

COEFICIENTE DE DIFUSÃO DE NITRATO E POTÁSSIO EM SOLO FERTIRRIGADO COM VINHAÇA

Nitrate and potassium diffusion coefficients in soil irrigated with vinasse

Rejane Nascentes*

Izabel Christina d'A. Duarte Azevedo**

Simone Cristina de Jesus***

Francisco de Deus Fonseca Neto****

Sergio Tibana*****

Lucas Martins Guimarães*****

Fernando Henrique Martins Portelinha*****

RESUMO – No Município de Campos de Goytacazes, RJ, Brasil, a vinhaça (ou vinhoto), subproduto da produção de açúcar e álcool, tem sido utilizada nos canaviais para fertirrigar o solo. Entretanto, se por um lado essa prática favorece as lavouras no que diz respeito à qualidade e ao tempo de maturação da cana-de-açúcar, por outro pode causar a contaminação do lençol freático. Como ainda são poucas as informações sobre o potencial contaminante da vinhaça, o objetivo desse trabalho é determinar, em laboratório, os coeficientes de difusão do potássio e do nitrato, presentes em altas concentrações nesse efluente, para avaliar sua mobilidade no solo de uma área de fertirrigação daquele município, tendo em vista as exigências dos órgãos ambientais. O programa experimental incluiu ensaios de caracterização do solo, análises químicas e físico-químicas e ensaios de difusão em amostras reconstituídas. Os valores determinados estão próximos daqueles encontrados na literatura, em solos argilosos.

SYNOPSIS – In the District of Campos de Goytacazes, RJ, Brazil, the vinasse, final byproduct of sugar and alcohol industry, has been widely used to irrigate the soil in sugarcane plantation areas. However, if on one hand this practice favors the farming concerning the quality and time of maturation of this culture, on the other hand it may cause contamination of groundwater. As there is still little information on vinasse polluting potential to soil and water resources in general, the objective of this work is to determine in laboratory the diffusion coefficients of nitrate and potassium, present in high concentrations in that effluent, in order to evaluate their mobility in a fertirrigation area of that district, in view the requirements of environmental

* Professora Adjunta, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal do Mato Grosso.
E-mail: rejanenascentes@yahoo.com.br

** Professora Associada, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa.
E-mail: iazevedo@ufv.br

*** Engenheira Civil, Bolseira de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa.
E-mail: sicjesus22@yahoo.com.br

**** Engenheiro Civil. E-mail: ffonseca_neto@yahoo.com.br.

***** Professor Associado, Laboratório de Engenharia Civil, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. E-mail: tibana@uenf.br

***** Engenheiro Civil, Bolseiro de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa.
E-mail: guimaraeslm@yahoo.com.br

***** Engenheiro Civil, Bolseiro de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa.
E-mail: fportelinha@hotmail.com

agencies. The experimental program included soil characterization tests, chemical and physical-chemical analyses and diffusion tests in reconstituted soil samples. The values of effective diffusion coefficients determined for potassium and nitrate are close to those found in the literature for clay soils.

PALAVRAS CHAVE – Contaminação, vinhaça, coeficiente de difusão, ensaios de laboratório.

1 – INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta-se como um dos maiores produtores mundiais de cana-de-açúcar tendo sido estimada em 5,2 milhões de hectares a área plantada com essa cultura no ano de 2002, de acordo com o IBGE (2003).

O cultivo da cana-de-açúcar em território fluminense, onde as condições climáticas e do solo propiciam esse tipo de cultura, é quase tão antigo quanto a história do Estado do Rio de Janeiro (Busato, 2005). Entretanto, as formas de manejo na região pouco ou nada contribuem para proteção e manutenção das características agrícolas desejáveis ao solo.

A agroindústria de açúcar e álcool caracteriza-se, entretanto, pela produção de grande volume de resíduos, como o bagaço, a torta de filtro e, principalmente, a vinhaça, um efluente líquido gerado pelas destilarias no processo de destilação do mosto fermentado, para recuperação do etanol, que se caracteriza por seu alto poder poluidor quando disposta de forma inadequada. Devido ao grande volume gerado no processo de destilação, em média à proporção de 13 litros para cada litro de álcool produzido, além da elevada concentração de matéria orgânica e de características ácidas e corrosivas da vinhaça, seu lançamento nos corpos d'água foi definitivamente proibido, obrigando as indústrias a optarem por outras formas de descarte desse resíduo (Gonçalves *et al.*, 2000).

Com o avanço da tecnologia, da preocupação ambiental e, principalmente, da possibilidade de representar um caminho de economia, vários processos têm sido desenvolvidos para a reutilização dos subprodutos desse tipo de indústria. O bagaço, as folhas e pontas podem gerar energia ou serem aproveitados na reciclagem, em polpa de papel, celulose e aglomerados; a água de lavagem pode ser utilizada na fertirrigação ou mesmo processada para produção de biogás; o melaço pode dar origem ao álcool, podendo também ser usado como aditivo de ração animal.

Tendo em vista os altos teores de nutrientes, potássio, cálcio e magnésio e, principalmente de matéria orgânica, a disposição da vinhaça no solo como fertilizante passou a ser a solução mais empregada pelas usinas. O emprego racional desse resíduo contribui para minimizar os custos da produção agrícola na zona canavieira, substituindo o uso de adubos químicos. Quando aplicada adequadamente, a vinhaça promove melhoria da fertilidade do solo, já que cerca de 150 m³/ha equivalem à adubação de 61 kg/ha de nitrogênio, 40 kg/ha de fósforo, 343 kg/ha de potássio, 108 kg/ha de cálcio e 80 kg/ha de enxofre (Medeiros *et al.*, 2003). Todavia, quando usada para esse fim, as quantidades não devem ultrapassar a capacidade de retenção de água do solo (Vieira, 1986), uma vez que pode ocorrer a lixiviação de vários desses elementos, principalmente do nitrato e do potássio, presentes em grande quantidade nesse resíduo, possibilitando a contaminação do lençol freático. Além disso, uma carga excessiva de nutrientes pode comprometer a qualidade da cana-de-açúcar, como consequência da sua aplicação prolongada no solo, evidenciado em alguns estudos realizados (Gonçalves *et al.*, 2000).

Em virtude do crescente uso da vinhaça, muitas vezes de forma indiscriminada e sem qualquer critério técnico, como fonte de nutrientes e da escassez de informações sobre seu potencial contaminante ao solo e aos recursos hídricos em geral, é objetivo do presente trabalho determinar, em laboratório, os coeficientes de difusão efetiva do potássio e do nitrato para avaliar sua mobilidade em solo de uma área de fertirrigação do Município de Campos dos Goytacazes no Rio de Janeiro.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Generalidades

“Numa entrevista ao jornal The New York Times, publicada em 1925, Henry Ford já profetizava: *o álcool é o combustível do futuro*. Demoram cinquenta anos - embalados por duas graves crises no abastecimento de petróleo - para que um país adotasse o conselho de um dos pioneiros da indústria automobilística e voltasse seus esforços para a criação de uma alternativa energética aos derivados fósseis. Por ironia, a solução veio, há 28 anos, de um país em desenvolvimento, que implantou um programa de álcool com o propósito de garantir sua segurança energética, iniciando uma verdadeira revolução no setor de combustíveis. Essa honra coube ao Brasil” (Jardim, 2007).

O Proálcool - Programa Brasileiro de Alcool foi criado em 14 de novembro de 1975 pelo decreto nº 76.593, com o objetivo de estimular a produção do álcool, visando o atendimento das necessidades dos mercados interno e externo e da política de combustíveis automotivos. De acordo com o decreto, a produção do álcool oriundo da cana-de-açúcar, da mandioca ou de qualquer outro insumo deveria ser incentivada por meio da expansão da oferta de matérias-primas, com especial ênfase no aumento da produção agrícola, da modernização e ampliação das destilarias existentes e da instalação de novas unidades produtoras, anexas a usinas ou autônomas, e de unidades armazenadoras.

As etapas na produção do açúcar e do álcool diferem apenas a partir da obtenção do suco, que pode ser fermentado para a produção de álcool ou tratado para o açúcar.

A decisão de produção de etanol a partir de cana-de-açúcar foi política e econômica, envolvendo investimentos adicionais. Tal decisão foi tomada com o objetivo de reduzir as importações de petróleo, então com um grande peso na balança comercial externa. Nessa época, o preço do açúcar no mercado internacional vinha decaindo rapidamente, o que tornou conveniente a mudança de produção de açúcar para álcool.

Trinta anos depois do início do Proálcool, o Brasil vive uma nova expansão dos canaviais com o objetivo de oferecer, em grande escala, o combustível alternativo. O plantio avança além das áreas tradicionais, do interior paulista e do Nordeste, e espalha-se pelos cerrados. A corrida para ampliar unidades e construir novas usinas é movida por decisões da iniciativa privada, convicta de que o álcool terá um papel cada vez mais importante como combustível, no Brasil e no mundo.

A tecnologia dos motores *flex fuel* veio dar novo fôlego ao consumo interno de álcool. O carro que pode ser movido à gasolina, álcool ou uma mistura dos dois combustíveis foi introduzido no país em março de 2003 e conquistou rapidamente o consumidor. Hoje a opção já é oferecida para quase todos os modelos das indústrias e, os automóveis bicomcombustíveis ultrapassaram os movidos à gasolina na corrida do mercado interno.

Um estudo da União da Indústria de Cana-de-Açúcar – Única (<http://www.portalunica.com.br/portalunica>) aponta que o setor terá que atender até 2010 uma demanda adicional de 10 bilhões de litros de álcool, além de sete milhões de toneladas de açúcar. Para incrementar a produção, será preciso levar mais 180 milhões de toneladas de cana para a moagem, com expansão dos canaviais estimada em 2,5 milhões de hectares até 2010. Esses investimentos deverão criar 360 mil novos empregos diretos e 900 mil indiretos (<http://www.biodieselbr.com/proalcool/pro-alcool.htm>).

De acordo com Szmrecsányi (1994), a ampliação dos canaviais para a produção de álcool acarretou a intensificação de pelo menos dois grandes problemas ambientais: a degradação de ecossistemas e poluição atmosférica provocada pelas queimadas, e a poluição de cursos d'água e águas subterrâneas provocada pela aplicação excessiva da vinhaça *in natura*.

2.2 – Processo de fabricação de álcool

O processo industrial de produção de açúcar e de álcool consiste basicamente na extração do caldo da cana, precipitação e filtração das impurezas com uso de leite de cal e dióxido de enxofre,

evaporação, cozimento, cristalização e secagem dos cristais de açúcar. Nesse processo, um subproduto importante é o melaço, que nas destilarias anexas, é utilizado na fabricação do álcool etílico (Casarini, 1989). Na Figura 1 apresentam-se três etapas da produção do etanol: fermentação, destilação e tratamento do efluente.

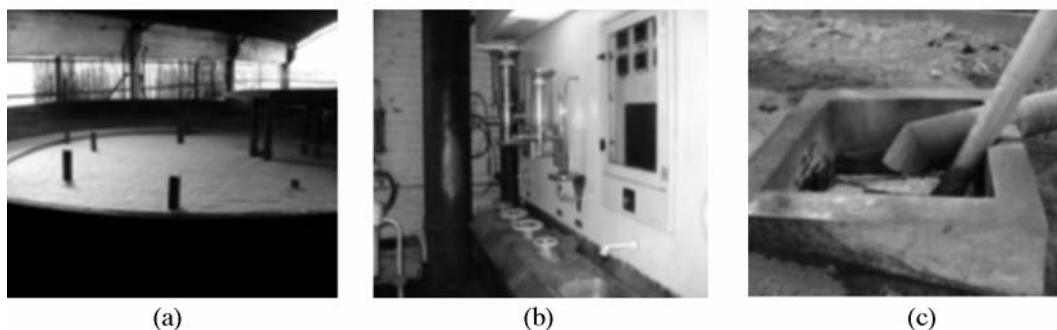


Fig. 1 – Processo de produção do etanol: (a) Fermentação; (b) Destilação; (c) Tratamento.

