosystems & Environment, 248, 105-112. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2017.07.032>

Montalti, M., Fornasiero, D., Ralston, J. (1991). Ultraviolet-visible spectroscopy study of the kinetics of adsorption of ethyl xanthate on pyrite. Journal of Colloid and Interface Science, 143, 440-450. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90278-G](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90278-G).

Murphy, J. & Riley, J.P. (1962). A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Analytica Chimica Acta, 27, 31- 36. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88444-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88444-5).

Nelson, D. W. and Sommers, L. E. (1996). Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: Sparks, D.L., (Ed.), Methods of Soil Analysis (p. 961-1010). Madison, USA.

Nicolini, J., Pereira, B. F., Pillon, C. N., Machado, V. G., Lopes, W. A., Andrade, J. B., Mangrich, A. S. (2011). Characterization of brazilian oil shale byproducts planned for use as soil conditioner for food and agro-energy production. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 90, 112-117. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.11.001>.

Nömmik H. The effect of pellet size on the ammonia loss from urea applied to forest soil. Plant Soil. 39:309-18, 1973. <https://doi.org/10.1007/BF00014798>.

Orupöld, K., Habicht, J., Tenno, T. (2008) Leaching behavior of oil shale semicoke: compliance with the waste acceptance criteria for landfills. Oil Shale, 25, 267-275. <https://doi:10.3176/oil.2008.2.08>

Pereira, H. S.; Vitti, G. C.; Kordorfer, G. H. (2004). Comportamento de diferentes fontes de silício no solo e na cultura do tomateiro. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 27, 101-108. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832003000100011>.

Pimentel, P. M.; Silva Jr., C. N.; Melo, D. M. A.; Melo, M. A. F.; maldonado, g. & Henrique, D. M. (2006). Caracterização e uso de xisto para adsorção de chumbo (II) em solução. *Cerâmica*, 52, 194-199. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132006000300013>

Ribas, L., Neto, J. M. R., França, A. B., Porto Alegre, H. K. (2017). The behavior of Irati oil shale before and after the pyrolysis process. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 152, 156-164. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.03.007>.

Santos, J. V., Presbiteris, V. C. G. S., Grassi, M. T., Messerschmidt, B. F. P., Martinazzo, R., Abate, G. (2017) Avaliação da liberação de elementos traço em solos tratados com xisto retornado. *Revista Química Nova*, 40, 496-505. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170030>.

Stafanato, J. B.; Goulart, R. S.; Zonta, E.; Lima, E.; Mazur, N.; Pereira, C. G. & Souza, H. N. (2013). Volatilização de amônia oriunda de ureia pastilhada com micronutrientes em ambiente controlado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 37, 726-732. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832013000300019>.

Tedesco, M. J., Gianello, C., Bissani, C. A., Bohnen, H., Wolkweiss, S. J. (1995). *Análises de solo, planta e outros materiais*. Porto Alegre: departamento de solos, UFRGS.

Table A1- Concentrations of cations in the solution of the leached soil in a silvopastoral system with application of retorted oil shale during the first fertilization. (December 2016).

Trat.	N-NH ₄	Na	K	Al	Ca	Mg	Zn	Fe	Mn	As	Cd	Pb
----- mg L ⁻¹ -----										----- µg L ⁻¹ -----		
1st leachate sampling (43 days after fertilization)												
NG	2,327 ns	1,023 ns	1,33 sn	< 2,0	37,525 ns	2,457 ns	0,397 ns	0,120 ns	0,619 ns	< 5,0	< 0,14	<6,2
NG+PR ₄	2,493	1,371	2,243	< 2,0	40,781	3,517	0,398	0,138	0,596	< 5,0	< 0,14	<6,2
NG+PR ₆	2,736	1,492	1,923	< 2,0	47,017	4,988	0,396	0,171	0,652	< 5,0	< 0,14	<6,2
U	2,524	1,274	1,798	< 2,0	42,061	3,670	0,395	0,158	0,659	< 5,0	< 0,14	< 6,2
U+ROS	2,514	1,316	1,864	< 2,0	41,488	3,638	0,399	0,128	0,587	< 5,0	< 0,14	< 6,2
2nd leachate sampling (121 days after fertilization)												
NG	2,265 ns	0,461 ns	1,572 ns	< 2,0	43,407 ns	1,875 ns	0,402 ns	0,086 ns	0,581 ns	< 5,0	< 0,14	< 6,2
NG+PR ₄	2,527	0,494	2,713	< 2,0	55,307	2,975	0,402	0,077	0,563	< 5,0	< 0,14	< 6,2
NG+PR ₆	2,594	0,217	2,704	< 2,0	50,054	2,857	0,398	0,081	0,562	< 5,0	< 0,14	< 6,2
U	2,466	0,441	2,044	< 2,0	53,644	2,577	0,402	0,080	0,575	< 5,0	< 0,14	< 6,2
U+	2,487	0,334	2,692	< 2,0	46,665	2,673	0,399	0,082	0,561	< 5,0	< 0,14	< 6,2

Effect of the planting of *Parapiptadenia rigida* in two spatial distributions. NG: Native grassland; NG+PR₄: Native grassland + *P. rigida* with spatial arrangement of 2 x 4 m; and NG+PR₆: Native grassland + *P. rigida* with spatial arrangement of double lines 6 x (2 x 2) m; effect of forage mineral fertilization with urea (U) and with urea covered with retorted shale (U+ROS). ns: no significant difference by tukey test (P < 0.10) between means. (n=3).

Table 2- Concentrations of cations in the solution of the leached soil in a silvopastoral system with application of retorted oil shale during the second fertilization (December 2017).

