



**Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Geociências
Graduação em Geologia**

**Caracterização físico-química dos solos e comportamento dos
contaminantes da vinhaça por processo de difusão**

Bruno Cesar Mortatti

Monografia apresentada à Universidade Estadual
de Campinas (Unicamp) como requisito para a
obtenção do título de Bacharel em Geologia

Campinas

2010

Bruno Cesar Mortatti

**Caracterização físico-química dos solos e comportamento dos
contaminantes da vinhaça por processo de difusão**

Orientadora:

Prof^ª. Dra. SUELI YOSHINAGA PEREIRA - IG/UNICAMP

Co-orientadora:

Prof^ª. Dra. MIRIAM GONÇALVES MIGUEL - FEC/UNICAMP

Monografia apresentada à Universidade Estadual
de Campinas (Unicamp) como requisito para a
obtenção do título de Bacharel em Geologia

Campinas

2010

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	5
LISTA DE TABELAS	7
RESUMO	8
1. INTRODUÇÃO.....	9
2. OBJETIVO	9
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	9
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
3.1 VINHAÇA: HISTÓRICO, ORIGEM E CARACTERIZAÇÃO.....	10
3.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA VINHAÇA	11
3.3 A VINHAÇA COMO AGENTE POLUIDOR.....	13
3.4 LEGISLAÇÃO ESPECÍFICA.....	13
3.5 TRANSPORTE DE CONTAMINANTES.....	14
4. ÁREA DE ESTUDO	15
4.1 SOLOS E COBERTURA VEGETAL	18
4.2 GEOLOGIA	19
4.3 CARACTERÍSTICAS HIDROGEOLÓGICA E CLIMÁTICA.....	20
5. DESENVOLVIMENTO METODOLÓGICO	22
5.1 PROTOCOLO DE AMOSTRAGEM	22
5.1.1 SOLOS	22
5.2 PREPARO DAS AMOSTRAS	23
5.2.1. SOLOS	23
5.3 EXPERIMENTOS COM AS CÉLULAS DE DIFUSÃO.....	26
5.3.1 ENSAIOS DE DIFUSÃO.....	26
5.4 PROTOCOLO ANALÍTICO	28
5.4.1 SOLOS	28
5.4.2. DIFUSÃO: ÁGUA DESTILADA E VINHAÇA.....	28
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	29
6.1 ANÁLISE DOS PERFIS DE ISOCONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA ÁREA DE ESTUDO.....	29
6.2 ENSAIOS NAS CÉLULAS DE DIFUSÃO.....	31
6.2.1 RESULTADOS COMPARATIVOS DOS ENSAIOS DE DIFUSÃO PARA AS CÉLULAS 1 E 2.....	31

6.2.2 RESULTADOS COMPARATIVOS DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO PARA AS CÉLULAS 1 E 2.....	51
7. CONCLUSÃO.....	53
REFERÊNCIAS	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma ilustrando as fases de industrialização da cana-de-açúcar para obtenção de açúcar e álcool.....	10
Figura 2. Mapa de localização do município de Serrana-SP e imagem de localização do Assentamento Sepé Tiarajú.....	15
Figura 3. Mapa planialtimétrico da área de estudo.....	16
Figura 4. Tubulação utilizada para transferência da vinhaça do tanque para os caminhões.....	16
Figura 5. Imagem de localização dos poços de monitoramento e do tanque desativado dentro da área de estudo.....	17
Figura 6. Coluna Estratigráfica da área de estudo.....	19
Figura 7. Processo de Amostragem Pitcher, com revestimento Denisson.....	23
Figura 8. Células de Difusão.....	27
Figura 9. Concentração de arsênio (As) versus tempo para ambas as células.....	31
Figura 10. Concentração de bário (Ba) versus tempo para ambas as células.....	32
Figura 11. Concentração de cromo (Cr) versus tempo para ambas as células.....	33
Figura 12. Concentração de cobre (Cu) versus tempo para ambas as células.....	34
Figura 13. Concentração de gálio (Ga) versus tempo para ambas as células.....	35
Figura 14. Concentração de molibdênio (Mo) versus tempo para ambas as células.....	36
Figura 15. Concentração de nióbio (Nb) versus tempo para ambas as células.....	37
Figura 16. Concentração de níquel (Ni) versus tempo para ambas as células.....	38
Figura 17. Concentração de chumbo (Pb) versus tempo para ambas as células.....	39
Figura 18. Concentração de rubídeo (Rb) versus tempo para ambas as células.....	40
Figura 19. Concentração de estanho (Sn) versus tempo para ambas as células.....	41
Figura 20. Concentração de estrôncio (Sr) versus tempo para ambas as células.....	42
Figura 21. Concentração de tório (Th) versus tempo para ambas as células.....	42
Figura 22. Concentração de vanádio (V) versus tempo para ambas as células.....	43
Figura 23. Concentração de ítrio (Y) versus tempo para ambas as células.....	44
Figura 24. Concentração de Zinco (Zn) versus tempo para ambas as células.....	45
Figura 25. Concentração de boro (B) versus tempo para ambas as células.....	46
Figura 26. Concentração de cálcio (Ca) versus tempo para ambas as células.....	46
Figura 27. Concentração de ferro (Fe) versus tempo para ambas as células.....	47
Figura 28. Concentração de potássio (K) versus tempo para ambas as células.....	48

Figura 29. Concentração de magnésio (Mg) versus tempo para ambas as células.....	49
Figura 30. Concentração de manganês (Mn) versus tempo para ambas as células.....	50
Figura 31. Concentração de sódio (Na) versus tempo para ambas as células.	50
Figura 32. Demanda Química de Oxigênio versus tempo para ambas as células.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição média da vinhaça para as três origens distintas.	12
Tabela 2. Coordenadas dos poços de monitoramento. Projeção: Transversa de Mercator; Sistema de coordenadas: WGS84, Zona 23S.	18
Tabela 3. Outros parâmetros analisados. Célula de Difusão 1	52
Tabela 4. Outros parâmetros analisados. Célula de Difusão 2.	53

RESUMO

Como resultado do processo de produção do álcool por meio do cultivo da cana de açúcar, há a geração de uma série de resíduos, que, se dispostos de maneira não adequada no solo, podem alterar a qualidade da água subterrânea e as propriedades químicas e físicas do solo. A vinhaça é um destes resíduos, trata-se de um rejeito da produção sucroalcooleira, que é usado como fertilizante para diversos cultivos. A região de estudo engloba o assentamento Sepé Tiarajú, situado no município de Serrana-SP. Durante a década de 80, tal área foi utilizada para o cultivo da cana de açúcar e esteve sujeita a disposição de vinhaça por um período prolongado. Na área há um tanque desativado, que era usado para armazenamento da vinhaça sem nenhuma impermeabilização de base. Deste tanque partiam canais de condução do efluente para as áreas mais baixas e ainda havia o lançamento da vinhaça *in natura* através do processo de (fertirrigação). O presente estudo visa compreender os processos de percolação e lixiviação desta vinhaça em sub-superfície, através da montagem de células de difusão, a fim de simular experimentalmente as condições que ocorrem em campo.

Palavras-chave: Vinhaça, Difusão, Solos.

1. INTRODUÇÃO

Com a implantação do Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL) em 1975, houve uma grande expansão da produção de cana-de-açúcar, principalmente no estado de São Paulo. Como resultado da produção do álcool através da atividade canavieira, há a geração de uma série de resíduos, que, se dispostos de maneira não adequada no solo, podem alterar a qualidade da água subterrânea e as propriedades químicas e físicas do solo.

A vinhaça é o principal efluente do processo de produção do álcool e, segundo Ludovice (1996), para cada litro de álcool produzido são gerados 13 litros de vinhaça. Desta forma, não só o grande volume de resíduo gerado, assim como o seu descarte constitui-se num grande problema para a indústria sucroalcooleira, em função do seu grande potencial poluidor, quando disposto em grandes quantidades no solo e nos corpos hídricos.

Devido as suas características composicionais, rica em sais minerais (potássio, cálcio, magnésio e nitrogênio) e matéria orgânica, a vinhaça vem sendo utilizada como fertilizante. Os métodos de disposição do resíduo no solo se dão por meio da fertirrigação dos canaviais através de canais condutores, por aspersão e armazenamento em tanques de infiltração (áreas de sacrifício).

Entretanto, em doses excessivas, a aplicação da vinhaça no solo pode alterar suas propriedades físicas e químicas, assim como contaminar os recursos hídricos superficiais e subterrâneos por percolação e/ou lixiviação (Pereira *et al.* 1992).

2. OBJETIVO

O presente trabalho teve por objetivo a realização de um estudo experimental sobre a caracterização físico-química de solos contaminados por vinhaça da região de Serrana-SP, dentro dos limites do assentamento Sepé Tiarajú, em antiga área de cultivo de cana-de-açúcar.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Verificar a distribuição lateral e vertical dos elementos químicos de amostras de solo situadas fora da área contaminada por vinhaça, e comparar os resultados obtidos com os das sondagens realizadas dentro do perímetro dessa área.

- Compreender os principais processos que envolvem a percolação e lixiviação da vinhaça em sub-superfície, com base na montagem experimental de células de difusão, onde se buscou simular em laboratório condições próximas daquelas que ocorrem em campo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 VINHAÇA: HISTÓRICO, ORIGEM E CARACTERIZAÇÃO

A utilização intensiva da vinhaça nos canaviais surgiu pela produção de mais de 150 bilhões de litros desse resíduo por safra (Rodella & Ferrari, 1977), resultante do aumento na demanda de etanol pela implantação do Programa Nacional do Álcool (PROÁLCOOL) em 1975.

Vinhaça, vinhoto ou restilo é o resíduo oriundo do processo de produção do álcool pelas usinas sucroalcooleiras, conforme ilustra a Figura 1.

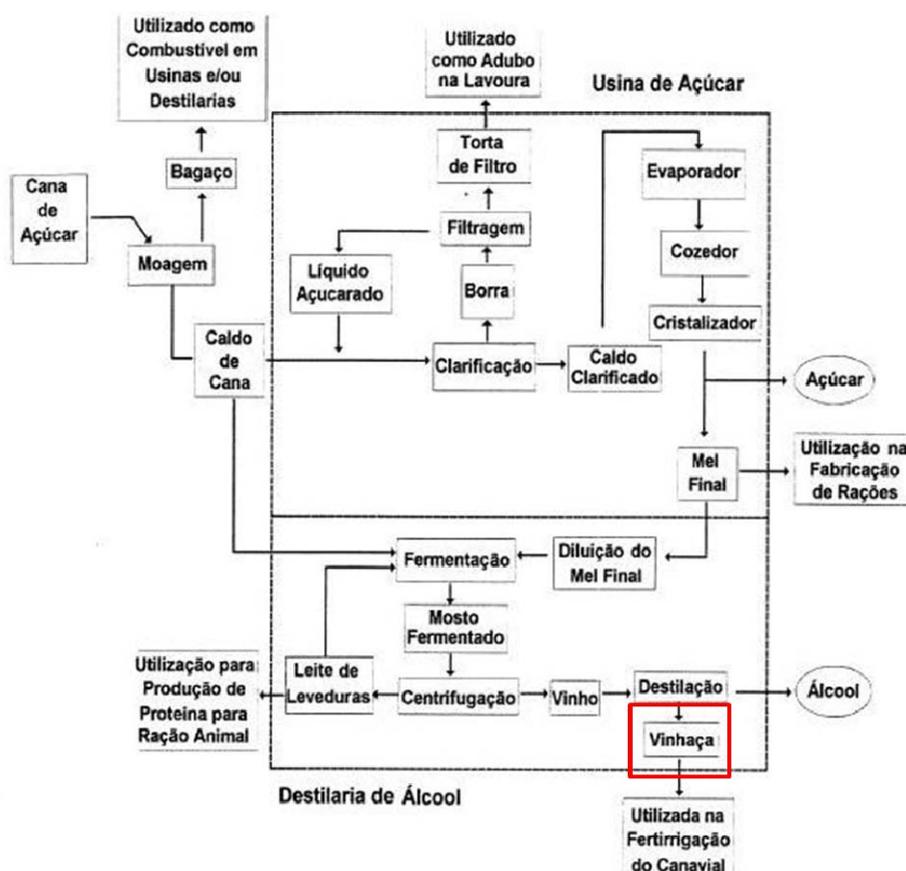


Figura 1. Fluxograma ilustrando as fases de industrialização da cana-de-açúcar para obtenção de açúcar e álcool.

Fonte: Modificado de Ludovice, 1997.

A vinhaça é um líquido de coloração parda, que se torna progressivamente mais escuro à medida que é oxidado.

Segundo Freire (2000), a vinhaça é um líquido de natureza ácida, corrosivo (devido à presença de ácido sulfúrico livre utilizado nas dornas de fermentação) e que apresenta elevada Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO). A DBO da vinhaça é da ordem de 12000 mg/L a 20000 mg/L, o que justifica a alta ação redutora, exigindo uma elevada quantidade de oxigênio para a decomposição da matéria orgânica (Lyra *et al.* 2003).

3.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA VINHAÇA

Dentre os principais constituintes da vinhaça estão o potássio, o nitrogênio e uma grande porcentagem de matéria orgânica.

Segundo Nascimento (2003), a vinhaça é composta por uma fração variável de sólidos totais dissolvidos (2 a 8%), dentre os quais 70% são orgânicos. Dentre os sólidos inorgânicos, o potássio apresenta-se em maior concentração (aproximadamente 10%).

A composição química da vinhaça é bastante variável, e está ligada ao tipo de mosto utilizado em sua produção. O mosto é submetido ao processo de destilação, que resulta na produção do álcool, e por fim gera a vinhaça. De acordo com Longo (1994), outros fatores que influem diretamente na composição da vinhaça são:

- a origem e composição da matéria-prima;
- o sistema utilizado no preparo do mosto;
- o método e o modo de conduzir a fermentação adotada;
- o tipo de levedura utilizada;
- o tipo de aparelho destilatório utilizado no processo, e a maneira como é conduzida a destilação;
- o período de safra;
- e as condições industriais e climáticas

A composição química média da vinhaça para o vinhoto advindo do mosto de caldo de cana, do mosto de melaço e da mistura de ambos pode ser observada na Tabela 1.

Com base na Tabela 1, analisando as concentrações dos constituintes discriminados, podem-se observar concentrações muito altas para a matéria orgânica, tal

fato possibilita a ocorrência do processo de biodegração desta mesma matéria orgânica, através dos microorganismos presentes na vinhaça. Como resultado deste processo, há um aumento na disponibilidade de alguns nutrientes e também um aumento da Capacidade de Troca de Cátions (CTC).

Ainda com base na análise da Tabela 1, o potássio é o que mais se destaca em termos de concentração dentre os minerais. O alto teor deste elemento na composição da vinhaça pode modificar as condições de salinidade do solo, e conseqüentemente, a condutividade elétrica deste meio. Segundo Ayers & Westcot (1991), a condutividade se classifica em: nenhuma, quando o valor detectado for menor que 70 mS.cm^{-2} ; ligeira a moderada, apresentando valores entre $70 - 300 \text{ mS.cm}^{-2}$, e severa, com valores maiores que 300 mS.cm^{-2} .

Analisando os valores de pH para os três tipos de mostos, notamos que o mesmo apresenta caráter ácido, entretanto de acordo com a literatura, um efeito inverso é causado em solos tratados com vinhaça. Segundo Nunes *et al.* (1981), nestes solos nota-se um aumento do pH, que é explicado pela introdução de cátions presentes na vinhaça e pelo decréscimo de Eh, este originário do processo de anaerobiose provocada pelo consumo de oxigênio empregado na degradação da matéria orgânica da vinhaça, causando uma redução de oxi-hidróxidos de ferro e manganês.

Tabela 1. Composição média da vinhaça para as três origens distintas.

Parâmetro	Unidade	Melaço	Caldo	Misto
pH		4.4 - 4.6	3.7 - 4.6	4.2 - 5.0
Temperatura	°C	80 - 100	80 - 100	80 - 100
DBO	mg/L O ₂	19800	6000 - 16500	25000
DQO	mg/L O ₂	45000	15000 - 33000	65000
Sólidos Totais	mg/L	52700	23700	81500
Sólidos Voláteis	mg/L	40000	20000	60000
Sólidos Fixos	mg/L	12700	3700	21500
Nitrogênio	mg/L N	480 - 710	150 - 700	450 - 1610
Fósforo	mg/L P ₂ O ₅	9 - 200	10 - 210	100 - 290
Potássio	mg/L K ₂ O	3340 - 4600	1200 - 2100	3740 - 7830
Cálcio	mg/L CaO	1330 - 4570	130 - 1540	450 - 5180
Magnésio	mg/L MgO	580 - 700	200 - 490	420 - 1520
Sulfato	mg/L SO ₄ ²⁻	3700 - 3730	600 - 760	6.400
Carbono	(mg/L C)	8700 - 12100	5700 - 13400	11200 - 22900
Relação C/N		16,4 - 16,43	19,7 - 21,07	16 - 16,27
Matéria Orgânica	mg/L	3800	19500	63400
Substâncias Redutoras	mg/L	8300	7900	9500

Fonte: Prada *et al.*, 1998.

3.3 A VINHAÇA COMO AGENTE POLUIDOR

Como já discutido anteriormente, a vinhaça quando aplicada ao solo causa uma série de alterações em suas propriedades físico-químicas, tais como: elevação de seu pH e Capacidade de Troca Catiônica (CTC), assim como a disponibilidade de alguns íons. Outro parâmetro do solo que também sofre modificação é a condutividade elétrica. Longo (1994) enfatiza ainda que concentrações de potássio em excesso possam levar o solo a uma condição de salinização.

Ludovice (1997) afirma em seu estudo que os solos sob os canais de escoamento de vinhaça não impermeabilizados são excessivamente suscetíveis a contaminação por percolação da ordem de 91,4%, colocando em risco a potabilidade dos lençóis freáticos.

No período anterior a novembro de 1978, devido à falta de uma legislação específica que regulasse o descarte da vinhaça, a mesma era disposta diretamente nos cursos d'água, causando uma série de problemas como: aumento de sua turbidez, produção de gases fétidos, além de conferir gosto e odor desagradáveis à água. Segundo Freire (2000), tal disposição irregular pode ocasionar o agravamento de problemas relacionados a doenças endêmicas e proliferação de insetos.

3.4 LEGISLAÇÃO ESPECÍFICA

A legislação específica no que diz respeito à vinhaça pode ser resumida em uma portaria do Ministério do Interior e na norma técnica P4.231:

- *Portaria do Ministério do Interior nº323, de 29 de novembro de 1978* – Proíbe, a partir desta data, o lançamento de vinhaça em corpos de água por destilarias de álcool instaladas ou que venham a se instalar no Brasil;

- *A Norma Técnica P4.231* – Trata acerca dos critérios e procedimentos para disposição da vinhaça no solo, estabelecendo uma série de restrições quanto as áreas de aplicação, ela também suspende o armazenamento deste resíduo em áreas de sacrifício. São determinados procedimentos a fim de monitorar possíveis contaminações, como: impermeabilização dos tanques e canais, caracterização do solo e da vinhaça, assim como se exige um planejamento para a aplicação do resíduo.

3.5 TRANSPORTE DE CONTAMINANTES

Dentre os mecanismos que regem o transporte de solutos através do solo, o presente estudo se focará principalmente na difusão e na adsorção do soluto nas partículas sólidas.

Segundo Musso Laespiga (2008), a difusão é um processo pelo qual um íon ou uma molécula em solução se movimenta sob a influência de um gradiente químico, não existindo movimento da água. Este processo é denominado “self-difusion”, difusão molecular ou difusão iônica. Considerando o caso unidimensional, numa área determinada, o fluxo de massa F de um soluto que atravessa a seção por unidade de tempo é proporcional ao gradiente de concentração (1ª Lei de Fick):

$$F_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

Onde: o fluxo de massa F é a massa de soluto por unidade de área [M/L^2T], D é o coeficiente de difusão [L^2/T], a concentração do soluto C [M/L^3] e o gradiente de concentração $\partial C/\partial x$ é negativo, indicando o sentido da maior a menor concentração (Freeze & Cherry, 1979).

O valor de D_0 é uma representação da medida do espalhamento com que um soluto difunde através dos poros, trata-se de um coeficiente de transporte em estado estacionário. Nos solos, a difusão de solutos é menor que a difusão livre em água pela existência de caminhos não retilíneos de um ponto a outro. Esta difusão é denominada de difusão efetiva (D^*), e segundo Shackelford & Daniel (1991), a difusão efetiva e a difusão livre se relacionam por um fator denominado tortuosidade aparente τ_a ($0 < \tau_a < 1$):

$$D^* = \tau_a D_0 \quad (2)$$

Num solo argiloso, durante o processo de transporte de solutos, acontece adsorção dos mesmos por parte dos argilo-minerais, da matéria orgânica e dos óxidos e hidróxidos de ferro e outros metais. Este processo depende das propriedades físico-químicas destes componentes e do meio, como por exemplo, o pH, a capacidade de troca catiônica (CTC), natureza de argilo-mineral, dentre outros fatores.

4. ÁREA DE ESTUDO

A região de estudo engloba o assentamento Sepé Tiarajú, situado nos municípios de Serrana e Serra Azul-SP, entre o km 28 e o km 31,4 da Rodovia 333 - Abraão Assed, distante aproximadamente 25 km de Ribeirão Preto-SP (Figura 2).

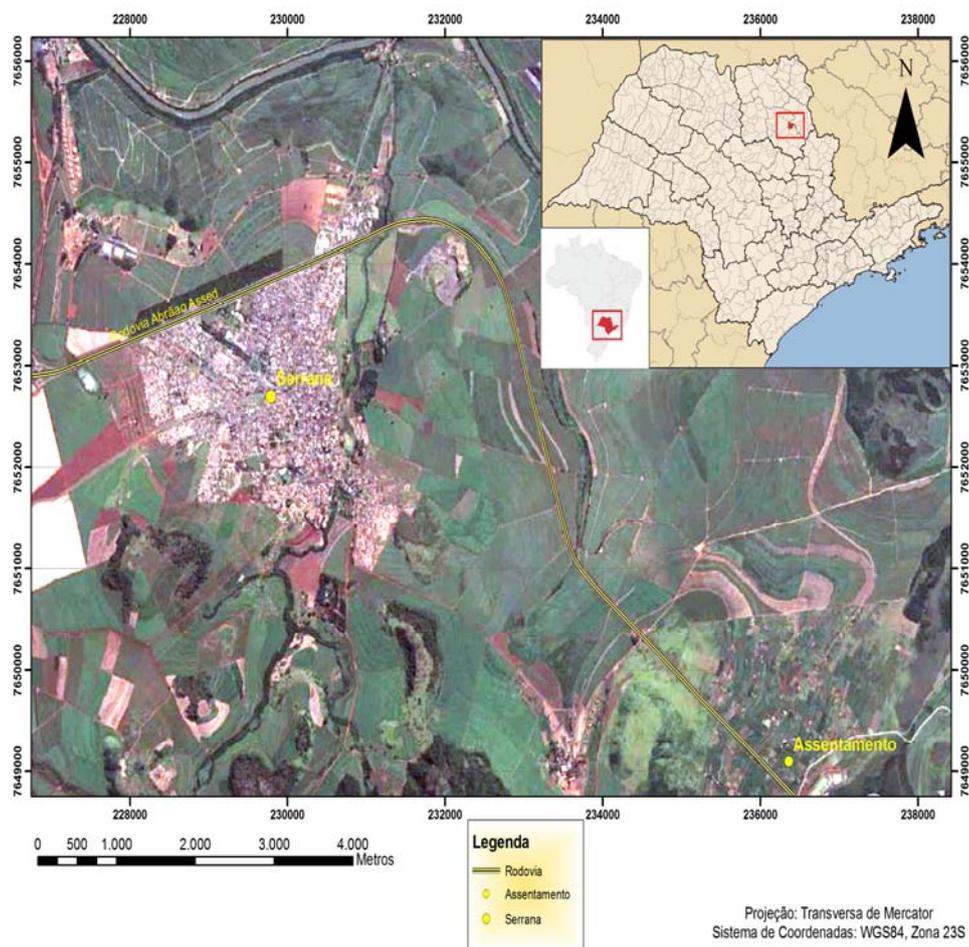


Figura 2. Mapa de localização do município de Serrana-SP e imagem de localização do Assentamento Sepé Tiarajú.