A fermentação consiste na moagem, cozimento e sacarificação. A produção do álcool por via fermentativa baseia-se na transformação de uma fonte de carboidrato em álcool por ação de um microorganismo, seguida de destilação para separar o álcool dos demais produtos de fermentação. Como efluentes líquidos geram-se nas destilarias de álcool e aguardente a vinhaça, a água amoniacal, a água dos destiladores e as águas da lavagem da cana, do pátio e de maquinários. Dentre esses, a vinhaça, resultante da destilação do mosto fermentado (caldo de cana, melaço ou xarope diluído) e gerada em grandes quantidades, é o resíduo que possui maior carga poluidora, em razão da elevada demanda química de oxigênio (DBO), que pode variar de 20.000 a 35.000 mg/L. O processamento de 1000 toneladas de cana-de-açúcar rende, nas usinas de produção de álcool, em média, 910 m³ de vinhaça. No caso de usinas açucareiras com destilaria, a geração desse resíduo está entre 150 e 300 m³ por cada 1000 toneladas de cana-de-açúcar processada (Matos, 2004).

2.3 – Nitrogênio e Potássio

O nitrogênio apresenta-se sob várias formas: nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), amônia (NH_3), íon amônio (NH_4^+), óxido nitroso (N_2O), nitrogênio molecular (N_2), nitrogênio orgânico dissolvido (peptídeos, purinas, aminas, aminoácidos, etc.), nitrogênio orgânico particulado (bactérias, fitoplâncton, zooplâncton e detritos), etc.

Do total de nitrogênio da Terra, 98% encontram-se na litosfera (solos, rochas, sedimentos, materiais fósseis).

O nitrogênio pode ficar estável na forma de amônio, sendo retido nos sítios de troca nas argilas 1:1 e 2:1 e matéria orgânica do solo, ou ser fixado por certos tipos de argila 2:1; ser convertido a nitrito ou nitrato por nitrificação; ser absorvido pelas plantas ou ser utilizado (imobilizado) por organismos heterotróficos na decomposição de outros resíduos orgânicos.

Na nitrificação, o íon ou gás amônio, NH_4^+ , produzido por amonificação ou adicionado via fertilizantes, é convertido a nitrito (NO_2^-) e, em seguida transformado em nitrato (NO_3^-).

O nitrato produzido pode ser absorvido pelas plantas, ser utilizado por microorganismos, ser perdido por lixiviação ou reduzido para compostos voláteis (desnitrificação).

Enquanto o nitrogênio estiver na forma do cátion amônio, a possibilidade de sua perda por lixiviação é baixa. Entretanto, em condições normais de solo cultivado, o amônio é oxidado a nitrato, íon

de carga negativa que apresenta grande mobilidade nos solos. O nitrato, como ânion, não é adsorvido em quantidades significativas no solo, sendo predominantemente repelido pelas cargas negativas presentes nas superfícies das frações sólidas ativas do solo. Por essa razão, movimenta-se livremente com a água, é facilmente lixiviado através do perfil do solo e pode vir a contaminar as águas subterrâneas se houver condições favoráveis para a drenagem e altos índices pluviométricos no local. Em solos argilosos tem-se verificado que o nitrato é capaz de se movimentar à velocidade aproximada de 0,5 mm para cada mm de chuva. Se o subsolo, entretanto, apresentar capacidade de troca aniônica (CTA), a lixiviação de nitratos pode se reduzir (Sanchez, 1976). Concentrações de nitrato acima de 20 mg.L⁻¹ podem causar metahemoglobinemia e os compostos nitrogenados provocar câncer.

Potássio (K) é um termo genérico usado para uma grande variedade de minerais potássicos. Constitui aproximadamente 2,4% em peso da crosta terrestre. É o sétimo elemento mais abundante, largamente distribuído, mas devido à sua alta reatividade e afinidade com outros elementos nunca ocorre em sua forma elementar. Está presente em rochas, solos, oceanos, lagos e salinas residuais de lagos salgados, embora nessas ocorrências raramente seja observado com teor superior a 10%. É um nutriente essencial para as plantas e um dos três nutrientes primários, como o nitrogênio e o fósforo.

O principal uso dos sais de potássio é na agricultura, sendo que mais de 95% de sua produção mundial são usados como fertilizante.

A maioria dos solos contém milhares de quilos de potássio (geralmente, cerca de 20.000 kg/ha), e apenas uma pequena fração fica disponível para as plantas, provavelmente, menos de 2%.

O potássio no solo existe em três formas: não disponível; lentamente disponível e disponível. O potássio não disponível está fortemente retido na estrutura dos minerais das rochas e é liberado, muito lentamente, à medida que os minerais são intemperizados. O potássio lentamente disponível é aquele fixado ou retido entre as lâminas de certas argilas do solo. O potássio prontamente disponível é formado pelo potássio encontrado na solução do solo mais aquele adsorvido, em forma trocável, pela matéria orgânica e pela argila do solo.

O potássio não se movimenta muito no solo, exceto em solos arenosos e orgânicos. Ao contrário do nitrogênio e de outros nutrientes, esse elemento tende a permanecer onde é colocado. O movimento de K ocorre geralmente por difusão, é lento e de curtas distâncias. De modo geral, solos que apresentam alta capacidade de troca catiônica (CTC) têm maior capacidade de armazenamento e suprimento de K.

2.4 – Impactos ambientais da disposição de águas residuárias

Águas residuárias agroindustriais e domésticas são geralmente ricas em macronutrientes, nitrogênio, enxofre, cálcio e magnésio, e micronutrientes, principalmente zinco, cobre, manganês e ferro, para as plantas, microflora e fauna terrestre.

No caso do uso dessas águas para irrigação, o excesso de nitrogênio, bicarbonato e magnésio, bem como pH anormal podem causar sérios problemas às culturas, como o crescimento excessivo, maturação tardia e baixa qualidade de produção, dentre outros.

Impactos positivos podem acontecer quando há introdução de nutrientes ao meio líquido, como o nitrogênio e o fósforo, indispensáveis ao crescimento de microorganismos responsáveis pela degradação do material orgânico em solução na água.

Os impactos negativos superam os positivos, razão pela qual têm sido motivo de preocupação para os responsáveis pela gestão de recursos hídricos.

Mesmo que o lançamento das águas residuárias não seja realizado diretamente nos corpos hídricos, pode ocorrer lançamento indireto caso haja carreamento de solo e poluentes por escoamento superficial, em especial em áreas de declives, quando a aplicação é realizada em quantidades excessivas.

sivas e em períodos de intensa atividade pluviométrica. As consequências desses lançamentos são o decréscimo da concentração de oxigênio dissolvido no meio, eutrofização, risco de disseminação de patógenos, entre outros.

O lançamento direto é a forma mais impactante de poluição cujas consequências são, além daquelas mencionadas para o lançamento indireto, o aumento da concentração dos sólidos em suspensão, com consequente alteração da turbidez, e a formação de depósitos de lodo no fundo do corpo hídrico. A elevação da turbidez das águas dificulta a entrada da luz no meio, diminuindo a atividade fotossintética das algas, enquanto a formação de lodo provoca o assoreamento dos cursos d'água.

A contaminação de águas subterrâneas com nitrato pode ser significativa quando há aplicação, de forma inadequada de fertilizantes e resíduos agrícolas, agroindustriais e urbanos ricos em nitrogênio no solo. A aplicação desses resíduos ou fertilizantes em taxas acima da capacidade de absorção pelas plantas proporciona a lixiviação do nitrogênio.

Enquanto o nitrogênio estiver na forma do cátion amônio, a possibilidade de sua perda por lixiviação é baixa. Entretanto, em condições normais de solo cultivado, o amônio é oxidado a nitrato, íon de carga negativa, que se move mais livremente com a água do solo. A lixiviação pode ocorrer se o nitrato estiver presente em grandes quantidades no solo antes do plantio, quando a cultura não estiver utilizando esse nutriente com rapidez, ou, ainda, quando a irrigação ou chuva exceder a capacidade de retenção do solo, e o requerimento de umidade de cultura (Loehr, 1977; Oliveira, 1993).

Como o nitrogênio na forma de nitrato apresenta grande mobilidade nos solos, poderá vir a contaminar as águas subterrâneas. Concentrações de nitrato acima de 20 mg.L⁻¹ podem causar metahemoglobinemia e compostos nitrogenados provocar câncer.

Além da poluição das águas, outros riscos potenciais para o ambiente pela aplicação inadequada de resíduos orgânicos são a salinização do solo, efeitos prejudiciais à estrutura e macroporosidade do solo, e contaminação de homens e animais por agentes patogênicos presentes nesses resíduos.

2.5 – Definição e caracterização da vinhaça in natura oriunda de diferentes fontes de carboidratos

A vinhaça (ou vinhoto) é um efluente de usinas de destilaria de álcool e aguardente, resultante da destilação do mosto fermentado (caldo de cana, melaço ou xarope diluído), gerada em grandes quantidades. Dos efluentes produzidos pelas destilarias é o que possui maior carga poluidora, com demanda química de oxigênio (DQO) variando de 20.000 a 35.000 mg/L. A quantidade de vinhaça produzida é função do teor alcoólico obtido na fermentação, de modo que a proporção pode variar de 10 a 18 litros de vinhaça por litro de álcool produzido.

A vinhaça é um líquido de coloração verde-castanha que apresenta turbidez elevada, alta concentração de sólidos sedimentáveis e forte odor fétido, que tem origem nas reações físicas e químicas e da ação de microorganismos na decomposição da matéria orgânica. Apresenta pH em torno de 3-5 e temperatura próxima aos 100° C quando deixa a indústria. Sua composição é extremamente variável, dependendo da composição do vinho atrelado à destilação, que por sua vez está relacionada com a natureza e composição da matéria prima, sistema usado no preparo do mosto e método de fermentação adotado (Sena, 1998).

Há três tipos de vinhaça na indústria sucroalcooleira: a proveniente do mosto de caldo de cana, do mosto melaço, e o resultante da mistura destes dois (Kiehl, 1985).

A composição básica da vinhaça é de 93% de água e 7% de outras substâncias sólidas como matéria orgânica e mineral, possui alto teor de potássio (K) e nitrogênio total (N), além de cálcio (Ca), magnésio (Mg) e fósforo (P) em menores concentrações.

No Quadro 1 apresentam-se algumas características físicas, químicas e biofísicas da vinhaça, segundo vários autores (Matos, 2004).

Quadro 1 – Características quali-quantitativas da vinhaça procedente de mostos de melaço, caldo e mosto.

Parâmetro	Melaço	Caldo	Mosto
pH	4,2 – 5,0	3,7 – 4,6	4,4 – 4,6
Temperatura(°)	80 – 100	80 – 100	80 – 100
DBO (mg/L O ₂) (1)	25.000	6.000 – 16.500	19.800
DQO (mg/L O ₂) (2)	65.000	15.000 – 33.000	45.000
Sólidos totais (mg/L)	81.500	23.700	52.700
Sólidos voláteis (mg/L)	60.000	20.000	40.000
Sólidos fixos (mg/L)	21.500	3.700	12.700
Nitrogênio (mg/L N)	450 – 1.610	150 – 700	480 – 710
Fósforo (mg/L P ₂ O ₅)	100 – 290	10 – 210	9 – 200
Potássio (mg/L K ₂ O)	3.740 – 7.830	1.200 – 2.100	3.340 – 4.600
Cálcio (mg/L CaO)	450 – 5.180	130 – 1.540	1.330 – 4.570
Magnésio (mg/L MgO)	420 – 1.520	200 – 490	580.700
Sulfato (mg/L SO ₄ ²⁺)	6.400	600 – 760	3.700 – 3.730
Carbono (mg/L C)	11.200 – 22.900	5.700 – 13.400	8.700 – 12.100
Relação C/N	16 – 16.27	19.7 – 21.07	16.4 – 16.43
Matéria Orgânica (mg/L)	63.400	19.500	3.800
Subst. Redutoras (mg/L)	9.500	7.900	8.300

Fonte: Matos, 2004.