Trat.	N-NH ₄	Na	K	Al	Ca	Mg	Zn	Fe	Mn	As	Cd	Pb
----- mg L ⁻¹ -----												
1st leachate sampling (109 days after fertilization)												
NG	1,105 ns	1,490 ns	3,083 ns	< 0,100	15,839	1,764 ns	< 0,075	< 0,075	< 0,009	< 20,0	< 2,0	< 20,0
NG+PR ₄	0,758	1,168	3,455	< 0,100	16,547	2,445	< 0,075	< 0,075	< 0,009	< 20,0	< 2,0	< 20,0
NG+PR ₆	0,685	1,344	3,876	< 0,100	17,467	2,224	< 0,075	< 0,075	< 0,009	< 20,0	< 2,0	< 20,0
U	1,276	1,387	2,843	< 0,100	15,076	1,874	< 0,075	< 0,075	< 0,009	< 20,0	< 2,0	< 20,0
U+ROS	0,560	1,110	3,773	< 0,100	16,206	2,164	< 0,075	< 0,075	< 0,009	< 20,0	< 2,0	< 20,0
2nd leachate sampling (210 days after fertilization)												
NG	0,831	1,272	2,008	< 0,100	12,098	1,676	< 0,075	< 0,075	< 0,009	< 20,0	< 2,0	< 20,0
NG+PR ₄	0,420	2,501	4,159	< 0,100	24,977	3,786	< 0,075	< 0,075	< 0,009	< 20,0	< 2,0	< 20,0
NG+PR ₆	0,455	1,756	2,632	< 0,100	24,431	2,759	< 0,075	< 0,075	< 0,009	< 20,0	< 2,0	< 20,0
U	0,580	1,549	2,734	< 0,100	16,544	2,390	< 0,075	< 0,075	< 0,009	< 20,0	< 2,0	< 20,0
U+ROS	0,485	1,863	2,912	< 0,100	21,185	2,690	< 0,075	< 0,075	< 0,009	< 20,0	< 2,0	< 20,0

Effect of the planting of *Parapiptadenia rigida* in two spatial distributions. NG: Native grassland; NG+PR₄: Native grassland + *P. rigida* with spatial arrangement of 2 x 4 m; and NG+PR₆: Native grassland + *P. rigida* with spatial arrangement of double lines 6 x (2 x 2) m; effect of forage mineral fertilization with urea (U) and with urea covered with retorted shale (U+ROS); ns: no significant difference by tukey test ($P < 0.10$) between means. (n=3)

Table 3- Volume, values of electrical conductivity (EC) and pH, dissolved organic carbon (DOC), phosphorus (P) and nitrate (NO₃⁻) concentration of leached soil solution in a Silvopastoral System with retorted oil shale application during the first fertilization (December 2016).

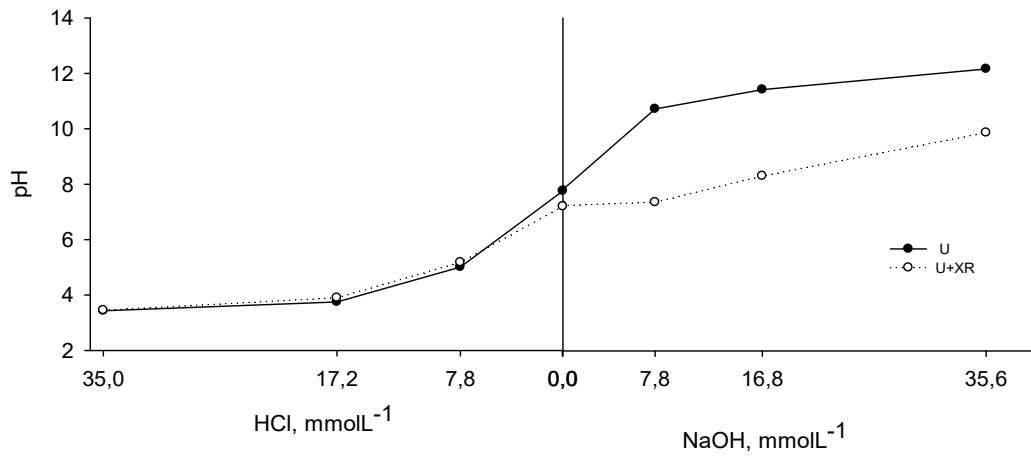
Treatment	Volume (m ³ ha ⁻¹)	EC (mS)	pH	DOC (Kg C ha ⁻¹)	P (mg L ⁻¹)	N-NO ₃ (mg L ⁻¹)
----- 1st COLLECTION -----						
NG	1000,0 ns	0,181 ns	6,38 ns	1,427 ns	0,002 ns	1,917 ns
NG+PR ₄	625,0	0,251	7,00	0,474	0,003	2,026
GN+PR ₆	541,6	0,261	6,66	1,321	0,013	2,396
U	583,3 ns	0,244 ns	6,64 ns	0,519 ns	0,009 ns	2,123 ns
U+ROS	625,0	0,218	6,71	1,629	0,003	2,103
----- 2nd COLLECTION -----						
NG	208,3 ns	0,232 ns	6,27 ns	0,248 ns	0,000 ns	1,860 ns
NG+PR ₄	166,6	0,295	6,54	0,254	0,188	2,035
NG+PR ₆	195,8	0,281	6,50	0,249	0,089	2,376
U	208,3 ns	0,264 ns	6,47 ns	0,224 ns	0,059 ns	2,061 ns
U+ROS	204,1	0,281	6,42	0,279	0,139	2,145

Effect of the planting of *Parapiptadenia rigida* in two spatial distributions. NG: Native grassland; NG+PR₄: Native grassland + *P. rigida* with spatial arrangement of 2 x 4 m; and NG+PR₆: Native grassland + *P. rigida* with spatial arrangement of double lines 6 x (2 x 2) m; effect of forage mineral fertilization with urea (U) and with urea covered with retorted shale (U+ROS). ns: no significant difference by tukey test (P < 0.10) between means. (n=3).

Table 4- Volume, values of electrical conductivity (EC) and pH, dissolved organic carbon (DOC), phosphorus (P) and nitrate (NO₃⁻) concentration of leachate soil solution in a silvopastoral system with retorted oil shale application during second fertilization (December 2017).