Fonte: Elaborado pelo autor com auxílio do software Arcgis e com base no Google Earth.

O assentamento, criado em 2004, apresenta uma área total de 814,4 ha, onde se encontram cerca de 80 famílias assentadas. Anteriormente, a área pertencia a Usina Nova União, sendo que nos últimos 50 anos o uso do solo se deu através da atividade canavieira, fazendo-se utilização intensiva da fertirrigação com vinhaça.

Dentro da área de estudo, há um tanque desativado que era utilizado pela usina para armazenar a vinhaça excedente, ele funcionava como uma espécie de centro de distribuição do resíduo na área. Como pode ser visto na Figura 3, o tanque encontra-se

definido pelo polígono tracejado em vermelho. Em uma das bordas do tanque ainda é possível observar uma tubulação (Figura 4) que fazia a transferência da vinhaça para os caminhões, onde a mesma era transportada para regiões mais distantes, com intuito de servir como adubo na fertirrigação dos canaviais.

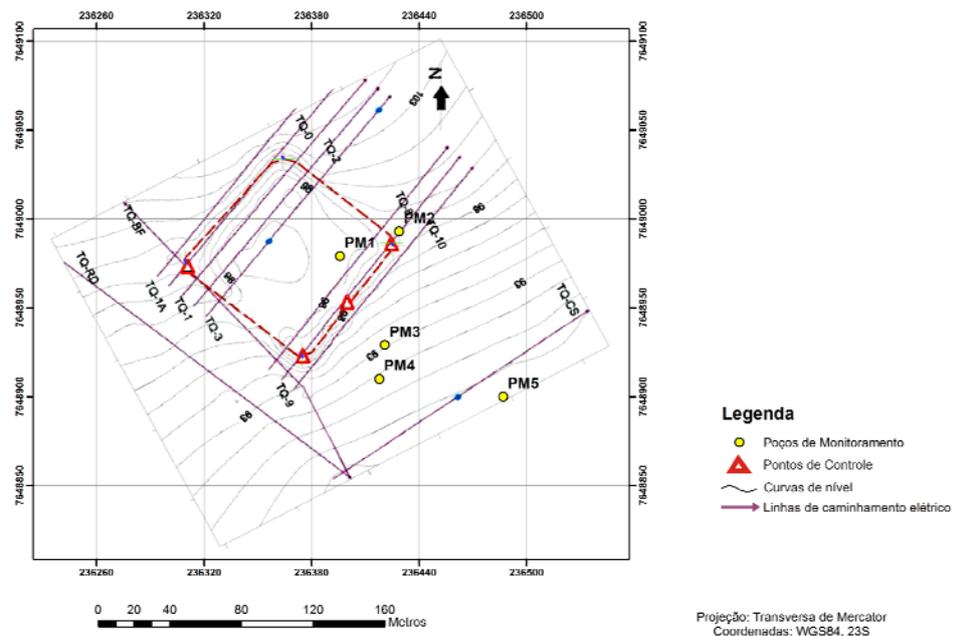


Figura 3. Mapa planialtimétrico da área de estudo.

Fonte: Elaborado pelo autor com auxílio do software Arcgis e com base em Cruz, 2008.



Figura 4. Tubulação utilizada para transferência da vinhaça do tanque para os caminhões.

Fonte: Cruz, 2008.

O tanque abrange uma área total de cerca de 80 m², e não há dados que atestem a profundidade do tanque no momento de sua construção. Segundo Cruz (2008), o volume do tanque desativado não ocupado com resíduos é de 19300 m³. O tanque não possui qualquer tipo de impermeabilização, com exceção da disponibilidade natural de argila no solo, que por sua vez sofreu compactação na construção do tanque.

A fim de investigar a qualidade da água subterrânea local, foram instalados cinco poços de monitoramento na área de estudo, sendo que destes, o poço de monitoramento 1 (PM 1) encontra-se localizado dentro do perímetro do tanque desativado, enquanto o poço 2 (PM 2) encontra-se a nordeste do primeiro, porém fora da área compreendida pelo tanque. Os poços de monitoramento 3, 4 e 5 (PM 3, PM 4 e PM 5) encontram-se situados a jusante dos demais, como mostrado na Figura 5. A Tabela 2 apresenta as coordenadas geográficas dos poços de monitoramento localizados na área de estudo.

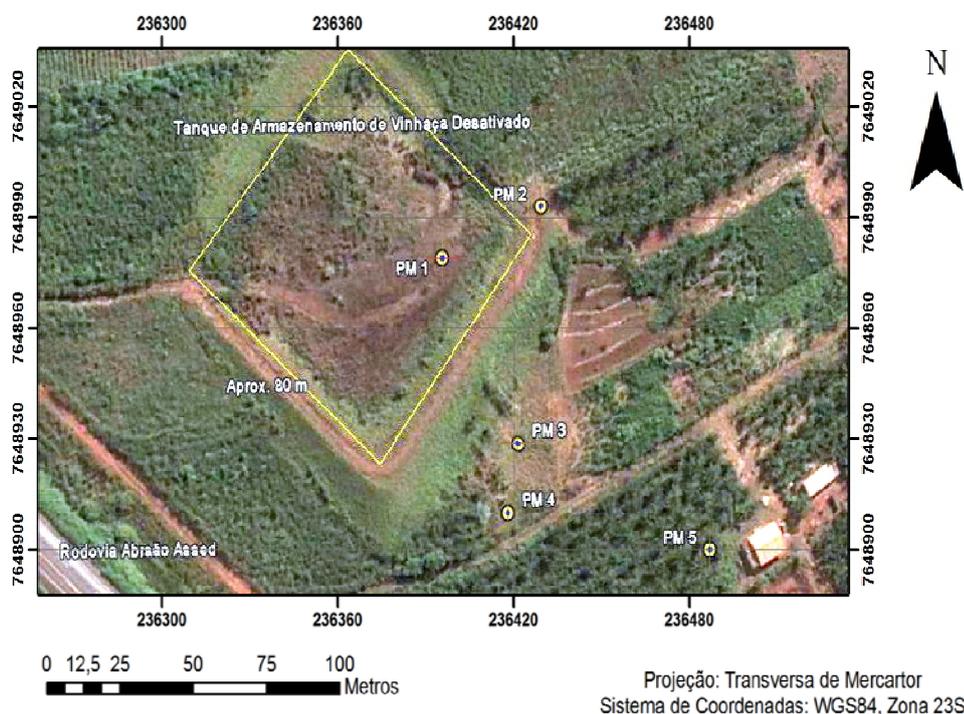


Figura 5. Imagem de localização dos poços de monitoramento e do tanque desativado dentro da área de estudo.

Fonte: Elaborado pelo autor com auxílio do software Arcgis e com base no Google Earth.

Tabela 2. Coordenadas dos poços de monitoramento. Projeção: Transversa de Mercator; Sistema de coordenadas: WGS84, Zona 23S.

Poços	Longitude (metros)	Latitude (metros)	Elevação (metros)
PM 1	236396 E	7648979 S	561
PM 2	236429 E	7648993 S	564
PM 3	236421 E	7648929 S	556
PM 4	236418 E	7648910 S	555
PM 5	236487 E	7648900 S	555

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1 SOLOS E COBERTURA VEGETAL

De acordo com os trabalhos realizados por Oliveira & Prado (1987) na obtenção do levantamento pedológico semidetalhado do Estado de São Paulo, referente à quadrícula de Ribeirão Preto, foi possível identificar para a área do assentamento os principais tipos de solos: Latossolo Vermelho, Argissolo Vermelho, Gleissolo Háptico (associado à planície aluvionar do rio Pardo) e Neossolo Quartzarênico (associado aos locais de recarga direta dos aquíferos).

Quanto ao tipo de solo, a área que engloba o tanque é predominantemente caracterizada por um Latossolo Vermelho.

Localmente, o Latossolo Vermelho apresenta características de textura argilosa a muito argilosa, possivelmente resultantes da decomposição de rochas basálticas da Formação Serra Geral, de maneira semelhante, o Neossolo Quartzarênico pode ser associado com a decomposição dos arenitos da Formação Botucatu.

O relevo da região é enquadrado como suave ondulado, com altitudes variando entre 450 a 650 m e apresentando declives suaves, de 3 a 8%.

A cobertura vegetal nativa remanescente é composta por fragmentos de floresta estacional semi-decídua e de cerradão. Atualmente, a vegetação predominante na área é constituída por plantas herbáceas, as quais sucedem as áreas antes ocupadas com cana-de-açúcar e pecuária.

4.2 GEOLOGIA

A área de estudo está localizada nos domínios da Bacia Sedimentar do Paraná, ocorrendo localmente rochas do Grupo São Bento.

Segundo Elis & Zuquette (1998) e Fachin (2007), em estudos realizados próximos à área do assentamento, descrevem a presença das Formações Pirambóia, Botucatu e Serra Geral. A Figura 6 apresenta a coluna estratigráfica da área de estudo.

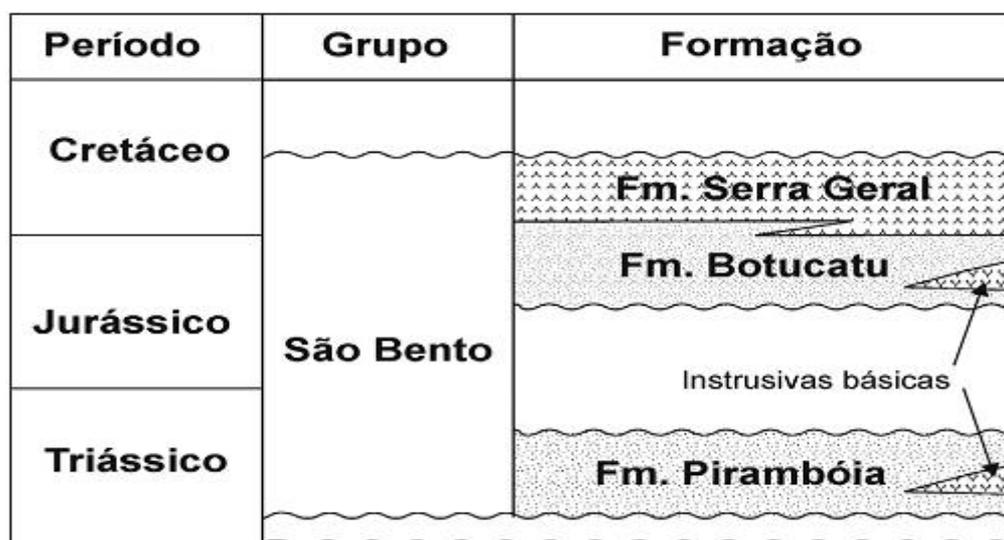


Figura 6. Coluna Estratigráfica da área de estudo.

Fonte: Modificado de Paula & Silva *et al.*, 2008.

A Formação Pirambóia na área de estudo é composta por arenitos esbranquiçados, amarelados, avermelhados e róseos, médios a muito finos, ocasionalmente grossos, regularmente classificados, siltico-argilosos, quartzosos, com grãos subarredondados, e intercalações de siltitos e argilitos. Raramente ocorrem arenitos conglomeráticos, com matriz argilosa.

Segundo Matos (1995), a porção basal da unidade é constituída por arenitos médios e finos, moderado a bem selecionados, com grãos subarredondados, que constituem camadas de espessura métrica, apresentando estratificação cruzada do tipo tangencial na base, de médio a grande porte.

Segundo Caetano-Chang & Wu (1992), a Formação Botucatu possui rochas classificadas como quartzo-arenitos e subarcóseos, com grau de seleção bom a muito bom e maturidade textural variando de maturo a supermaturo. Localmente, podem ocorrer arenitos argilosos, mas sempre com uma porcentagem de material siltico-

argilosos inferior a 5%, e estratos lenticulares grosseiros (conglomerados e arenitos conglomeráticos), depositados por correntes torrenciais efêmeras e arenitos grosseiros, interpretados como lençóis de areia, na base.

De acordo com Milani (1997), esta formação é limitada na base por uma inconformidade regional que se estende por toda a bacia, gerando uma vasta superfície de deflação eólica estabelecida com o clímax de aridez do Gondwana ocidental, e é sobreposta por rochas vulcânicas básicas e ácidas da Formação Serra Geral (Figura 5).

A Formação Serra Geral, de idade Cretácea, é composta por um conjunto de derrames basálticos, muitas vezes intercalados com o arenito da Formação Botucatu, formando os arenitos intertrappianos cujas espessuras podem variar desde centímetros a até 50 metros (IPT, 1981). Associam-se ainda a esta formação, corpos intrusivos, principalmente diques e sills, sendo muitas vezes, difícil a diferenciação com os derrames.

4.3 CARACTERÍSTICAS HIDROGEOLÓGICA E CLIMÁTICA

A área de estudo compreende dois principais sistemas aquíferos: o Aquífero Guarani e o Aquífero Serra Geral.

O Aquífero Guarani é composto por sedimentos das Formações Pirambóia e Botucatu.

Segundo Silva (1983), o topo do Aquífero Guarani localiza-se aproximadamente na cota 600 m, próximo à porção aflorante. A superfície potenciométrica na porção livre possui o gradiente hidráulico, calculado por Silva (1983), da ordem de 2 m/km, quatro vezes superior à porção confinada. Segundo Sinelli *et al.* (1980), o comportamento confinado do Aquífero Guarani se dá geralmente onde as espessuras de basalto são superiores a 70 m.

Segundo o Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE, 1982), os poços da Formação Pirambóia devem apresentar valores de capacidade específica inferiores a 2 m³/h/m, enquanto que para a Formação Botucatu estes valores devem ficar entre 1 e 4 m³/h/m. De acordo com Silva (1983), dentre os poços analisados no Estado de São Paulo, 30% apresentaram valores de capacidade específica inferior a 1 m³/h/m, 38% mostraram valores entre 1 e 5 m³/h/m e o restante mostrou valores superiores a 5 m³/h/m.

Os valores de transmissividade obtidos por Silva (1983), variaram num intervalo entre $4,7 \times 10^{-4}$ a $1,5 \times 10^{-2}$ m²/s, com valores predominando em torno de 10^{-3} m²/s. Os valores de condutividade hidráulica calculados variaram entre $2,4 \times 10^{-6}$ e $4,5 \times 10^{-5}$ m/s. Rebouças (1976), em sua sistematização dos aquíferos, encontrou valores de condutividade hidráulica entre 10^{-5} a 10^{-4} m/s e coeficiente de armazenamento entre 10^{-6} a 10^{-3} .

Segundo Campos (1993), o pH na porção livre do aquífero varia entre 5,4 e 9,3, sendo que 66% das amostras analisadas em seu estudo mostraram teores salinos inferiores a 50 mg/l, com a temperatura da água variando entre 22 e 27°C. Na porção livre predominam águas bicarbonatadas cálcicas seguidas das bicarbonatadas magnesianas, enquanto na porção confinada, predominam as águas bicarbonatadas sódicas.

A Formação Serra Geral constitui o Sistema Aquífero Serra Geral, que é representado pelos basaltos que compõem a mesma formação. Neste sistema aquífero, a circulação da água subterrânea está condicionada à porosidade fissural nas porções de rocha sã, a porosidade primária em manto de intemperismo, estando relacionada ainda a ocorrência de arenitos intertrappianos, assim como a presença de basalto vesicular que ocorre nas porções superiores dos derrames.

Segundo DAEE (1979), este sistema aquífero apresenta valores de transmissividade variando entre 9 a 700 m²/d. De acordo com Campos (1993), poços situados junto a lineamentos estruturais ou fraturas, apresentam vazões de 10 a 100 m³/h. Lopes (1984), em seu estudo, registrou valores de capacidade específica variando entre 0,01 e 10 m³/h/m.

De acordo com o mapeamento da vulnerabilidade dos aquíferos do Estado de São Paulo (DAEE, 1997), a região de Ribeirão Preto, por situar-se em área de recarga do Aquífero Guarani, é considerada uma área crítica em termos de risco potencial de contaminação da água subterrânea. Este fato se deve à alta vulnerabilidade deste aquífero associada ao tipo de uso do solo na região. A classificação da vulnerabilidade nesta região varia entre médio-baixo a alto-alto, sendo mais vulnerável em porções com nível d'água raso. Nesta região de Ribeirão Preto, os índices de vulnerabilidade alta predominam nas porções próximas às drenagens onde há a tendência de menor profundidade do nível da água subterrânea.

A área de estudo faz parte da bacia hidrográfica do rio Pardo, sendo que na porção leste do assentamento corre o rio Serra Azul que é afluente direto do rio Pardo.

Quanto aos aspectos climáticos, com base na classificação climática de Köppen, a região de estudo apresenta clima tropical chuvoso, enquadrando-se no subtipo Aw, que define uma estação seca no inverno. O total anual médio da precipitação para a região de estudo, de acordo com dados do Cepagri (Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas a Agricultura), é de 1444 mm, com uma temperatura média anual de 22.6 °C.

5. DESENVOLVIMENTO METODOLÓGICO

5.1 PROTOCOLO DE AMOSTRAGEM

5.1.1 SOLOS

Na etapa de campo, durante a perfuração dos poços de monitoramento, foram coletadas amostras de solo deformadas por meio de sondagem de prospecção a trado (SPT), de acordo com a NBR 6484 (1980), porém sem leituras de resistência à penetração por meio do amostrador padrão. A profundidade atingida foi de 24 m, quando se atingiu o nível d'água, com coleta de amostras deformadas a cada metro. Algumas dessas amostras foram submetidas aos ensaios de caracterização geoquímica e geotécnica, com a finalidade de definir qual a profundidade de escolha para a coleta de amostras indeformadas.

Foram coletadas também amostras de solo indeformadas através da amostragem Pitcher, com revestimento tipo Denisson (Figura 7) até a profundidade máxima de 24,0 m, as coletas se processaram a cada 1,5 m de profundidade, aproximadamente. Foram realizados dois furos de amostragem, um dentro da área do tanque (com influência da vinhaça), referente ao PM 1, e outro fora da área do taque (“sem” influência da vinhaça), referente ao PM 2. Nos demais poços de monitoramento, PM3, PM4 e PM5, foram coletadas somente amostras deformadas.



Figura 7. Processo de Amostragem Pitcher, com revestimento Denisson.

Fonte: Pereira, 2007.

5.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

5.2.1. SOLOS

As amostras de solo deformadas dos poços PM 3 e PM 4 foram preparadas com o intuito de se determinar quantitativa e qualitativamente a presença de alguns metais, para tanto foi utilizado o método da fluorescência de raios X.

Inicialmente as amostras foram dispostas individualmente em caixas plásticas, sendo identificadas com códigos de campo e deixadas no laboratório para secagem por aproximadamente 1 semana. As mesmas foram destorroadas e homogeneizadas e em seguida passadas em peneira de 80 mesh e quarteadas na sequência.

i) Moagem

Primeiramente, os quatro potes de ágata e as bolas são lavados com água e detergente, e secos com acetona e ar comprimido.

Na sequência, coloca-se cerca de 100 g de areia para limpeza em cada um dos potes. Eles são fechados e fixados corretamente no moinho planetário Fritsch (modelo Pulverisette 5). Ajusta-se no timer do aparelho o tempo de moagem para 10 minutos,

sendo que a velocidade de rotação é aumentada para aproximadamente 200 rpm (rotações por minuto). A limpeza com areia é necessária para remover possíveis resíduos ou contaminantes remanescentes da moagem anterior.

Dando prosseguimento as análises, novamente lavam-se os quatro potes de ágata e as bolas com água e detergente, a seguir, eles são secos com acetona e ar comprimido.

Devido a variações composicionais entre as amostras analisadas, tal procedimento (limpeza com areia) é repetido para cada nova sequência de moagem.

Cerca de 50 a 80 g da amostra obtida após quarteamento é colocada em cada pote, juntamente com as bolas de ágata. Os potes são fechados e por fim são afixados devidamente no moinho. Ajusta-se no timer do aparelho o tempo de moagem para 20 minutos, a uma velocidade de rotação de aproximadamente 200 rpm.

Os potes são abertos e o pó obtido é transferido para um saquinho plástico com lacre e devidamente identificado com o código da amostra. Tal material será utilizado nas análises geoquímicas posteriores.

ii) Obtenção da pastilha

Nesta etapa se pesou 9 g da amostra moída em um pequeno frasco de poliestireno. Adicionou-se ao montante anterior 1,5 g de cera em pó (Hoechst). Com a ajuda de uma espátula, misturou-se cuidadosamente o combinado. Foi colocada uma pequena bola de poliestireno no frasco para facilitar a homogeneização.

Prendeu-se o frasco no suporte do aparelho misturador Mixer/Mill (modelo 8000), o mesmo foi devidamente fechado e ajustou-se o tempo de mistura para 3 minutos. Removeu-se a bolinha com o auxílio de uma espátula. Limpou-se com papel macio umedecido em acetona o compartimento da prensa hidráulica semi-automática Herzog (modelo HTP 40), onde foi colocada a amostra.

Com o auxílio de um funil plástico transferiu-se a mistura para o compartimento de prensagem. A amostra é prensada por 1 minuto a 119 Mpa. Retirou-se a pastilha e observou-se a face superior (face de leitura) anotou-se o código da amostra e a data na face inferior da mesma.

As pastilhas prensadas foram utilizadas na determinação de elementos-traços pelo método da fluorescência de raios X.

iii) Determinação da perda ao fogo (% P.F.)

A porcentagem de perda ao fogo é uma indicação grosseira da quantidade de voláteis na amostra (principalmente água e CO₂).

Secagem das Amostras: Pegou-se 14 cadinhos de porcelana limpos e secos e identificaram-se os mesmos com os códigos referentes às amostras.

Pesou-se cerca de 5 g de amostra em pó em cada um dos cadinhos. Em seguida, os mesmos foram colocados na estufa (Fanem, modelo 315 SE) à temperatura de 105 °C durante 2 horas. Após período na estufa, os cadinhos são colocados em um dessecador para esfriar por aproximadamente 30 minutos.

Calcinação das Amostras: Pegou-se 14 cadinhos de porcelana limpos e secos e colocaram-nos na mufla (Fornitec, modelo F2-DM) a 1000 °C por 30 minutos. Após este período aguardou-se que a temperatura abaixasse para aproximadamente 700 °C.

Retiraram-se os cadinhos da mufla e colocaram-nos no dessecador para esfriá-los por 30 minutos. Pesou-se o cadinho vazio (com 4 casas decimais, ou seja, 0,1 mg de precisão) que já estava devidamente numerado. Adicionou-se aproximadamente 2 g de amostra previamente seca em estufa ao cadinho, anotou-se a massa do conjunto. Efetuou-se o mesmo procedimento para as demais amostras.

Colocaram-se os cadinhos na mufla por 30 minutos a 1000 °C para calciná-los. Esperou-se até que a temperatura abaixasse para 700 °C. Colocaram-se os cadinhos no dessecador para esfriar por aproximadamente 30 minutos. Pesou-se o cadinho vazio, e foi calculada a porcentagem de perda ao fogo (% PF) através da razão entre as massas final/inicial, como exemplificado abaixo.

Cálculo da Porcentagem de Perda ao Fogo:

massa inicial da amostra = m_i

massa da amostra perdida ou volatilizada = m_p

Porcentagem de Perda ao Fogo = % P.F.