2.6 – O descarte e a aplicação da vinhaça

O destino final que se dava a vinhaça *in natura* era seu lançamento nos corpos receptores. O que se imaginava era que, com a aplicação da vinhaça, o solo poderia tornar-se mais ácido, já que esse resíduo apresenta baixo valor de pH. De acordo com Kiehl (1985), esse pensamento perdurou por muito tempo até que ocorreu um vazamento em um depósito de uma usina situada nas proximidades da cidade de Piracicaba, SP, Brasil, que inundou parte de sua propriedade, fertilizando-a. Segundo Hespanhol (1979), ao se fazer a análise comparativa do pH do terreno que havia sido fertilizado com a vinhaça com o valor determinado em terreno próximo onde não ocorreu vazamento, constatou-se que o solo com a vinhaça passou a alcalino, fato este atribuído a humificação da matéria orgânica do vinhoto na forma coloidal, a ação dos húmus sobre o alumínio e a formação de humatos alcalinos.

Mesmo apresentando natureza ácida, a vinhaça altera de forma acentuada o pH do solo, elevando-o para níveis ideais de alcalinidade. Isso se deve à degradação da matéria orgânica e também à grande quantidade de bases trocáveis que são acrescentadas ao solo.

De acordo com Cortez *et al.* (1992), desde 1975, já existia preocupação com o destino final e as futuras consequências que a vinhaça poderia acarretar ao meio ambiente. Algumas alternativas de aproveitamento racional desse resíduo foram apresentadas, dentre elas: o uso no próprio cultivo de cana como fertirrigação; tratamento químico com adição de calcário e sais de alumínio e ferro; processos anaeróbios como lagoas anaeróbias, digestão anaeróbia e tratamento anaeróbio por bactérias. Dentre essas possibilidades a que mais se destacou foi a fertirrigação, devido ao seu baixo custo de implantação e manutenção. Outros usos para a vinhaça com potencial econômico estão descritos no Quadro 2.

Para Sena (1998), a vinhaça, por ter uma quantidade significativa de sais minerais e de matéria orgânica, poderia ser utilizada como fertilizante, ou como fonte de matéria prima para ração animal e até mesmo como material para construção civil. Sendo assim, seu aproveitamento além de representar uma reciclagem de recursos naturais com valor agregado, permitiria atender com mais eficiência a legislação vigente de controle da poluição. Ainda, a utilização racional da vinhaça *in natura* na fertirrigação poderia alcançar um mercado potencial de 270 mil toneladas de fertilizantes NPK, podendo substituir de forma significativa o uso de fertilizantes comerciais para a cultura canavieira.

Quadro 2 – Uso potencial da vinhaça.

Processo	Vantagens	Desvantagens
Fertirrigação	Método mais simples de ser adotado, além de mais econômico.	Transporte dispendioso; Aplicação da vinhaça em longo prazo: efeito desconhecido.
Ração animal	Fácil de ser implantado e de baixo custo.	
Biodigestão/Biogás	Geração de energia útil, redução de DBO e uso como fertilizante.	Dispendioso e exige alta tecnologia.
Combustão em caldeiras	Disposição completa, produção de energia útil e recuperação do potássio das cinzas.	Pouco pesquisado e testes em pequena escala.
Produção de Proteínas	Alimento e não deixa resíduo.	Dispendioso e pouco pesquisado.

Fonte: Cortez et al., 1992.

Atualmente, a aplicação de vinhaça na lavoura é prática adotada por várias usinas, com tecnologia conhecida e bem definida, existindo inúmeros ensaios que comprovam os resultados positivos obtidos na produtividade agrícola, associados à economia dos adubos minerais. Na região Norte Fluminense, entretanto, aplicação da vinhaça *in natura* nos canaviais é realizada de forma indiscriminada e sem qualquer critério técnico. Sabe-se que o manejo inadequado desse resíduo *in natura* como fertilizante pode provocar a saturação do solo levando à sua contaminação e dos recursos hídricos, uma vez que a intensidade do uso desse resíduo na fertirrigação dos canaviais, acarreta efeito cumulativo de certos nutrientes, em especial o potássio (Manhães *et al.*, 2002).

Metais pesados têm sido detectados em efluentes de usinas de destilarias de álcool. Especificamente foram encontrados cromo, cobre, níquel e zinco em níveis significativos em efluentes de várias destilarias. Enquanto alguns metais pesados podem ser introduzidos pelas substâncias químicas usadas no processo de fabricação do etanol, a corrosão esperada da tubulação e dos tanques pode contribuir para a presença desses elementos nos efluentes (Wilkie *et al.*, 2000).

2.7 – Principais mecanismos de transporte de contaminante em solos saturados

São inúmeros os fenômenos que controlam o transporte de contaminantes em meios porosos, em que o contaminante considerado é a massa de alguma substância tóxica dissolvida (poluente ou soluto), movendo-se com algum fluido (solvente) nos vazios do meio poroso (solo), esteja ele saturado ou não (Nobre, 1987).

De acordo com Gillham (1981), os processos que regem o transporte de poluentes em regimes hidrogeológicos podem ser agrupados em três categorias:

- (1) Física: advecção, dispersão, difusão molecular, retenção fluida e transporte coloidal;
- (2) Química: sorção, decaimento radioativo, precipitação, co-precipitação e oxi-redução; e
- (3) Bioquímica: biodegradação e biotransformação.

Os processos de migração e retenção são influenciados por diversos fatores relacionados ao fluido percolante (tipo, concentração, densidade, viscosidade, solubilidade, polaridade, DBO e DQO), às características do próprio solo (tipo, mineralogia, granulometria, estrutura, capacidade de troca iônica, tipo de cátions adsorvidos, tipo e teor de matéria orgânica), e às condições ambientais (condições hidrogeológicas, variação de temperatura no tempo e com a profundidade, condições aeróbicas e anaeróbicas, potencial de oxi-redução, etc.) (Nobre, 1987).

2.7.1 – Difusão Molecular e isotermas de sorção

O processo de difusão, também chamado autodifusão, difusão molecular ou difusão iônica é um fenômeno de transporte de massa que resulta de variações na concentração de um soluto na fase líquida. Este fenômeno pode ocorrer tanto em gases, fluidos e sólidos (Lerman, 1979). Nesse processo, os constituintes moleculares ou iônicos se deslocam e se misturam randomicamente, sob a influência de sua energia cinética na direção dos gradientes de concentração ou seja, a difusão envolve o movimento de pontos de baixo potencial osmótico para pontos de mais alto potencial osmótico. Esse processo independe da existência de um movimento hidráulico e cessa somente quando os gradientes de concentração se tornam nulos.

A determinação do coeficiente de difusão efetiva baseia-se, de modo geral, nas leis de Fick. A primeira lei de Fick descreve o fluxo difusivo permanente de solutos não reativos. A segunda governa o transporte difusivo de solutos reativos, sujeitos a reações de sorção reversíveis (Bear, 1972; Freeze & Cherry, 1979) e é dada por:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_e}{R_d} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

em que c é a concentração de equilíbrio do soluto; t é o tempo; D_e é o coeficiente de difusão efetiva; x é a direção de transporte e R_d é o fator de retardamento, determinado em laboratório, a partir de ensaios em coluna ou de equilíbrio em lote, de acordo com a equação (2):

$$R_d = 1 + \frac{\gamma_d}{\theta} \frac{\partial S}{\partial c} \quad (2)$$

em que γ_d é a massa específica do solo seco; θ é o teor de umidade volumétrico; e S é a concentração sorvida, expressa como massa de soluto sorvida por massa de solo.

A extensão da sorção de um dado soluto é, frequentemente, estimada por uma função de distribuição denominada isoterma de sorção, obtida em laboratório a partir de ensaios de equilíbrio em lote. As isotermas de sorção são, portanto, curvas determinadoras da partição do soluto entre as fases líquida e sólida, em equilíbrio com diferentes concentrações de soluto. Equações teóricas são usualmente empregadas para ajustar as isotermas obtidas experimentalmente. Dentre as relações mais comumente utilizadas para representar sorção não-linear destacam-se as isotermas de Freundlich e de Langmuir (Reddi *et al.*, 2000).

A expressão matemática correspondente à isoterma de Langmuir é

$$S = \frac{S_m b c}{1 + b c} \quad (3)$$

em que S_m é a capacidade de sorção do solo em relação à substância de interesse; b é um parâmetro que representa a taxa de sorção ($L^3 M^{-1}$) e c é a concentração de equilíbrio do soluto. Os parâmetros S_m e b são determinados a partir de curvas $1/S$ vs. $1/c$, obtidas nos ensaios de equilíbrio em lote.

A isoterma de Freundlich, descrita pela equação (4), é um modelo empírico alternativo que, muitas vezes, fornece uma melhor descrição quantitativa da sorção:

$$S = K_f c^\epsilon \quad (4)$$

em que K_f e ϵ são constantes determinadas também executando-se ensaios de equilíbrio em lote. Para $\epsilon = 1$, a Equação 4 recai na relação linear para a sorção. Do mesmo modo que os parâmetros da isoterma de Langmuir, os parâmetros de Freundlich são também determinados executando-se ensaios de equilíbrio em lote.

As constantes de cada modelo variam com o solo, o soluto e com as condições ambientais. Deve-se ressaltar que, como estas constantes são determinadas experimentalmente em laboratório, estes valores só se aplicam nas condições de ensaio que, de maneira geral, não representam o que ocorre no campo. De acordo com Yong *et al.* (1992), as isotermas devem ser usadas apenas como uma representação qualitativa da situação de campo. Além do mais, como cada equação está baseada em hipóteses diferentes, uma isoterma poderá ser uma boa representação em alguns casos e não ser adequada a outros. Conseqüentemente, em cada situação, deve-se identificar a curva que melhor se ajusta aos resultados obtidos dos ensaios.

2.8 – Ensaios de laboratório

2.8.1 – Ensaio de difusão

Dentre os métodos utilizados para medir o coeficiente de difusão de espécies dissolvidas em solos argilosos saturados e que simulam a difusão transiente unidimensional citam-se: da coluna, com concentração constante ou decrescente da fonte contaminante; da meia-célula; e o método do reservatório duplo ou simples (Shackelford e Daniel, 1991). Para a maioria dos ensaios, as hipóteses assumidas na formulação teórica são que: (1) as espécies migram de modo compatível com a lei de Fick; (2) os solutos reativos estão envolvidos somente nas interações por adsorção lineares instantâneas; (3) os coeficientes de difusão e adsorção são uniformes através da camada de solo e não variam em relação ao tempo; e (4) a camada de solo é homogênea em relação à porosidade efetiva e à densidade seca do solo (Barone, 1990).

O ensaio do reservatório simples pode ser realizado admitindo-se a concentração de soluto no reservatório constante ou decrescente com o tempo. No primeiro caso, a concentração das espécies de interesse é mantida constante na solução em contato com a amostra de solo saturada. O tempo de duração do ensaio deverá ser suficientemente longo para permitir que o perfil de difusão se estenda mas não atinja a outra extremidade da amostra de solo. Ao final do ensaio, a camada de solo é seccionada em um número de fatias e é medida a concentração das espécies na água intersticial de cada uma das fatias. Se o perfil de difusão não penetra completamente através do solo, o meio pode ser tratado como infinito na profundidade, de modo que as condições iniciais e de contorno são dadas, respectivamente, por:

$$c(z = 0, t = 0) = c_0 \quad (5)$$

$$c(z > 0, t = 0) = 0$$

$$c(z = 0, t > 0) = c_0 \quad (6)$$

$$c(z = \infty, t > 0) = 0$$

em que c é a concentração da espécie na água intersticial do solo; c_0 é a concentração na solução afluyente; z é a profundidade; t é o tempo. Para essas condições, a solução para a equação de difusão (Equação 1) unidimensional (Crank, 1975 citado por Barone, 1990) dada por:

$$\frac{c}{c_0} = \operatorname{erfc} \frac{z}{2(D^* t)^{1/2}} \quad (7)$$

em que o coeficiente de difusão aparente, D^* , é definido como:

$$D^* = \frac{D_e}{\left(1 + \frac{\gamma_d K_d}{n'}\right)} = \frac{D_e}{R_d} \quad (8)$$

e K_d é o coeficiente de distribuição (sorção linear); γ_d é a densidade do solo seco e n' é a porosidade efetiva.