Treatment	Volume (m ³ ha ⁻¹)	EC (mS)	pH	DOC (Kg C ha ⁻¹)	P (mg L ⁻¹)	N-NO ₃ (mg L ⁻¹)
----- 1st COLLECTION -----						
NG	323,86 ns	0,051 ns	7,33 ns	0,455 ns	0,075 ns	1,155 ns
NG+PR ₄	200,17	0,051	7,37	0,163	0,054	0,946
NG+PR ₆	174,62	0,053	7,51	0,109	0,042	0,735
U	208,45 ns	0,054 ns	6,99 ns	0,266 ns	0,081 ns	1,276 ns
U+ROS	242,90	0,044	7,41	0,244	0,030	0,560
----- 2nd COLLECTION -----						
NG	320,26 ns	0,132 ns	6,40 ns	0,523 ns	0,157 ns	0,797 ns
NG+PR ₄	222,91	0,194	6,65	0,310	0,046	0,506
NG+PR ₆	222,06	0,206	6,98	0,338	0,047	0,718
U	241,20 ns	0,170 ns	6,40 ns	0,369 ns	0,085 ns	0,671 ns
U+ROS	251,73	0,148	6,40	0,494	0,054	0,524

Effect of the planting of *Parapiptadenia rigida* in two spatial distributions. NG: Native grassland; NG+PR₄: Native grassland + *P. rigida* with spatial arrangement of 2 x 4 m; and NG+PR₆: Native grassland + *P. rigida* with spatial arrangement of double lines 6 x (2 x 2) m; effect of forage mineral fertilization with urea (U) and with urea covered with retorted shale (U+ROS). ns: no significant difference by tukey test (P < 0.10) between means. (n=3).



Graph 1: Titration curves for determining pH buffer capacity (pHBC). U (urea); U+ROS (urea + retorted oil shale).

6. DISCUSSÃO

O uso de xisto retortado na adubação nitrogenada em um sistema silvipastoril mostrou-se promissor na redução das perdas de N por volatilização de amônia, sem acarretar problemas de contaminação ambiental, seja por emissão de gases do efeito estufa (N_2O ou CH_4) ou por lixiviação de elementos-traço para solução do solo.

Durante os 4 eventos de fertilização (dez-2016, ago-2017, dez-2017, ago-2018) os maiores picos de volatilização de NH_3 durante as adubações foram observados três dias após os eventos de fertilização durante as adubações de verão, e cinco dias após a fertilização durante as adubações de inverno. Quando aplicado somente ureia, os picos de volatilização atingiram, durante os quatro eventos de fertilização, respectivamente, 24, 15, 13 e 23 $Kg\ N-NH_3\ ha^{-1}\ d^{-1}$, enquanto que no tratamento com ureia recoberta por xisto retortado os picos de volatilização foram de 17, 12, 7 e 23 $Kg\ N-NH_3\ ha^{-1}\ d^{-1}$. Estes valores representam uma diminuição na volatilização de NH_3 em média de 24%, considerando apenas os picos de volatilização. Além disso, as perdas acumuladas de NH_3 nos quatro eventos de fertilização foram de, respectivamente, 54, 25, 18 e 65 $kg\ N-NH_3\ ha^{-1}$ quando o N foi aplicado na forma de ureia e de 44, 23, 13 e 57 $kg\ N-NH_3\ ha^{-1}$ quando aplicado ureia recoberta por xisto retortado, demonstrando nas quatro adubações uma diminuição nas perdas acumuladas de volatilização de NH_3 em média de 16%, quando aplicado ureia recoberta com xisto retorado. O efeito do XR na diminuição da volatilização foi mais acentuado no verão, com média de 23% de diminuição na presença de XR, enquanto no inverno reduziu em média 10% a amônia volatilizada. Como no verão as chances de perda por volatilização são maiores, o uso de XR teria maior importância nesta situação.

A diminuição das perdas de N diárias e acumuladas por volatilização de NH_3 no tratamento com ureia recoberta com xisto retortado pode vir de diferentes características e processos que ocorrem durante essa interação. Durante o processo de extração de óleo e gás pelo processo térmico de pirólise, com o aquecimento do xisto a aproximadamente $500^\circ\ C$ em atmosfera inerte, ocorre um aumento da porosidade do XR, aumentando a área superficial do material (RIBAS, 2012; BREITER 2019), onde poderia haver uma retenção física da NH_3 , e evitando assim a sua volatilização (RANZAN, 2014). Ribas (2012) também encontrou em seu estudo a presença de 6,03 % de S- SO_3 no xisto e picos de pirita (Fe_2S), que de acordo com Montalti *et al.* (1991) e Albuquerque Jr *et al.*, (2004), forma enxofre elementar e gera H^+ , diminuindo o pH ao redor do grânulo pela reação de oxidação da pirita, favorecendo o

predomínio de NH_4 em detrimento do NH_3 . Essa característica tamponaria o pH ao redor do grânulo de ureia a valores mais baixos, evitando a formação de NH_3 durante o processo de hidrólise da ureia (TASCA *et al.*, 2011).

Além disso, o xisto retortado apresenta características adsorventes, por apresentar na sua composição físico-química grupos ativos provenientes das espécies minerais e dos resíduos orgânicos (PIMENTEL *et al.*, 2006). A presença de micronutrientes como Cu e B na sua composição também favorecem a diminuição das perdas por volatilização, pois atuam diretamente na inibição da urease de forma competitiva e não competitiva (MORAES *et al.*, 2010; STAFANATO *et al.*, 2013).

Considerando os resultados gerais do efeito do XR na volatilização de NH_3 , embora não tenha sido observado diferença estatística, pode-se inferir que o XR apresenta um elevado potencial para o seu uso no recobrimento de grânulos de ureia. Afinal, a redução nas perdas de NH_3 chegou a 30% nos momentos em que se verificou o maior efeito do XR, o que é bastante interessante do ponto de vista econômico e agrônômico.

As emissões de N_2O e CH_4 mantiveram-se baixas durante todo período avaliado. Observou-se, porém, após os eventos de fertilização alguns picos de emissão. Os picos de emissão de N_2O ocorreram até 30 dias após os eventos de fertilização, atingindo um pico máximo durante todo período de estudo de emissão de $10,50 \mu\text{g N-N}_2\text{O m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ no tratamento com ureia recoberta por xisto retortado durante a primeira adubação. Esse aumento de emissão de N_2O logo após a aplicação do fertilizante nitrogenado vem sendo relatado (Piva *et al.*, 2009; Piva *et al.*, 2014; Zanatta *et al.*, 2010) e é atribuído aos processos de nitrificação e desnitrificação induzidos pelo aumento do N mineral (NO_3 e NH_4) no solo (BAGGS *et al.*, 2003; ZANATTA *et al.*, 2010).