$\% \text{ P.F.} = (m_p / m_i) * 100$

A porcentagem de perda ao fogo trata-se de um método complementar na determinação de elementos maiores

iv) Espectroscopia de Fluorescência de raios X

As pastilhas das amostras foram submetidas à análise por Fluorescência de Raios X, tal técnica se deu pelo método de Comprimento de Onda (Wavelength Dispersive X Ray Fluorescence). As medidas efetuadas para o presente estudo foram realizadas em

um espectrômetro de raios X sequencial (Philips, PW 2404, Holanda) equipado com um tubo de ródio.

Tais medições foram realizadas com o intuito de se determinar, ao longo dos intervalos de profundidade dos poços, a distribuição lateral e vertical dos elementos químicos nestes perfis de solo. A partir dos resultados da fluorescência, geraram-se com o auxílio de software de hidrogeologia (Surfer 8), perfis de isoconcentração para os elementos químicos presentes na área de estudo.

Os perfis de isoconcentração foram anexados aos perfis dos poços elaborados no software Corel Draw. Foi feita uma análise conjunta dos resultados obtidos com base na Resolução nº 420 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), de 28 de Dezembro de 2009, tal resolução dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas.

Os perfis de isoconcentração dos elementos químicos, o perfil dos poços e dos solos, assim como a tabela de valores orientadores, estão localizados nos anexos do presente trabalho.

5.3 EXPERIMENTOS COM AS CÉLULAS DE DIFUSÃO

5.3.1 ENSAIOS DE DIFUSÃO

Duas células de difusão foram alicerçadas em torno de colunas de PVC (diâmetro 7,5 cm), dentro destas foi inserido o corpo de prova, proveniente de amostras de solo indeformadas, ocupando a altura de 5 cm a partir da base da célula. O espaço compreendido entre o topo do corpo de prova e o topo da célula foi destinado ao reservatório de alimentação de vinhaça, com volume de 236 ml, conforme mostra a Figura 8.



Figura 8. Células de Difusão

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na célula de difusão 1, o corpo de prova foi constituído de amostra indeformada coletada da profundidade de 6,0-6,7 m do poço de monitoramento 1. Já na célula de difusão 2, para a constituição do corpo de prova, foi utilizada amostra indeformada coletada da profundidade de 6,0-6,7 m do poço de monitoramento 2. Ambas as amostragens foram realizadas em área de Latossolo Vermelho, onde no intervalo amostrado (6 a 6,7 m), foi possível observar para ambas as amostras, uma composição predominantemente argilosa.

Os ensaios nas células de difusão envolveram, resumidamente, as seguintes etapas:

- Inicialmente foram realizados ensaios “brancos”, ou seja, ensaios de referência, sem adição de vinhaça. Nestes, ambos os corpos de prova presentes nas células foram saturados por capilaridade, utilizando água destilada (inserida no orifício situado no topo da célula por meio de um pequeno béquer graduado), de modo que tal processo teve duração mínima de 48 horas.

- Após a saturação, a água destilada foi retirada através de orifício situado no topo da célula por meio de uma pipeta graduada e levada ao laboratório para ser submetida aos ensaios químicos. Um nível de água de aproximadamente 1 cm foi deixado sobre o corpo-de-prova dentro da célula para mantê-lo saturado.

- Depois disso, vinhaça *in natura* foi inserida nas células, de modo a ocupar o espaço do reservatório, proporcionando o deslocamento desse soluto por meio de difusão, uma vez que não houve gradiente hidráulico. Periodicamente (de quatro em

quatro dias, totalizando um intervalo amostral de 16 dias) foram coletadas amostras da solução, através do orifício na tampa da célula, por meio de uma pipeta graduada.

Ao fim dos ensaios, a solução do solo foi analisada quimicamente. Espera-se que certa concentração de entrada deverá ser igual à concentração na solução do solo e no solo (que foi adsorvido), salvo algumas reações químicas que possam ocorrer.

De maneira geral, espera-se para estes ensaios que a tendência seja uma diminuição da concentração do contaminante no reservatório, em contrapartida ao aumento dessa concentração na solução do solo ao longo da profundidade do corpo-de-prova.

5.4 PROTOCOLO ANALÍTICO

5.4.1 SOLOS

As amostras de solo deformadas dos poços PM 3 e PM 4, assim como as amostras oriundas de um furo de amostragem locado dentro da área do tanque (nas proximidades do PM 1), foram preparadas como descrito no item 5.2.1.

Tais amostras, já na forma de pastilhas, foram submetidas à análise por Fluorescência de Raios X, utilizando o método de Comprimento de Onda (Wavelength Dispersive X Ray Fluorescence). Tal método consiste de uma técnica instrumental não destrutiva, que permite determinar a concentração de elementos em uma amostra utilizando os raios X característicos, estes são selecionados por um cristal difrator de acordo com seus comprimentos de ondas. Para gerar os raios X característicos, é necessário “provocar” transições eletrônicas para que estes raios sejam emitidos. Após isto, como já dito, é necessário fazer a separação destes mesmos raios através de seus comprimentos de ondas, possibilitando desta forma sua medição.

5.4.2. DIFUSÃO: ÁGUA DESTILADA E VINHAÇA

No que diz respeito à água destilada utilizada nos ensaios de difusão, a mesma foi coletada e analisada por ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry), foi efetuada medição *in loco* de seu pH, condutividade elétrica, além disso foi realizado ensaio de DQO (Demanda Química por Oxigênio) e AOV (Ácidos Orgânicos Voláteis).

Periodicamente, em intervalos de amostragem espaçados de 4 em 4 dias, coletas de soluções da vinhaça do reservatório foram realizadas e submetidas às análises químicas. Tal líquido foi submetido à análise por ICP-MS, medição *in loco* de pH, condutividade elétrica, DQO e AOV.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico serão abordados os resultados das análises dos ensaios de difusão, assim como se discutirá sobre a variabilidade lateral e vertical dos elementos químicos nos perfis de solo da área estudada.

6.1 ANÁLISE DOS PERFIS DE ISOCONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA ÁREA DE ESTUDO

Quanto aos resultados obtidos, suas concentrações nos perfis de solo amostrados estão expressas em micrograma/grama, assim sendo, vamos analisá-los com base nos elementos químicos.

Para o arsênio (As), os maiores valores de concentração estão situados em toda extensão de profundidade do PM3, já no PM 4, encontram-se mais precisamente, no intervalo amostrado de 16,5-17 m de profundidade, e por fim, no ST 1 a profundidade com maior concentração é a de 14 m. Nota-se também uma diminuição horizontal da concentração em direção ao ST 1 (sondagem realizada nas proximidades do PM 1).

Na análise para o bário (Ba), nota-se apenas um foco de maior concentração do elemento na área, situado aproximadamente a profundidade de 22-23 m no ST 1.

As maiores concentrações de cromo (Cr) para a área de estudo, estão situadas nos intervalos iniciais de profundidade do ST 1, e do PM 4 principalmente.

Quanto ao cobre (Cu), as maiores concentrações verificadas na área estão situadas no PM 3, mais precisamente na interface de mudança de composição do solo, no limiar entre uma composição mais argilosa e uma composição mais arenosa. As concentrações diminuem radialmente para fora desta interface no PM 3.

Analisando as concentrações de gálio (Ga), nota-se que elas são bem semelhantes às observadas para o Cobre.

Para o molibdênio (Mo), o padrão das concentrações é semelhante aos do cobre e do gálio, sendo que para este elemento, a magnitude é menor. Nota-se ainda uma extensão radial dos mais elevados valores de concentração em direção ao PM 4.

Com relação ao nióbio (Nb), o padrão de distribuição das concentrações ainda lembra a dos elementos anteriores, entretanto para esta configuração nota-se o início de um deslocamento das maiores concentrações para Noroeste do PM 3.

As concentrações de níquel (Ni) apresentam seu ápice para a área de estudo junto ao ST 1, mais precisamente nas profundidades amostradas de 10-10,7 m e 10,7-11 m, situadas num horizonte de composição argilosa.

As maiores concentrações de chumbo (Pb) na área, estão associadas a um interface de mudança de composição do solo, no limiar entre uma composição mais argilosa e uma composição mais arenosa.

Para o rubídeo (Rb), a maior concentração na área está restrita ao ST 1, mais precisamente na camada inferior do perfil.

No caso do estanho (Sn), a maior concentração na área também está restrita ao ST 1, só que neste caso, seu pico está associado a um horizonte de solo de composição predominantemente argilosa.

Para o estrôncio, temos que as maiores concentrações estão associadas à camada mais profunda do perfil, sendo que em ST 1, a concentração é mais expressiva com relação aos demais.

Quanto ao tório (Th), observa-se que as concentrações mais elevadas para a área situam-se num horizonte de composição predominantemente argilosa, englobando até as profundidades mais superficiais no caso de ST 1. Para o vanádio (V), temos uma situação similar, onde as maiores concentrações aparecem situadas nas porções de solo mais superficiais do PM 3 e do PM 4. E por fim, para o ítrio (Y) as maiores concentrações detectadas na área, estão associadas ao PM 3, mais precisamente para o intervalo amostrado de profundidade correspondente a 16,5-17m.

Comparando os maiores valores absolutos de concentração para cada elemento, com os valores orientadores propostos pelo CONAMA (observar os valores de prevenção na tabela situada nos anexos), chegamos à conclusão de que apenas o cromo (Cr) se aproxima do limite de prevenção. Assim sendo, temos que os solos que compõem a área de estudo não apresentam teoricamente indícios de contaminação, segundo os elementos analisados.

6.2 ENSAIOS NAS CÉLULAS DE DIFUSÃO

Para analisar os resultados obtidos nos ensaios experimentais com as células de difusão, foram elaborados para ambas as células, gráficos de concentração dos elementos químicos em função do tempo de análise (intervalos de coleta). Desta forma, foi feita uma análise comparativa entre as células de difusão para um dado elemento químico. Adicionalmente, realizaram-se análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e de Ácidos Orgânicos Voláteis (AOV) para as duas células.

6.2.1 RESULTADOS COMPARATIVOS DOS ENSAIOS DE DIFUSÃO PARA AS CÉLULAS 1 E 2

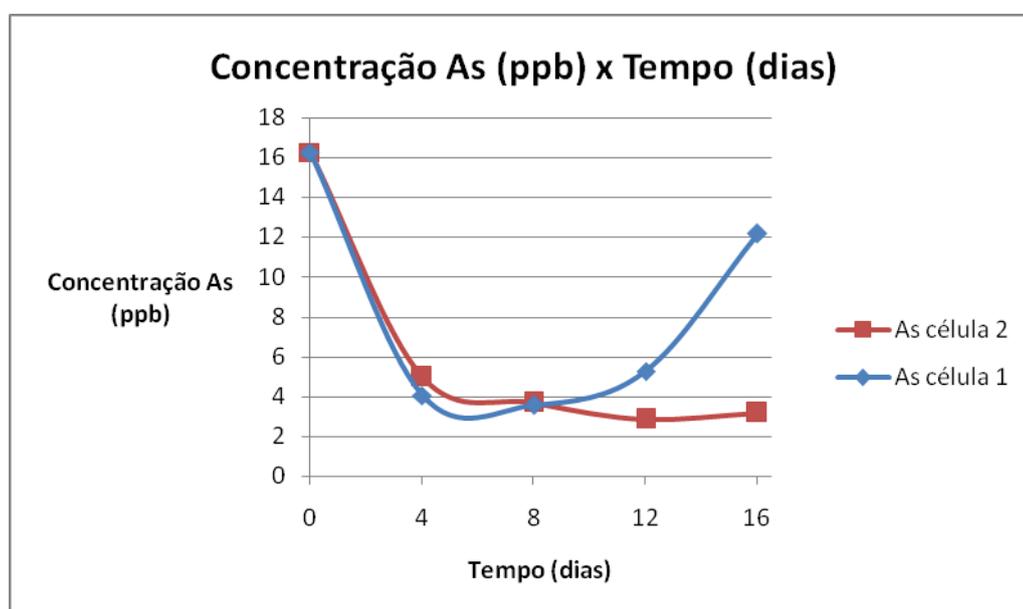


Figura 9. Concentração de arsênio (As) versus tempo para ambas as células.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando o gráfico da Figura 9, nota-se um comportamento bastante semelhante para a curva de concentração do arsênio (As) em ambas as células. Verifica-se que suas concentrações iniciais são similares, e a partir daí sofrem uma queda brusca até o quarto dia de análise. Tal queda reflete o deslocamento por difusão das elevadas concentrações de arsênio do reservatório das células de difusão em direção ao solo. Posteriormente, em $t=9$ dias, as curvas se cruzam e a partir daí apresentam comportamento distinto. A curva da concentração de arsênio para a célula 1 sofre um

brusco aumento, indicando que a concentração de arsênio presente no solo desta célula já não apresenta estabilidade, desta forma sua concentração é deslocada por difusão para a solução de vinhaça presente no reservatório da célula 1. Já para a célula 2, nota-se uma estabilização da concentração de arsênio no sistema.

Uma possibilidade é que no solo da célula 1, a capacidade de troca catiônica (CTC) seja maior que no solo da célula 2, assim o Arsênio pode ter sido trocado por outro elemento presente no reservatório da célula, entretanto trata-se apenas de uma suposição, uma vez que é necessário um estudo mais específico da CTC destes solos, a fim de se compreender melhor os processos que regem a troca de cátions nestes meios. Outros fatores que podem ter causado tal disparidade, podem estar relacionados a diferenças no pH das soluções das células, assim como possíveis diferenças mineralógicas entre os solos das células 1 e 2.

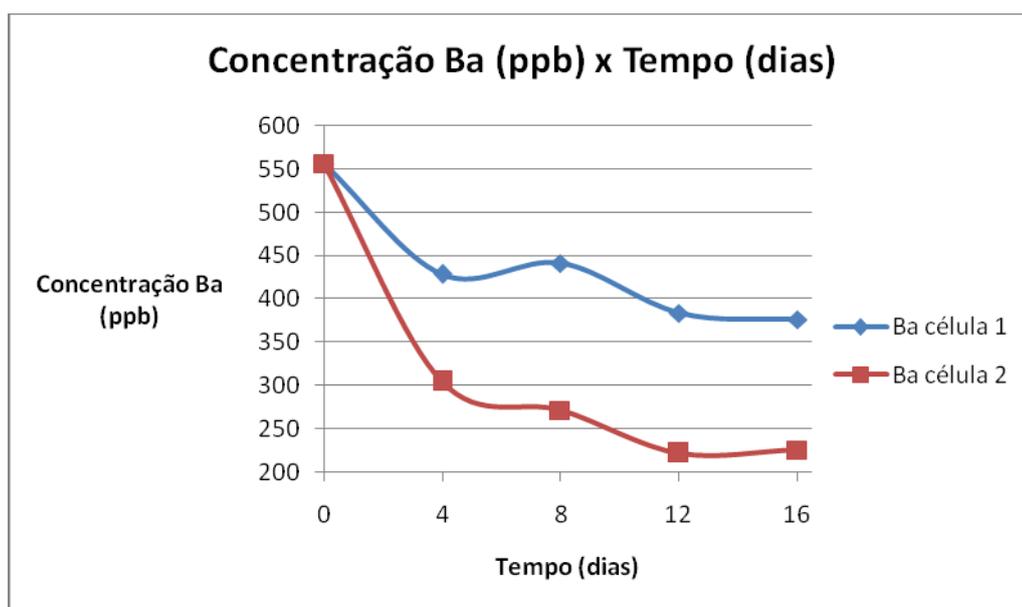


Figura 10. Concentração de bário (Ba) versus tempo para ambas as células.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base no gráfico da Figura 10, nota-se um comportamento similar para a curva de concentração do bário em ambas as células. Suas altas concentrações iniciais presentes na vinhaça do reservatório da célula de difusão, são transferidas para o solo das células por processo de difusão, evidenciado pela queda apresentada nos intervalos de análise compreendidos entre $t = 0$ e $t = 4$ dias. No restante da análise o

comportamento da curva para ambas as células é aproximadamente constante, o que mostra que o sistema solo-reservatório das células alcançou o equilíbrio em termos de concentração.

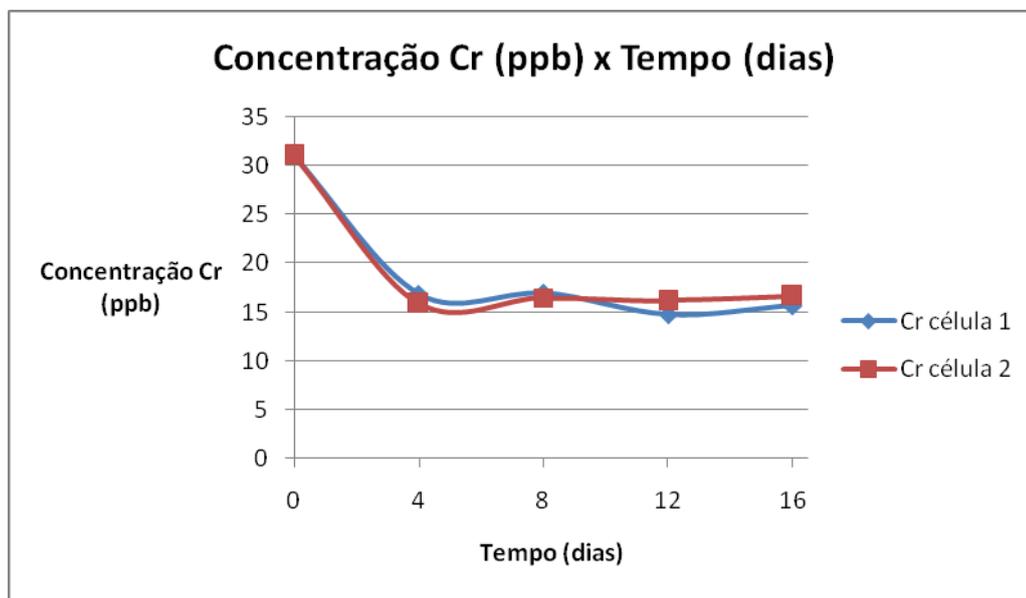


Figura 11. Concentração de cromo (Cr) versus tempo para ambas as células.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando o gráfico da Figura 11, nota-se uma grande semelhança para o comportamento das curvas de concentração do cromo (Cr) para ambas as células. Inicialmente as concentrações de cromo presentes nos reservatórios das células de difusão são transferidas em direção ao solo das células, via difusão, até a leitura de 4 dias, depois disso, o transporte por difusão cessa.

Uma hipótese que justifique o comportamento estável apresentado pelo cromo a partir do quarto dia de análise, é que ele, assim como outros metais pesados apresentam baixa mobilidade, o que dificulta a sua interação para com outros meios.

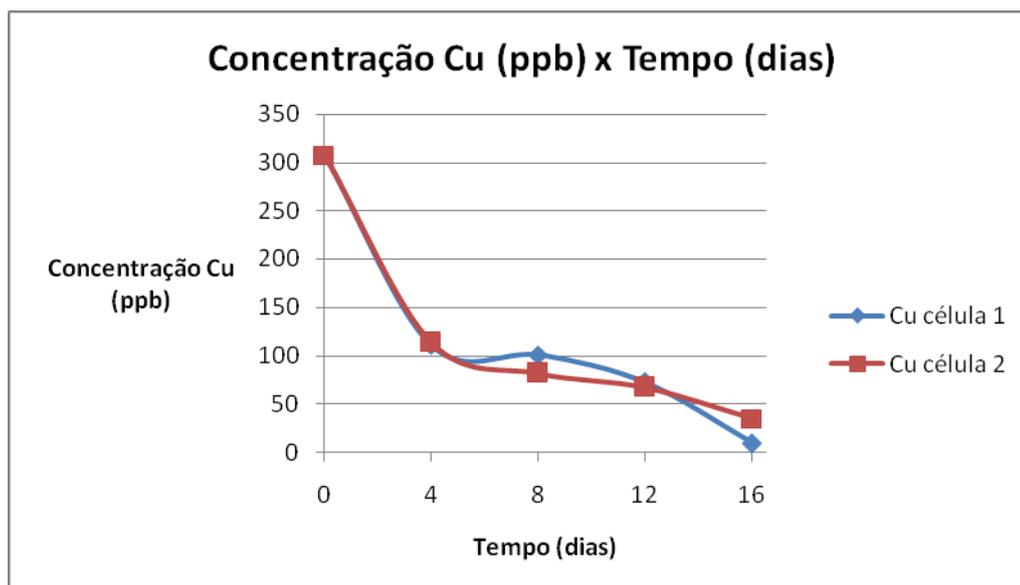


Figura 12. Concentração de cobre (Cu) versus tempo para ambas as células.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando o gráfico da Figura 12, nota-se uma grande semelhança no comportamento das curvas de concentração do Cu em ambas as células de difusão. Uma alta concentração inicial do elemento no reservatório da célula motiva a ocorrência do processo de difusão, que desloca tais concentrações inicialmente elevadas para o solo da célula, como pode ser visto no intervalo de análise compreendido entre $t = 0$ e $t = 4$ dias. Sendo que, entre $t = 4$ dias e $t = 8$ dias, as concentrações no meio solo-reservatório permanecem aproximadamente estáveis para ambas as células, com pequenos deslocamentos de Cu na direção do solo.

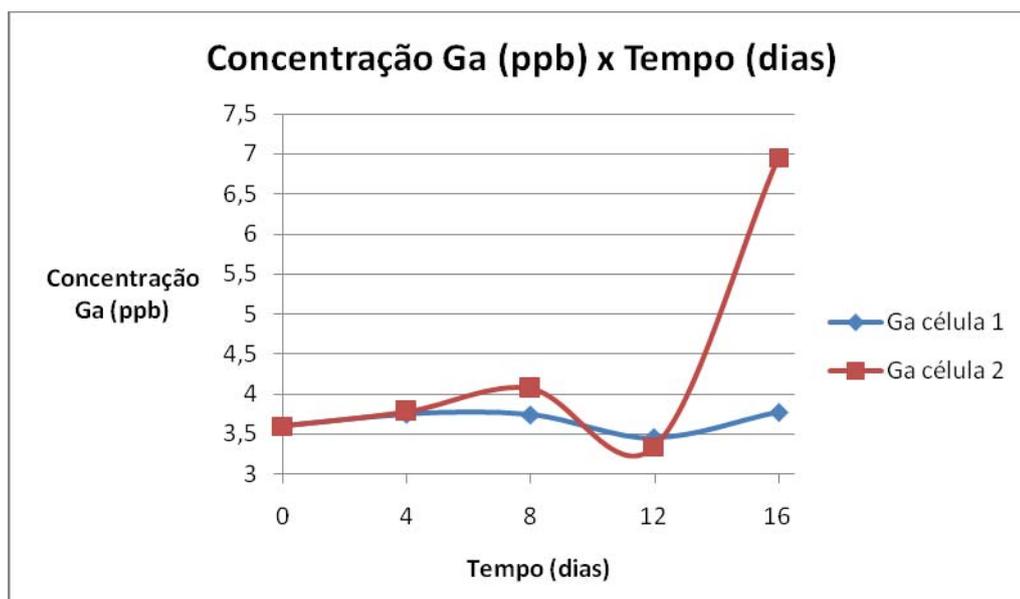


Figura 13. Concentração de gálio (Ga) versus tempo para ambas as células.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando o gráfico da Figura 13, notamos uma semelhança de comportamento entre as curvas de concentração do gálio (Ga) para ambas as células, até o intervalo de 12 dias, a partir daí, as concentrações de Ga para a célula 2 são deslocadas de maneira brusca para a solução de vinhaça no reservatório da célula, enquanto que na célula 1 tais concentrações permanecem ligados ao solo da mesma.

Uma hipótese que justifique tal comportamento, pode estar ligada aos níveis de saturação do solo presente na célula 2. Uma vez excedida sua capacidade de “armazenamento” para o elemento gálio, o mesmo é deslocado para o reservatório por processo de difusão, a fim de reequilibrar a estabilidade do sistema solo-reservatório na célula 2.