O ensaio do reservatório simples pode ser realizado, também, admitindo-se a concentração de soluto no reservatório decrescente com o tempo. Trata-se do mesmo tipo de ensaio denominado ensaio de Barone *et al.* (1989). O tratamento matemático é similar ao apresentado anteriormente, e o programa computacional POLLUTEv6® pode ser utilizado na obtenção dos parâmetros. Admitindo as hipóteses descritas anteriormente, é possível demonstrar que a concentração no reservatório, c_s , é uma função da concentração inicial, c_0 , do volume de solução, da área da seção transversal da amostra de solo, e do fluxo de massa, J_s , através da superfície (S) da amostra. Esta condição de contorno é expressa pela equação:

$$c_s(t) = c_0 - \frac{1}{h_s} \int_0^t J_s(t) dt \quad (9)$$

em que h_s é a altura da solução fonte no reservatório, calculada como sendo o volume de solução dividido pela área da seção transversal da amostra de solo, perpendicular à direção da difusão (Barone, 1990). Utilizando a primeira lei de Fick, o fluxo de massa pode ser relacionado ao gradiente de concentração através da superfície da amostra de solo, de modo que,

$$J_s(t) = -n' D_e \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_s \quad (10)$$

Como a base da célula é impermeável, a condição de contorno na base é de fluxo nulo, ou seja,

$$J_b(t) = -n' D_e \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_b = 0 \quad (11)$$

Para as condições de contorno dadas pelas Equações 10 e 11, Rowe & Booker (1985), propuseram uma solução semi-analítica para a equação de difusão unidimensional (Equação 1), que foi implementada no programa computacional POLLUTEv6® (Rowe & Booker, 1994).

2.8.2 – Equilíbrio em lote

Esse ensaio tem por objetivo determinar a relação entre a massa de soluto adsorvida, normalizada em relação à massa de solo, e a concentração de equilíbrio, para diferentes valores de concentração.

Consiste, inicialmente, em se misturar, em um frasco de reação, um determinado volume, V_1 , do soluto de interesse com concentração conhecida, c_0 , a uma dada massa de solo seco, m_s , por um período de tempo que pode variar de horas a dias (usualmente de 24 a 48 horas), centrifugar a amostra até que a mistura atinja um valor de equilíbrio, e analisar uma parcela do líquido sobrenadante para determinar a concentração de equilíbrio, c . A massa de soluto adsorvida, normalizada em relação à massa de solo, S , é determinada a partir da equação (12) (Shackelford & Rowe, 1998).

$$S = \frac{(c_0 - c)V_1}{m_s} \quad (12)$$

Repete-se esse procedimento, a mesma temperatura, para diversos valores de concentração inicial do soluto, de modo a englobar os valores esperados no campo. Os pares de pontos são colocados em um gráfico *c versus S* (isoterma de sorção) e valores do fator de retardamento são determinados para a concentração de interesse ajustando-se um modelo de Langmuir (Equação 3), Freundlich (Equação 4), ou outro modelo, aos pontos ensaiados.

2.9 – Programa computacional POLLUTEv6® (Rowe & Booker, 1994)

O programa POLLUTEv6® é um *software* que fornece a solução da equação de advecção-dispersão unidimensional para depósitos em camadas de extensão finita ou infinita. Utiliza uma técnica de camada finita para modelar a migração do soluto e considera os mecanismos químicos de sorção e de decaimento radioativo e biológico. Essa técnica fornece resultados numericamente estáveis e exatos e requer relativamente pouco esforço computacional. As concentrações de um soluto são calculadas em profundidade, em instantes de tempo definidos pelo usuário.

2.10 – Estudos realizados nessa linha de pesquisa

Ritter *et al.* (2003), realizaram ensaios de difusão no solo do Aterro Metropolitano de Gramacho (RJ) em que a solução contaminante utilizada foi o chorume do próprio aterro. As amostras de solo foram coletadas na barreira lateral construída anteriormente ao aterro, na tentativa de minimizar a migração de chorume. O solo era constituído por 70% de argila de alta plasticidade e apresentava 5% de matéria orgânica, o que lhe conferia uma significativa capacidade de troca catiônica. Tinha como argilomineral predominante a esmectita. O ensaio de difusão foi realizado em um dispositivo do tipo Barone (Barone *et al.*, 1989), com um diâmetro aproximadamente de 10 cm, em um período de três dias. Em seguida, a amostra de solo foi seccionada e o líquido intersticial de cada uma foi submetido à análise química por meio de um equipamento pneumático. Os elementos pesquisados foram cálcio, cloreto, e magnésio. De posse dos resultados dessas concentrações foram traçados os gráficos dos perfis de concentração em que se utilizou o programa POLLUTEv6® (Rowe & Booker, 1994). Os coeficientes de difusão foram determinados admitindo para o parâmetro de sorção (K_d) valor igual a zero. Observou-se dessorção de cálcio e magnésio. Os valores encontrados para os coeficientes de difusão para o cloreto ($D_e = 0,005 \text{ m}^2/\text{ano}$), cálcio ($D_e = 0,004 \text{ m}^2/\text{ano}$) e magnésio ($D_e = 0,004 \text{ m}^2/\text{ano}$) foram da mesma magnitude, mas, entretanto, significativamente baixos.

Jesus (2004) determinou experimentalmente o coeficiente de difusão efetiva do zinco em um solo argiloso compactado. O ensaio de difusão mostrou uma diferença significativa no comportamento do zinco no solo quando se variou o tempo de duração do ensaio. Verificou-se que para um período de ensaio mais longo, o coeficiente de difusão diminuiu, o que poderia ser explicado pelo maior tempo de contato entre o soluto e o solo favorecendo o mecanismo químico da sorção.

Boscov *et al.* (1999), apresentaram um estudo do comportamento de uma argila laterítica quanto aos mecanismos de transportes de poluentes. A metodologia utilizada compreendeu a determinação de parâmetros relativos à difusão, adsorção, dispersão hidrodinâmica, etc. Os metais estudados foram alumínio, arsênio, bário, cádmio, chumbo, cobre, crômio, ferro, manganês, mercúrio, prata e selênio que são monitoradas pela legislação para consumo humano. Ensaios de difusão foram realizados para estimar o coeficiente de difusão dos metais no solo em questão. Os ensaios foram realizados para cada metal individualmente, em que se utilizaram soluções com concentração igual a 100 mg/L e pH=1 e pH=4. Dentre as conclusões apresentadas para os ensaios de difusão com concentração de 100 mg/L e pH=4 citam-se: houve uma diminuição significativa da con-

centração no reservatório de todos os elementos em estudo, principalmente para os cátions tri-valentes devido ao fato de os mesmos sofrerem hidrólise para este valor de pH; o alumínio foi extraído do solo, mas em menor proporção do que o alumínio extraído para pH=1.

3 – MATERIAL E MÉTODOS

3.1 – Solo

O solo foi coletado à profundidade entre 1,0 e 1,5m no campo experimental da usina sucroal-cooleira Coagro, localizada no Município de Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

Foram realizados ensaios de caracterização geotécnica, mineralogia da fração argila e análises químicas e físico-químicas. O solo foi classificado, segundo a USCS, como uma argila de alta plasticidade localizado acima da linha A (CH).

Os ensaios de caracterização geotécnica foram realizados de acordo com as normas técnicas listadas no Quadro 3.

Quadro 3 – Normas Brasileiras para ensaio de caracterização e compactação de solos.

Ensaio	Normas brasileiras
Granulometria	ABNT NBR-7181/84
Limites de consistência (LL e LP)	ABNT NBR-6459/84 e ABNT NBR-7180/84
Peso específico dos sólidos (γ_s)	ABNT NBR-6508/84
Compactação	ABNT NBR-6457/86 e ABNT 7182/86

No Quadro 4 e nas Figuras 2 e 3, apresentam-se, respectivamente, os resultados dos ensaios de caracterização geotécnica e as curvas granulométrica e de compactação.

Quadro 4 – Caracterização geotécnica do solo.

Frações Granulométricas				Índices de Atterberg			Propriedades Físicas			
Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)	Pedregulho (%)	LL (%)	LP (%)	IP (%)	γ_{dmax} (KN/m ³)	Atividade coloidal	γ_s (KN/m ³)	W _{ot} (%)
62,5	35,6	1,9	—	77	32	45	13,2	0,72	26,75	31,7

LL – limite de liquidez; LP – limite de plasticidade; IP – índice de plasticidade; γ_{dmax} – Densidade aparente seca máxima; γ_s – densidade real dos grãos; w_{ot} – teor de umidade ótimo.

O ensaio de permeabilidade foi realizado em permeâmetro de carga variável, em amostra compactada na energia do Proctor normal. A condutividade hidráulica do solo com vinhaça foi realizada na mesma amostra em que se determinou a permeabilidade com água. Observou-se uma ligeira diminuição da permeabilidade do solo com vinhaça nos primeiros dias devido à presença de partículas em suspensão que causaram colmatção dos vazios com o tempo. A condutividade hidráulica do solo com água foi de 8,8E-10 m/s, para pH igual a 6,0 e temperatura de 23°C. No Quadro 5 apresentam-se os resultados da permeabilidade com vinhaça.

A análise mineralógica da fração argila foi realizada por difração de raio-X, em que se utilizou um tubo de cobalto e monocromador de grafite curvo, potência de 45kV e corrente de 30 mA.

No difratograma da fração argila, apresentado na Figura 4, observa-se ser a caulinita o mineral predominante, com dois picos maiores e a presença de mica 2:1 nos picos menores.

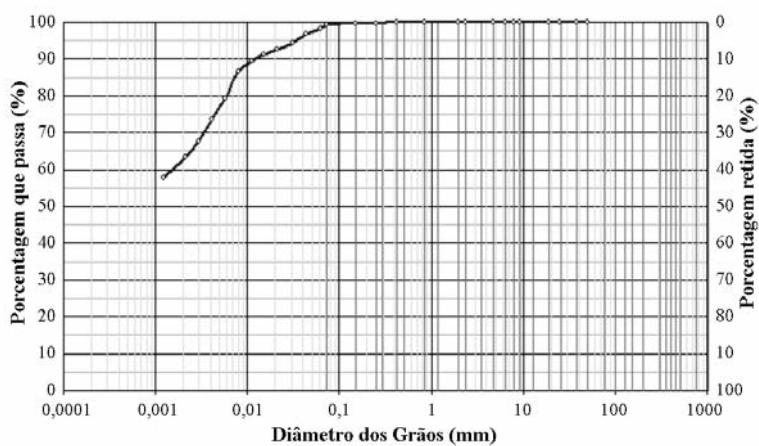


Fig. 2 – Curva granulométrica do solo estudado.

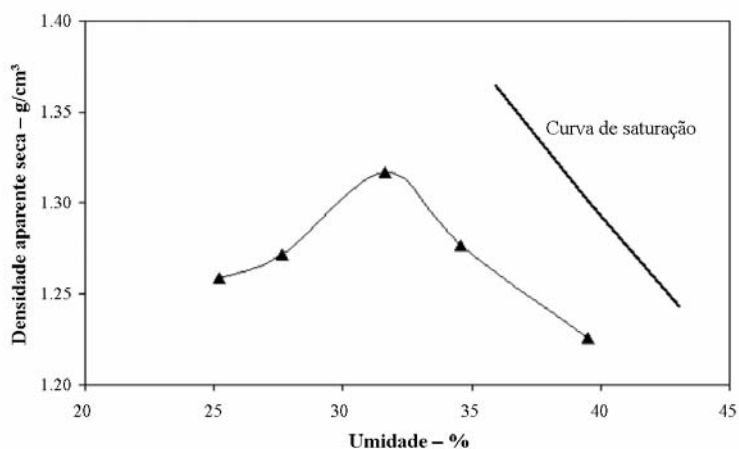


Fig. 3 – Curva de compactação na energia do Proctor normal.

