



PERCOLAÇÃO DE VINHAÇA EM COLUNA DE SOLO ARENOSO DA FORMAÇÃO RIO CLARO

VINASSE PERCOLATION THROUGH SAND SOIL COLUMN OF THE RIO CLARO FORMATION

Juliana Broggio Basso¹; Miguel A. Alfaro Soto²; Hung Kiang Chang³

Artigo recebido em: 10/02/2016 e aceito para publicação em: 03/12/2016.

DOI: <http://dx.doi.org/10.14295/ras.v31i1.28584>

Resumo: A vinhaça é um resíduo amplamente utilizado na agricultura da cana-de-açúcar, entretanto pouco se conhece sobre o comportamento dos íons presentes na vinhaça quando aplicada no solo. Esse estudo tem a finalidade de avaliar a capacidade de retenção e de transporte de espécies iônicas da vinhaça em um solo arenoso, comumente utilizado no cultivo de cana-de-açúcar. Neste trabalho, são apresentados os parâmetros de transporte dos íons K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} da vinhaça por meio de *Breakthrough Curves* (BTC), em um solo arenoso proveniente da Formação Rio Claro, presente no interior do Estado de São Paulo. O experimento foi realizado em colunas de solo deformado, em condição saturada e de regime permanente. Durante a percolação, foram monitorados o valor de pH da solução, a condutividade elétrica, a demanda bioquímica e química de oxigênio (DBO e DQO) da vinhaça percolada e a condutividade hidráulica. Os parâmetros de transporte dos íons foram obtidos a partir de um ajuste numérico empregando o *software* STANMOD. Pelos resultados obtidos, verificou-se que houve interação entre o soluto e o solo, uma vez que o fator de retardamento (R) foi superior a 1. Baseado nos resultados de R, a ordem de adsorção foi $K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$. Durante a percolação, houve diminuição gradual da condutividade hidráulica e do valor de pH do percolado, mas não houve redução dos valores de DBO e DQO do percolado durante o período do experimento.

Palavras-chave: Vinhaça. Curvas de Chegada. STANMOD.

Abstract: Vinasse is a residue largely used in agricultural of sugarcane, meanwhile little is known about the behavior of ions into vinasse when applied to the soil. This study aimed to evaluate retention capacity and species ionic transport of the vinasse from sand soil, usually used sugarcane fields. This paper presents the transport parameters of ions K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} of vinasse by Breakthrough Curves (BTC) in a sand soil from Rio Claro Formation, located in the interior of the São Paulo State. Experiments from soil columns deformed, in condition saturated and permanent flux were carried out. During vinasse percolation, solution pH, electrical conductivity, biochemical and chemical oxygen demand (BOD and COD) and hydraulic conductivity were monitored. The transport parameters of the ions were obtained by numerical fit using STANMOD software; the results showed interaction between solute and soil, because retardation factor (R) was higher 1. Based on the results for R the adsorption sequence was $K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$. During the percolation the hydraulic conductivity and the pH-value of percolate gradually decreased, but BOD and COD values did not fall during the tests period.

Keywords: Vinasse. Breakthrough Curves. STANMOD.

1 INTRODUÇÃO

A vinhaça é um resíduo líquido gerado pela atividade sucroalcooleira utilizada na agricultura da cana-de-açúcar, sendo rica em matéria orgânica e potássio além de significativos teores de cálcio, magnésio,

fósforo, sulfato e sódio (Hassuda *et al.*, 1990; Bebé *et al.*, 2009).

A utilização da vinhaça *in natura* representa uma boa opção de destino para o resíduo agroindustrial, pois além de evitar danos ambientais com sua disposição inadequada em mananciais, por exemplo,

¹⁻³ LEBAC - Laboratório de Estudo de Bacias, Departamento de Geologia Aplicada, UNESP - Campus Rio Claro
- E-mails: (julibb@rc.unesp.br, alfaro@rc.unesp.br, chang@rc.unesp.br)

substituí parcialmente a utilização de fertilizantes químicos. Esta substituição, além de proporcionar vantagens econômicas, é mais sustentável, pois reduz a dependência externa de insumos, especialmente o potássio (Pereira *et al.*, 2009).

Devido à grande produção de vinhaça durante a destilação do álcool, estima-se que são produzidos de 10 a 15 litros de vinhaça para um litro de álcool (Cruz *et al.*, 2008), esse subproduto da indústria sucroalcooleira tem causado preocupação em diferentes segmentos da sociedade dado ao grande volume gerado.

A norma técnica que define critérios e procedimentos para a aplicação da vinhaça na fertirrigação é a P 4.231 da CETESB (2015). Entretanto, no âmbito nacional, não há normas definidas para a utilização de vinhaça, havendo carência de fiscalização e de controle da aplicação.

De acordo com Fuess (2013), a vinhaça apresenta um potencial poluidor cem vezes maior que o esgoto doméstico, isso devido à alta Demanda Química (DQO) e Bioquímica de Oxigênio (DBO) podendo chegar a valores de 100 g/L e de 50 g/L, respectivamente. A aplicação de vinhaça no solo causa uma série de modificações em suas características físicas e químicas, principalmente nos valores de pH, CTC, no carbono orgânico, na retenção de água, na condutividade elétrica, na porosidade, além de afetar a população e a atividade de microorganismos (Fontes, 1987 *apud* Pereira *et al.*, 1992). Hassuda *et al.*, (1990) afirmam que a vinhaça pode contaminar as águas superficiais e subterrâneas com altas concentrações de amônia, alumínio, ferro, manganês, cloreto, além dos cátions, magnésio, sódio, potássio e cálcio. Trabalhos vêm sendo realizados em laboratório percolando vinhaça em diferentes solos, em grande parte para avaliar o comportamento dos íons K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ e os efeitos da vinhaça na condutividade hidráulica dos solos. Silva *et al.* (2012) apresentaram parâmetros de transporte e fator de retardamento do Na^+ e K^+ em colunas de solo Nitossolo Vermelho eutrófico, percoladas

com vinhaça. Os resultados indicaram efeitos de adsorção e de deslocamento dos íons, sendo que o potássio foi mais retido do que o sódio. Matos *et al.*, (2013) avaliaram o fator de retardamento, o coeficiente de dispersão-difusão e as curvas de efluente dos íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ presentes na vinhaça, em colunas de três tipos de Latossolos: Vermelho Distrófico, Vermelho Eutroférico e Vermelho-Amarelo Distrófico. O Mg^{2+} apresentou os menores valores de retardamento nos três solos avaliados e o Latossolo Vermelho Eutroférico apresentou os menores valores de retardamento e dispersão-difusão para os íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ .