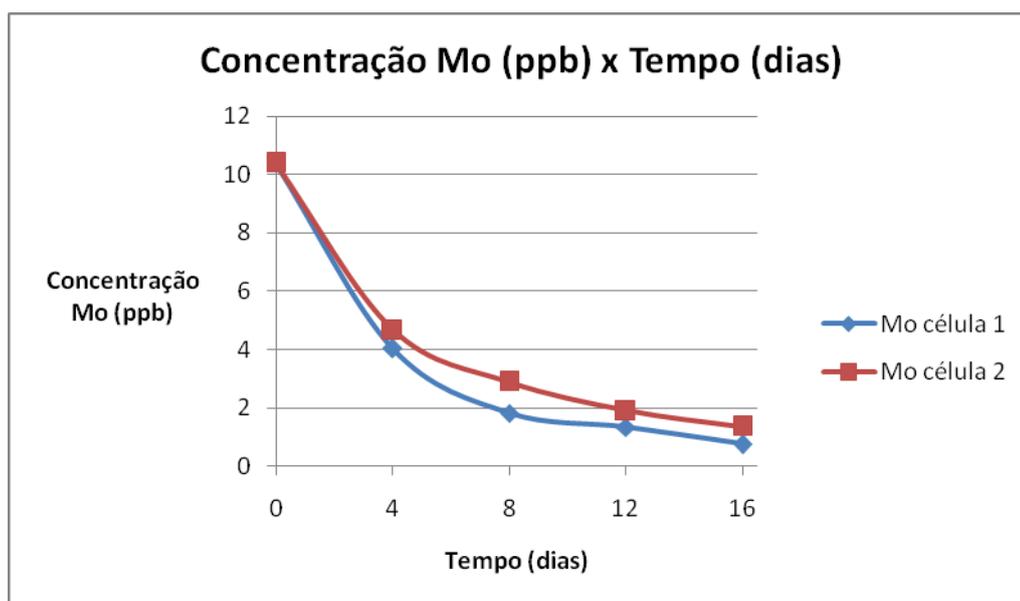


Figura 14. Concentração de molibdênio (Mo) versus tempo para ambas as células.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base no gráfico da Figura 14, nota-se uma grande correlação entre as curvas de concentração do molibdênio (Mo) para ambas as células. As concentrações iniciais do elemento no reservatório da célula são continuamente deslocadas em direção ao solo das células, de maneira mais intensa no período entre $t = 0$ e $t = 4$ dias, e de modo mais discreto até o fim do período amostrado. Ressaltando que para ambos os ensaios, os processos que atuam nos deslocamentos das concentrações do molibdênio chegaram a tal ponto a fim de promoverem um caráter de estabilidade entre o meio solo-reservatório para as células de difusão.

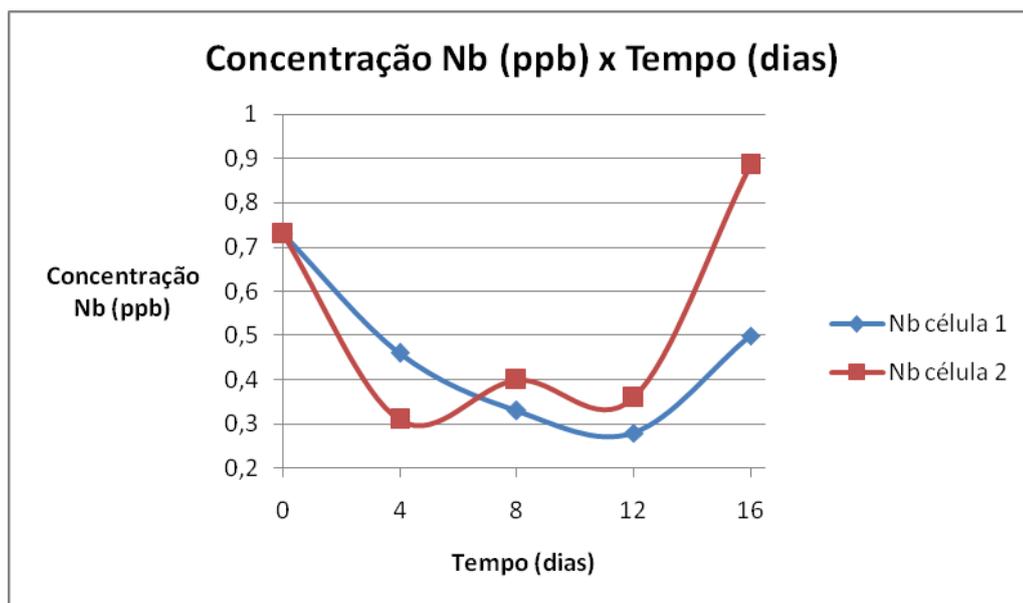


Figura 15. Concentração de nióbio (Nb) versus tempo para ambas as células.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base no gráfico da Figura 15, nota-se uma correspondência entre as curvas de concentração do nióbio (Nb) para ambas as células. As concentrações iniciais do elemento no reservatório da célula 1 são deslocadas, por difusão, em direção ao solo da célula, ocorrendo de maneira mais intensa no período entre $t = 0$ e $t = 12$ dias, de modo que no intervalo compreendido entre $t = 12$ dias e $t = 16$ dias, ocorre o processo inverso, as concentrações de Nb são deslocadas, através de difusão, do solo em direção ao reservatório da célula 1. O comportamento da curva de concentração de Nb para a célula 2 é semelhante, embora ocorram maiores inversões do sentido do processo de difusão ao longo do intervalo amostrado.

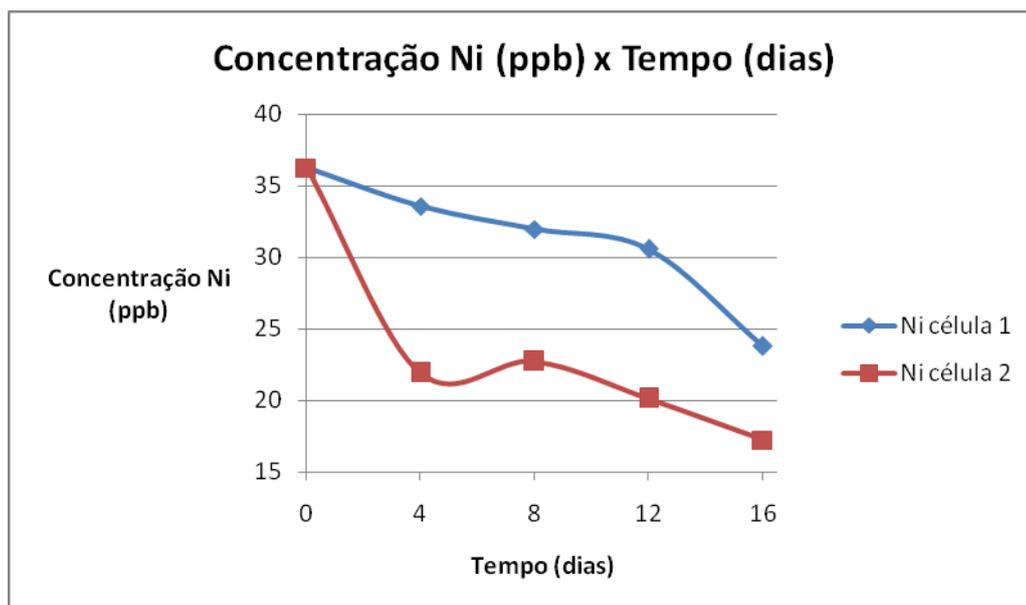


Figura 16. Concentração de níquel (Ni) versus tempo para ambas as células.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando o gráfico da Figura 16, observa-se uma correspondência para o comportamento das curvas de concentração do níquel (Ni) para ambas as células. Concentrações iniciais de Ni ($t = 0$) em ambas as células, são deslocadas por difusão em direção ao solo presente nas células de difusão. Entretanto, tal processo ocorre segundo diferentes magnitudes; enquanto que para a célula 1, ele ocorre de maneira mais discreta, para a célula 2 ele ocorre de maneira brusca, principalmente entre os intervalos de tempo situados entre $t = 0$ e $t = 4$ dias, assim como para os intervalos de tempo situados entre $t = 8$ e $t = 16$ dias.

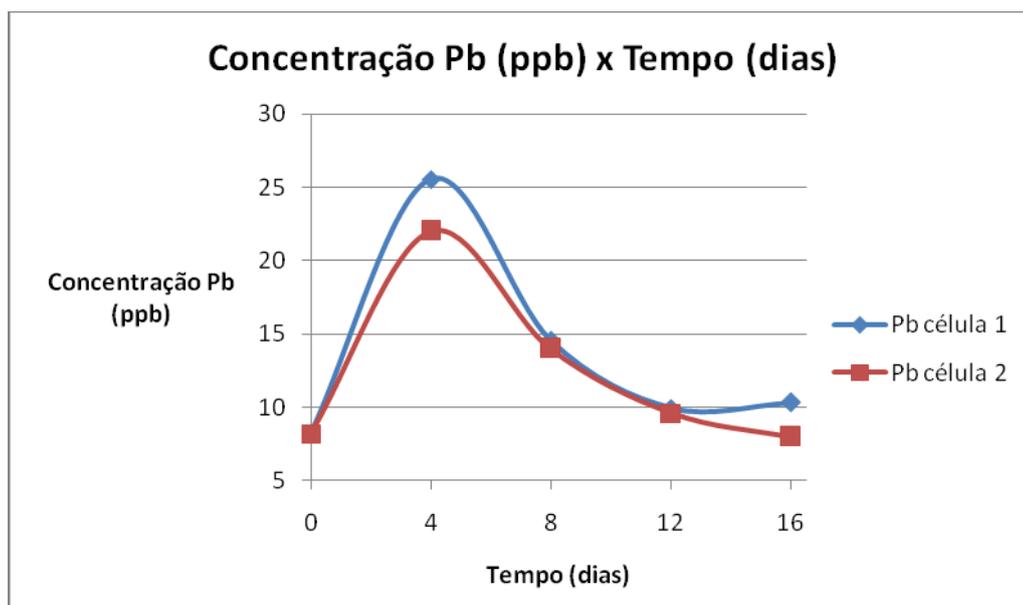


Figura 17. Concentração de chumbo (Pb) versus tempo para ambas as células.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base no gráfico da Figura 17, nota-se uma grande correlação entre as curvas de concentração do chumbo (Pb) para ambas as células. As concentrações iniciais do elemento no reservatório da célula são continuamente aumentadas, devido a ocorrência de difusão, que desloca as concentrações de Pb do solo em direção aos reservatórios de ambas as células. Tal processo tem seu ápice no intervalo de tempo $t = 4$ dias. A partir de $t = 4$ dias até $t = 16$ dias, ocorre o processo de difusão no sentido inverso, devido ao contínuo aumento da concentração de Pb nos reservatórios das células 1 e 2, há um decréscimo na concentração de Pb no solo das células. Desta maneira, o processo de difusão atua no sentido de reequilibrar as concentrações de Pb no sistema solo-reservatório nas células, para isto desloca as concentrações novamente em direção ao solo das células.

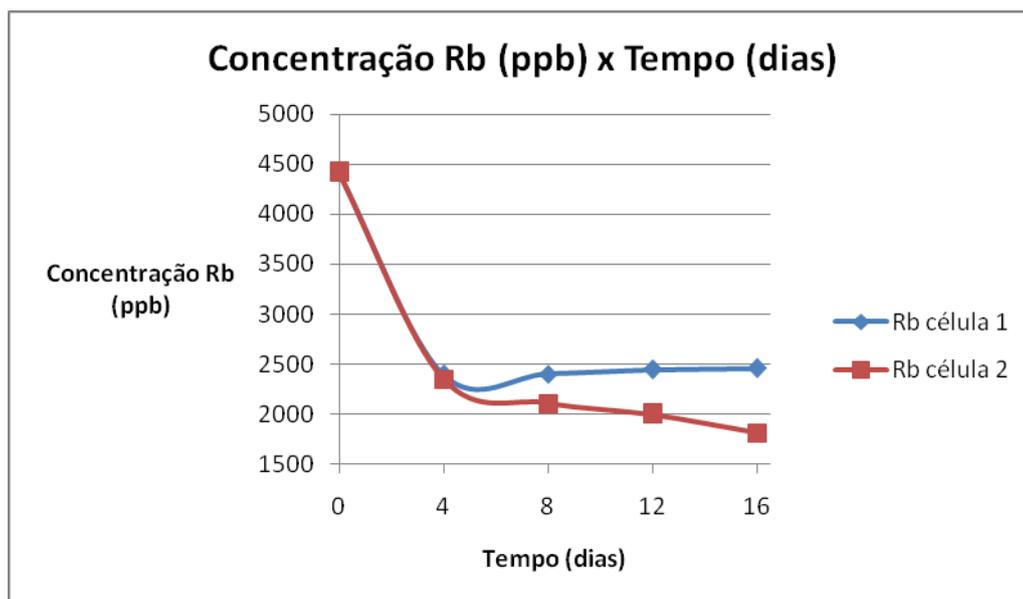


Figura 18. Concentração de rubídeo (Rb) versus tempo para ambas as células.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base no gráfico da Figura 18, observa-se uma correspondência para as curvas de concentração do rubídeo (Rb) para ambas as células. As concentrações iniciais deste elemento presentes nos reservatórios das células, são deslocadas através do processo de difusão para o solo das mesmas, tal deslocamento ocorre de maneira mais intensa na célula 2, e de maneira mais discreta na célula 1. Tal comportamento pode ser explicado pela diferença entre os níveis de saturação dos dois solos. Enquanto na célula 2, o solo recebe um maior influxo do elemento Rb, na célula 1, ele pode estar mais saturado com relação a célula 2, deste modo sua concentração se estabiliza antes.

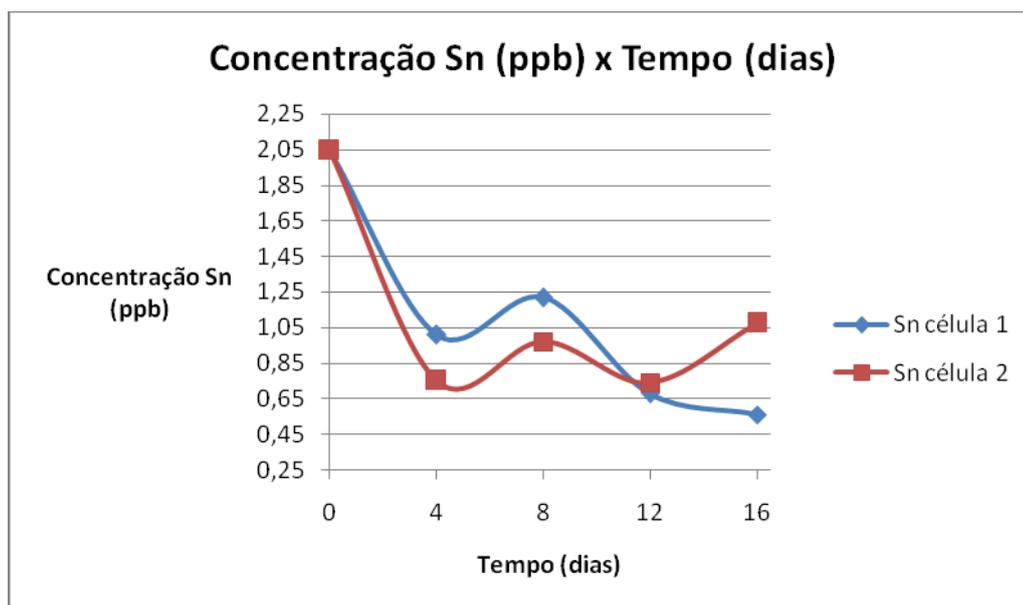


Figura 19. Concentração de estanho (Sn) versus tempo para ambas as células.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando o gráfico da Figura 19, é possível observar que o comportamento das curvas de concentração do estanho (Sn) são semelhantes para ambas as células. Com exceção feita para o intervalo de tempo compreendido entre $t = 12$ dias e $t = 16$ dias. Neste período a célula 1 recebe um influxo de concentração de Sn oriundo do solo da célula por processo de difusão, enquanto que na célula 2 ocorre o oposto, as concentrações de Sn presentes no reservatório da célula, migram por difusão para o solo da mesma.

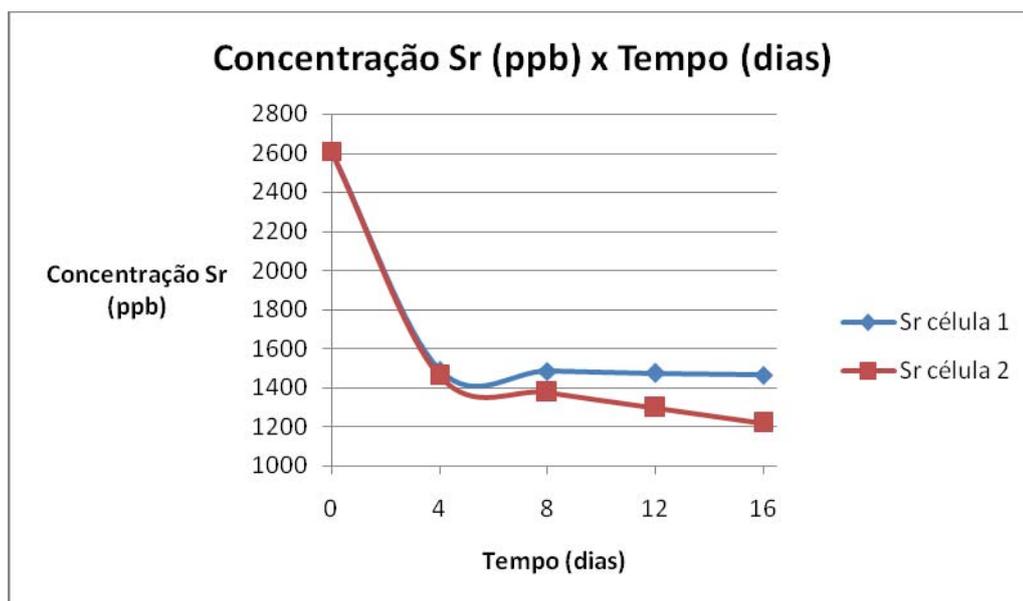


Figura 20. Concentração de estrôncio (Sr) versus tempo para ambas as células.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando o gráfico da Figura 20, nota-se um comportamento aproximadamente semelhante para as curvas de concentração do estrôncio (Sr) para ambas as células. Evidenciando desta forma, que para ambos os ensaios, os processos que atuam no deslocamentos das concentrações do estrôncio são semelhantes.

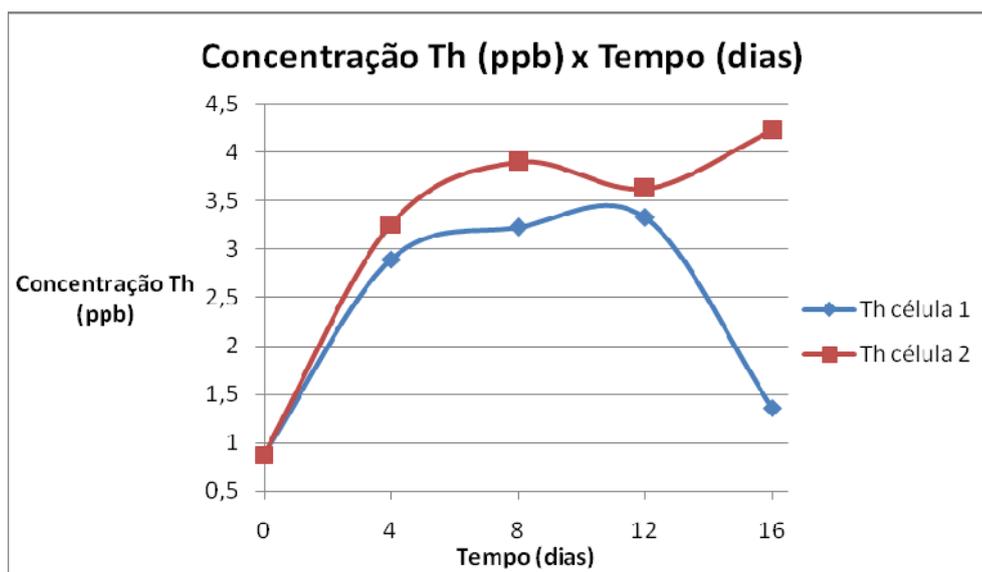


Figura 21. Concentração de tório (Th) versus tempo para ambas as células.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando o comportamento das concentrações de tório (Th), com base no gráfico da Figura 21, nota-se um comportamento aproximadamente semelhante para as curvas em ambas as células. As concentrações iniciais de Tório ($t = 0$) não são elevadas, entretanto no intervalo de tempo que compreende $t = 0$ e $t = 8$ dias, nota-se um aumento progressivo da concentração de tório no reservatório das células. Tal aumento é decorrente do processo de difusão, que desloca concentrações de tório presentes no solo em direção aos reservatórios das células de difusão. A partir de $t = 12$ dias, na célula 2 a concentração de tório no reservatório da célula aumenta, que nada mais é do que uma consequência da continuidade do processo de difusão citado anteriormente. Já para a célula 1, no mesmo intervalo de tempo (entre $t = 12$ dias e $t = 16$ dias), a concentração de tório no reservatório da célula 1 cai, evidenciando a passagem do mesmo para o solo da mesma, que volta a readquir características que comportem influxos de concentrações do elemento neste meio.

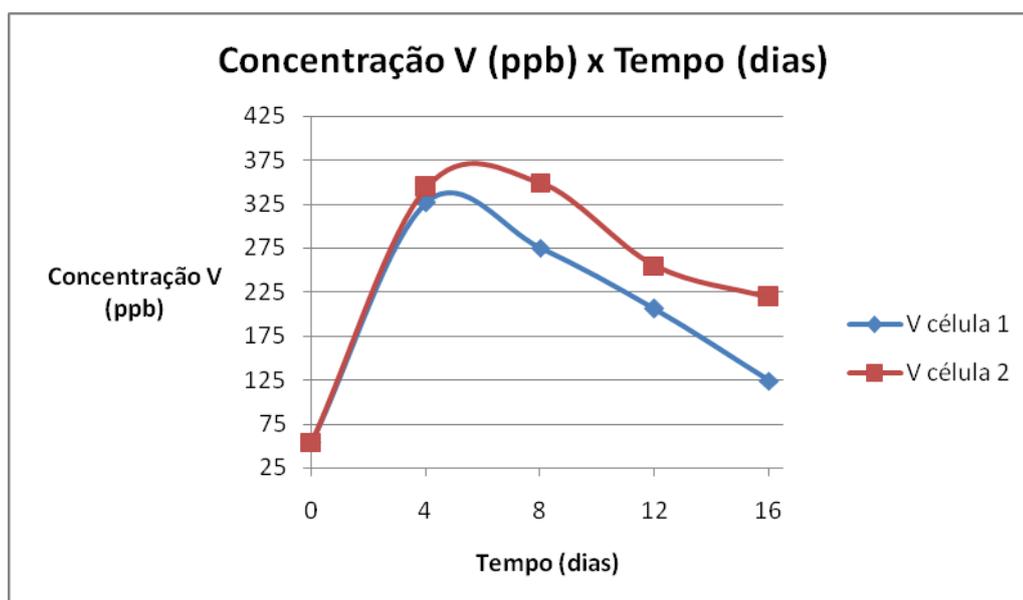


Figura 22. Concentração de vanádio (V) versus tempo para ambas as células.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando os valores de concentração para o vanádio (V), com base no gráfico da Figura 22, nota-se um comportamento fortemente semelhante para as curvas do elemento em ambas as células. De modo que, para ambas as células evidencia-se a atuação de um processo de difusão, que provoca, num primeiro momento (até $t = 4$

dias), o deslocamento das concentrações de Y do solo em direção aos reservatórios das células, e num segundo momento ($t = 5$ dias em diante) o deslocamento no sentido inverso, ou seja, as concentrações se deslocam do reservatório das células em direção ao solo das mesmas.