Quadro 5 – Permeabilidade do solo com vinhaça.

Data	pH	T (°C)	K (m/s)
25/08	4,4	23	3,9E-10
26/08	3,8	23	3,4 E-10
27/08	3,7	23	3,4 E-10
28/08	3,7	23	3,5E-10
29/08	3,8	23	3,4E-10
30/08	4,1	23	1,9E-10
31/08	3,9	23	1,9E-10
02/09	3,7	23	1,9E-10
04/09	4,0	23	1,9E-10
06/09	3,8	23	1,9E-10

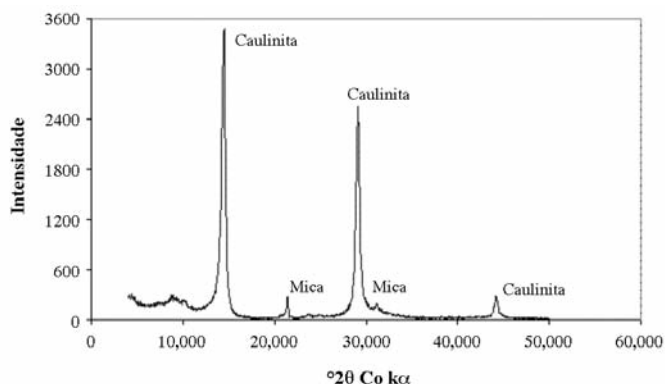


Fig. 4 – Difratoograma da fração argila.

Foi realizada também a análise de espectrofotometria dispersiva de raios-X (EDX) para estimar a presença de alguns elementos químicos. Os resultados estão apresentados no Quadro 6. Observam-se altas concentrações de silício, alumínio e ferro, comuns em minerais argílicos. A porcentagem de potássio confirma a presença de micas 2:1, que apresentam esse elemento em sua composição.

No Quadro 7 apresentam-se os resultados das análises químicas e físico-químicas do solo. Observa-se que o solo em estudo apresenta alta concentração de sódio que pode causar dispersão da argila quando em presença de água, uma vez que o sódio tem grande raio hidratado.

Quadro 6 – Análise EDX da fração argila.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	SO ₃	CaO	MnO	V ₂ O ₅
45.8%	41.7%	6.1%	2.1%	2.0%	1.9%	0.2%	0.1%	0.1%

Quadro 7 – Análises química e físico-química do solo.

Cu	P	K	Na	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H + Al	SB
mg/dm ³				cmol/dm ³				
3,18	13,7	12	175,9	5,89	0,91	0	2,5	7,59
pH	V	P-rem	MO	CTC(t)	CTC(T)	Zn	Fe	Mn
H ₂ O	%	mg/l	dag/kg	cmol/dm ³		mg/dm ³		
5,58	75,2	21,9	ND	7,59	10,09	2,35	72,3	11,4

pH em água - Relação 1:2,5 CTC (t) - Capacidade de Troca Catiônica Efetiva P - Na - K - Fe - Zn - Mn - Cu - Extrator Mehlich 1 CTC (T) - Capacidade de Troca Catiônica a pH 7,0 Ca - Mg - Al - Extrator: KCl - 1 mol/L V = Índice de Saturação de Bases H + Al - Extrator Acetato de Cálcio 0,5 mol/L - pH 7,0 m = Índice de Saturação de Alumínio B - Extrator água quente ISNa - Índice de Saturação de Sódio S - Extrator - Fosfato monocálcico em ácido acético Mat. Org. (MO) = C.Org x 1,724 - Walkley-Black SB = Soma de Bases Trocáveis P-rem = Fósforo Remanescente; ND= não detectado.

3.2 – Vinhaça

Foram coletadas amostras de vinhaça em uma vala que liga o descarte do efluente à lagoa de deposição da Coagro, que foram acondicionadas em galões de plástico, levadas para o laboratório e conservadas em ambiente com temperatura controlada (20±1°C).

Devido à presença de partículas em suspensão, as análises químicas e físico-químicas foram realizadas em amostras filtradas e não-filtradas. No Quadro 8 apresentam-se os resultados.

Quadro 8 – Análise química da vinhaça.

Amostra	pH	CE dS/m	C %	N kg/m ³	P2O5 kg/m ³	K2O kg/m ³	Ca kg/m ³	Mg kg/m ³	Na kg/m ³	Fe mg/dm ³	Mn mg/dm ³
1A	4,00	13,46	1,21	0,58	0,16	3,75	1,06	0,80	–	44	9
1B	4,00	13,28	1,16	0,52	0,14	3,52	1,05	0,75	–	42	9

1A – Não filtrada; 1B – filtrada

3.3 – Ensaio de equilíbrio em lote

Esse ensaio foi realizado apenas para determinar os parâmetros de sorção do nitrato e do potássio, necessários ao programa POLLUTEv6®.

O procedimento teve por base as recomendações da EPA (1992).

Agitou-se um lote de amostras de mesma razão solo:solução, 1:4 (5 g de solo seco, corrigida em função da umidade higroscópica das amostras, e 20 ml de vinhaça), durante 24 horas. As soluções utilizadas foram a vinhaça bruta e soluções diluídas a partir desta em 7 diferentes proporções.

A amostra do solo foi seca ao ar, destorroada e passada na peneira 10 (2 mm).

Foram realizadas 3 repetições e um controle (branco) para cada solução. O controle, que continha apenas a solução, sem adição de solo, foi também colocado para agitar e foi utilizado para verificar a quantidade de metal que aderiu ao frasco. A EPA (1992) recomenda uma diferença menor do que 3% entre a concentração inicial da solução e a concentração final no frasco de controle.

As soluções foram preparadas com a diluição de 100 ml de vinhaça pura em água destilada, em concentrações decrescentes e misturadas ao solo na razão 1:4. As amostras foram agitadas em mesa agitadora orbital por um período de 24 horas a 100 rpm para garantir o equilíbrio entre a vinhaça e o solo e, em seguida centrifugadas a 3500 rpm por 10 minutos.

Após a centrifugação, as amostras foram filtradas em papel filtro-rápido e guardadas em recipientes de polietileno, sob refrigeração, até a realização das análises químicas.

3.4 – Ensaio de difusão pura

Os ensaios foram realizados em sete corpos de prova, denominados CP1; CP2; CP3; CP4; CP5; CP6 e CP7, utilizando-se o método do reservatório simples com concentração decrescente da fonte contaminante, em ambiente com temperatura controlada (20°C±1). A metodologia seguida foi semelhante à apresentada por Barone *et al.* (1989) e adaptada por Boscov (1997) para amostras compactadas.

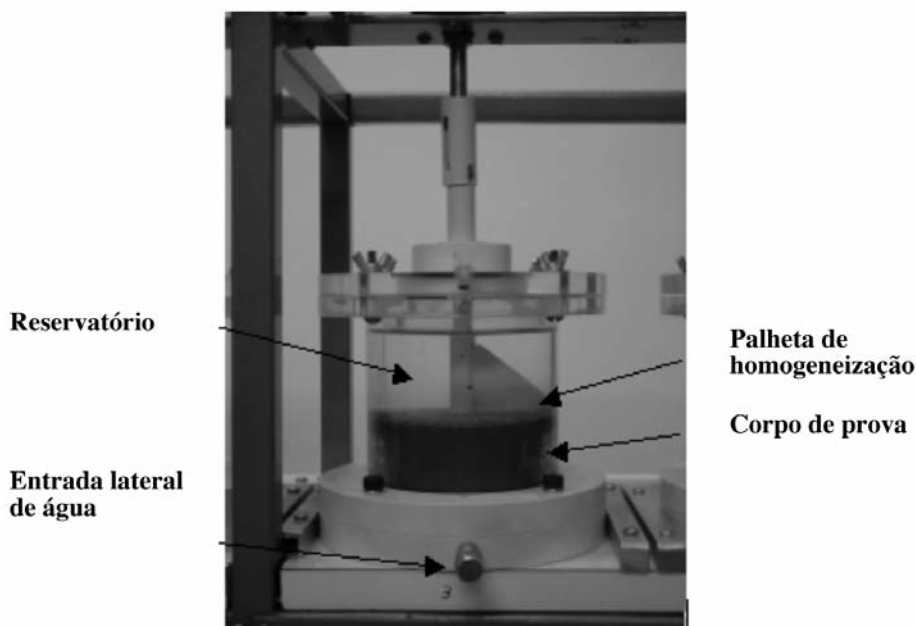
As amostras CP1 a CP6 adicionaram-se 300 ml de vinhaça ao reservatório da célula de difusão. O corpo de prova CP7 funcionou como controle, ao qual se adicionou apenas água deionizada. Na Figura 5 apresenta-se um detalhe da célula de difusão desenvolvida no Laboratório de Geotecnia Ambiental do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Viçosa (Azevedo *et al.*, 2005 e Jesus, 2004).

Os corpos de prova foram compactados estaticamente dentro da célula utilizando uma prensa CBR para se obter grau de compactação de 95% em relação ao peso específico máximo obtido na curva de compactação do Proctor normal. A umidade de compactação foi próxima à ótima. No Quadro 9 apresentam-se algumas características dos corpos de prova.

Para saturar as amostras, percolou-se água destilada em fluxo ascendente, para facilitar a saída de bolhas de ar, até que se verificasse vazão de saída constante. Finda a saturação, retirou-se o excesso de água e preencheu-se lentamente a célula com a vinhaça, dando-se início ao ensaio de difusão. A solução foi permanentemente misturada por meio de uma palheta de PVC conectada a um motor, para manter a vinhaça homogeneizada.

Periodicamente, amostras do fluido no reservatório eram recolhidas em frascos de polietileno para determinação das concentrações de potássio e nitrato.

Após um período de oito dias para os corpos de provas CP1, CP2, e CP3 e de quatro para CP4, CP5, CP6, CP7, as amostras foram retiradas das células e fatiadas em três camadas com 1,0 cm de espessura e conservadas de modo a não perder umidade. De cada camada foram retiradas três porções de solo que foram diluídas em água destilada em uma proporção de 1:2 (uma parte de solo seco para duas de água destilada), agitadas durante 24 horas na mesa agitadora a 100 rpm e centrifugadas a 3500 rpm, durante 10 minutos. Em seguida, as amostras foram filtradas em papel filtro rápido, acondicionadas em frascos plásticos e mantidas resfriadas até análise das concentrações do nitrato e do potássio. Foram determinados também os teores de umidade de cada camada.



Fonte: Azevedo *et al.* (2005) e Jesus (2004)

Fig. 5 – Célula de difusão.

As determinações das concentrações do potássio foram realizadas no Laboratório de Resíduos do Departamento de Solo da Universidade Federal de Viçosa. As amostras foram digeridas (digestão total) e lidas no fotômetro de chama.

Para a determinação do nitrato utilizou-se a metodologia adaptada de Yang *et al.* (1998). Inicialmente, foram preparadas as soluções de NaOH 10 mol L⁻¹, e TRI composta de 2 g de salicilato de sódio, 4,0 g de NaCl e 0,2 g de sulfamato de amônio, dissolvidos em 200 mL de solução NaOH 0,01 mol L⁻¹. Pipetou-se uma alíquota de 1 mL da solução coletada no reservatório e extraída da solução intersticial, reservada em tubo de vidro. Em seguida, adicionou-se 0,5 mL da solução TRI e os tubos foram levados para a estufa a 65°C, até restar somente resíduo no fundo dos tubos.

Quadro 9 – Características das amostras no ensaio de difusão.

Corpo de prova	Grau de compactação (%)	γ_d (g/cm ³)	n	Tempo (dias)	e	Gradiente hidráulico* (cm/cm)
CP1	95,66	1,258	0,539	8	1,17	6,0
CP2	94,75	1,246	0,544	8	1,19	6,0
CP3	93,92	1,235	0,547	8	1,21	6,0
CP4	93,99	1,236	0,547	4	1,21	6,0
CP5	97,00	1,277	0,532	4	1,14	6,0
CP6	93,00	1,223	0,552	4	1,23	6,0
CP7	95,51	1,256	0,539	4	1,17	6,0

γ_d – massa específica seca; n – porosidade; e – índice de vazios; * no processo de saturação com água.