Os teores de N mineral observados neste estudo mantiveram-se relativamente baixos, demonstrando que adubação nitrogenada estimulou o desenvolvimento da pastagem, causando uma rápida absorção do N aplicado e mantendo baixos os teores de NO_3 no solo na camada superficial, causada pela menor incidência do processo de desnitrificação. Fato que pode ser explicado pelo sistema radicular denso promovido pelas diferentes espécies de capim presentes em campos nativos preservados, que gera um solo de alta qualidade (VEZZANI & MIELNICZUK, 2011), e uma ciclagem mais rápida de nutrientes em comparação com a um sistema de agricultura tradicional. Godoi *et al.* (2016), em área de pastagem nativa no bioma Pampa, também relataram baixa emissão de N_2O para a atmosfera quando o conteúdo de N mineral era baixo ($<10 \text{ mg N-NO}_3^- \text{ dm}^{-3}$ do solo).

As emissões diárias e acumuladas de N_2O obtidas não mostraram relação com a aplicação do XR, e sim com os eventos de fertilização, os teores de N mineral no solo e fatores ambientais, como temperatura e umidade.

Os picos de fluxos de CH_4 verificados nos tratamentos das parcelas e subparcelas ocorreram no mesmo período, datas estas que coincidiram com o aumento do espaço poroso preenchido por água (EPPA), atingindo mais de 60% dos poros preenchidos por água. O EPPA é um dos fatores do solo fundamentais para o solo atuar como fonte ou dreno de CH_4 para a atmosfera (LIU *et al.*, 2006; PIVA *et al.*, 2014). A atividade biológica dos microrganismos do solo é favorecida pelo aumento de temperatura e pelas condições de umidade do solo, com isso há um maior consumo de O_2 do solo e conseqüentemente um aumento das condições de anaerobiose, favorecendo assim a atuação de bactérias metanogênicas e com isso a emissão de CH_4 para a atmosfera. Os fluxos de emissão de CH_4 observados demonstram estar diretamente ligados ao EPPA, sugerindo que a umidade do solo seja o principal desencadeador de emissão de CH_4 do solo. No entanto, a alta qualidade da estrutura do solo sob pastagem nativa pode ter contribuído para prevenir as condições de anaerobiose do solo, mesmo com EPPA entre 60-80%, mantendo baixas as emissões de CH_4 tanto nos tratamentos de adubação como nos tratamentos de espaçamento de plantio.

As emissões de CH_4 foram relacionadas a fatores ambientais e climáticos durante o estudo, não demonstrando estar relacionado com a presença de XR, pois não houve incremento significativo nas taxas de emissão diárias e acumuladas no tratamento com xisto retornado.

Durante as duas fertilizações em que houve coleta de solução do solo, as concentrações dos elementos traço de Al, As, Cd, Pb, presentes na composição do XR e que geram grande apreensão em relação ao seu uso, foram baixas. Durante o primeiro evento de fertilização, as concentrações de Al, As, Cd, Pb ficaram abaixo dos valores norteadores da legislação vigente, Resolução nº420 do CONAMA e Decreto 195/2005 da CETESB, que dispõe sobre valores orientadores para solos e águas subterrâneas, demonstrando a não contaminação da solução do solo com estes elementos traços na presença de XR. As concentrações destes metais pesados também ficaram abaixo dos valores estipulados pela NBR 1004:2004, norma que classifica os resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública e estipula limites máximos de concentrações em extratos obtidos em ensaio de lixiviação de resíduos. No segundo evento de fertilização, as concentrações de Al, Cd, As e Pb também ficaram abaixo dos limites de detecção. No entanto, é importante salientar que o nível mínimo de detecção foi diferente da análise do primeiro evento. No segundo evento de fertilização, cuja análise foi realizada em equipamentos menos sensíveis, o nível de detecção de As e Pb foi $< 20 \mu g L^{-1}$,

enquanto seus valores de referência para contaminação são de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de acordo com a Resolução 420/09 da CONAMA. No entanto, as concentrações permanecem dentro dos valores de referência de NBR 10004:2004, que são $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ para As e Pb.

Os resultados das análises de solução do solo sugerem que a presença de XR não contribua para o aumento das concentrações dos elementos analisados, sendo que as concentrações verificadas dos elementos devem ser provenientes do próprio solo. Além disso, os teores de elementos-traço que fazem parte da constituição do XR e que poderiam contaminar o lençol freático (Al, As, Cd, Pb) obtiveram valores tão baixos que ficaram abaixo dos valores detectados pelo método empregado na maioria das análises. Outro fato importante são as concentrações observadas de outros elementos possivelmente tóxicos (Mn, Zn, NO_3) estarem inferiores àquelas estipuladas pela legislação vigente. Desta forma, os resultados aqui apresentados demonstram um potencial de uso do XR no recobrimento da ureia sem prejuízos a parte ambiental. Obviamente, que estes resultados valem para este tipo de solo, que possui uma certa quantidade de argila e de matéria orgânica, ou seja, uma capacidade de adsorção não tão baixa. Por outro lado, é esperado uma grande quantidade de macroporos e continuidade destes ao longo do perfil, dados pela elevada densidade de raízes das forrageiras do campo nativo e a fauna do solo local, o que favoreceriam uma percolação de água. Mesmo assim, não se detectou a descida de metais para os lisímetros, o que é ponto bem favorável para o uso do XR sem riscos ao ambiente.

Trabalhos que avaliem o comportamento do recobrimento da ureia com XR em solos com produção agrícola intensiva são de suma importância para se elucidar com maior clareza a dinâmica e a influência do XR na adubação nitrogenada. Além disso, há a necessidade de avaliar o produto (U+XR) produzido em escala piloto com metodologia adequada de recobrimento, que poderá melhorar o desempenho do mesmo.