A atividade canvieira tem apresentado um grande crescimento, fazendo com que um grande volume de vinhaça se infiltre no solo e seja capaz de atingir o lençol freático. A aplicação extensiva de vinhaça tem levantado a preocupação dos órgãos fiscalizadores, devido à potencial contaminação dos aquíferos. Em particular, o aquífero livre da Formação Rio Claro representa uma importante unidade geológica utilizada como fonte de abastecimento local de água, em grande parte para consumo humano.

Nesse contexto, este trabalho visou caracterizar por meio de ensaio de percolação em colunas, os parâmetros de transporte e retenção dos íons K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , além de avaliar atributos físicos e físico-químicos, por meio de parâmetros de condutividade hidráulica, pH, DBO e DQO, do percolado de vinhaça aplicada em um solo residual arenoso da Formação Rio Claro.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Estudos de Bacias (Lebac) e as análises químicas foram efetuadas no Laboratório de Hidrogeologia e Hidroquímica da UNESP-RC.

A vinhaça utilizada no ensaio foi fornecida por uma usina de açúcar e álcool localizada na cidade de Araras (SP) e suas características físico-químicas encontram-se

na Tabela 1. A vinhaça foi armazenada em frasco de polipropileno escuro com cerca de 20 litros e mantida refrigerada em torno de 2°C. A quantificação de íons presentes na vinhaça *in natura* e no percolado dos ensaios de coluna foi obtida por Espectrometria de Emissão Atômica com fonte de Plasma de Argônio Induzido (ICP-AES). Para determinação dos parâmetros físico-químicos (condutividade elétrica, pH, DBO e DQO) e para quantificação dos íons foram utilizados os métodos descrito pelo *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1998).

O solo foi coletado no *campus* da UNESP (Rio Claro) em um talude, com coordenadas UTM 7.521.726 m e 238.083 m (zona 23°S) e LAT/LONG correspondente a 47°32'38" W / 22°23'26" S. O material arenoso da Formação Rio Claro corresponde a um solo residual maduro, arenoso com pouca argila, coloração rosado a avermelhado claro. Esse solo é classificado como Latossolo vermelho-amarelo (LVA) (LEVANTAMENTO PEDOLÓGICO SEMIDETALHADO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 1984). A classificação textural e mineralógica encontra-se na Tabela 2 e seguiram as normas, ABNT (NBR-7181/84) e ASTM (D854). A caracterização mineralógica da fração argila foi realizada por difração de raio-X, que se utilizou um tubo ânodo de cobre e filtro de níquel, com potência de 35kV e corrente de 25 mA.

A determinação dos teores dos óxidos por ataque de ácido sulfúrico (Tabela 2) e as características químicas do solo foram determinadas segundo EMBRAPA (1997). Os atributos químicos estão apresentados na Tabela 3.

Foi projetado e confeccionado um equipamento de percolação para realização de 4 ensaios de colunas de solo simultaneamente (Figura 1). Basicamente, o equipamento consiste em um permeâmetro, a carga constante, contendo reservatórios de vinhaça e de água separadamente. O reservatório de

solução influente (vinhaça) está provido de um dispersor elétrico a fim de homogeneizar a solução, evitando a decantação dos materiais em suspensão e proliferação de fungos. Adicionalmente, o segundo reservatório é mantido com a carga hidráulica constante por meio de uma válvula que irá fornecer solução para colunas. Os ensaios foram feitos em condições atmosféricas controladas em sala climatizada e temperatura em torno de 20°C.

Para o ensaio utilizou-se colunas de PVC com as dimensões de 19 cm de altura e 6,5 cm de diâmetro interno, resultando em um volume aproximado de 650 cm³. As colunas foram compactadas com densidade seca do solo próxima aos valores de campo, entre 1,39 a 1,50 g/cm³ para o solo da Formação Rio Claro (Santos, 2014). O volume de poros foi de 295 cm³, valor obtido a partir do volume total de solo da coluna e da porosidade do solo.

As colunas de solo foram previamente saturadas pela ascensão de água deionizada por capilaridade, sendo imersas em um recipiente e por gotejamento adicionou-se água até 2/3 da altura da coluna, ficando em repouso durante 24 horas. Após a saturação das colunas, iniciou-se a percolação com água deionizada, para lixiviação dos íons solúveis no solo e a obtenção da vazão até atingir o fluxo estacionário *steady-state*.

Posteriormente foi feita a troca da água deionizada por vinhaça pura, por meio do sistema de reservatórios desenvolvido para este trabalho (Figura 1) que permitiu a troca da passagem de água para vinhaça seja instantânea e simultânea sem a necessidade de movimentar os corpos de prova. As amostras do percolado foram coletadas sequencialmente, em volumes de 60 mL, armazenadas em frascos de polipropileno e conservadas em refrigeração em torno de 2 °C para posterior análise química da concentração dos íons. O tempo de percolação com água foi de 12 horas e com vinhaça foi de cerca 72 horas nas colunas de solo.