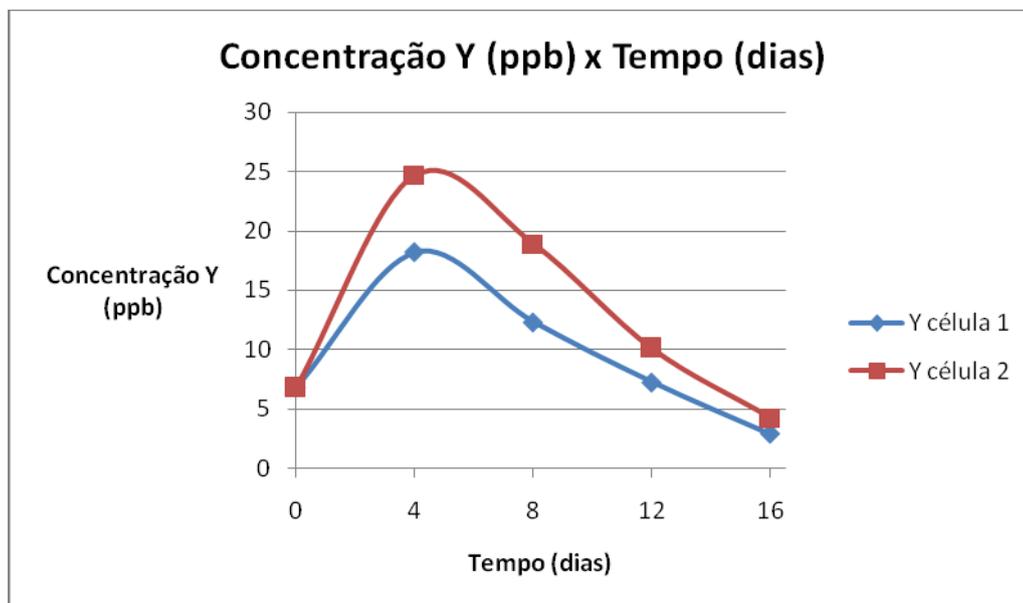


Figura 23. Concentração de ítrio (Y) versus tempo para ambas as células.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base no gráfico da Figura 23, nota-se um comportamento de grande correspondência para as curvas de concentração do ítrio (Y). Suas concentrações iniciais para ambas as células, recebem um influxo de Y oriundo do solo, fruto do processo de difusão, que desloca o Y presente neste meio, e que por diferença de concentração o transporta para o reservatório das células, isto ocorre até o intervalo de tempo $t = 4$ dias. De $t = 4$ dias até $t = 16$ dias, o sentido de deslocamento do processo de difusão é alterado, consequência de um desbalanceamento entre as concentrações de Y no solo e no reservatório das células, assim sendo o Y é transportado de volta ao solo das células.

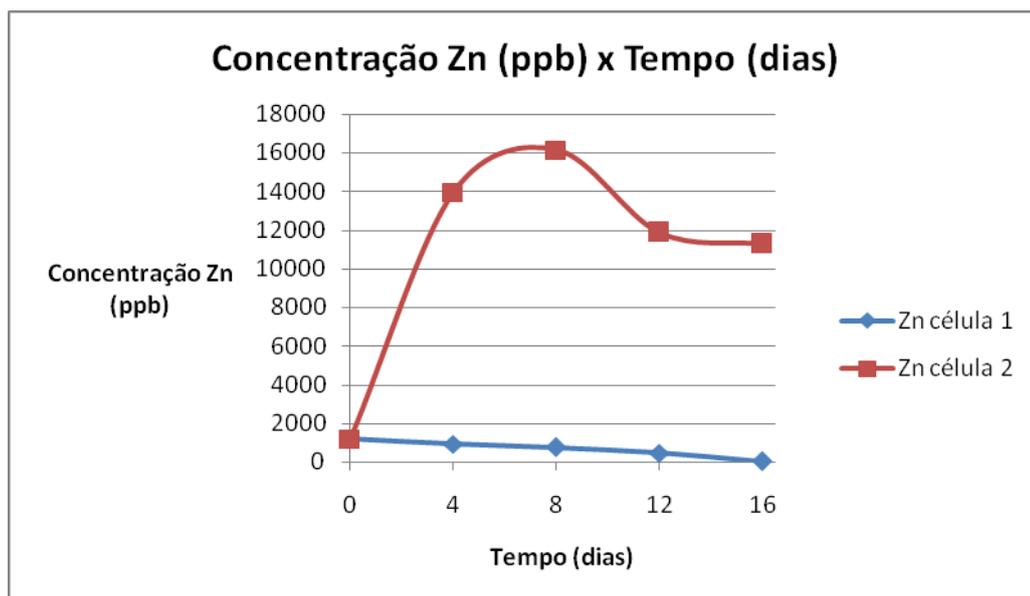


Figura 24. Concentração de Zinco (Zn) versus tempo para ambas as células.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com base no gráfico da Figura 24, nota-se uma grande discrepância entre o comportamento das curvas de concentrações para o zinco (Zn) em ambas as células. No ensaio realizado na célula de difusão 1, no período entre $t = 8$ dias e $t = 12$ dias, nota-se uma transferência das concentrações de zinco do reservatório para o solo da célula, a partir de $t = 12$ dias nota-se uma continuidade do processo citado anteriormente. Já para a célula de difusão 2, o comportamento da curva de concentração do Zn foi bastante diferente com relação ao da célula 1. Na célula 2, nota-se um comportamento constante ao longo do intervalo amostrado, indicando transporte do Zn para o solo de maneira gradual. O zinco é um elemento químico facilmente adsorvido pelo solo. Esse comportamento não similar entre uma célula e outra pode ser explicado pela maior quantidade de zinco no solo da célula 2, que permite alcançar um equilíbrio do sistema com concentrações maiores com relação à célula 1.

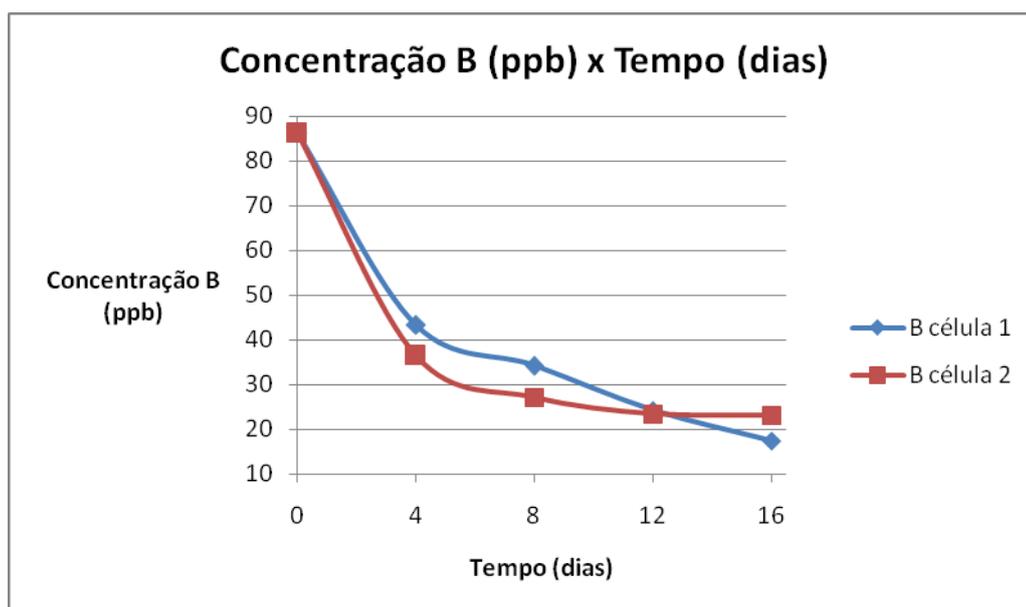


Figura 25. Concentração de boro (B) versus tempo para ambas as células.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base no gráfico da Figura 25, nota-se um comportamento semelhante para as curvas de concentração do boro (B) para ambas as células. Suas concentrações iniciais ($t=0$), são deslocadas ao longo de todo o intervalo de amostragem (com mais intensidade no período compreendido entre $t=0$ e $t=4$ dias) em direção ao solo das células por processo de difusão.

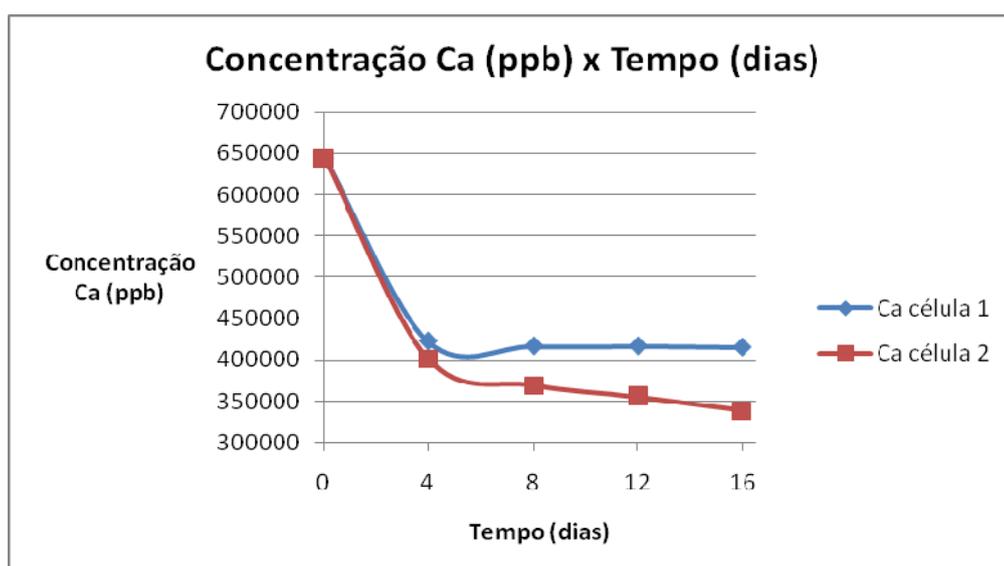


Figura 26. Concentração de cálcio (Ca) versus tempo para ambas as células.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando o gráfico da Figura 26, nota-se um comportamento aproximadamente semelhante para as curvas de concentração do cálcio (Ca) para ambas as células. Suas concentrações iniciais são deslocadas em direção ao solo das células via difusão, sendo que a célula 1 alcança a estabilidade mais rapidamente do que a célula 2, muito provavelmente devido a diferentes níveis de saturação dos solos, ou devido a uma maior CTC deste solo em relação ao da célula 2.

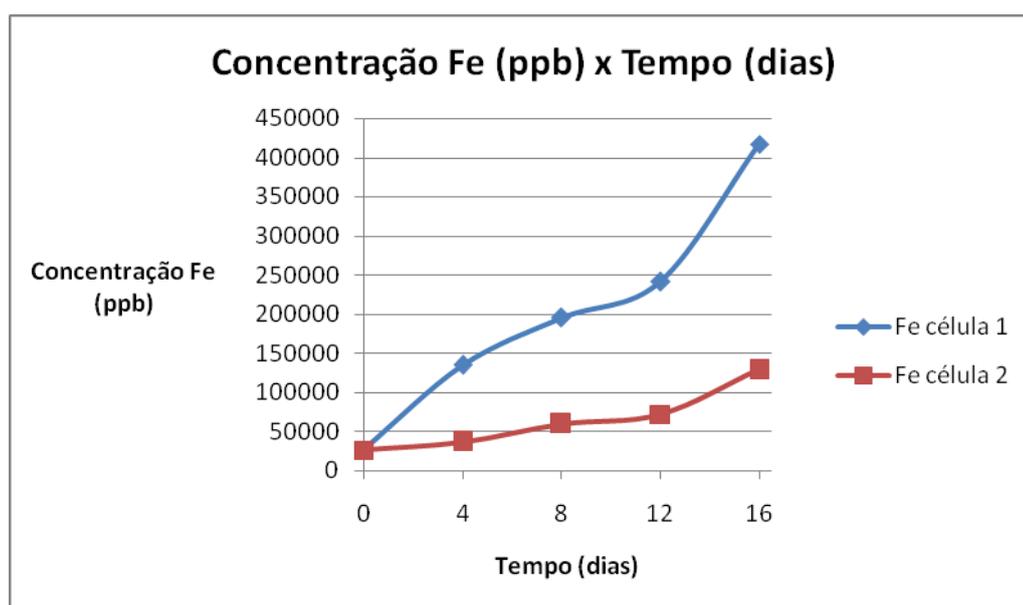


Figura 27. Concentração de ferro (Fe) versus tempo para ambas as células.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base na análise do gráfico da Figura 27, nota-se que o comportamento das curvas de concentração do ferro (Fe) para ambas as células é bastante semelhante, embora apresente magnitudes diferentes. Um padrão para os solos da região estudada é a alta disponibilidade do elemento ferro, presente no solo, principalmente na forma de óxidos. Isto pode ser comprovado pela análise das curvas de concentração do Fe, inicialmente pouco disponível na composição inicial da vinhaça no reservatório ($t = 0$), tem suas concentrações nos reservatórios de ambas as células consideravelmente aumentadas, devido ao deslocamento por difusão de grandes concentrações do elemento contido no solo em direção ao reservatório das células.

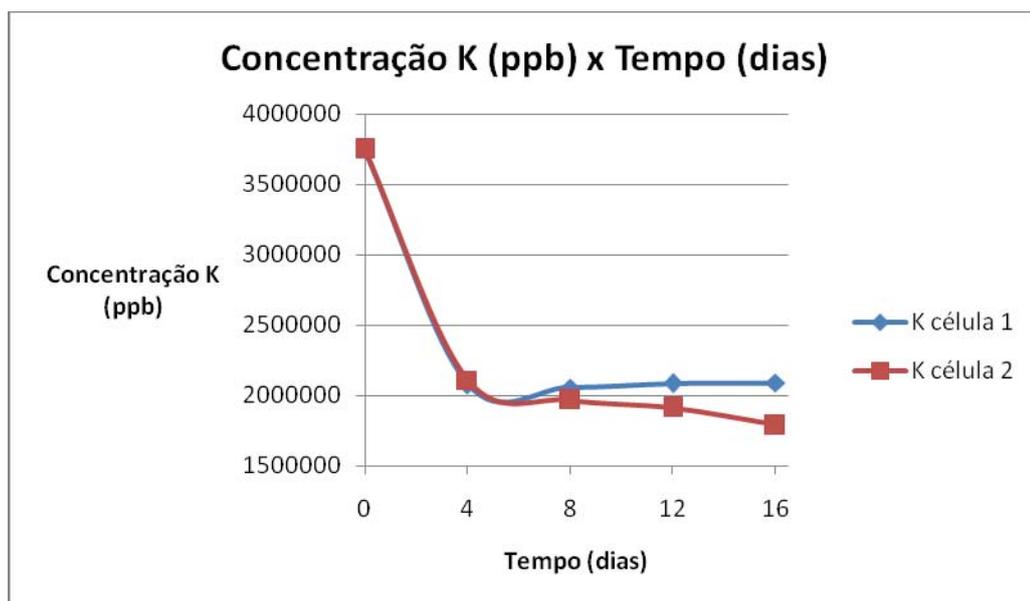


Figura 28. Concentração de potássio (K) versus tempo para ambas as células.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando o gráfico da Figura 28, é observada uma grande correspondência entre as curvas de concentração do potássio (K) para ambos os ensaios. Inicialmente, para ambos os ensaios, existe uma grande concentração de K na composição inicial da solução de vinhaça situada no reservatório das células. Decorridos 4 dias de análises, tal concentração inicialmente elevada sofre uma queda brusca, sendo deslocada em direção ao solo, através do processo de difusão. A partir de $t = 8$ dias, até o final do período amostrado, nota-se um comportamento aproximadamente estável para as curvas de ambos os ensaios, sendo que na célula 2, o processo de difusão continua de maneira discreta, a transferir montantes de K para o solo desta célula.

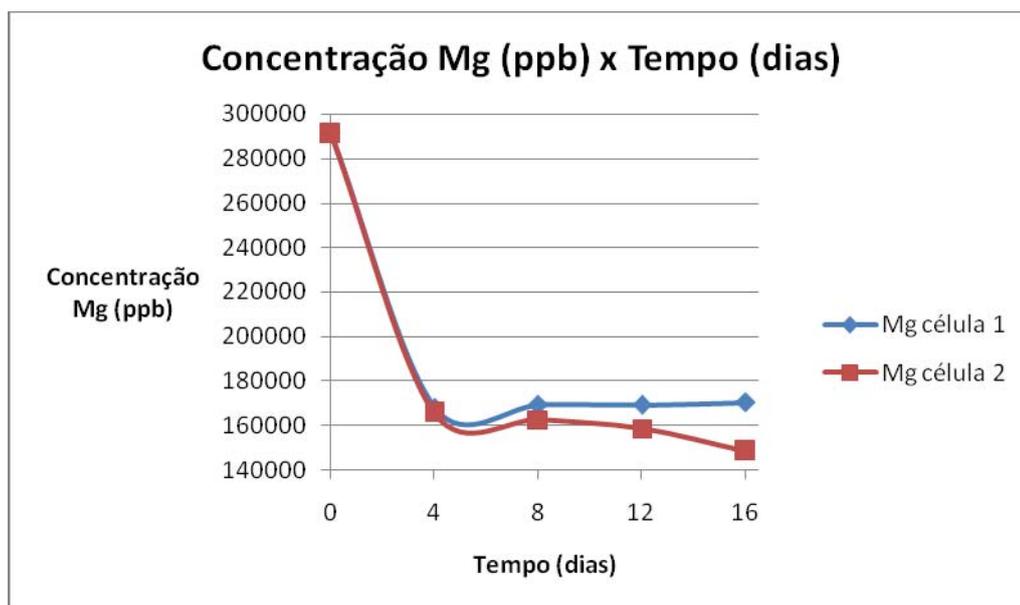


Figura 29. Concentração de magnésio (Mg) versus tempo para ambas as células.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base na análise do gráfico da Figura 29, é notada uma grande semelhança entre as curvas de concentração do magnésio para ambos os ensaios. Inicialmente, em $t = 0$, para ambos os gráficos existe uma grande disponibilidade de Mg na composição inicial da solução de vinhaça situada no reservatório das células. Decorridos 4 dias de análises, tal concentração inicialmente elevada é deslocada para o solo através de difusão. De $t = 8$ dias até $t = 12$ dias, nota-se um comportamento estável para as curvas de ambos os ensaios, sendo que ocorrem pequenas variações na reta final de análise, entretanto, as causas destas pequenas variações são de difícil diagnóstico, tamanha as variáveis envolvidas no processo de difusão.

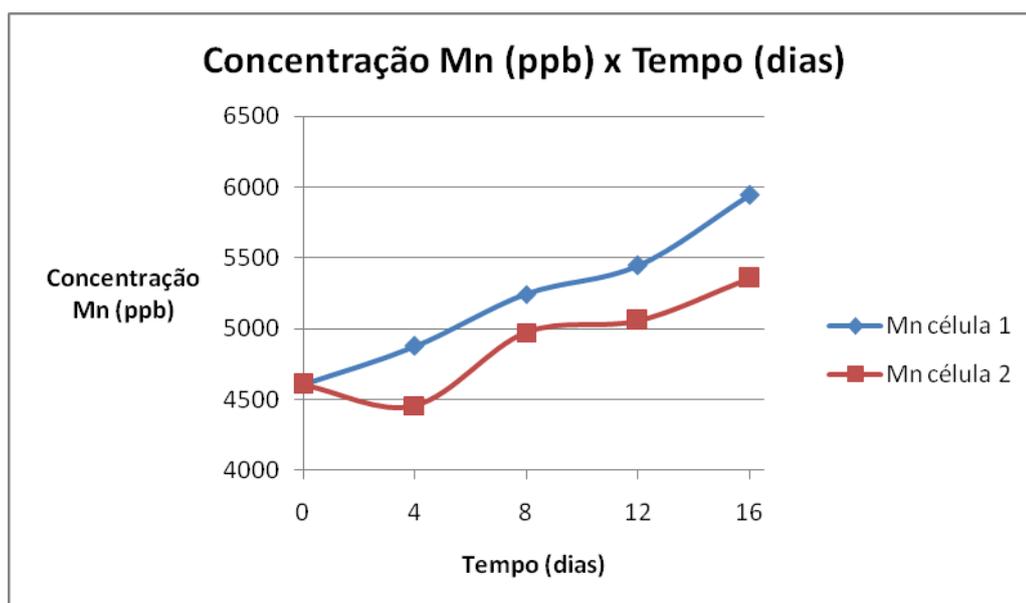


Figura 30. Concentração de manganês (Mn) versus tempo para ambas as células.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base no gráfico da Figura 30, nota-se um comportamento aproximadamente semelhante para as curvas de concentração do manganês (Mn) para ambas as células. Evidenciando desta forma, que para ambos os ensaios, os processos que atuam no deslocamentos das concentrações do manganês são equivalentes.

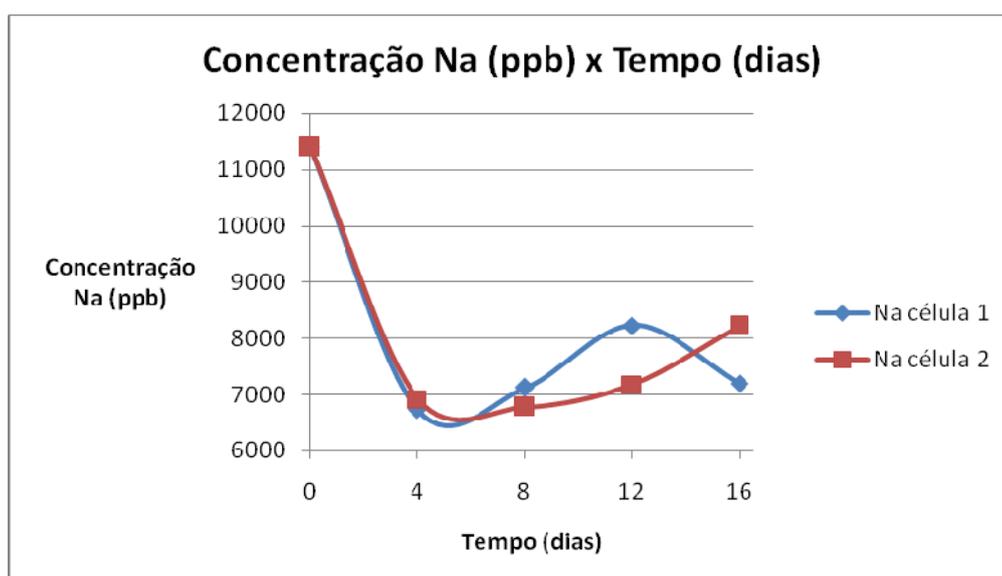


Figura 31. Concentração de sódio (Na) versus tempo para ambas as células.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com base no gráfico da Figura 31, observa-se um comportamento aproximadamente semelhante para as curvas de concentração do sódio (Na) para ambas as células. As concentrações de tal elemento, em $t = 0$, são transportadas por difusão do reservatório das células de difusão em direção ao solo, como pode ser notado no intervalo de tempo compreendido entre $t = 0$ e $t = 5$ dias. Deste instante, até $t = 12$ dias, o sentido do processo de difusão se inverte, se deslocando do solo em direção aos reservatórios das células de difusão. No intervalo de tempo $t = 12$ dias em diante, notam-se pequenas variações no comportamento das curvas das células 1 e 2. Na célula 1, a concentração de sódio caminha por difusão para o solo desta célula, já na célula 2, a concentração segue o caminho oposto e vai para o reservatório da célula. Voltando a lembrar que estas pequenas variações nas curvas dos elementos são de difícil diagnóstico, tamanha as variáveis envolvidas no processo de difusão.