7. CONCLUSÃO

O uso do xisto retornado juntamente com a fertilização nitrogenada em forma de ureia em um Sistema Silvopastoril com *Parapiptadenia rigida* (Benth.) Brenan (Angico-vermelho) em campo nativo com diferentes espaçamentos de plantio não influenciou de forma significativa nos resultados encontrados, no entanto, houve uma tendência na redução das perdas de nitrogênio por meio da volatilização de amônia, favorecendo a transformação da ureia em amônio no solo.

Além disso, não afetou significativamente os fluxos de N_2O e CH_4 do solo e não foi detectada lixiviação de elementos traço para camadas de subsolo, mesmo com a quantidade de xisto retornado aplicada ser equivalente a 89 aplicações da mesma dose, o que equivaleria a 45 anos de aplicações, sendo realizado duas fertilizações por ano.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[ABNT] Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2004). NBR 1004: Resíduos Sólidos - Classificação. [accessed 2019 febr 15]. Rio de Janeiro. http://www.suape.pe.gov.br/images/publicacoes/normas/ABNT_NBR_n_10004_2004.pdf.

AZEVEDO TR. **Análise das emissões de GEE Brasil (1970-2014) e suas implicações para políticas públicas e a contribuição brasileira para o Acordo de Paris**. Brasil: Observatório do Clima / SEEG; 2016. Available from: <https://www.soja3s.com/core/wp-content/uploads/2016/09/wip-16-09-02- relatoriosseeg-sintese-1.pdf>.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 1004: Resíduos Sólidos-Classificação**. Rio de Janeiro, p.73, 2004.

ADAMSON, J., IRHA, N., ADAMSON, K., STEINESS, E., KIRSO, U. Effect of oil shale ash application on leaching behavior of arable soils: an experimental study. **Oil Shale**, 27 (3), 250-257, 2010.

ALBUQUERQUE JUNIOR, C.R.; DUTRA, A.J.B. & MONTE, M.B.M. Eletroquímica da pirita e da arsenopirita na presença de amil xantato de potássio. **Revista Escola de Minas**, 57:297-302, 2004.

ALMEIDA, D.; KLAUBERG FILHO, O.; FELIPE, A. F.; ALMEIDA, H. C. Carbono, Nitrogênio e Fósforo microbiano do solo sob diferentes coberturas em pomar de produção orgânica de maçã no Sul do Brasil. **Bragantia**, v. 68, n. 4, p. 1069- 1077. 2009.

ARAGÃO, D.V.; CARVALHO, C.J.R.; KATO, O.R.; ARAÚJO, C.M.; SANTOS, M.T.P.; MOURÃO JÚNIOR, M. Avaliação de indicadores de qualidade do solo sob alternativas de recuperação do solo no Nordeste Paraense. **Acta Amazonica**, 42: 11-12, 2012.

BAEDE, A. P. M.; AHLONSOU, E.; DING, Y.; SCHIMEL, D. **Climate Change 2001: The Scientific Basis**. Cambridge University Press: Cambridge, 2001.

BALBINO, L. C.; CORDEIRO, L. A. M.; PORFIRIO-DA-SILVA, V.; MORAES, A.; MARTÍNEZ, G. B.; ALVARENGA, R. C.; KICHEL, A. N.; FONTANELI, R. S.; SANTOS, H. P.; FRANCHINI, J. C.; GALERANI, P. R. Evolução tecnológica e arranjos produtivos de sistemas de integração lavoura-pecuária-floresta no Brasil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 46, n. 10, p. i-xii, out. 2011.

BAGGS, E. M. et al. Nitrous oxide emissions following application of residues and fertilizer under zero and conventional tillage. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 254, n. 2, p. 361-370, 2003.

BAYER C, GOMES J, ZANATTA JA, VIEIRA FCB, DIECKOW J. Mitigating greenhouse gas emissions from a subtropical Ultisol by using long-term no-tillage in combination with legume cover crops. **Soil Tillage Research**. 2016.

BÉDARD C, KNOWLES R. Physiology, biochemistry, and specific inhibitors of CH₄, NH₄⁺, and CO oxidation by methanotrophs and nitrifiers. **Microbiological Reviews**. 53:68-84, 1989.

BELLIN, C.A. & RAO, P.S.C. Impact of bacterial biomass on contaminant sorption and transport in a subsurface soil. **Appl. Environ. Microbiol.**, 59:1813-1820, 1993.

BELL, P. R. F., KROL, A. A., GREENFIELD, P. F. Factors controlling the leaching of major and minor constituents from processed Rundle oil shale. **Water Resource**, 20 (6), 741-750, 1986.

BERNARDI, A. C. C.; MONTE, M. B. M.; PAIVA, P. R. P. Produção de matéria seca, extração e utilização de nitrogênio em aveia adubada com uréia em mistura com zeólita. **Revista de Agricultura**, v. 85, p. 53-60, 2010.

BOUWMAN, A.F. Exchange of greenhouse gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere. In: **Bouwmans Soils and the greenhouse effect**. Wiley England, 61. 1990.

CAI, Z., SHAN, Y., XU, H., 2007. Effects of nitrogen fertilization on CH₄ emissions from rice fields. **Soil Sci. Plant Nutr.** 53, 353–361, 2005.

CANTARELLA, H., TRIVELIN, P. C. O.; CONTIN, T. L. M.; DIAS, F. L. F.; ROSSETO, R.; MARCELINO, R.; COIMBRA, R. B.; QUAGGIO, J. A. Ammonia volatilization from urease inhibitor -treated urea applied to sugarcane trash blankets. **Scientia Agricola**, 65, 397-401, 2008.

CARVALHO, M. M.; ALVIM, M. J.; XAVIER, D. F. et al. **Estabelecimento de sistemas silvipastoris: ênfase em áreas montanhosas e solos de baixa fertilidade**. Juiz de Fora: Embrapa Gado de Leite. (Circular Técnica, 68), 2002.

CASSIOLATO, M., E. **Carbono Orgânico Dissolvido na Solução do solo sob floresta e pastagem em Rondônia**. Dissertação de mestrado, ESALQ-USP, Piracicaba, 2002.

CERRI, C.C., MAIA, S.M.F., GALDOS, M.V., CERRI, C.E.P., FEIGL, B.J., BERNOUX, M. Brazilian Greenhouse Gas Emissions: The importance of Agriculture and Livestock. **Scientia Agricola**, 66, 831-843, 2009.