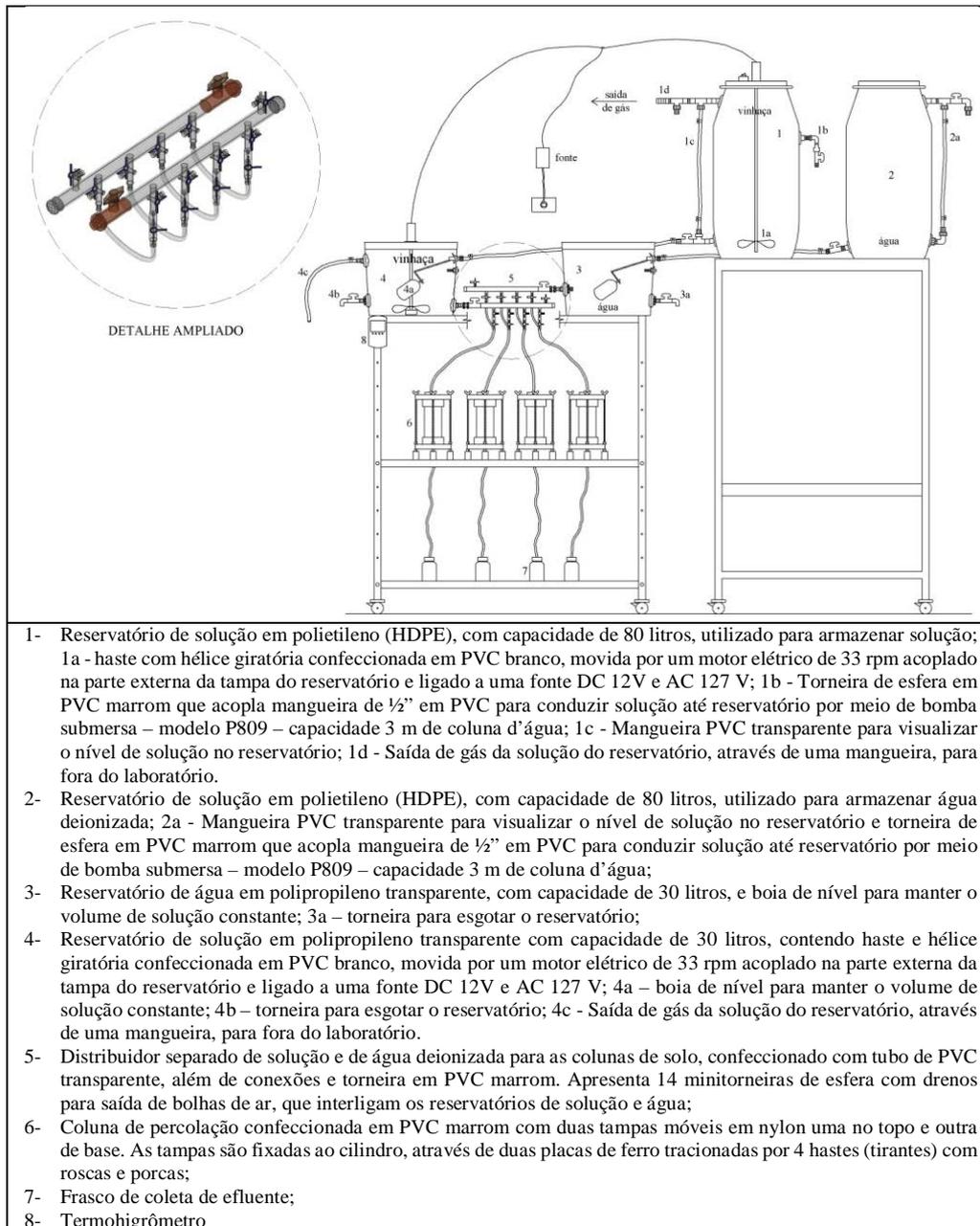


Figura 1 - Sistema de percolação em colunas de solo
Figure 1 - Percolation system through soil column

O ensaio de coluna foi finalizado quando a concentração relativa $C/C_0 = 1$, ou seja, quando a concentração da solução percolada de saída (C) atingiu a concentração inicial influente (C_0).

Os parâmetros de transporte de solutos no solo foram obtidos pelas *Breakthrough Curves* (BTC), que resultaram na determinação da concentração relativa do soluto (C/C_0) em função do volume de solução percolado no solo. O volume de percolado (VP) corresponde ao volume de poros do solo contido na coluna saturada e

pode ser calculado pela Equação 1.

$$VP = n * V \quad \text{Equação (1)}$$

Sendo que VP é o volume de poros ou volume percolado (cm^3), n é a porosidade ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$) e V volume de solo na coluna (cm^3).

Com auxílio do programa STANDMOD (versão 2.08) desenvolvido por Simunek et al. (1999), o número de Peclet (P) foi calculado a partir da calibração com a curva relativa de condutividade elétrica

(CE/CE₀). O fator de retardamento (R) foi obtido ajustando uma curva teórica aos pontos experimentais da BTC, pelo método de mínimos quadrados. A solução analítica de equilíbrio unidimensional da advecção-dispersão é dada pela Equação 2.

$$R \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Equação (2)}$$

Sendo que c é a concentração da solução, x é a distância, t é o tempo, D é o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, v é a velocidade linear média (fluxo de água, q dividido pela porosidade, n) e R é o fator de retardamento, definido pela Equação 3.

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{n} K_d \quad \text{Equação (3)}$$

Sendo que ρ_d é a densidade do solo seco e K_d é coeficiente de distribuição linear.

O coeficiente de dispersão hidrodinâmica é dado pela Equação 4.

$$D = \frac{vL}{P} \quad \text{Equação (4)}$$

Sendo que L é o comprimento da coluna.

Esta formulação teórica baseia-se no princípio da conservação de massa, em que o fluxo se dá em uma única direção, através de meios porosos, considerando-se um meio homogêneo, isotrópico, não deformável, e transporte condicionado por fluido incompressível em regime de fluxo constante (FREEZE & CHERRY, 1979).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características físico-químicas da vinhaça estudada encontram-se na Tabela 1. Observa-se que o valor de pH é ácido (pH = 4,1) e com elevados teores de DBO e DQO, em razão do alto teor de matéria orgânica. Possui alta concentração de sais solúveis, principalmente potássio, cálcio, magnésio e sódio. Dentre os metais quantificados estão presentes, em concentrações de mg/L, os elementos: ferro, manganês, estrôncio, cobre, níquel, chumbo, cromo e cobalto. A vinhaça estudada é semelhante às características obtidas por Brito *et al.* (2007) e Silva *et al.* (2012).

Tabela 1 - Características da vinhaça *in natura* utilizada no experimento

Table 1 - Properties of the vinasse used

Parâmetro	Valores	Parâmetro	Valores
CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	10.190	Co (mg L^{-1})	0,011
pH	4,1	Cr (mg L^{-1})	0,014
DBO (mg L^{-1})	5.500	Fe (mg L^{-1})	6,88
DQO (mg L^{-1})	11.166	Mn (mg L^{-1})	2,50
K (mg L^{-1})	2801	Cu (mg L^{-1})	0,059
Ca (mg L^{-1})	547	Ni (mg L^{-1})	0,018
Mg (mg L^{-1})	214	Pb (mg L^{-1})	0,016
Na (mg L^{-1})	30,3	Sr (mg L^{-1})	1,52

DBO: demanda bioquímica de oxigênio; DQO: demanda química de oxigênio; CE: condutividade elétrica

De acordo com as Tabelas 2 e 3 o solo arenoso estudado da Formação Rio Claro tem característica ácida, com baixo teor de alumínio e pouca quantidade de sais solúveis, refletindo na sua baixa condutividade elétrica. A capacidade de troca catiônica (CTC) do solo é considerada baixa, com valores também baixos de cálcio, magnésio e potássio, sugerindo que a maior parte das cargas

elétricas da CTC está ocupada pelo íon H^+ . A acidez trocável deste solo indica que ele possui baixa capacidade de retenção dos cátions presentes na vinhaça, ou seja, espera-se que a interação entre o meio poroso e o efluente seja fraca. O solo apresenta mineralogia caulínica e com presença de gibsitita, reduzido teor de matéria orgânica e cargas elétricas variáveis.