Adicionou-se 1 mL de H₂SO₄ ao resíduo, agitando-se vagarosamente a alíquota dentro do tubo. Após a agitação, acrescentaram-se 5 mL de água deionizada. A amostra foi deixada em repouso por um período de 30 minutos para resfriamento. Posteriormente, adicionaram-se mais 5 mL de solução NaOH 10 mol L⁻¹ e agitou-se cuidadosamente.

Observou-se que amostras com maior concentração de nitrato apresentaram coloração mais escura do que aquelas com menor concentração. Na Figura 6 pode-se notar a variação da coloração da solução. À medida que a concentração de nitrato aumentava, a cor se intensificava.

A maioria das amostras apresentou concentrações de nitrato maiores do que a da solução padrão. Dessa forma, foi necessário proceder à diluição com água destilada. As leituras foram realizadas no espectrofotômetro, utilizando-se um comprimento de onda de 410 nm.

Do ensaio de difusão, para cada corpo de prova e para cada soluto monitorado na solução, foram obtidas as curvas de concentração de soluto no fluido do reservatório em função do tempo e de concentração de soluto no fluido intersticial versus altura do corpo de prova.



Fig. 6 – Variação da coloração da solução de nitrato.

3.5 – Determinação do coeficiente de difusão

Os coeficientes de difusão do nitrato e do potássio foram determinados utilizando-se o programa computacional POLLUTEv6®. As condições de contorno impostas foram massa finita no topo e fluxo zero na base da amostra de solo.

Entre os dados de entrada necessários ao programa na modelagem do ensaio de difusão pura estão a porosidade (n) e o peso específico seco (γ_d) do solo; o coeficiente de distribuição, K_d , ou os parâmetros das isotermas de Langmuir (b e S_m) ou de Freundlich (ϵ e K_f); o coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D_h , que, no caso do ensaio de difusão pura, é o valor do coeficiente de difusão efetiva (desconhecido a priori), já que nesse tipo de ensaio a velocidade de percolação é muito baixa; e as concentrações inicial, C_0 , e final, C_f , de cada soluto no reservatório fonte.

Para cada valor de D_e , o programa POLLUTEv6® fornece: (1) a curva de variação da concentração do soluto no reservatório fonte com o tempo; (2) a curva concentração do soluto na água intersticial em várias profundidades na camada do solo ao final do ensaio. Os valores de D_e que melhor ajustaram os pontos experimentais de concentração versus tempo e de concentração versus profundidade ou altura da amostra para o nitrato e para o potássio foram admitidos como sendo os coeficientes de difusão efetiva desses elementos.

4 – RESULTADOS

4.1 – Ensaio de equilíbrio em lote

Na Figura 7 apresentam-se as isotermas para o potássio (K^+) e para o nitrato (NO_3^-). Para o potássio, os pontos experimentais foram mais bem representados pela isoterma de Langmuir enquanto que para o nitrato, a isoterma de Freundlich forneceu o melhor ajuste aos pontos experimentais.

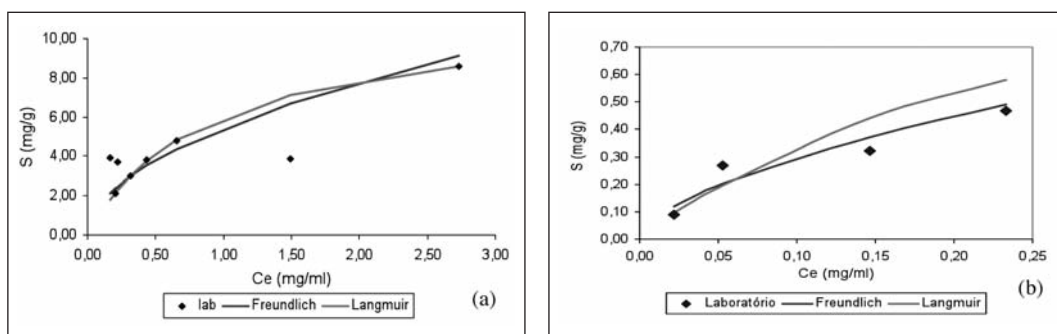


Fig. 7 – Isotermas de Freundlich e Langmuir. (a) potássio; (b) nitrato.

4.2 – Ensaio de difusão

Nas Figuras 8 e 9 apresentam-se, respectivamente, os perfis de concentração de K^+ e de NO_3^- do fluido do reservatório fonte *versus* tempo determinados experimentalmente, e os descritos pelas curvas ajustadas pelo programa POLLUTEv6® (Rowe & Booker, 1994) para o valor de D_e correspondente, indicado nas figuras. Foram fornecidos como dados de entrada do programa os valores dos parâmetros das isotermas de Langmuir, S_m e b , e de Freundlich, K_f e ϵ , para o potássio e para o nitrato, respectivamente, por terem fornecido melhor ajuste aos pontos experimentais dos ensaios de difusão.

Observa-se alguma dispersão nos resultados de concentração de NO_3^- e de K^+ no reservatório fonte *versus* tempo, que pode estar relacionada à presença de microorganismo (levedura), observado em análise microbiológica. Essas leveduras podem consumir nitrogênio e potássio durante a fermentação.

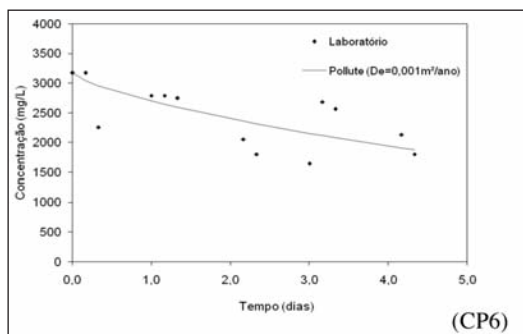
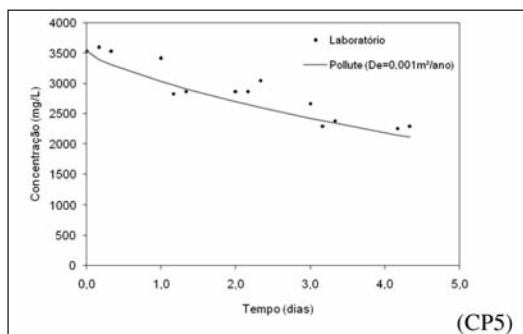
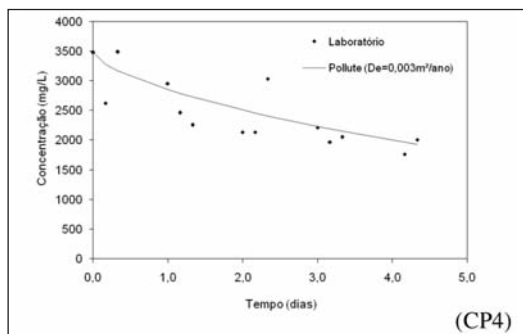
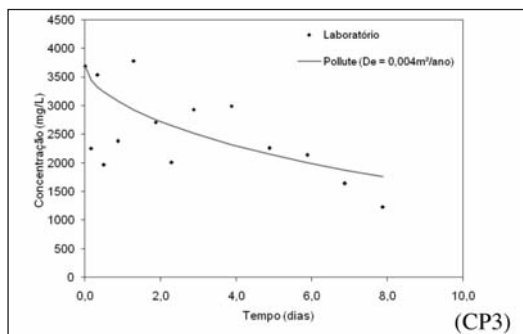
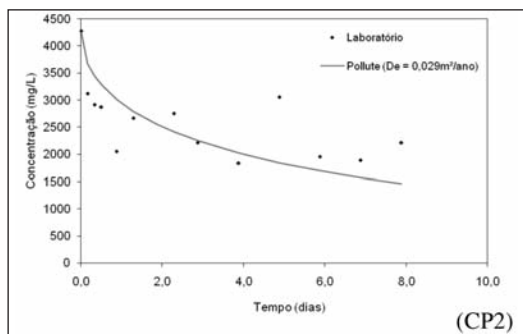
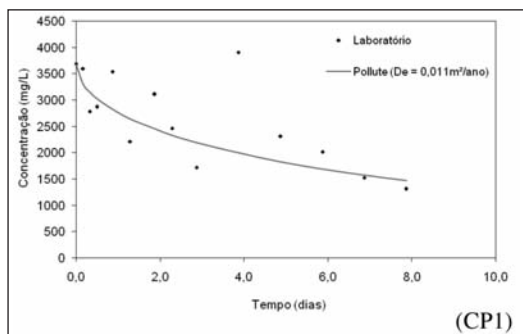


Fig. 8 – Curvas de concentração de K^+ no fluido do reservatório fonte em função do tempo.

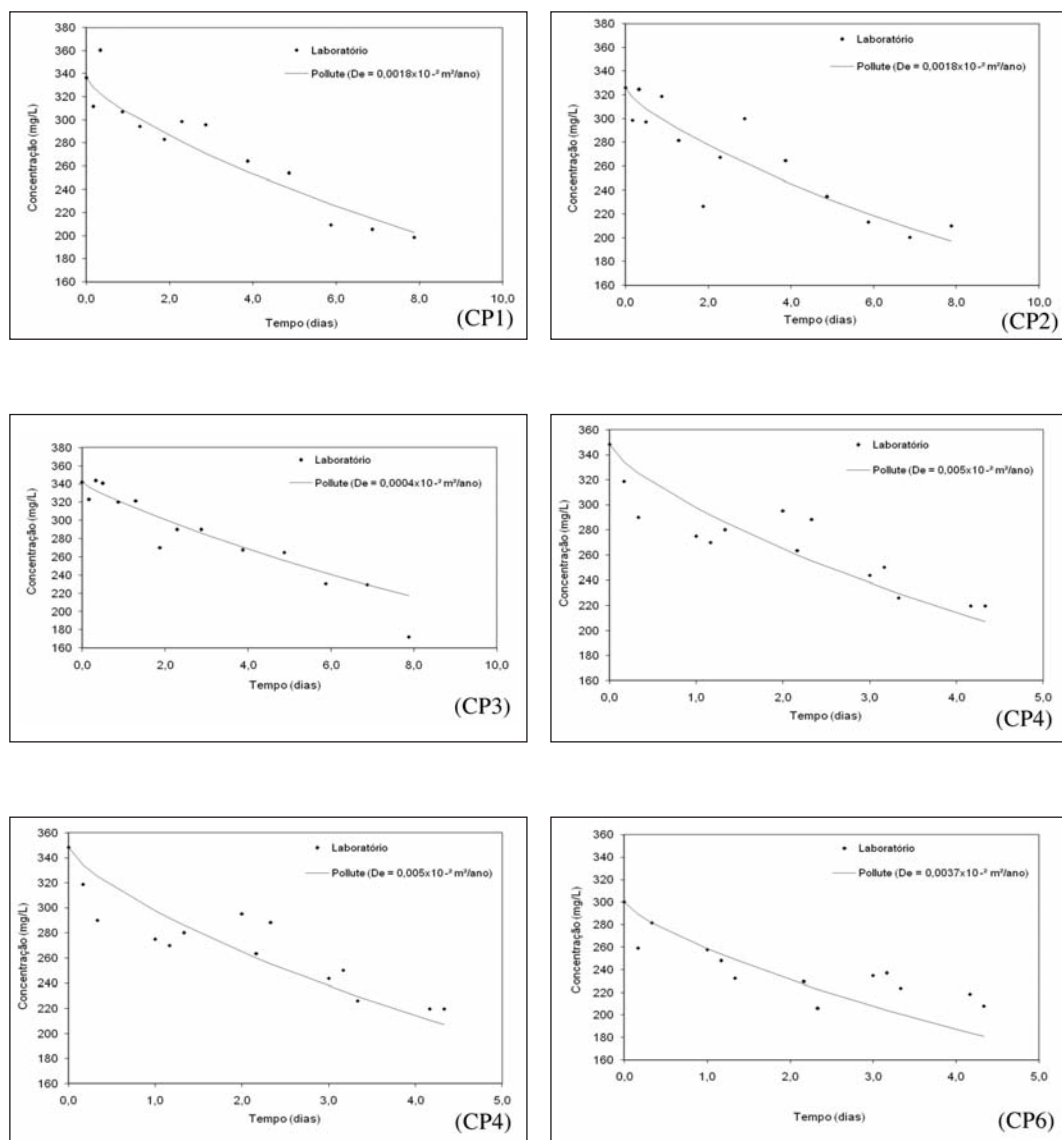


Fig. 9 – Curvas de concentração do NO_3^- no fluido do reservatório versus tempo.