[CETESB] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. (2005) Dispõe sobre valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo—. Resolução N° 195-2005- [accessed 2019 oct 23]. <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>.

[CONAMA] Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA. (2009). Resolução nº 420. [Accessed 2019 febr 15]. <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2017/09/resolucao-conama-420-2009-gerenciamento-de-acs.pdf>.

COSTA, F. de S., GOMES, J., BAYER, C. & MIELNICZUK, J. Métodos para avaliação das emissões de gases do efeito estufa no sistema solo-atmosfera. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.36, n. 2, p. 693-700, 2006.

CHAVES, L. H. G., VASCONCELOS, A. C. F. Alterações de atributos químicos do solo e do crescimento de plantas de milho pela aplicação de xisto. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 10 (1), 84-88, 2006.

DALAL, R.C.; WANG, W.; ROBERTSON, G.P. & PARTON, W.J. Nitrous oxide emission from Australian agricultural lands and mitigation options: a review. **Australian Journal of Soil Research**, 41:165-195, 2003.

DIAS, N.S.; DUARTE, S.N.; GHEYI, H.R.; MEDEIROS, J.F. & SOARES, T.M. Manejo da fertirrigação e controle da salinidade do solo sob ambiente protegido, utilizando-se extratores de solução do solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental.**, 9:496-504, 2005.

DIAS FILHO, M. B. **Sistemas silvipastoris na recuperação de pastagens degradadas.** Belém, PA: Embrapa Amazônia Oriental, 34pg, 2006.

DIAS-FILHO, M.B.; FERREIRA, J.N. **Barreiras à adoção de sistemas silvipastoris no Brasil.** Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 2008. 22p. (Embrapa Amazônia Oriental. Documentos, 347).

DONN, M.J. & MENZIES, N.W. Simulated rainwater effects on anion exchange capacity and nitrate retention in Ferrosols. Aust. **J. Soil Res.**, 43:33-42, 2005.

DOUMER, M. E., GIACOMINI, S. J., DILVEIRA, C. A. P., WEILER, D. A., BASTOS, L. M., FREITAS, L. L. Atividade microbiana e enzimática em solo após a aplicação de xisto retortado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, 46 (11), 1538- 1546, 2011.

DUARTE, F.M.; POCOJESKI, E.; SILVA, L.S.; GRAUPE, F.A. & BRITZKE, D. Perdas de nitrogênio por volatilização de amônia com aplicação de ureia em solo de várzea com diferentes níveis de umidade. **Ciência Rural**, 37:705-711, 2007.

EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.** 2 ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA;. 306. 2014.

ERNANI, P.R.; NASCIMENTO, J.A.L.; CAMPOS, M.L. & CAMILLO, R.J. Influência da combinação de fósforo e calcário no rendimento de milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 24:537-544, 2000.

[FAO] Food and Agriculture Organization of the United Nations (2018). World Fertiliser Trends and Outlook 2018. [accessed 2019 January 05]. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>.

FAGERIA, N. K.; STONE, L. F. Manejo do nitrogênio. In: FAGERIA, N. K.; STONE, L. F.; SANTOS, A. B. dos. **Manejo da fertilidade do solo para o arroz irrigado**, Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, p.51-94, 2003.

FRANCO, A. A.; RESENDE, A. S.; CAMPELLO, E. F. C. **Importância das leguminosas arbóreas na recuperação de áreas degradadas e na sustentabilidade de sistemas agroflorestais.** In. Seminário Sistemas agroflorestais e desenvolvimento sustentável, Campo Grande. CD-Rom. Campo Grande: Embrapa, 2003.

FORSTER, P., V. RAMASWAMY, P. ARTAXO, T. BERNTSEN, R. BETTS, D.W. FAHEY, J. HAYWOOD, J. LEAN, D. C. LOWE, G. MYHRE, J. NGANGA, R. PRINN, G. RAGA, M. SCHULZ AND R. VAN DORLAND. **Changes in atmospheric constituents and in**

radioactive forcing. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Bases. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Avert, M. Ignorant H.L. Miller (eds)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 2007.

GARCIA, J. L., PATEL, B., OLLIVIER, B., Taxonomic, Phylogenetic and Ecological Diversity of Methanogenic *Archaea*. **Anaerobe**, v.6, 205-226, 2000.

GODOI, S. G. ; NEUFELD, A. D. H. ; IBARR, M. A. ; FERRETO, D.O.C. ; BAYER, C. ; LORENTZ, L. H. ; VIEIRA, F.C.B. . The conversion of grassland to acacia forest as an effective option for net reduction in greenhouse gas emissions. **Journal of Environmental Management**, v. 169, p. 91-102, 2016.

GLOAGUEN, T.V.; FORTI, M.C.; LUCAS, Y.; MONTES, C.R.; GONÇALVES, R.A.B.; HERPIN, U. & MELFI, A.J. Soil solution chemistry of a Brazilian Oxisol irrigated with treated sewage effluent. **Agric. Water Manag.**, 88:119- 131, 2007.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). *Climate Change 2007: the Physical Science Basis. IPCC. Carbon Dioxide capture and storage.* METZ, B.; DAVIDSON, O.; CONINCK, H.; LOOS, M.; MEYER, L. (Eds). Cambridge University press, New York, 431 p., 2007.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). *Climate change 2014: synthesis report. Contribution of Working Groups I, II and III to the fifth assessment. Report of the intergovernmental panel on climate change.* Cambridge: Cambridge University Press; 2014.

IPNI - International Plant Nutrition Institute – Brasil. **Consumo de fertilizantes por região, nutrientes e natureza física.** Disponível em: <http://brasil.ipni.net/article/BRS-3132>. Acesso em 11/2018.

JABER, J. O., PROBERT, S. D. Environmental-impact assessment for the proposed oil-shale integrated tri-generation plant. **Applied Energy**, 62, 169-209, 1999.

JONES, D. R., CHAPMAN, B. M., JUNG, R. F. Column leaching of unretorted and retorted oil shales and claystone from the Rundle Deposit: water leaching. **Water Research**, 24 (2), 131-141. 1990.