Tabela 2 - Caracterização física e mineralógica do solo arenoso empregado no experimento
Table 2 - Physical and mineralogical characterization from sand soil studied

Parâmetro	Valores	Parâmetro	Valores
Areia (%)	65,6	SiO ₂ (g kg ⁻¹)	82,0
Silte (%)	7,3	Al ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	121,3
Argila (%)	27,0	Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	25,2
ρ _s (g cm ⁻³)	2,65	TiO ₂ (g kg ⁻¹)	12,7
ρ _d (g cm ⁻³)	1,44	MnO (g kg ⁻¹)	0,061
n (cm cm ⁻³)	0,455	Mineralogia (<0,037mm)	K, Qz, G

Classificação ABNT: areia (0,075-4,8 mm), silte (0,002-0,075mm), argila (<0.002 mm) ρ_s, densidade dos sólidos; ρ_d densidade aparente seca; n porosidade; K (caulinita); Qz (quartzo); G (gibsite).

Tabela 3 - Atributos químicos do solo arenoso estudado

Table 3 - Chemical analysis from sand soil studied

Parâmetro	Valores	Parâmetro	Valores
CTC (mmolc kg ⁻¹)	13,1	Na (mmolc kg ⁻¹)	0,6
PZES	4,3	K (mmolc kg ⁻¹)	< 0,3
pH H ₂ O	6,0	Ca (mmolc kg ⁻¹)	< 2
pH KCl	5,4	Mg (mmolc kg ⁻¹)	< 1
ΔpH	-0,6	Al (mmolc kg ⁻¹)	< 1
C.E (μS cm ⁻¹)	14,6	H+Al (mmolc kg ⁻¹)	11,0
N (mg kg ⁻¹)	317	SB (mmolc kg ⁻¹)	1,8
P (mg kg ⁻¹)	1,0	V (%)	14,0
MO (g kg ⁻¹)	7,0	m (%)	20,0
CO (g kg ⁻¹)	4,0		

CTC – capacidade de troca catiônica; PZES – ponto de efeito salino zero; ΔpH = pH KCl – pH H₂O; C.E – condutividade elétrica do solo; H+Al – acidez total; SB – soma das bases trocáveis (Ca, Mg, K); V – índice de saturação de bases; m – saturação por alumínio; MO – matéria orgânica e CO – carbono orgânico

A Figura 2 mostra as curvas de variação da condutividade hidráulica durante o ensaio de percolação com vinhaça, em colunas de solo da Formação Rio Claro. Verifica-se que ao longo do ensaio com percolação de vinhaça a condutividade hidráulica apresentou um decréscimo em torno de 96 %, com início em 136 e 123 cm/dia nas colunas C1 e C2 e 72 cm/dia na coluna C3 e atingindo valores entre 4 e 2 cm/dia em todas colunas. Essa diminuição da condutividade hidráulica nas colunas deu-se através da mistura e transferência da solução de água nos poros do solo pela solução de vinhaça. De certa forma, a maior quantidade de argila em relação à quantidade de silte (Tabela 2) e a alta concentração de potássio na solução de vinhaça provavelmente tenha favorecido a dispersão das partículas de argila na coluna de solo da Formação Rio Claro.

Segundo Uyeda *et al.*, (2013) a alta concentração do íon potássio, por se tratar de um cátion monovalente tem características de

promover a dispersão das partículas de argila no solo, assim como o sódio, provocando redução do espaço poroso do solo e diminuindo sua permeabilidade. A redução da condutividade hidráulica devido aos efeitos dispersivos das partículas de argila foi confirmada em coluna de Latossolo Vermelho-Escuro e que, diante de aplicações de vinhaça, até 300 m³/ha, os autores também verificaram o aumento das concentrações dos íons potássio, cálcio e de capacidade de troca de cátions no solo.

O efeito da floculação ou dispersão da argila em latossolos depende da natureza da fração argilosa, da concentração de cátions presentes na vinhaça e das quantidades administradas no campo. Outros fatores químicos também influenciam no efeito da dispersão como a valência e o raio hidratado dos cátions, indicando a seguinte sequência quanto ao efeito da dispersão: K⁺ > Mg²⁺ > Ca²⁺ (Ribeiro *et al.*, 1983).

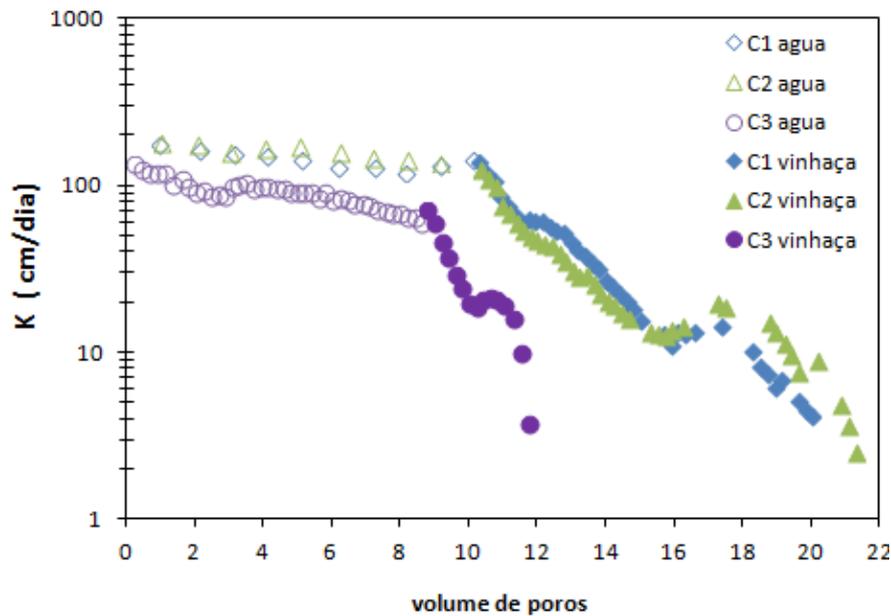


Figura 2 - Curvas de variação da condutividade hidráulica

Figure 2 - Curves showing the variation of the hydraulic conductivity

A Figura 3 apresenta as Curvas de Chegada dos íons K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} no percolado de vinhaça, obtidas experimentalmente para o solo arenoso da Formação Rio Claro, bem como as curvas ajustadas pelo modelo numérico no STANMOD.