6.2.2 RESULTADOS COMPARATIVOS DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO PARA AS CÉLULAS 1 E 2.

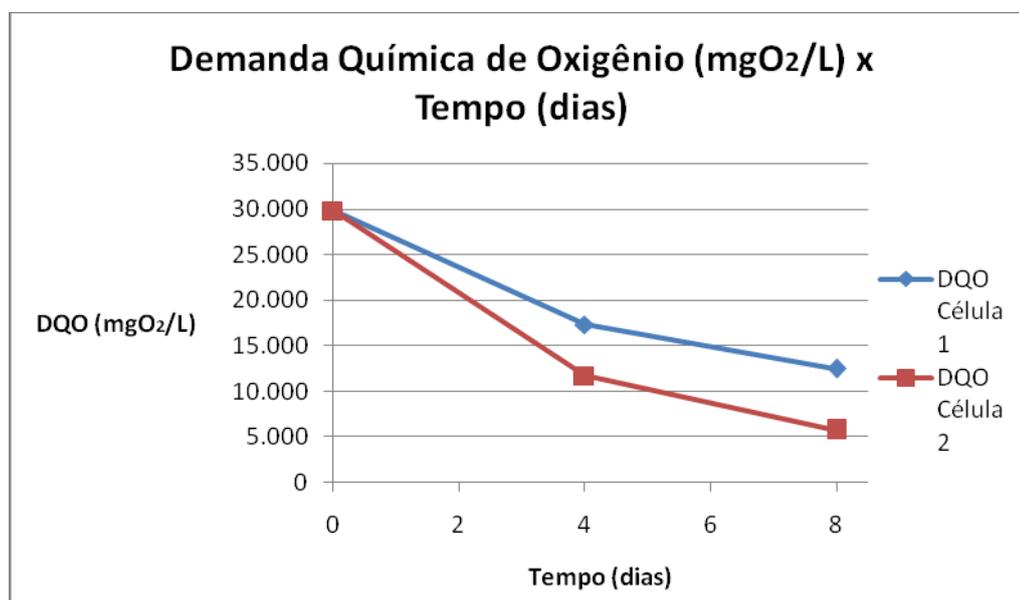


Figura 32. Demanda Química de Oxigênio versus tempo para ambas as células.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para análise deste parâmetro, o tempo de coleta foi menor em relação as análises anteriores, uma vez que a Demanda Química de Oxigênio (DQO) necessita de aproximadamente o dobro do volume coletado anteriormente.

Analisando o gráfico da Figura 32, nota-se que o comportamento das curvas da Demanda Química de Oxigênio (DQO) para ambas as células é bastante semelhante. Na célula 2, a queda nos níveis da DQO é mais abrupta do que na curva da célula 1. Isto indica que a matéria orgânica presente no solo da célula 2, é oxidada a uma taxa maior do que na célula 1. Deste modo, pode-se inferir que os meios químicos presentes na amostra do reservatório da célula 2, são mais eficientes na degradação da matéria orgânica deste solo, em comparação com a célula 1. Na tabela abaixo encontram-se listados outros parâmetros medidos nos ensaios de difusão.

Tabela 3. Outros parâmetros analisados. Célula de Difusão 1

Fluido	pH	Condutividade Elétrica	AOV (mgAc/L)	DQO (mgO₂/L)
Vinhaça Bruta	4,1	10,3 mS/cm	5.708,2	29.800
Água Destilada	7,0	348 µS/cm	25,1	20
Vinhaça – Coleta 1	5,1	8,8 mS/cm	3270,3	17.375
Vinhaça – Coleta 2	5,9	7,9 mS/cm	3147,1	12.500

Tabela 4. Outros parâmetros analisados. Célula de Difusão 2.

Fluido	pH	Condutividade Elétrica	AOV (mgAc/L)	DQO (mgO ₂ /L)
Vinhaça Bruta	4,1	10,3 mS/cm	5.708,2	29.800
Água Destilada	6,4	10,0 µS/cm	16,0	< LD**
Vinhaça – Coleta 1	5,0	6,5 mS/cm	2318,9	11.750
Vinhaça – Coleta 2	6,2	5,9 mS/cm	*	5.750

*houve um problema durante a execução da análise, assim o resultado foi desconsiderado.

**LD = limite de detecção = 12,2 mgO₂/L, para esta medida, foi utilizado o limite de detecção.

7. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos a partir dos ensaios de difusão, pode-se concluir que os elementos boro (B), cálcio (Ca), Cromo (Cr), cobre (Cu), magnésio (Mg), molibdênio (Mo), potássio (K), rubídeo (Rb) e estrôncio (Sr), de maneira geral, apresentam um comportamento bastante semelhante no que diz respeito às suas curvas de concentração. Nota-se que as concentrações destes elementos, ao final do período amostrado, tendem a se concentrarem no solo das células de difusão.

Para o arsênio (As), chumbo (Pb), gálio (Ga), nióbio (Nb), níquel (Ni), ítrio (Y), sódio (Na) e vanádio (V), ocorrem situações semelhantes às descritas anteriormente, porém com algumas inversões no sentido de difusão antes do destino final dos elementos em direção ao solo. O bário (Ba) também se encaixa neste grupo, porém ele

apresentou diferenças de magnitudes entre as curvas das células 1 e 2. O estanho (Sn) apesar de indicar correspondência com os demais elementos do grupo, para a célula 2, apresentou processo de difusão dirigido do solo para o reservatório da célula, o mesmo ocorre para a curva da célula 2 do Nb e do Ga, estes dois últimos numa diferente magnitude em relação ao Sn.

O zinco (Zn) esboça um comportamento que o situa entre os dois grupos, enquanto que na célula 1 a difusão ocorre de maneira discreta em direção ao solo da mesma, na célula 2, o deslocamento é efetuado intensamente do solo em direção ao reservatório da célula, ocorrendo uma inversão no sentido de difusão na metade do intervalo amostrado.

Outro grupo de elementos representados pelo ferro (Fe), manganês (Mn) e tório (Th), apresenta comportamento semelhante quanto as suas curvas de concentração. Estes elementos sofrem um processo de difusão que desloca suas concentrações do solo em direção ao reservatório das células, com exceção da curva da célula 1 do tório, onde o sentido de difusão foi oposto.

REFERÊNCIAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas - **Execução de Sondagens de Simples Reconhecimento de Solos**. NBR 6484. 1980.
- AYERS, R. S.; WESTCOT, D. W. **A qualidade da água na agricultura**. Tradução de H. R. Gheyi, F. F. de Medeiros, F. A. V. Damasceno. Campina Grande, UFPB. Cap. 1: Avaliação da Água, p. 1-15. 1991.
- CAETANO-CHANG, M. R. & WU, F. T. **A composição faciológica das Formações Pirambóia e Botucatu no centro-leste paulista e a delimitação do contato entre as unidades**. In: Simpósio sobre Cronoestratigrafia da Bacia do Paraná. Rio Claro, IG-UNESP, p. 93. 1993.
- CAMPOS, H. C. N. S. **Caracterização e cartografia das províncias hidrogeoquímicas do Estado de São Paulo**. São Paulo, IGc-USP. Tese de Doutorado, 1993.
- CRUZ, J. I. **Deteção da influência da vinhaça na resistividade do solo através da análise de dados geofísicos: Um estudo de caso no assentamento Sepé Tiarajú - Serrana – SP**. Campinas, IG-UNICAMP. Dissertação de Mestrado, 2008.
- DAEE, **Estudos de águas subterrâneas: região administrativa 2**. São Paulo, 1979.
- DAEE, **Mapeamento da vulnerabilidade e risco de poluição das águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, IG/CETESB, 1997.
- ELIS, V. R.; ZUQUETTE, L. V. **Aplicação de técnicas geofísicas no estudo de área de disposição de resíduos urbanos**. Revista Geotecnia. Lisboa - Portugal, 1998.
- FACHIN, S. J. S. **Ensaio geoeletricos 2D no antigo lixão de Ribeirão Preto-SP: avaliação de parâmetros de aquisição e monitoramento ambiental do problema**. São Paulo, IAG-USP. Dissertação de Mestrado, 2007.
- FREIRE, W. J. **Vinhaça de Cana-de-açúcar**. *Série Engenharia Agrícola*, vol 1. 2000.
- FREEZE, R. A. & CHERRY, J. A. **Groundwater**. Prentice-Hall 500 p. 1979.
- IPT, **Mapa geológico do Estado de São Paulo; escala 1:500.000**. Governo do estado de São Paulo. Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia, 1981.
- LOPES, M. F. C. **Água subterrânea no Estado de São Paulo. Síntese das condições de ocorrência**. 3º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, Fortaleza, ABAS, v. 2, p. 305-317, 1984.

LONGO, R. M. **Efeito da vinhaça in natura e biodigerida em propriedades de um solo cultivado com cana-de-açúcar.** Campinas-SP, FEC-UNICAMP. Dissertação de Mestrado, 1994.

LUDOVICE, M. T. **Estudo do efeito poluente da vinhaça infiltrada em canal condutor de terra sobre o lençol freático.** Campinas-SP, FEC-UNICAMP. Dissertação de Mestrado, 1997.

LYRA, M. R. C. C.; ROLIM, M. M.; SILVA, J. A. A.; OLIVEIRA, L. A. A.; SOUZA, L. F. C.; CRISTOVAM, M. J.; QUEIROGA, G. M. **Avaliação da qualidade de água de lençol freático em uma área 132 fertirrigada com vinhaça.** Joinville-SC, In: 22^o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2003.

MATOS, S. L. F. **O contato entre o Grupo Passa Dois e a Formação Pirambóia na borda leste da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo.** São Paulo, IGc-USP. Dissertação de Mestrado, 1995.

MILANI, E. J. **Evolução Tectono-Estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a Geodinâmica Fanerozóica do Gondwana Sul-Occidental.** Porto Alegre, IG-UFRGS. Tese de Doutorado, 1997.

MUSSO LAESPIGA, M. A. **Transporte de solutos em barreiras de material argiloso compactado (CCL) e geocomposto bentonítico (GCL): fluxos diretos, acoplados e comportamento membrana.** São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, USP. Tese de Doutorado, 2008.

NASCIMENTO, C. L. **Avaliação econômica do aproveitamento do vinhoto concentrado como fertilizante.** Rio de Janeiro, Universidade Estadual do Norte Fluminense. Dissertação de Mestrado, 2003.

NUNES, M.R.; VELLOSO, A.C.X.; LEAL, J.R. Efeito da vinhaça nos cátions trocáveis e outros elementos químicos do solo. *Pesq. Agropec. Bras.*, Brasília, 16: 165-170, 1981.

OLIVEIRA, J. B. de; PRADO, H. **Levantamento pedológico semidetalhado do Estado de São Paulo: quadrícula de Ribeirão Preto.** Campinas: Instituto Agrônômico, 133p. (Boletim Científico, 7), 1987.

PEREIRA, J. P.; ALVARENGA, E. M.; TOSTES, J. R. P.; FONTES, L. E. F. **Efeito da adição de diferentes dosagens de vinhaça a um solo vermelho-amarelo distrófico na germinação e vigor de sementes de milho.** *Revista Brasileira de Sementes*, 1992.

RODELLA, A. A.; FERRARI, S. E. **A composição da vinhaça e efeitos de sua aplicação como fertilizante na cana-de-açúcar.** Brasil Açucareiro, Rio de Janeiro, **90**:1:380-389. 1977.

REBOUÇAS, A.C. **Recursos Hídricos da Bacia do Paraná.** São Paulo, IGc-USP. Tese de Livre-Docência, 1976.

SHACKELFORD C. D. & DANIEL, D. E. **Diffusion in saturated soil.** I: background. Journal of Geotechnical Engineering vol 117 nº 3 mar. 1991. p. 467-484. 1991.

SILVA, R. B. G. **Estudo hidroquímico e isotópico das águas subterrâneas do Aquífero Botucatu no Estado de São Paulo.** São Paulo, IGc-USP. Tese de Doutorado, 1983

SINELLI, O.; DAVINO, A.; SOUZA, A.; GONÇALVES, N. M. M. & TEIXEIRA, J. A. **Hidrogeologia da região de Ribeirão Preto-SP.** 1º Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, 319-335, 1980.

ANEXOS

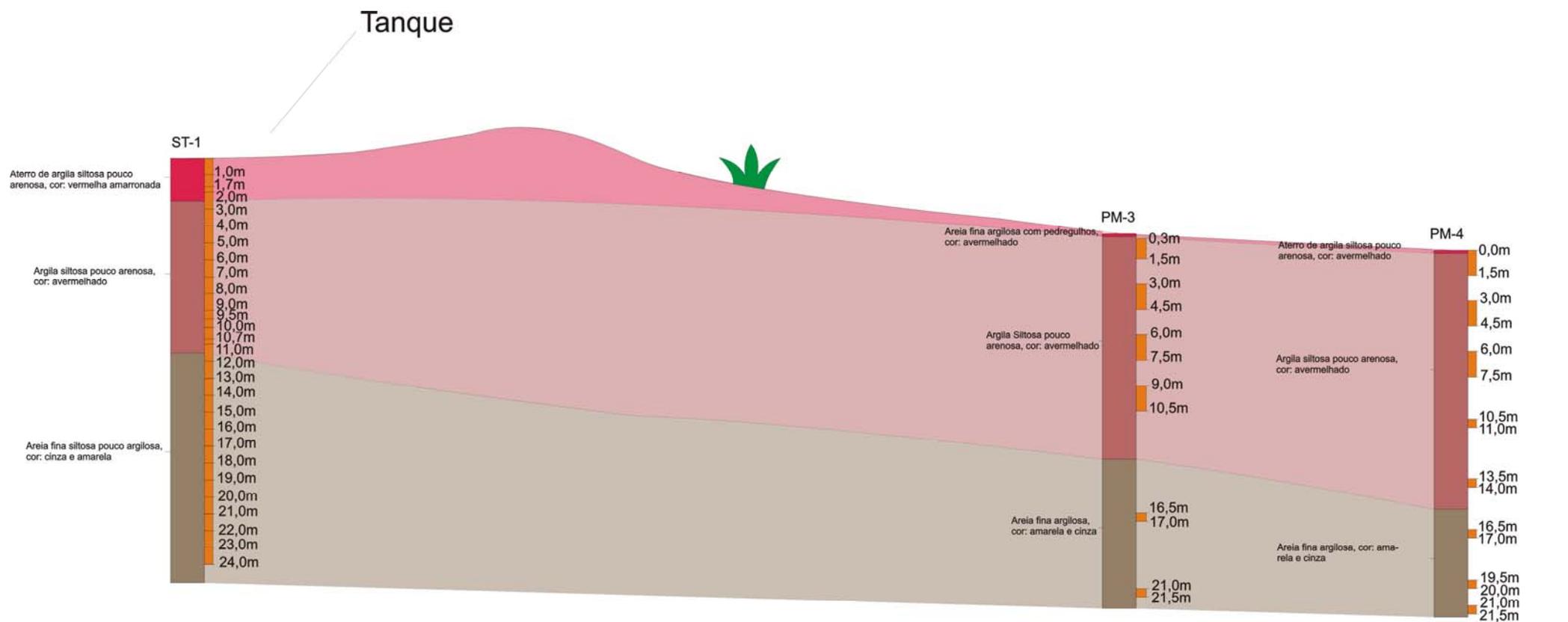
I) Lista de valores orientadores para solos e para águas subterrâneas. Resolução nº 420 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), de 28 de Dezembro de 2009.

Substâncias	CAS nº	Solo (mg.kg-1 de peso seco) (1)				Água Subterrânea (µg.L-1)	
		Referência de qualidade de Prevenção	Investigação			Investigação	
			Agrícola APMax	Residencial	Industrial		
Inorgânicos							
Alumínio	7429-90-5	E	-	-	-	-	3.500**
Antimônio	7440-36-0	E	2	5	10	25	5*
Arsênio	7440-38-2	E	15	35	55	150	10*
Bário	7440-39-3	E	150	300	500	750	700*
Boro	7440-42-8	E	-	-	-	-	500
Cádmio	7440-48-4	E	1,3	3	8	20	5*
Chumbo	7440-43-9	E	72	180	300	900	10*
Cobalto	7439-92-1	E	25	35	65	90	70
Cobre	7440-50-8	E	60	200	400	600	2.000*
Cromo	7440-47-3	E	75	150	300	400	50*
Ferro	7439-89-6	E	-	-	-	-	2.450**
Manganês	7439-96-5	E	-	-	-	-	400**
Mercurio	7439-97-6	E	0,5	12	36	70	1*
Molibdênio	7439-98-7	E	30	50	100	120	70
Níquel	7440-02-0	E	30	70	100	130	20
Nitrato (como N)	797-55-08	E	-	-	-	-	10.000*
Prata	7440-22-4	E	2	25	50	100	50
Selênio	7782-49-2	E	5	-	-	-	10*
Vanádio	7440-62-2	E	-	-	-	1000	-
Zinco	7440-66-6	E	300	450	1.000	2.000	1.050**

*Padrões de potabilidade de substâncias químicas que representam risco à saúde definidos na Portaria número 518/2004 do Ministério da Saúde (Tabela 3).

** Valores calculados com base em risco à saúde humana, de acordo com o escopo desta Resolução. Diferem dos padrões de aceitação para consumo humano definidos na Portaria no 518/2004 do Ministério da Saúde (Tabela 5) e dos valores máximos permitidos para consumo humano definidos no Anexo I da Resolução CONAMA no 396/2008.

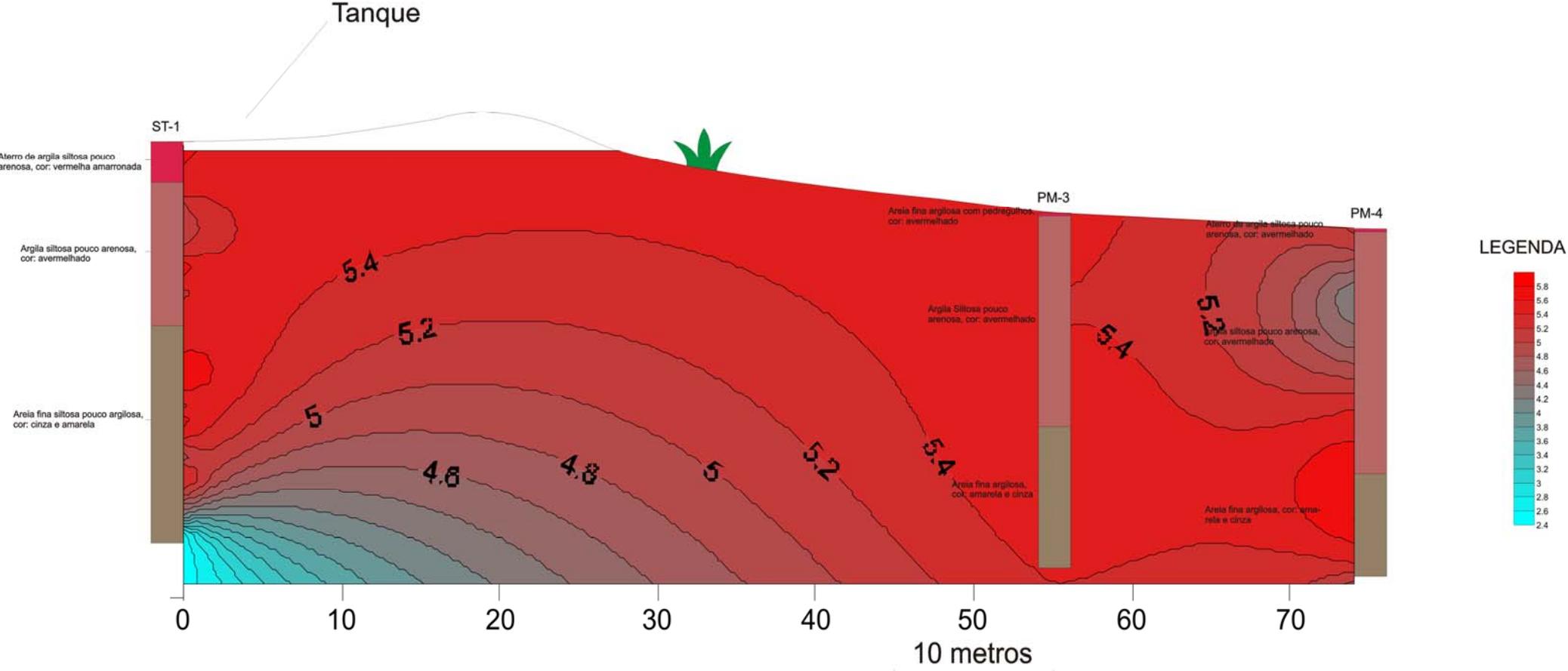
II) Perfil dos solos e perfis de isoconcentração para os elementos analisados na área de estudo.