Nas Figuras 10 e 11 apresentam-se, respectivamente, os perfis de concentração de K^+ e de NO_3^- no fluido intersticial versus altura da amostra determinados experimentalmente, e as curvas ajustadas pelo programa POLLUTEv6® (Rowe & Booker, 1994) com os respectivos valores de D_e . Ao programa foi fornecido, tanto no caso do potássio quanto do nitrato, o valor do coeficiente de distribuição para isoterma linear por fornecer uma curva com melhor ajuste aos dados experimentais do que os parâmetros das isotermas de Langmuir (S_m e b) para o potássio e de Freundlich (K_f e ϵ) para o nitrato. Segundo Rowe *et al.* (1995), a relação linear é considerada razoável para baixas concentrações de soluto.

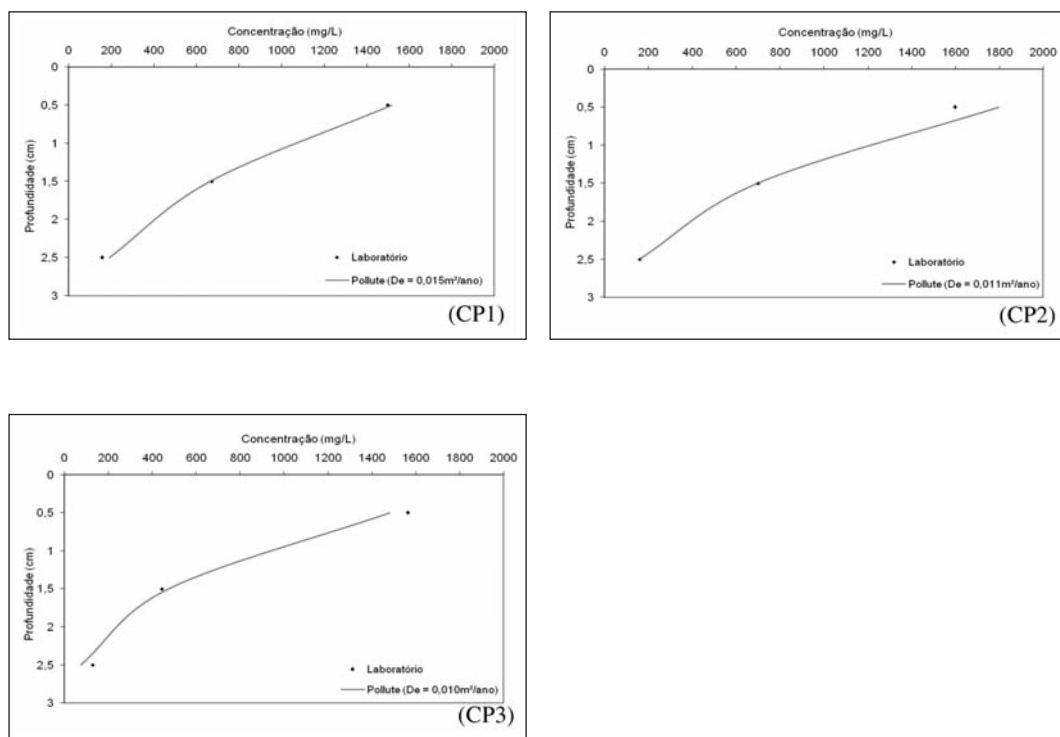


Fig. 10 – Curvas de concentração de K^+ no fluido intersticial ao longo da altura da amostra.

Não foi possível obter curvas teóricas de concentração de K^+ no fluido intersticial versus altura da amostra que se ajustasse aos resultados experimentais para os ensaios com duração de quatro dias.

Os resultados das análises químicas e físico-químicas (Quadro 7), indicaram que o potássio se encontra naturalmente presente, em pequena concentração, no solo natural. Com base nas análises químicas e na extração com água, não se observou qualquer alteração na concentração de K^+ no fluido (água deionizada) do reservatório fonte nem na solução intersticial do solo no ensaio de referência (CP7), indicando não ter havido dessorção desse elemento.

As concentrações de potássio e nitrato medidas no reservatório fonte no decorrer do ensaio com duração de quatro dias, e determinadas nas camadas de solo por extração com água, ao final, se mostraram elevadas. Para maior tempo de contato dos solutos com o solo, como se observou nas amostras ensaiadas por oito dias, houve aumento na quantidade de íons adsorvidos e, ou difundidos, indicando ser a duração um fator importante nesse tipo de ensaio.

4.3 – Coeficiente de difusão efetiva

Nos Quadros 10 e 11 apresentam-se, respectivamente, os valores dos coeficientes de difusão efetiva do potássio e nitrato, determinados com base nos perfis de concentração no fluido intersticial ao longo da altura da amostra e nos perfis de concentração no reservatório fonte *versus* tempo.

Para o potássio observa-se que o coeficiente de difusão efetiva médio para o ensaio de oito dias, determinado a partir de sua concentração no fluido do reservatório, apresentou valor médio cerca de dez vezes maior do que para o ensaio de quatro dias. O valor do coeficiente de difusão determinado a partir do perfil de concentração no fluido intersticial, para oito dias, não se mostra

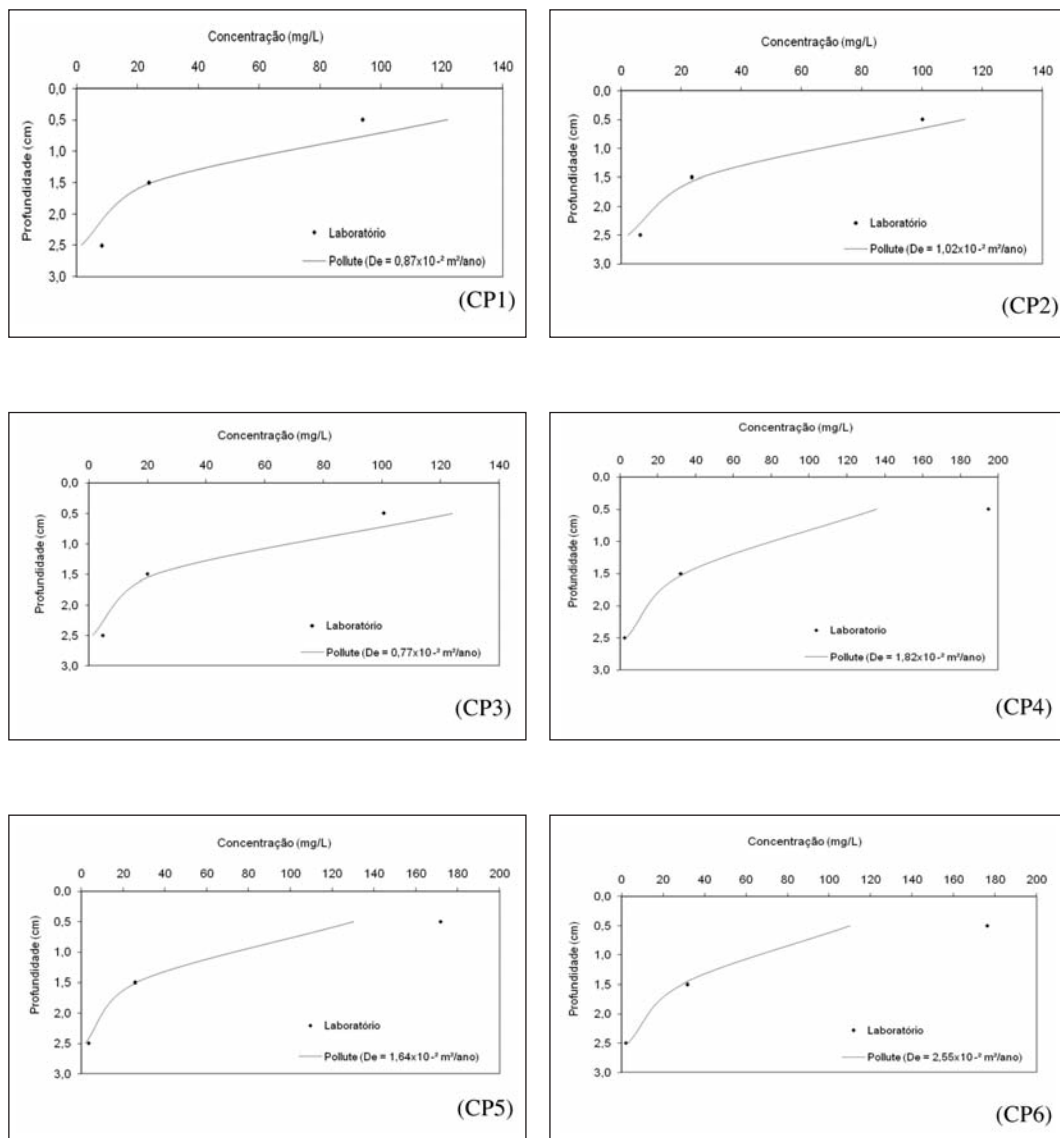


Fig. 11 – Curvas de concentração de NO_3^- no fluido intersticial ao longo da altura da amostra.

significativamente diferente do valor de D_e determinado com base nas curvas de concentração no reservatório versus tempo.

No caso do nitrato, o coeficiente de difusão efetiva para o ensaio de oito dias foi pouco menor do que o determinado para o ensaio de quatro dias, tanto a partir da concentração no fluido do reservatório fonte quanto no fluido intersticial. A diferença entre os valores de D_e , nos ensaios de oito e de quatro dias, determinados a partir das curvas de concentração de nitrato no fluido intersticial, pode estar relacionada ao tempo de contato entre o soluto e o solo. Maior tempo de contato favorece o mecanismo químico da sorção, fazendo com que o soluto difunda menos, reduzindo o valor de D_e . Jesus (2004) também verificou que o coeficiente de difusão efetiva do zinco em um solo argiloso compactado diminuiu com o aumento do tempo de ensaio.

Quadro 10 – Coeficiente de difusão efetiva de K^+ obtido a partir do perfil de concentração no fluido intersticial *versus* altura da amostra.

		Concentração no fluido intersticial vs. altura da amostra			Concentração no reservatório fonte vs. tempo			
Amostra	Ensaio (dias)	K_d (cm ³ /g)	$D_e \times 10^{-3}$ (m ² /ano)	D_e médio $\times 10^{-3}$ (m ² /ano)	S_m	b	$D_e \times 10^{-3}$ (m ² /ano)	D_e médio $\times 10^{-3}$ (m ² /ano)
CP1	8	1,135	15	12	11,39	1,13	11,0	14,6
CP2	8	0,903	11		11,39	1,13	29,0	
CP3	8	1,135	10		11,39	1,13	4,0	
CP4	4	1,246	–	–	11,39	1,13	3,0	1,6
CP5	4	1,212	–		11,39	1,13	1,0	
CP6	4	1,438	–		11,39	1,13	1,0	

S_m e b – constantes da isoterma de Langmuir

Quadro 11 – Coeficiente de difusão efetiva do NO_3^- obtido a partir do perfil de concentração no fluido intersticial *versus* altura da amostra.