Para o cálculo dos parâmetros de transporte foi obtido o valor médio de número de Peclet a partir do ajuste do modelo STANMOD a curva de distribuição da condutividade elétrica relativa CE/CE_0 do efluente, conforme mostrado na Figura 4.

Nas Tabelas 4 e 5 estão apresentados os valores de fator de retardamento (R), dispersão hidrodinâmica (D), número de Peclet (P) e parâmetros hidráulicos das colunas de solo da Formação Rio Claro.

Todos os íons estudados (K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) foram retidos pelo solo, embora com valores de R próximos a 1, indicando baixa interação solo-soluto, como era de se esperar devido ao baixo valor da CTC. Em geral os valores de R foram semelhantes, apresentando pequena variação entre os íons analisados, sugerindo o domínio do transporte por advecção e dispersão. O fator de retardamento retrata a capacidade do solo em reter os solutos e nos ensaios de coluna dependerá das

interações entre as fases líquida e sólida à medida que o fluxo de massa avança.

O fator de retardamento do elemento K^+ foi superior ao R dos elementos Ca^{2+} e Mg^{2+} (Tabela 4). Tanto o elemento Ca^{2+} e Mg^{2+} apesar de serem bivalentes e, portanto terem preferência sobre os monovalentes na adsorção aos colóides do solo, neste caso específico não prevaleceram sobre o K^+ , como era de se esperar. Este comportamento pode ser atribuído à elevada concentração de K^+ existente na vinhaça aplicada ao solo, o que provavelmente, favoreceu quanto à competição por um local nos sítios de troca deste solo (Brito e Rolim, 2005).

Matos *et al.*, (2013) obtiveram valores de R (K^+ : 2,15, Ca^{2+} : 1,27 e Mg^{2+} : 0,85) em colunas de percolação contendo latossolo vermelho distrófico (67% areia, 7% silte e 26% argila). Segundo esses autores, valores baixos de R caracterizam baixa interação solo-soluto ou forte deslocamento proporcionado por outros cátions (sobretudo K^+) adicionados ao solo com a vinhaça. Valores de fator de retardamento próximos a 1 podem ser relacionados ao deslocamento do cátion para a solução do solo, situação que também caracteriza risco de seu aporte as águas subterrâneas.

Valores elevados de coeficientes de dispersão hidrodinâmica estão associados a menores inclinações das curvas de chegada e consequentemente ao alargamento da faixa de mistura entre as soluções deslocadoras.

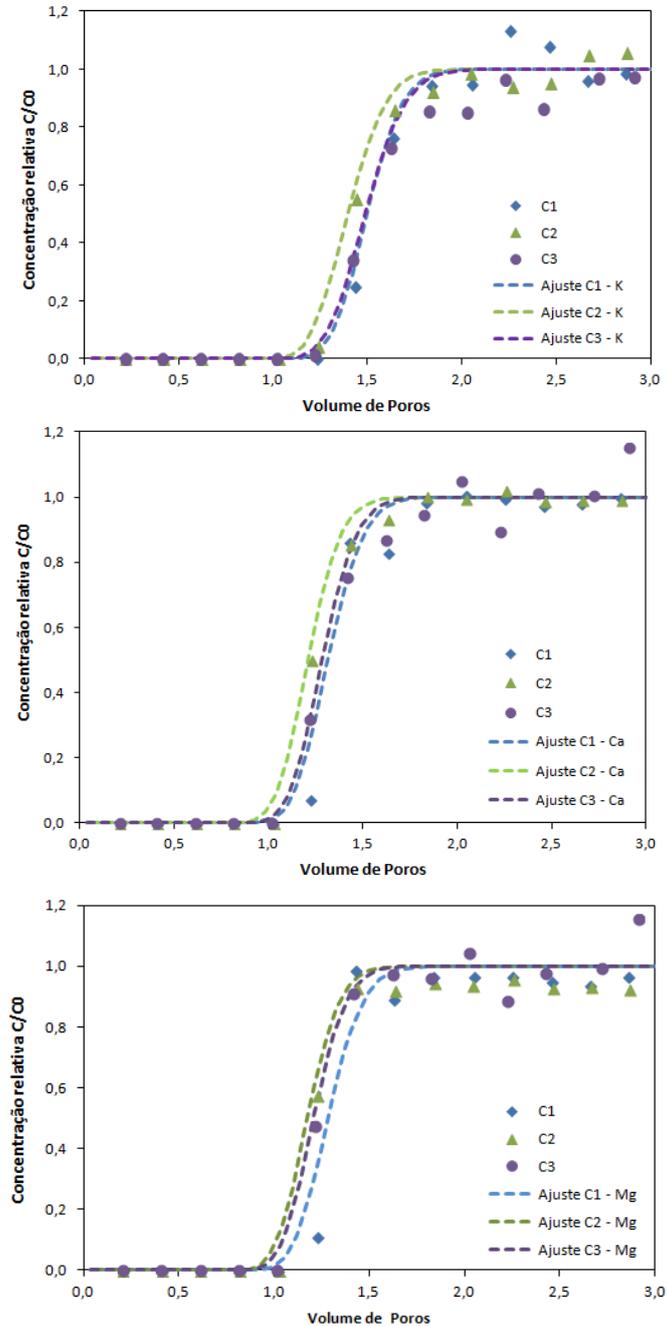


Figura 3 - Curvas de Chegada dos íons K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} em colunas de solo arenoso da Formação Rio Claro percoladas com vinhaça
Figure 3 - Breakthrough curves of ions K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} in columns of Rio Claro Formation sand soil leached with vinasse