JONES, D. R., CHAPMAN, B. M., JUNG, R. F. Experimental and computer modeling studies of acid leaching of Rundle oil shale. **Water Research**, 26 (2), 159-168, 1992.

KRÜGER, G. C. T. et al. Dinâmica de carbono orgânico dissolvido no estuário do rio Paraíba do Sul, R. J., sob diferentes condições de maré e descarga fluvial. In: **Atlântica**, Rio Grande, 25(1): 27-33, 2003.

LANNA, ANNA CRISTINA, SILVEIRA, PEDRO MARQUES DA, SILVA, MOZANIEL BATISTA D. A., FERRARESI, TATIANA MARIS, & KLIEMANN, HUBERTO JOSÉ. Atividade de urease no solo com feijoeiro influenciada pela cobertura vegetal e sistemas de plantio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 34(6), 1933-1939, 2010.

LEÃO, R. E.; GIACOMINI, S. J.; REDIN, M.; SOUZA, E. L.; SILVEIRA, C. A. P. A adição de xisto retortado aumenta a retenção do carbono de resíduos vegetais no solo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 49 (10), 818-822. 2014.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New Jersey: Blackburn, 449 p., 2001.

LILIENFEIN, J.; WILCKE, W.; LIMA, S.C.; VIVELO, L.; THOMAS, R. & ZECH, W. Nutrient concentrations in soil solution of some Brazilian Oxisols under conventional and no-tillage systems in the early part of rainy season. *Aust. J. Soil Res.*, 38:851-866, 2000.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. Nova Odessa: Plantarum, 1992.

LU, C.; TIAN, H. Global nitrogen and phosphorus fertilizer use for agriculture production in the past half century: shifted hot spots and nutrient imbalance. **Earth System Science Data**, 9, 181-192, 2017.

LUCHESE, E.B; FAVERO, L.O.B.; LENZI, E. **Fundamentos da química do solo: teoria e prática**. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 2ª ed., 182p. 2002.

MACEDO, M. O., RESENDE, A. S., GARCIA, P. C., BODDEY, R. M., JANTALIA, C. P., URQUIAGA, S., CAMPELLO, E. F. C., FRANCO, A. A. Changes in soil C and N stocks and nutrient dynamics 13 years after recovery of degraded land using leguminous nitrogen-fixing trees. **Forest Ecology and Management**, p.1516-1524, 2008.

MARTHA JUNIOR, G. B.; CORSI, M., TRIVELIN, P.C.O.; VILELA, L.; PINTO, T. L. F.; TEIXEIRA, G. M.; MANZONI, C. S. & BARIONI, L. G. Perda de amônia por volatilização em pastagem de capim-tanzânia adubada com ureia no verão. **Revista Brasileira de Zootecnia**, 33:2240-2247, 2004.

MACHADO, N.R.C.F. & BIGATÃO, D.M.M.M. utilização de zeólitas sintetizadas a partir de xisto retortado na remoção de arsênio em águas contaminadas. **Química Nova**, 30:1108-1114, 2007.

MEURER, E. J. **Fundamentos da química do solo**. Ed. Porto Alegre: Evangraf, 5ªed. 2012, 280p.

MIRA, A. B. CANTARELLA, H., NETTO-SOUZA, G. J. M, MOREIRA, L. A, KAMOGAWA, M. Y, OTTO, R. Optimizing urease inhibitor usage to reduce ammonia emission following urea application over crop residues. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, 248, 105-112, 2017.

MONTALTI, M., FORNASIERO, D., RALSTON, J. Ultraviolet-visible spectroscopy study of the kinetics of adsorption of ethyl xanthate on pyrite. **Journal of Colloid and Interface Science**, 143:440-450, 1991.

MORALES, M.F.; ABREU JUNIOR, C.H. & LAVRES JUNIOR, J. **Micronutrientes**. In: PROCHNOW, L.I.; CASARIN, V. & STIPP, S.R., eds. Boas práticas para uso eficiente de fertilizantes. Piracicaba, IPNI, p.207-278, 2010.

MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. 2ed. Lavras: UFLA, 729 p. Cap. 7: Transformações bioquímicas e ciclos dos elementos no solo, 2009.

MOTA, E.P. **Fertilizantes nitrogenados de liberação gradual: longevidade e volatilização em ambiente controlado**. Universidade de São Paulo: Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba. 105p. (Dissertação de mestrado), 2013.

NICOLINI, J., PEREIRA, B. F., PILLON, C. N., MACHADO, V. G., LOPES, W. A., ANDRADE, J. B., MANGRICH, A. S. Characterization of Brazilian oil shale byproducts planned for use as soil conditioner for food and agro-energy production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 90, 112-117, 2011.

NOLLA, A.; ANGHINONI, I. Atividade e especiação química na solução afetadas pela adição de fósforo em latossolo sob plantio Direto em diferentes condições de acidez. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 30:955-963, 2006.

NÖMMIK H. The effect of pellet size on the ammonia loss from urea applied to forest soil. **Plant Soil**. 39:309-18, 1973.

OKUMURA, R. S. Nutrição nitrogenada no milho fertilizado com ureia tratada com inibidor de urease. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 38, p. 1383- 1390, 2009.

OMAR S. A., RASHA A. H. Shale Oil: Its Present Role in the World Energy Mix. **Global Journal of Energy Technology Research**, Updates, v.5, p.11-18, 2018.

ORUPÖLD, K., HABICHT, J., TENNO, T. **Leaching behavior of oil shale semicoke: compliance with the waste acceptance criteria for landfills**. *Oil Shale*, 25 (2), 267-275, 2008.

PERCIVAL, H.J. Soil and soil solution chemistry of a New Zealand pasture soil amended with heavy metal containing sewage sludge. **Aust. J. Soil Res.**, 41:1-17, 2003.

PEREIRA, H. S., VITTI, G. C. Efeito do uso do xisto em características químicas do solo e nutrição do tomateiro. **Horticultura Brasileira**, 22 (2). 2004.

PÉREZ, D. V.; CAMPOS, R. C. **Solução do solo: importância e extração por centrifugação** - Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 36 p. - (Embrapa Solos. Documentos; n. 48) 2003.