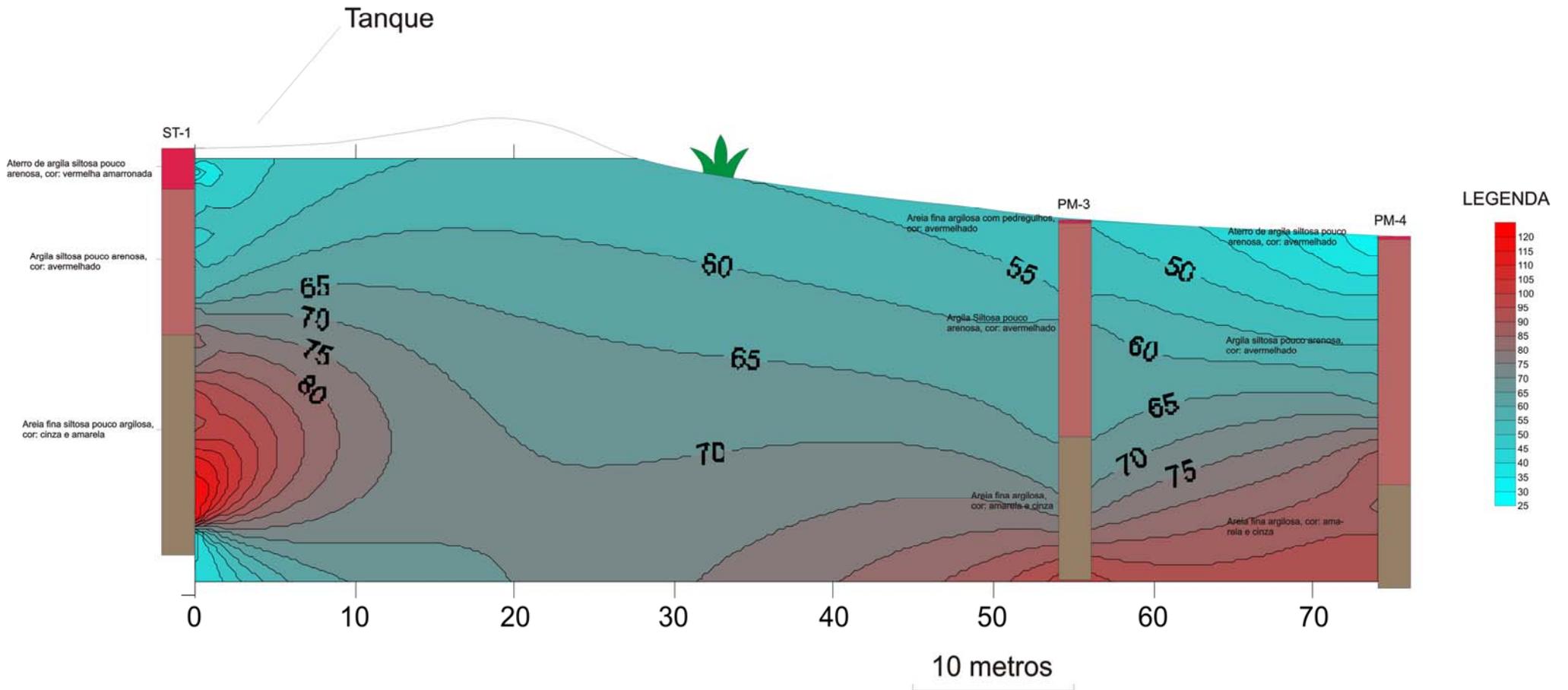
LEGENDA

■ Intervalos amostrados

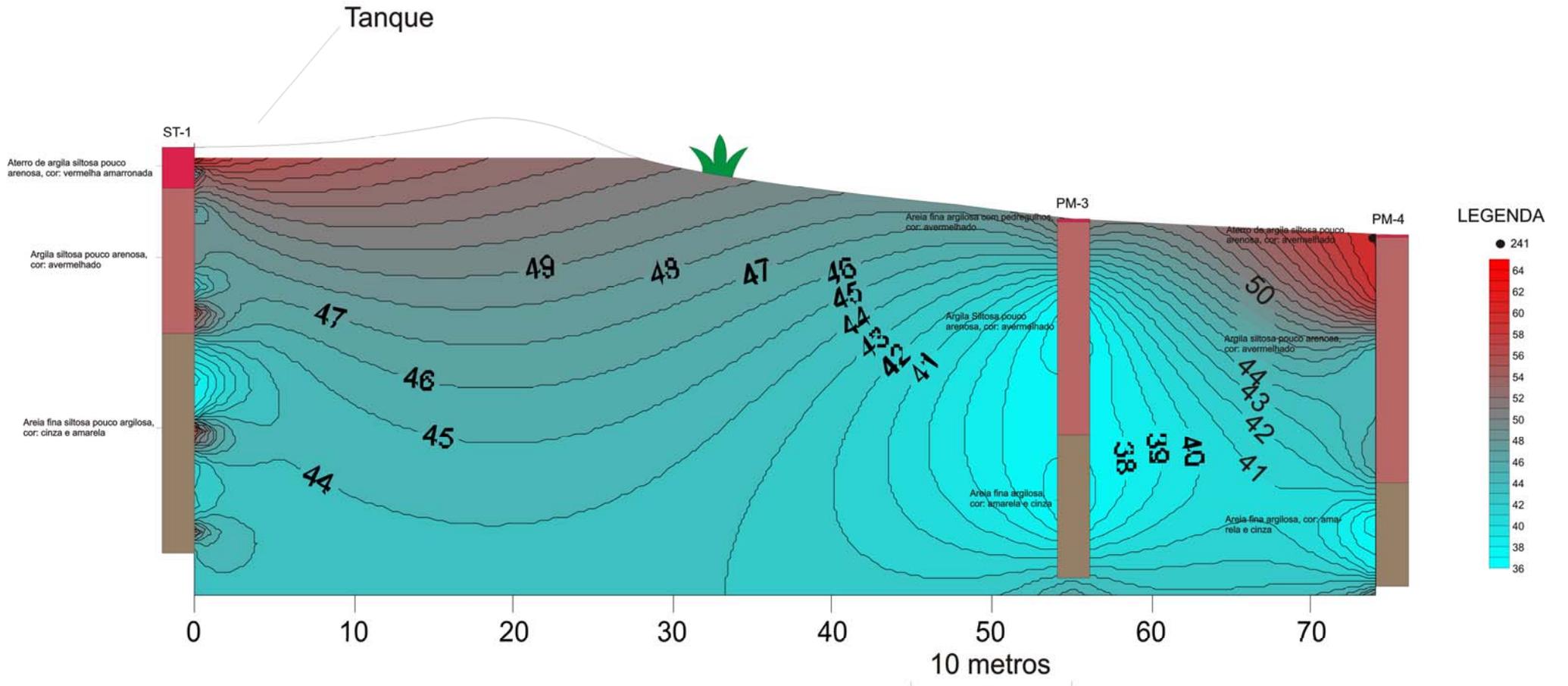
ISOCONCENTRAÇÃO - As



ISOCONCENTRAÇÃO - Ba

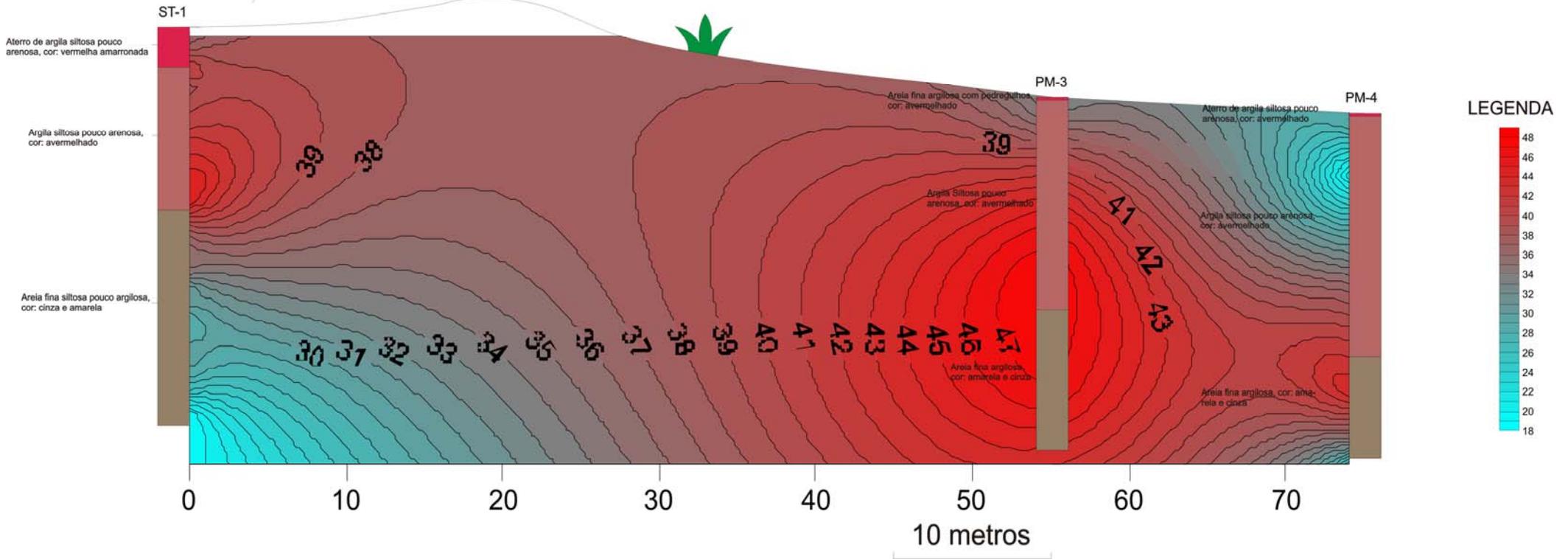


ISOCONCENTRAÇÃO - Cr



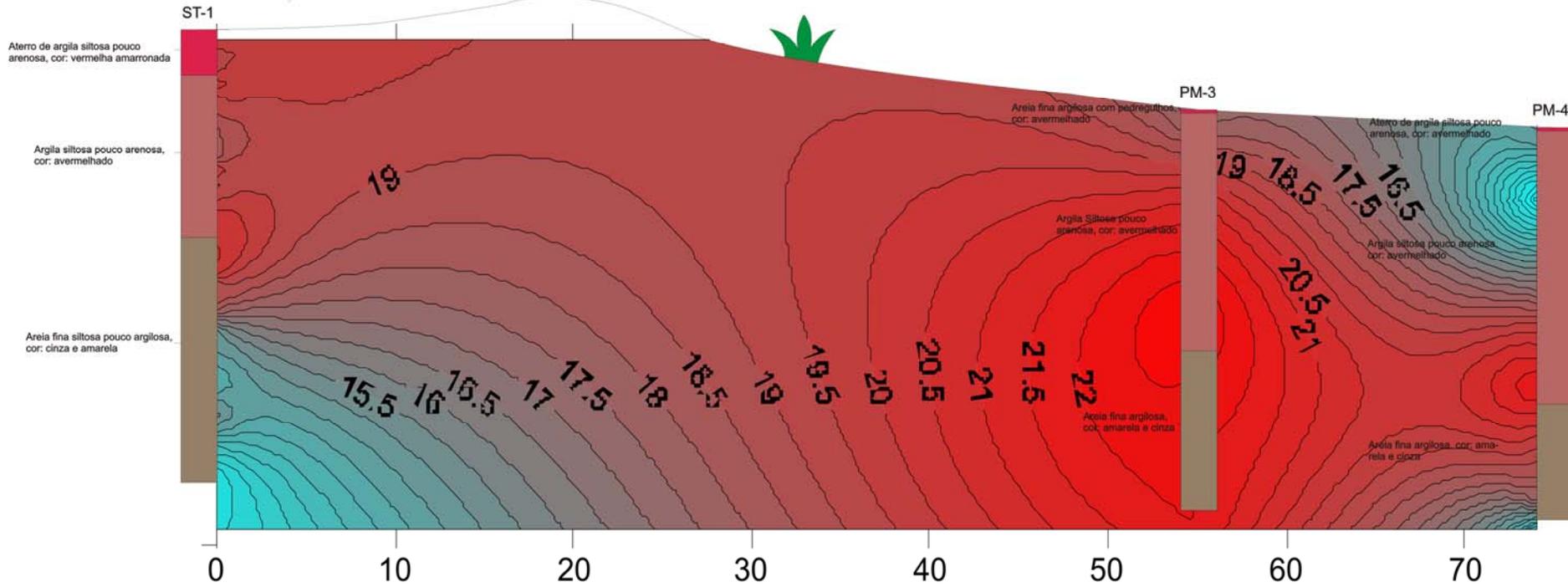
ISOCONCENTRAÇÃO - Cu

Tanque

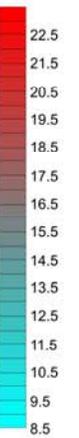


ISOCONCENTRAÇÃO - Ga

Tanque

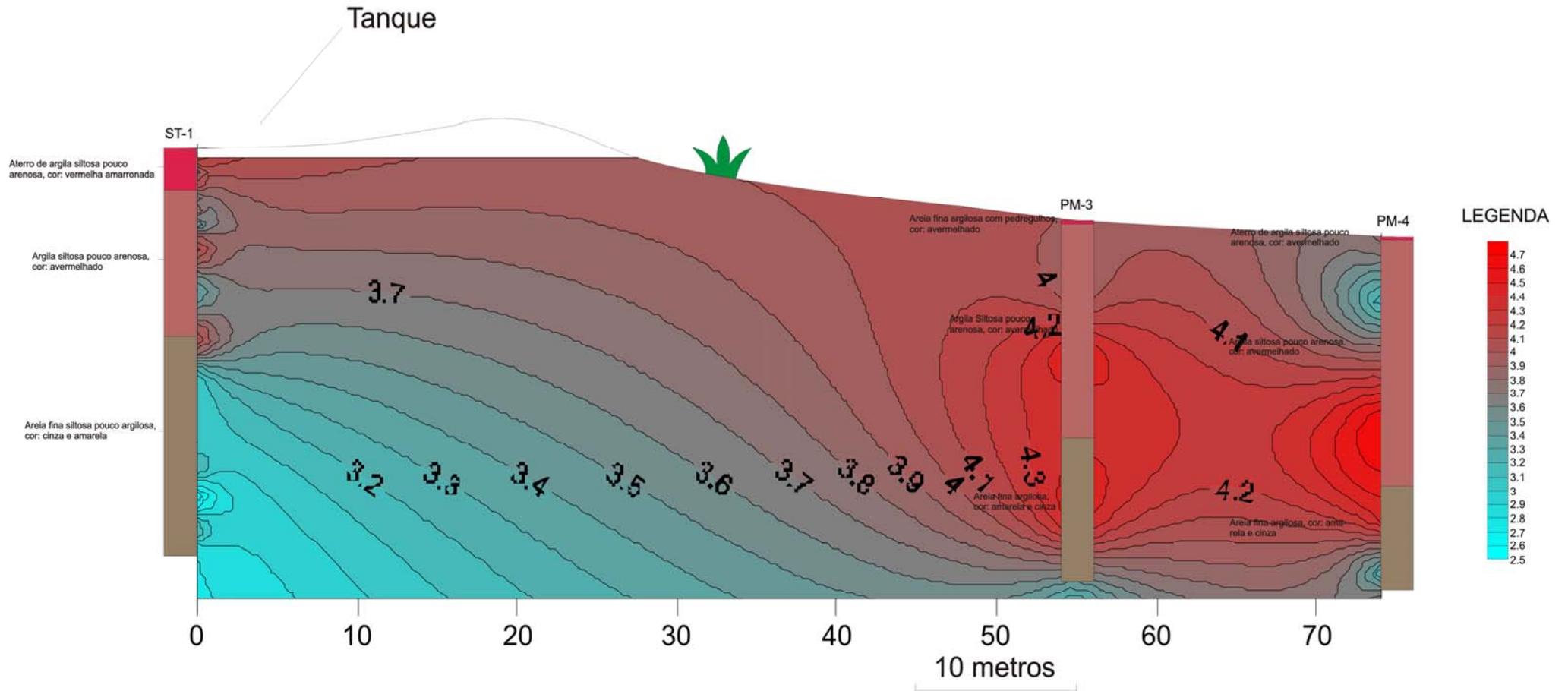


LEGENDA

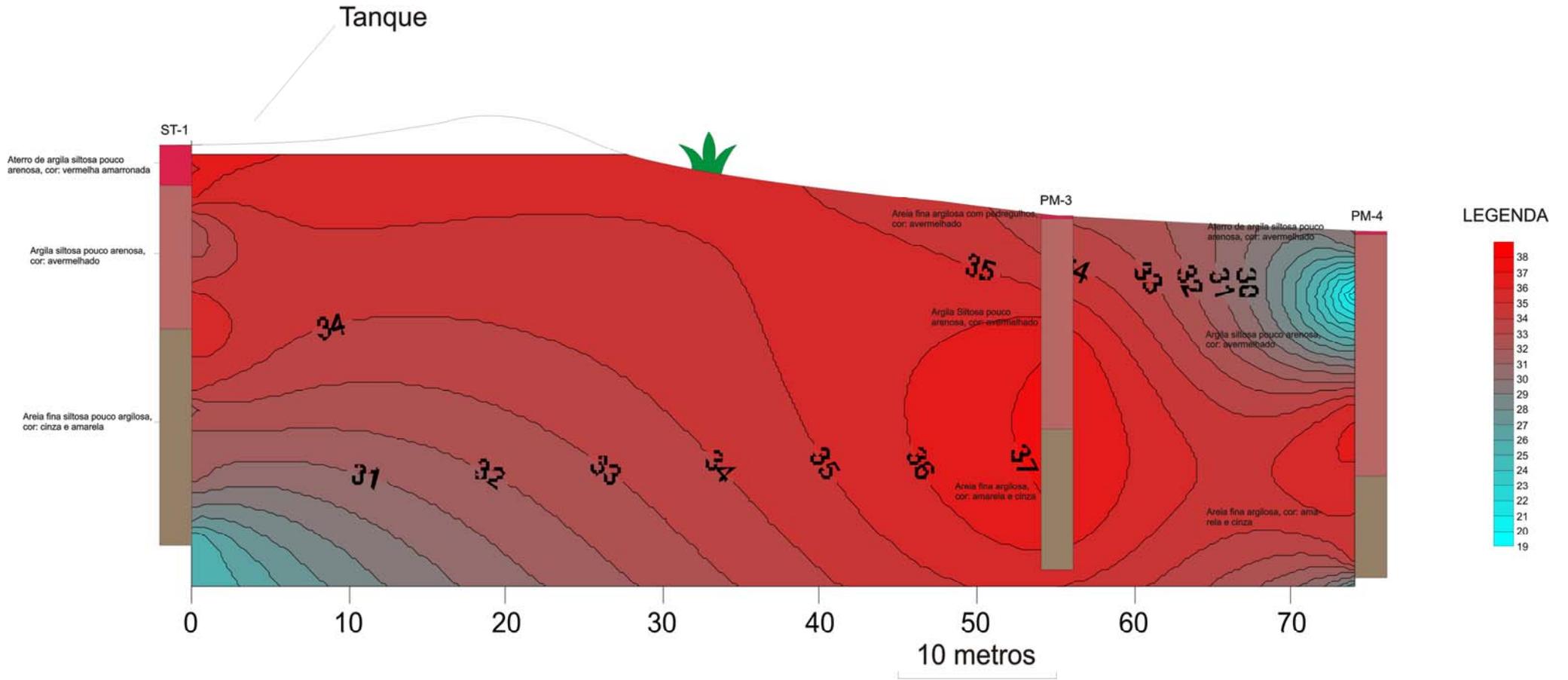


10 metros

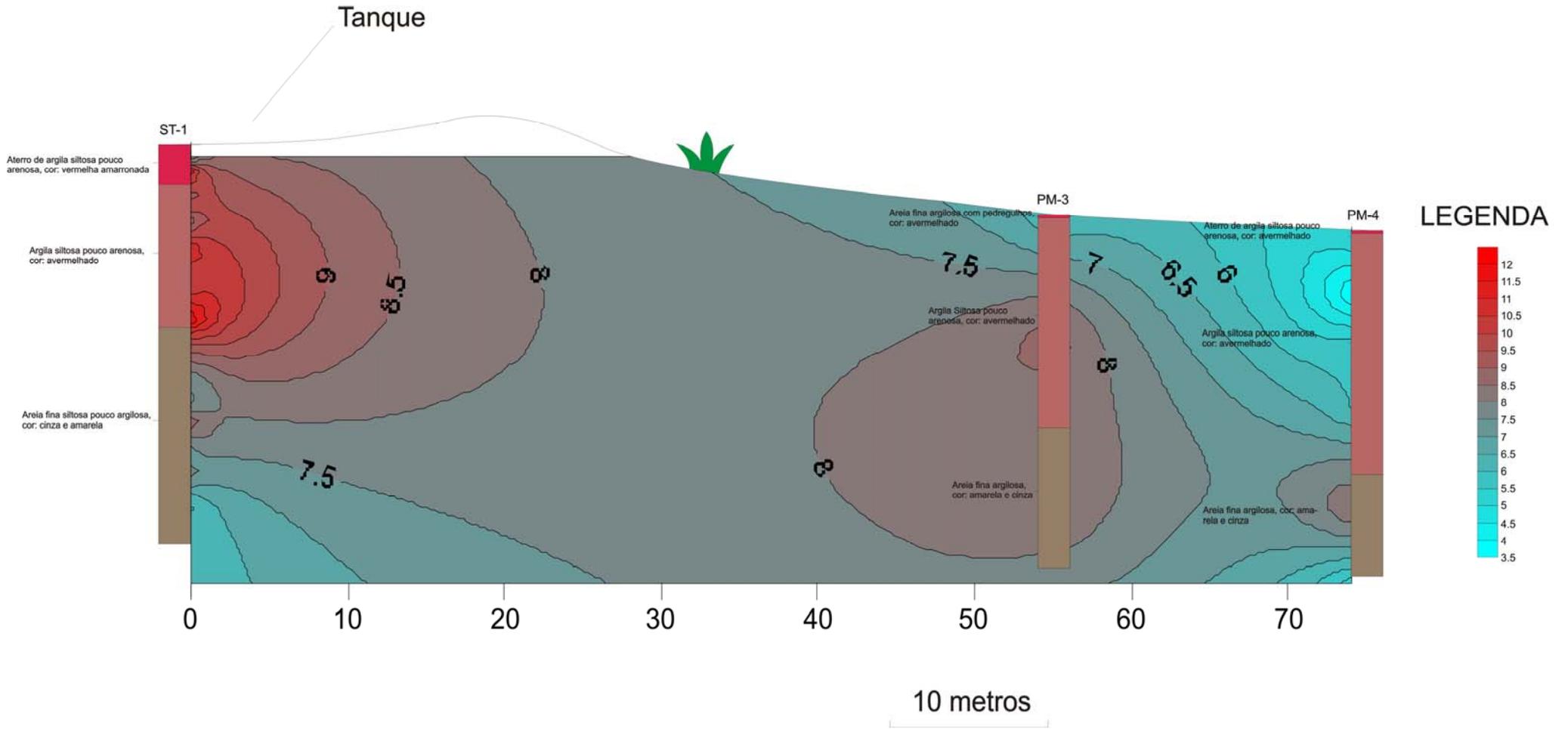
ISOCONCENTRAÇÃO - Mo



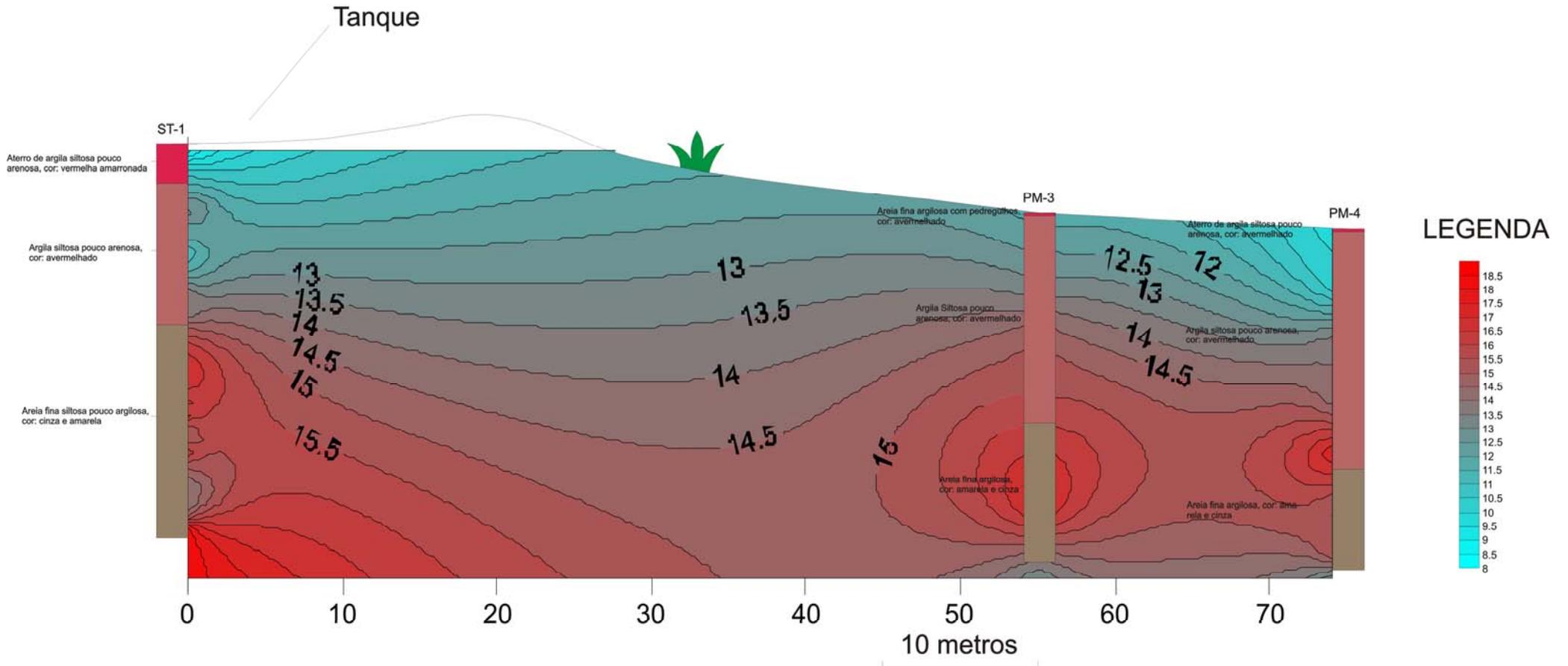