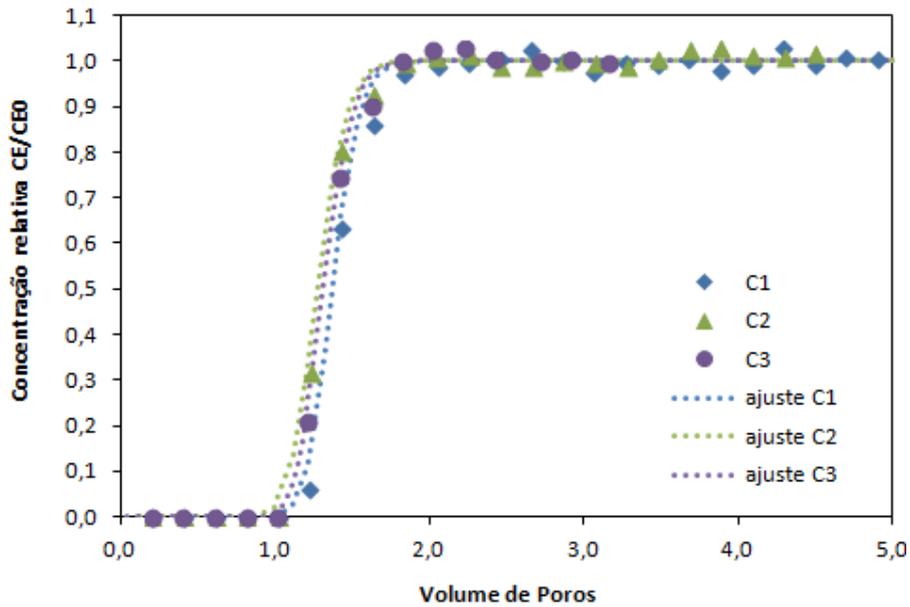


Figura 4 - Curvas de distribuição da condutividade elétrica do percolado de vinhaça em colunas de solo arenoso da Formação Rio Claro
Figure 4 - Curves showing the distribution of electrical conductivity of the vinasse effluent in columns Rio Claro Formation sand soil

Verifica-se que a configuração das curvas de chegada dos íons K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} são semelhantes à curva de distribuição da condutividade elétrica relativa do percolado de vinhaça (Figuras 3 e 4). Também se

observa no formato das curvas a inclinação acentuada e o rápido avanço da frente dos solutos, sendo indicativo de baixa sorção e resultando em menores valores de R.

Tabela 4 - Parâmetros de transporte dos íons K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} : número de Peclet(P), fator de retardamento (R) das colunas de solo arenoso da Formação Rio Claro

Table 4 - Transport parameters of ions K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} : Peclet number (P), retardation factor (R), from Rio Claro Formation sand soil columns

Coluna	P ± SD	R ± SD		
		K	Ca	Mg
1	180 ± 0,02	1,50 ± 0,11	1,32 ± 0,02	1,29 ± 0,12
2	139 ± 0,19	1,40 ± 0,06	1,22 ± 0,01	1,18 ± 0,08
3	154 ± 0,01	1,50 ± 0,06	1,29 ± 0,05	1,22 ± 0,04
média	158	1,47	1,28	1,23

SD = desvio padrão

Tabela 5 - Dispersão hidrodinâmica (D) e parâmetros de fluxo das colunas de solo arenoso da Formação Rio Claro
Table 5 - Hydrodynamic dispersion coefficient (D) and flux parameters from Rio Claro Formation sand soil columns

Coluna	D (cm ² .dia ⁻¹)	v (cm.dia ⁻¹)	q (cm.dia ⁻¹)	K* (A) (cm.dia ⁻¹)	K* (B) (cm.dia ⁻¹)
1	18,57	154,4	70,31	145,6	24,9
2	16,10	133,9	60,95	159,7	22,6
3	12,61	104,9	47,72	92,68	22,9
média	15,76	131,1	59,66	129,16	24,43

* valores médios; (A) água; (B) vinhaça; v: velocidade linear média; q: fluxo de Darcy, K: condutividade hidráulica.

A Figura 5 mostra a variação dos valores de pH coletados no percolado durante o período de percolação com água deionizada e depois com percolação de vinhaça nas colunas C1 e C2 de solo arenoso da Formação Rio Claro.

O gráfico mostra que os valores de pH da água percolada são levemente ácidos, entre 5,7 e 5,9 e próximos aos valores de pH da água deionizada (pH = 5,5 – valor médio de 3 medidas). Durante o período de percolação com água possivelmente ocorreu a lixiviação dos íons, principalmente das bases (Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺) presentes no solo, o que é verificado pelo decréscimo da condutividade elétrica do solo (início 11 µS/cm reduzindo para 7 µS/cm - valores não exibidos).

Ainda no mesmo gráfico, após iniciada a percolação de vinhaça (pH_{inicial} = 4,1) nas colunas de solo arenoso da Formação Rio Claro, verifica-se que os valores de pH do percolado diminuíram ao longo ensaio, até atingir valores próximos ao pH da vinhaça inicial. Foi constatado uma queda acentuada do pH após percolados 1,2 volume de poros com rápido aumento atingindo valores próximos ao pH de 5,3 e novamente decrescendo, estabilizando em valores próximos ao pH de 4,3. Verifica-se que essa estabilização do pH ocorre próximo ao valor referente ao PZES (Tabela 3), fator indicativo que o pH do solo está em equilíbrio com o pH

da solução, não ocorrendo adsorção, em função do resultado da carga elétrica total na superfície da argila ser nula.

De certa forma, as características ácidas do solo influenciam no processo de adsorção de íons, pois soluções ácidas tendem a dificultar as trocas catiônicas, ocorrendo competição entre cátions e o H⁺ nos sítios de sorção. Entretanto, o valor de ΔpH indicou preferencialmente a adsorção de íons com cargas positivas (Tabela 3).

Nesse estudo o tempo de duração dos ensaios (72 horas) foi insuficiente para a elevação do índice de pH do solo com a adição e percolação da vinhaça na coluna de solo. Mattiazzo & Gloria (1987) estudaram o efeito da adição de vinhaça em três solos ácidos (areia quartzosa; latossolo vermelho-amarelo; latossolo terra roxa) e concluíram que a oxidação da matéria orgânica é responsável pelo aumento do pH solo. Ressalta-se que isso ocorreu em solos incubados com vinhaça, e em condições aeróbicas, nas quais era possível maior interação do solo e a carga orgânica do resíduo, e a decomposição do resíduo. No caso deste estudo não houve essa interação.