		Concentração no fluido intersticial vs. altura da amostra			Concentração no reservatório fonte vs. tempo			
Amostra	Ensaio (dias)	K_d (cm ³ /g)	$D_e \times 10^{-2}$ (m ² /ano)	D_e médio $\times 10^{-2}$ (m ² /ano)	K_f	ϵ	$D_e \times 10^{-5}$ (m ² /ano)	D_e médio $\times 10^{-5}$ (m ² /ano)
CP1	8	1,588	0,87	0,89	1,17	0,5946	1,8	1,3
CP2	8	1,710	1,02		1,17	0,5946	1,8	
CP3	8	1,523	0,77		1,17	0,5946	0,4	
CP4	4	1,461	1,82	2,00	1,17	0,5946	5,0	4,6
CP5	4	1,514	1,64		1,17	0,5946	5,0	
CP6	4	2,079	2,55		1,17	0,5946	3,7	

K_f e ϵ – constantes da isoterma de Freundlich

No caso estudado, os valores dos coeficientes de difusão efetiva determinados com base nas curvas de concentração no fluido intersticial *versus* altura da amostra são aqueles que deverão ser considerados em análises, tendo em vista o melhor ajuste das curvas teóricas aos pontos experimentais.

Rowe *et al.* (1988) encontraram valores de D_e para o potássio entre 1,9E-02 e 2,2E-02 m²/ano, utilizando uma solução de KCl em solo argiloso. O valor médio determinado nesse trabalho, 1,2 E-02 m²/ano, para uma argila de alta plasticidade percolada por vinhaça, é 40% menor do que o limite inferior encontrado por aqueles pesquisadores.

Segundo Shackelford & Daniel (1991) valores médios do coeficiente de difusão de ânions determinados em um solo argiloso caulinitico, sem aplicação de vinhaça, foram da ordem de 1,2E-02 m²/ano a 3,2E-02 m²/ano. As médias dos valores encontrados para o nitrato nesse trabalho, com base nas curvas de concentração no fluido intersticial *versus* altura da amostra, para ensaios de quatro e oito dias, 0,89E-02 m²/ano e 2,0E-02 m²/ano, respectivamente, encontram-se próximos daqueles valores.

4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com relação aos estudos realizados, julgam-se relevantes as seguintes conclusões:

- As isotermas de Langmuir para o potássio e a de Freundlich para o nitrato foram as que melhor ajustaram os dados experimentais;
- A duração do ensaio foi fator importante, pois com o aumento do tempo de contato dos solos com o solo, houve aumento na quantidade dos íons adsorvidos e, ou difundidos;
- Houve dispersão nos resultados observados nas curvas de concentração de potássio e nitrato no reservatório fonte em função do tempo. Essa dispersão pode estar relacionada à presença de microorganismo (levedura) observado em análise microbiológica, que pode consumir potássio e nitrogênio durante a fermentação;
- Não foi possível obter uma curva teórica para a concentração de potássio no fluido intersticial em função da altura da amostra que se ajustasse aos resultados do ensaio de difusão com duração de quatro dias, utilizando o programa POLLUTEv6®, já que este não leva em conta reações químicas;
- O coeficiente de difusão do potássio para o ensaio de oito dias, determinado a partir de sua concentração no fluido do reservatório fonte, apresentou valor médio cerca de dez vezes maior do que o encontrado no ensaio de quatro dias. O valor médio de D_e determinado com base no perfil de concentração no fluido intersticial, para oito dias, não diferiu significativamente do valor determinado a partir das curvas de concentração no reservatório *versus* tempo.
- Os coeficientes de difusão do nitrato, determinados a partir de sua concentração no fluido do reservatório fonte e no fluido intersticial, no ensaio de oito dias foram menores do que aqueles determinados no ensaio de quatro dias;
- A diferença nos valores de D_e para o nitrato, determinados a partir das curvas de concentração no fluido intersticial, nos ensaios de oito e quatro dias, está relacionada ao tempo de contato da vinhaça com o solo, que favoreceu o processo químico de sorção;
- Os valores do coeficiente de difusão efetiva do potássio e do nitrato, determinados a partir das curvas concentração no fluido intersticial *versus* altura da amostra, encontram-se próximos de valores encontrados na literatura para solos argilosos.

5 – AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pela bolsa concedida, e à Universidade Federal de Viçosa (UFV), pela realização dos ensaios, e à Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF).

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 6457 (1986) – Amostra de Solo – Preparação para Ensaios de Compactação e Ensaios de Caracterização.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 6459 (1984) – Solo – Determinação do Limite de Liquidez.

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 6508 (1984) – Determinação da Massa Específica.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 7180 (1984) – Solo – Determinação do Limite de Plasticidade.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 7181 (1984) – Análise Granulométrica.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 7182 (1986) – Solo – Ensaio de Compactação.
- Azevedo, I. C. D.; Nascentes, C. R.; Matos, A. T.; Azevedo, R. F. (2005). Determinação de parâmetros de transporte de metais pesados em solo residual compactado. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.9, n.4, p.623-630. Campina Grande, PB.
- Barone, F. S. (1990). Determination of diffusion and adsorption coefficients for some contaminants in clayey soil and rock: laboratory determination and field evaluation. Ph. D. Thesis. University of Western Ontario (UWO) London, Ontario.
- Barone, F. S. Yanful, E. K. Quigley, R. M. Rowe, R. K. (1989). Effect of multiple contaminant migration on diffusion and adsorption of some domestic waste contaminants in a natural clayey soil. *Canadian Geotechnical Journal*, 26.
- Bear, J. (1972). *Dynamics of fluids in porous media*. American Elsevier, New York, N. Y.
- Boskov, M. E. G. (1997). Contribuição ao projeto de sistemas de contenção de resíduos perigosos utilizando solos lateríticos. São Paulo: Universidade de São Paulo. Tese de Doutorado – Escola Politécnica. 259p.
- Boskov, M. E. G.; Oliveira, E.; Ghilardi, M. P.; Silva, M. M., (1999). Difusão de metais através de uma argila laterítica compactada. In: REGeo'99, 4º Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental, pp. 323-330.
- Busato, J. G. Canellas, L. P. Velloso, A. C. X. (2005). Fósforo num Cambissolo cultivado com cana-de-açúcar por longo tempo. I: Fracionamento seqüencial. *R. Bras. Ci. Solo*, 29, p. 935-945.
- Casarini, D. C. P. (1989). Efeito da Fertirrigação com Vinhaça nas Propriedades químicas e micro-biológicas do solo em um sistema de disposição de efluente industrial. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. 179p.
- Cortez, L. Magalhães, P. Happi, J. (1992). Principais Subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização. *Revista Brasileira de Energia*, vol.2 nº2.
- Crank, J. (1975). *The mathematics of diffusion*. Oxford University Press.
- EPA, Environmental Protection Agency (1992). Technical Resource Document: Batch-type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals. EPA/530-SW-87-006-F. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington. 100 pp.
- Freeze, R. A. & Cherry, J. A. (1979). *Groundwater*. Prentice Hall. Inc. U.S. 604 pp.
- Gillham, R. W. (1981). *Physical Processes and Mathematical Models of Contaminant Migration. Subsurface Contaminant Migration from Mine and Mill Waste Impoundments*, Colorado State University.
- Gonçalves, C. A. S.; Silva, E. L. (2000). Tratamento Físico Químico da Vinhaça. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.

- Habert, C.; Egler, M. A.; Nobrega, R. (1982). Concentração de vinhoto por osmose inversa. PEQ/COPPE/UFRJ, Relatório COPPETEC ET-1170.
- Hespanhol, I. (1979). Os efeitos do programa nacional do álcool sobre o meio ambiente. *Energia-Fonte Alternativas* 1(5): 23-45 p.
- IBGE. (2003). Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. <http://www.ibge.gov.br/home/>
- Jardim. (2007). Álcool: solução para o passado, presente e futuro. Texto da Internet. www.ambientebrasil.com.br.
- Jesus, S. C. (2004). Difusão de Zinco em Camada Compactada de Solo Residual de Gnaiss. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geotecnia, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, 75p.
- Kiehl, E. J. (1985). Fertilizantes orgânicos. São Paulo: Agronômica Ceres. 492p.
- Lerman, A. (1979). Geochemical processes: water and sediment environments. John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y.
- Loher, R. C. (1977). Pollution Control for agriculture, New York: Academic Press. 467p.
- Manhães, M. S. Souza, D. Berto, P. N. A. (2002) Monitoramento de áreas canavieiras fertirrigadas no Norte- Fluminense. Campos dos Goytacazes – RJ.
- Matos, A. T. (2004). Disposição de águas residuárias no solo. Viçosa –MG.
- Medeiros, S. C. L. Ribeiro, S. R. Coneglian, C. M. R. Barros, R. M. Brito, N. N. Sobrinho, G. D. Tonso, S. Pelegrini, R. (2003). Impactos da Agroindústria canavieira sob o meio ambiente. III Fórum de Estudos Contábeis. Faculdades Integradas Claretianas. Rio Claro. São Paulo
- Nobre, M. M. M. (1987). Estudo Experimental do Transporte de Poluentes em Solos Argilosos Compactados. Rio de Janeiro: Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil. 214 p.
- Oliveira, P. A. V. (1993). Manual de manejo e utilização dos dejetos de suínos. Concórdia, EMBRAPA/CNPDA Documentos, 27. 188p.
- Reddi, L. N.; Inyang, H. I. (2000). Geoenvironmental Engineering – principles and applications. Marcel Dekker. 494p.
- Ritter, E. Campos, J. C. Gatto, R. L. (2003). Medidas do processo de contaminação da argila orgânica da barreira lateral do aterro metropolitano de Gramacho. V Congresso Brasileiro de Geotecnica Ambiental - REGEO'2003. Porto Alegre.
- Rowe, R. K, & Booker, J. R. (1985). 1-D pollutant migration in soils of finite depth. *Journal of Geotechnical Engineering*. V,111, n.4 , p. 479 – 499.
- Rowe, R. K.; Booker, J. R. (1994). Program POLLUTEv6®-1D Pollutant Migration Analysis Program, Geotechnical research Centre, Faculty of Engineering Science, UWO, London, Canada.
- Rowe, R. K. Caers, C. J. Barone, F. (1988). Laboratory determination of diffusion and distribution coefficients of contaminants using undisturbed clayey soil. *Canadian Geotechnical Journal*, 25, p. 108-118.
- Rowe, R. K. Quigley, R. M. Booker, J. R. (1995). Clayey barrier systems for waste disposal facilities. E&FN Spon, London. 390 p.

- Sanchez, P. A. (1976). *Properties and Management of Soils in the Tropics*. New York: Wiley – Interscience. 618 p.
- Sena, M. E. R. (1998). Aproveitamento do Vinhoto como fertilizante e na geração de biogás através da combinação de processos com membranas e fermentação anaeróbica. Projeto submetido à FAPERJ-E26/171.524/98-RJ.
- Shackelford, C. D. & Daniel, D. E. (1991). Diffusion in saturated soil. I, Background. *Journal of Geotechnical Engineering*. ASCE. 117(3). p. 467-484.
- Shackelford, C. D. & Rowe, R. K.. (1998). Contaminant transport modeling. In: *Congress on Environmental Geotechnics. Proceedings*. Lisboa. p. 939-956.
- Szmrecsányi, T. (1994). Tecnologia e degradação ambiental: o caso da agroindústria canavieira no Estado de São Paulo. *Revista Informações Econômicas*, São Paulo, Vol. 24, N°.10.
- Vieira, D. B. (1986). Relação Água solo e planta. In: Telles, D. D. (ed). *Elaboração de projetos de irrigação*. Capítulo 1. Brasília. Programa Nacional de Irrigação.
- Wilkie, A. C. Riedese, K. J. Owens J. M. (2000). Stillage characterization and anerobic treatment of ethanol stilage from conventional and cellulosic feedstocks. *Biomass and Bioenergy*, 19: 63-102 p.
- Yang J. E; Skogley E. O; Schaff B. E; Kim J. J. (1998). A simple spectrophotometric determination of nitrate in water, resin and soil extracts. *Soil Science Society of American Journal* 62: 1108-1115.
- Yong, R. N. Mohamed, A. M. O. Warkentin, B. P. (1992). *Principles of contaminant transport in soils*. Amsterdam Elsevier Science Publishers B. V. 327p.