ISOCONCENTRAÇÃO - Nb



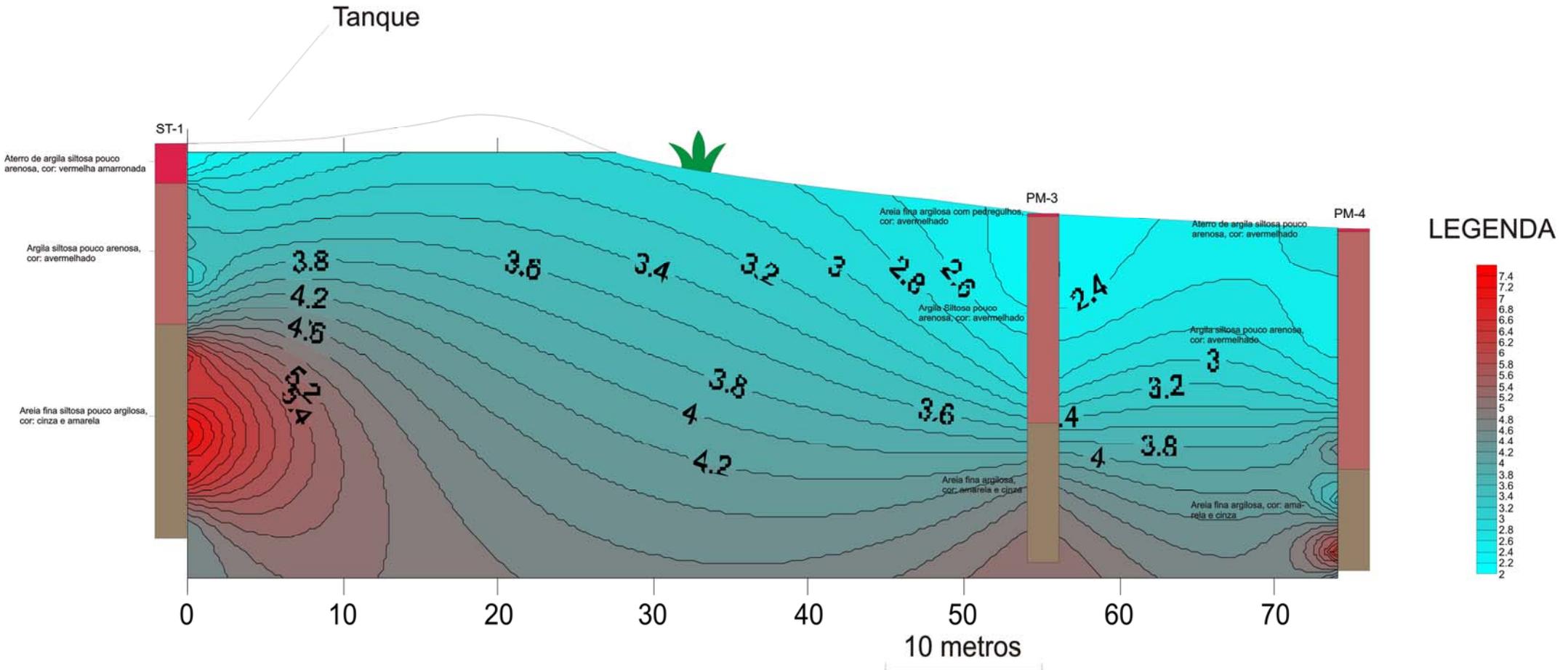
ISOCONCENTRAÇÃO - Ni



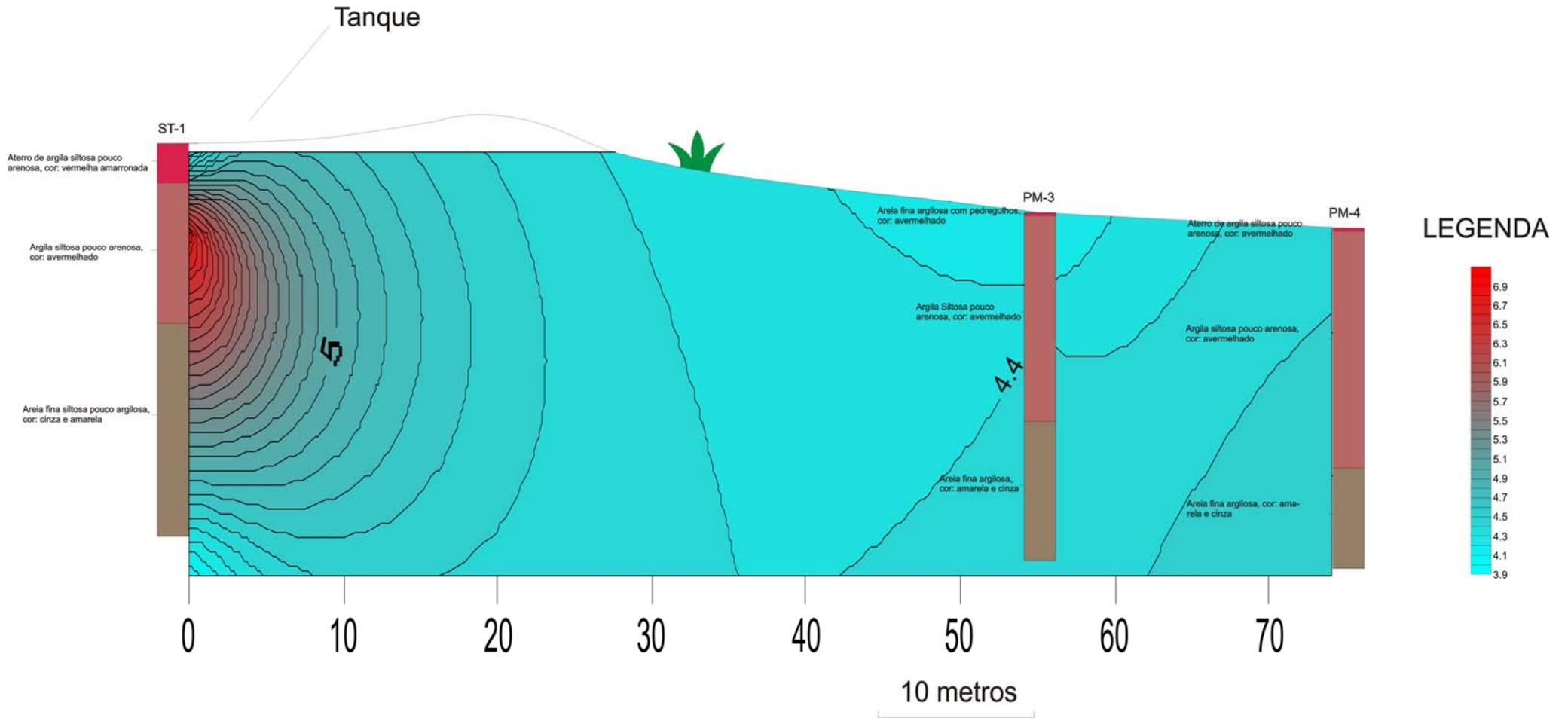
ISOCONCENTRAÇÃO - Pb



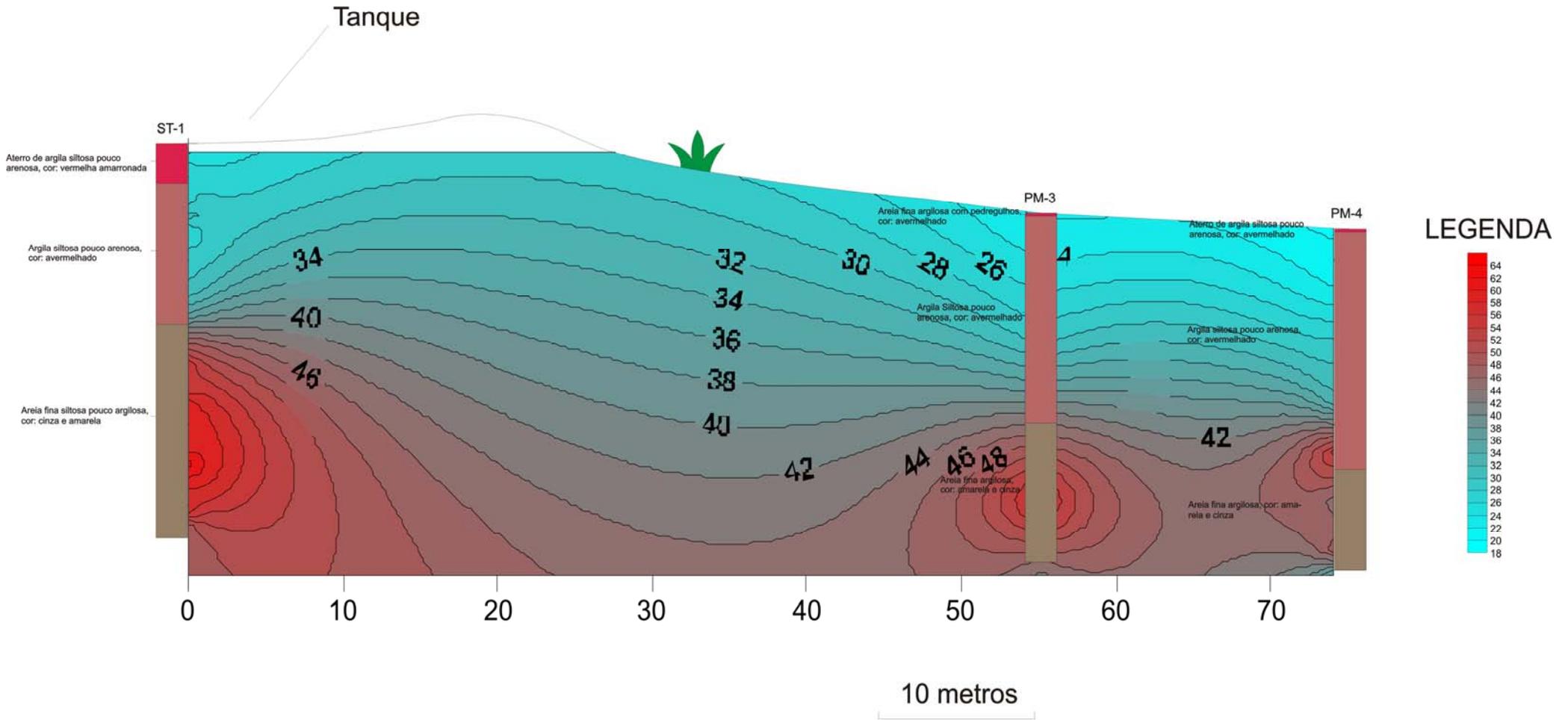
ISOCONCENTRAÇÃO - Rb



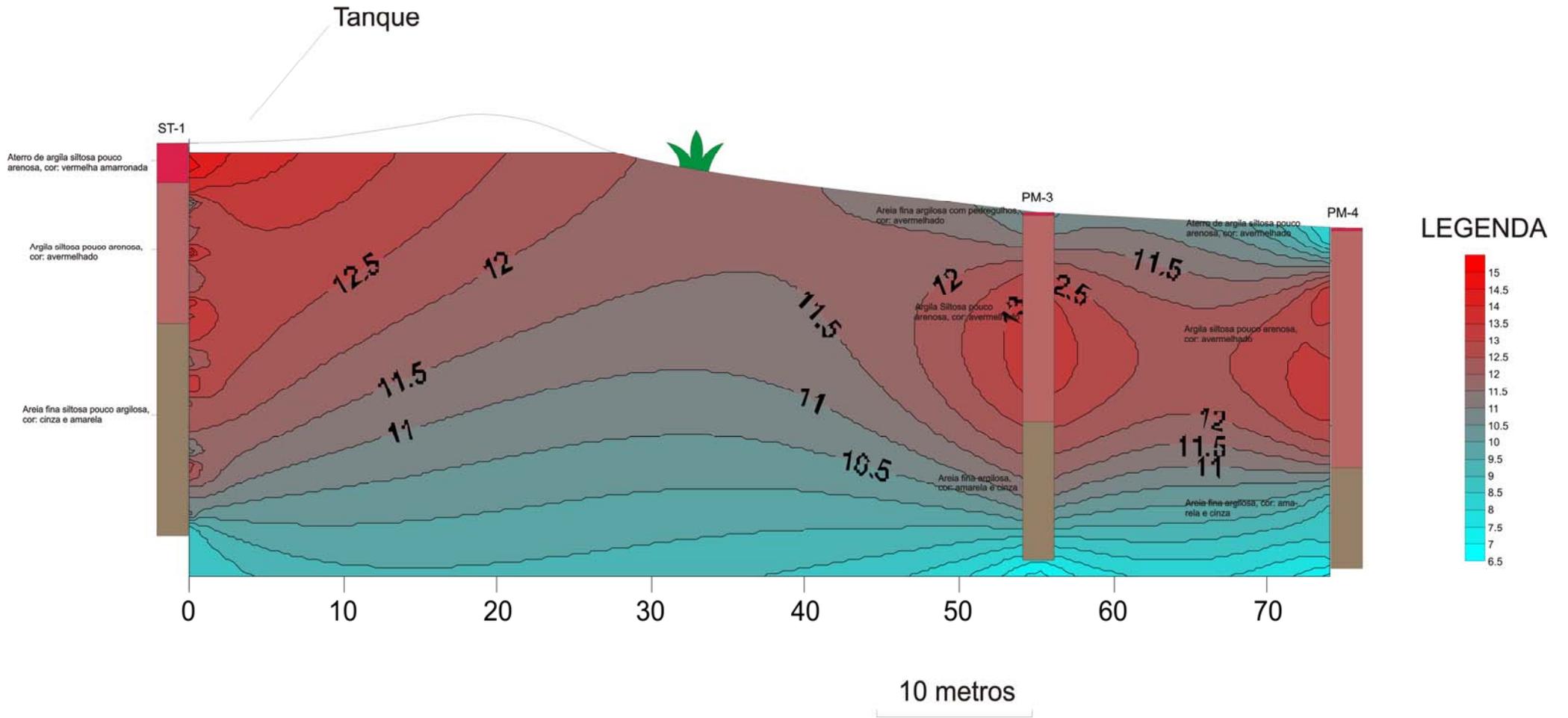
ISOCONCENTRAÇÃO - Sn



ISOCONCENTRAÇÃO - Sr

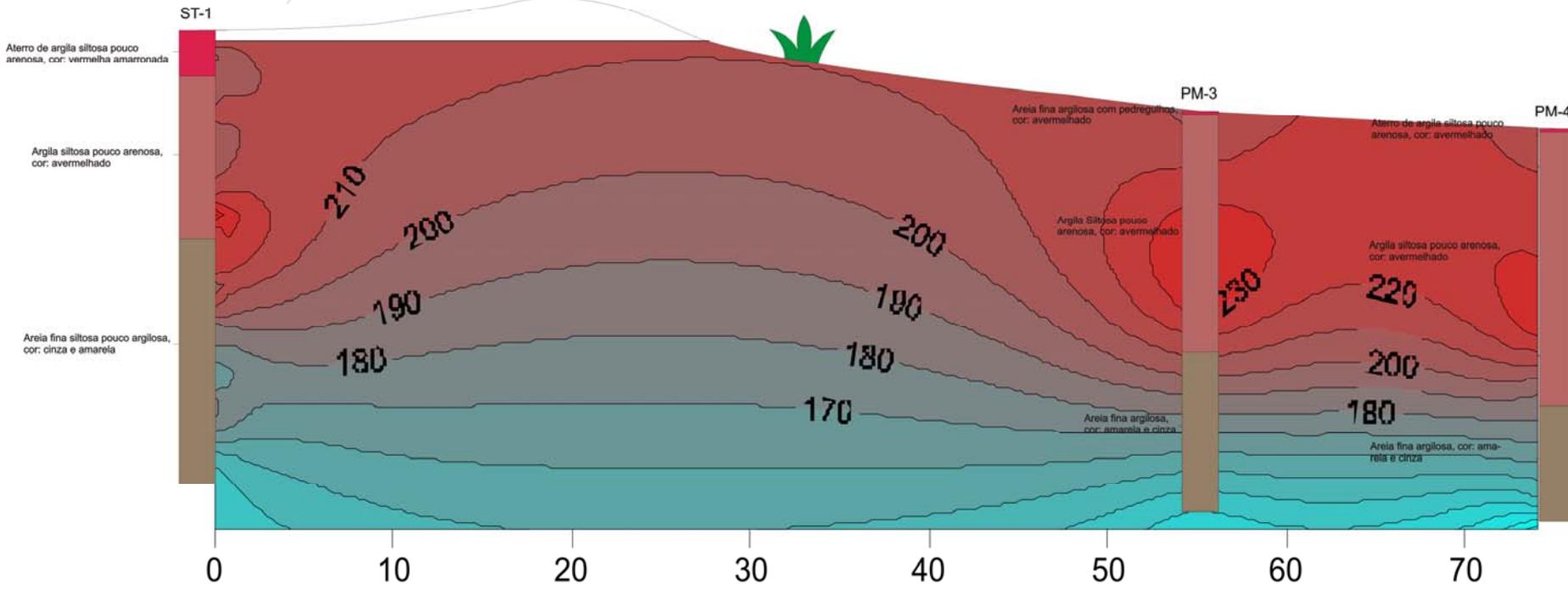


ISOCONCENTRAÇÃO - Th



ISOCONCENTRAÇÃO - V

Tanque

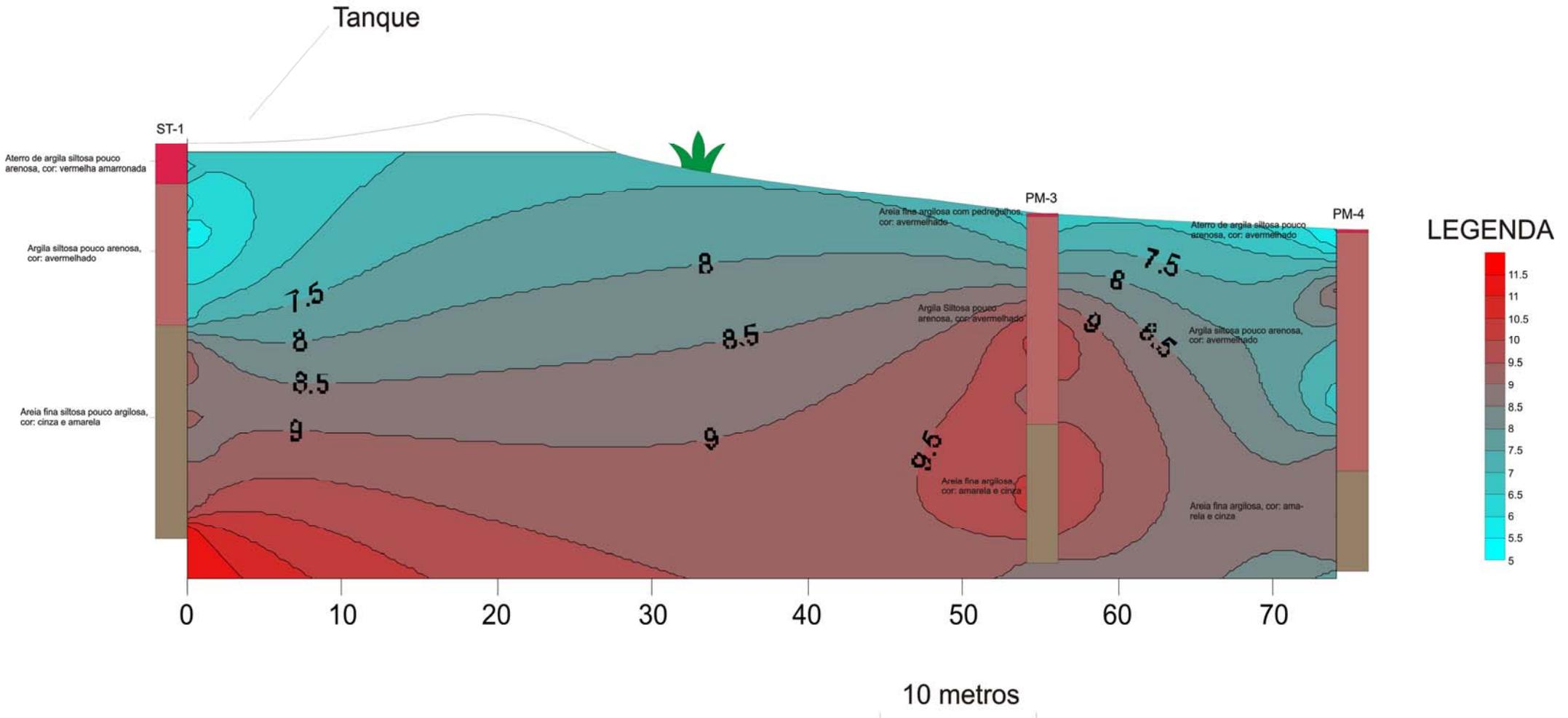


LEGENDA

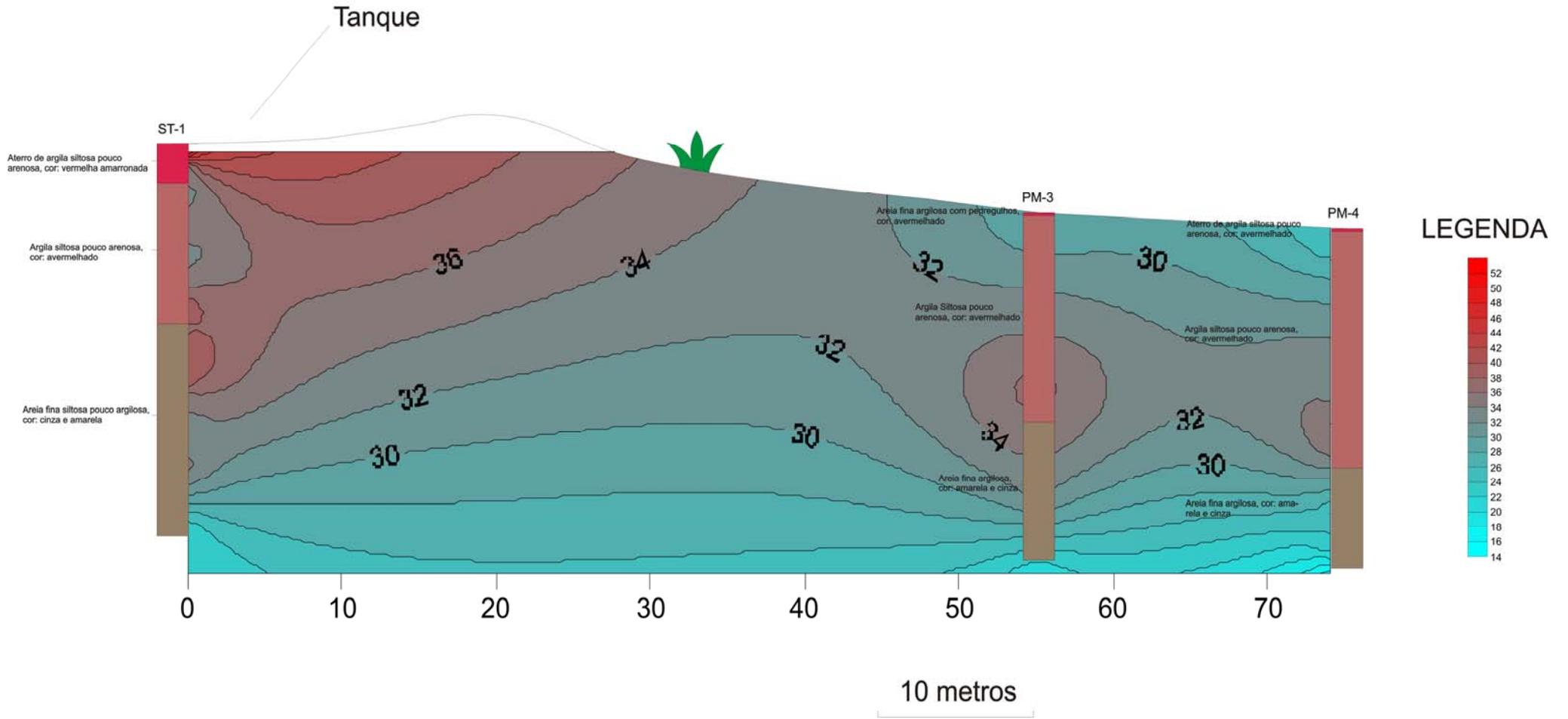


10 metros

ISOCONCENTRAÇÃO - Y



ISOCONCENTRAÇÃO - Zn



ISOCONCENTRAÇÃO - Zr