Pereira *et al.* (1992) verificaram que a variação do pH do solo tem comportamento diferente em solos tratados com vinhaça, dependendo da textura e do tempo transcorrido após a aplicação.

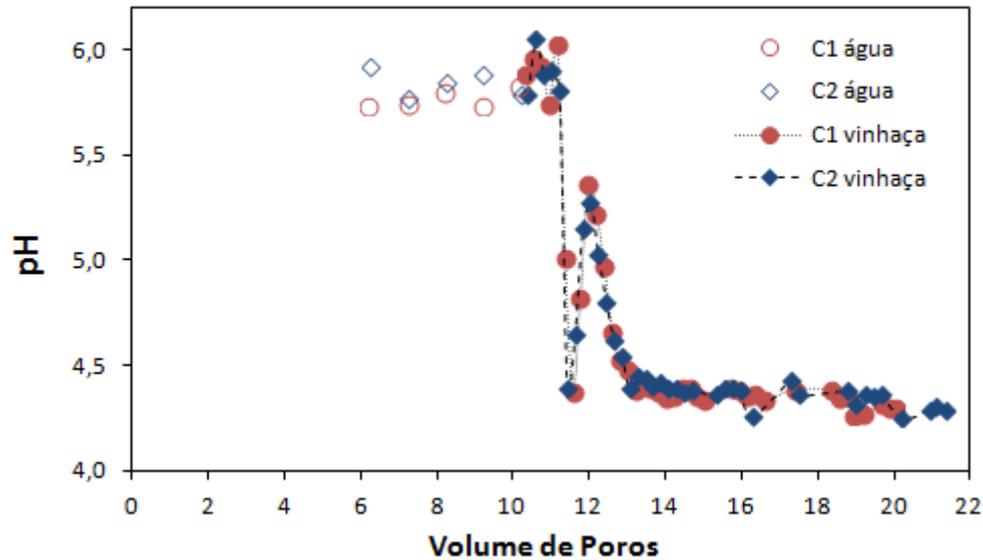


Figura 5 - Curvas de variação dos valores de pH durante o período de percolação com água deionizada e com vinhaça em colunas de solo arenoso da Formação Rio Claro

Figure 5 - Curves showing the distribution of pH of the vinasse effluent in columns Rio Claro Formation sand soil

Por sua vez, Brito *et al.*, (2007), em experimentos de incubação com três colunas de solos (Nitossolo, Argissolo e Espodossolo) verificaram a diminuição do pH do lixiviado de vinhaça após 30 dias de incubação e posterior lixiviação com água, porém, após o período de 60 dias de incubação, o pH aumentou. Almeida (1952) registra que determinações no valor de pH antes e logo depois da aplicação da vinhaça mostram reduções de 6,1 para 5,4 no pH do solo, devido à matéria orgânica coloidal da vinhaça que não teria sido decomposta; porém, posteriormente, com a sua decomposição, ocorreria um aumento do pH do solo.

Paulino *et al.*, (2010), verificaram que o pH do solo acidificou ao longo do período de 20 dos anos de aplicação de vinhaça e apresentou pequena variação em relação à profundidade (0-20 cm e 20-40 cm), sendo menor o pH do solo na camada superficial em relação a profundidade inferior.

Pode-se dizer que os resultados do pH do percolado dos ensaios de coluna indicaram que a entrada de vinhaça com altas concentrações de K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ , acarretou principalmente reações de

substituição do íon hidrogênio originalmente adsorvidos nas partículas do solo pelas bases da solução de vinhaça; dessa forma, os íons H^+ e Al^{3+} foram lixiviados, causando a diminuição do pH e tornando o percolado ácido.

A Figura 6 apresenta a variação dos valores de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) do percolado de vinhaça nas colunas C1 e C2 de solo arenoso da Formação Rio Claro.

Os valores obtidos dos parâmetros de DQO e DBO do percolado de vinhaça durante a percolação apresentaram valores superiores aos da vinhaça “in natura” (DQO: 11.166 e DBO: 5.500) e os resultados de DQO apresentaram-se mais elevados que os de DBO. Esses resultados sugerem afirmar que durante o ensaio não ocorreu atividade microbológica suficiente para degradação e oxidação da matéria orgânica da vinhaça, causado pelo pouco tempo de contato entre a vinhaça e o solo, e também pela temperatura ambiente controlada do laboratório (20 °C), condição essa necessária para determinação dos parâmetros de transporte e retenção (R).

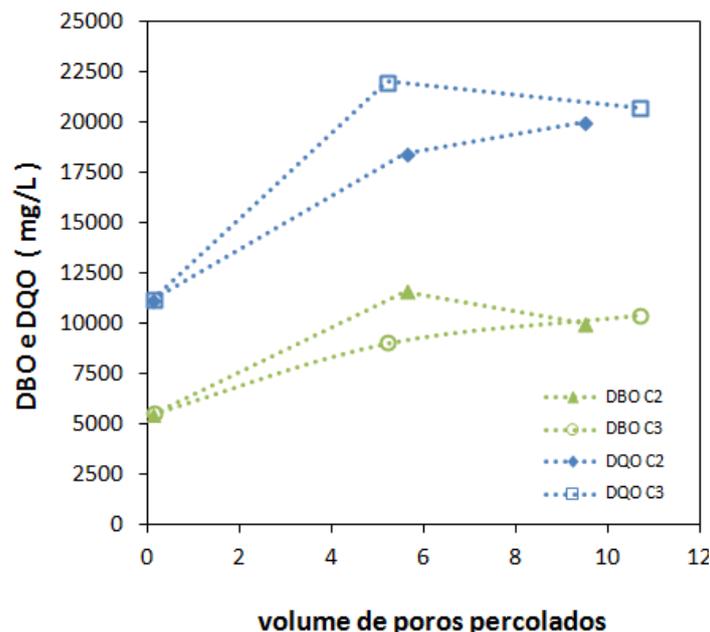


Figura 6 - Valores de DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e DQO (demanda química de oxigênio) no percolado de vinhaça em colunas de solo arenoso da Formação Rio Claro

Figure 6 - Measured values of BDO (biochemical oxygen demand) e COD (chemical oxygen demand) of the vinasse effluent in columns Rio Claro Formation sand soil