PIMENTEL, P.M.; SILVA JR., 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**, 52:194-199, 2006.

PIVA, J.T.; DIECKNOW, J.; BAYER, C.; ZANATTA, J.A.; MORAES, A. **Emissão de gases de efeito estufa em sistema de integração lavoura pecuária nos campos gerais do Paraná**. Pato Branco/PR, 2009. In: SYNERGISMUS SCYENTIFIC, 2009. Pato Branco, PR. Anais... Pato Branco: Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UTFPR, 2009.

PIVA, J. T., DIECKOW, J., BAYER, C., ZANATTA, J. A., MORAES, A., TOMAZI, M., PAULETTIA, V; BARTHE, G; PICCOLO, M. C. Soil gaseous N₂O and CH₄ emissions and

carbon pool due to integrated crop-livestock in a subtropical Ferralsol. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v.190, p. 87-93, 2014.

POLETTO, N.; GROHS, D. S.; MUNDSTOCK, C. M. Flutuação diária e estacional de nitrato e amônio em um Latossolo Amarelo distrófico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 41, p. 1619-1626, 2010.

RANZAN, T. **Adubação nitrogenada e xisto retornado no rendimento e produção de energia da biomassa do arroz**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo - UFPR, 56p, 2014.

RECH, I.; POLIDORO, J.C.; PAVINATO, P.S. Additives incorporated into urea to reduce nitrogen losses after application to the soil. **Pesquisa agropecuária brasileira**, Brasília, v.52, n.3, p.194-204, 2017.

RIBAS, L. **Influência do processo de pirólise sobre as camadas de folhelho pirobetuminoso de São Mateus do Sul – PR**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geologia – UFPR. 154p. 2012.

RIBASKI, J.; DEDECEK, R.A.; MATTEI, V.L.; FLORES, C.A.; VARGAS, A.F.C.; RIBASKI, S.A.G. **Sistemas silvipastoris: estratégias para o desenvolvimento rural sustentável para a metade Sul do Estado do Rio Grande do Sul**. Colombo: Embrapa, 2005.

ROJAS, C. A. L. **Dinâmica do nitrogênio no sistema latossolo-milho sob plantio direto e preparo convencional, plantas de cobertura de inverno e adubação nitrogenada. 2009**. 199f. Tese (Doutorado)- Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

SANGOI, L. ERNANI, P. R., LECH, V. A., RAMPAZZO, C. Lixiviação de Nitrogênio Afetada pela Forma de Aplicação da Uréia e manejo dos Restos Culturais de Aveia em dois Solos com Texturas Contrastantes, **Ciência Rural**, Santa Maria, v.33, n.1, p.65-70, 2003.

SANTOS, J.V., PRESBITERIS, V. C. G. S., GRASSI, M. T., MESSERSCHMIDT, B. F. P., MARTINAZZO, R., ABATE, G. Avaliação da liberação de elementos traço em solos tratados com xisto retornado. **Revista Química Nova**, 40, 496-505, 2017.

SANTOS, D. R. Unidade 3 – Composição do solo. REICHERT, J. M. **Fundamentos da ciência do solo**. 2007
<Disponível:http://www.fisicadosolo.ccr.ufsm.whoos.com.br/downloads/Disciplinas/FundCiSolo/Apostila_FundaCiSolo.pdf>>acesso: 10/08/2018.

STAFANATO, J.B.; GOULART, R.S.; ZONTA, E.; LIMA, E.; MAZUR, N.; PEREIRA, C.G. & SOUZA, H.N. Volatilização de amônia oriunda de ureia pastilhada com micronutrientes em ambiente controlado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 37:726-732, 2013.

SILVA, E.F.F.; ANTI, G.R.; CARMELLO, Q.A.C. & DUARTE, S.N. Extratores de cápsulas porosas para o monitoramento da condutividade elétrica e do teor de potássio na solução de um solo. **Sci. Agric.**, 57:785-789, 2000.

SMITH, P.; MARTINO, D.; CAI, Z.; GWARY, D.; JANZEN, H.; KUMAR, P.; MCCARL, B.; OGLE, S.; O'MARA, F.; RICE, C.; SCHOLLES, B., SIROTKO, O. Agriculture. In: Metz, B.; Davidson, O.R.; Bosch, P.R.; Dave, R.; Meyer, L.A. **Climate change 2007: Mitigation**. Contribution of working group III to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Cambridge, United Kingdom & New York: Cambridge University Press, p.497-540, 2007.

SHAVIV, A. Advances in controlled-release fertilizers. *Advances in Agronomy*, [S.l.], v. 71, p. 1-49, 2001.

TASCA, F. A.; ERNANI, P. R.; ROGERI, D. A.; GATIBONI, L.C. & CASSOL, P.C. Volatilização de amônia do solo após a aplicação de ureia convencional ou com inibidor de urease. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 35:493-502, 2011.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2005. 848p.

TAMM, K. et al. Leaching thermodynamics and kinetics of oil shale waste key components. **Oil Shale**, v. 33, n. 1, p 80–99, 2016.

VEZZANI, F. M., MIELNICZUK, J. Agregação e estoque de carbono em Argissolo submetido a diferentes práticas de manejo agrícola. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p.213-223, 2011.

Xiong, Z.Q., Xing, G.X., Zhu, Z.L., Nitrous oxide and methane emissions as affected by water, soil and nitrogen. **Pedosphere** 17, 146–155, 2007.

ZANATTA JA, BAYER C, VIEIRA FCB, GOMES J, TOMAZI M. Nitrous oxide and methane fluxes in South Brazilian Gleysol as affected by nitrogen fertilizers. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 2010.

ZOU, J.Y.; HUANG, J.; JIANG, J.; ZHENG, X.; SASS, R.L. A 3-year field measurement of methane and nitrous oxide emissions from rice paddies in China: effects of water regime, crop residue, and fertilizer application. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v.19, n.2, p.1-9, 2005.

ZSCHORNACK, T. **Emissões de metano e de óxido nítrico em sistemas de produção de arroz irrigado no Sul do Brasil e potencial de mitigação por práticas de manejo**. 90 F. Tese de doutorado (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS. 2011.