4 CONCLUSÕES

Os parâmetros transporte e retenção (fator de retardamento) dos íons estudados na vinhaça foram obtidos para uma situação conservativa, sob condições controladas em laboratório e considerando principalmente os efeitos de adsorção. Nesses ensaios, a vinhaça teve efeito dispersante na fração argila do solo arenoso da Formação Rio Claro, diminuindo a condutividade hidráulica durante o período do experimento. A retenção dos íons estudados foi baixa, com valores de retardamento próximos à unidade, sendo que a ordem de seletividade de adsorção (R) no solo arenoso da Formação Rio Claro foi $K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$. O tempo de duração do experimento (72 horas) não foi suficiente para avaliar alterações significativas no valor de pH do solo com percolação de vinhaça. Os resultados das Curvas de Chegada provavelmente não foram afetados pela ação de microorganismos, pois os valores de DBO e DQO não indicaram processo de decomposição da matéria orgânica da vinhaça, em função do tempo insuficiente de contato entre vinhaça e o solo e

possivelmente, da condição controlada de temperatura ambiente (20 °C).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processo FAPESP No 2012/5097-2) pelo financiamento deste projeto.

REFERÊNCIAS

- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7181**: Solo. Análise Granulométrica MB 32, ABNT, Rio de Janeiro, 1984, 13p.
- ALMEIDA, J.R. **O problema da vinhaça em São Paulo**. Piracicaba: Instituto Zimotécnico da ESALQ. 1952. 24p. (Boletim - IZ-ESALQ, 3).
- APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 20 th edition, Washington, D.C., APHA. 1998, 1.268p.
- ASTM. **Standard method for specific gravity of soils**. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING

- AND MATERIALS, ASTM D854, West Conshohocken, PA, 1998.
- BEBÉ, F. V.; ROLIM, M. M.; PEDROSA, E. M. R.; SILVA, G. B.; OLIVEIRA, V. S. Avaliação de solos sob diferentes períodos de aplicação com vinhaça. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, p. 781–787, 2009.
- BRITO, F.L.; ROLIM, M.M. Comportamento do efluente e do solo fertirrigado com vinhaça. **Revista Agropecuária Técnica**, Areia, v. 26, n.1, p.78-88, 2005.
- BRITO, F.L.; ROLIM, M.M.; PEDROSA, E.M.R. Concentração de cátions presentes no lixiviado de solos tratados com vinhaça. **Engenharia Agrícola**, v. 27, n.3, p.773-781, 2007.
- CETESB. **Norma P4.231**: Vinhaça e Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, São Paulo. CETESB, edição de fevereiro 2015.
- CRUZ, J. I., PORTUGAL, R. S., LUCENDO, M. C. H., ELIS, V. R., FACHIN, S. J.S., USTRA, A. T., BORGES, W. R. Detecção de contaminação de solo por vinhaça através de análise de dados de eletrorresistividade. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 26, n. 4, 2008.
- EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997. 212p.
- FUESS, L.T. **Potencial contaminante e energético da vinhaça**: riscos de contaminação ao solo e recursos hídricos e recuperação de energia a partir da digestão anaeróbia. 2013. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP, 2013.
- FREEZE, R.A.; CHERRY, J.A. **Groundwater. Englewood Cliff. Prentice-Hall, Inc.**, New Jersey, 1979.
- HASSUDA, S., REBOUÇAS, A. C., CUNHA, R. C. A. Aspectos qualitativos da infiltração da vinhaça de cana no Aquífero Bauru. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, v. 11, n. 2, jul./dez./1990.
- LEVANTAMENTO PEDOLÓGICO SEMIDETALHADO DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do Solo**. Instituto Agrônomo. Quadricula II São Carlos, Memorial Descritivo, Campinas nº98, 188p. Escala 1:100.000, 1984.
- MATOS A.T.; GARIGLIO H. A. DE A.; MONACO P.A.V. LO. Deslocamento miscível de cátions provenientes da vinhaça em colunas de solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 7, p.743–749, 2013.
- MATTIAZO, M.E., GLORIA, N.A. da. Effect of vinasse on soil acidity. *Water Science and Technology*. **Great Britain**, v. 19, p. 1293-1296, 1987.
- PAULINO, J.; ZOLIN, C. A.; BERTONHA, A.; FREITAS, P. S. L.; FOLEGATTI, M. V. Estudo exploratório do uso da vinhaça ao longo do tempo. II Características da cana-de-açúcar, **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 15, p. 244-249, 2010.
- PEREIRA, J.P; ALVARENGA, E.M; TOSTES, R.P.; FONTES, L.E.F. Efeito da adição de diferentes dosagens de vinhaça a um latossolo vermelho-amarelo distrófico na germinação e vigor de sementes de milho. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 14, n. 2, p. 147-150, 1992.
- PEREIRA, M. C.; FERNANDA ALQUINI, AND WANDA M R GÜNTHER. Fertirrigação com vinhaça, aspectos técnicos, ambientais e normativos. SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS.18, 2009. **Anais...**, 2009.
- RIBEIRO A.C.; NOVAIS R. F.; BAHIA FILHO A. F. DE C. Efeitos da vinhaça sobre a dispersão de argila de amostras de latossolos. **Revista Ceres**, v. 30, n.167: p.12-18. 1983.
- SANTOS, E. P. **Comportamento das curvas de saturação da água e LNAPL em solo da formação**. Rio Claro. 2014. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP, 2014.
- SILVA, N. F.; LELIS NETO, J. A.; TEIXEIRA, M. B.; CUNHA, F.N.; MIRANDA, J. H.; COELHO, R. D. Distribuição de solutos em colunas de solo com vinhaça. **Irriga**, Botucatu Edição especial, p. 340-350, 2012.

ŠIMŮNEK, J.; VAN GENUCHTEN, M.Th.; ŠEJNA, M.; TORIDE, N.; LEIJ, F.J. **The STANMOD computer software for evaluating solute transport in porous media using analytical solutions of convection-dispersion equation: version 1.0 and 2.0**, U.S. Riverside: USDA, ARS, Salinity Laboratory, 1999. 32 p.

UYEDA C.A; DE MIRANDA J.H;DUARTE S.N; DE MEDEIROS P.R.F; DIAS C.T.S. Influence of vinasse application in hydraulic conductivity in three soils. **Eng. Agricola Jaboticabal**, v. 33, No.4, p.689-898, 2013.