

## ASPECTOS QUALITATIVOS DA INFILTRAÇÃO DA VINHAÇA DE CANA NO AQUIFERO BAURU

Seiju HASSUDA

Aldo da Cunha REBOUÇAS

Rodrigo César de Araújo CUNHA

### RESUMO

A área estudada está localizada no município de Novo Horizonte, situado no centro-oeste do Estado de São Paulo. Na região ocorrem sedimentos cretáceos do Grupo Bauru que constituem um aquífero livre, poroso e explorado para fins de abastecimento doméstico e industrial. Sobre este aquífero, cuja extensão no Estado de São Paulo é de 104.000 km<sup>2</sup>, a atividade canavieira tem apresentado um grande crescimento, fazendo com que um grande volume de vinhaça se infiltre no solo e cause uma considerável poluição hídrica, já considerada crítica em certas áreas.

Este trabalho enfoca a problemática da infiltração da vinhaça numa área-piloto do aquífero Bauru. Os resultados obtidos nesta pesquisa caracterizam claramente os impactos que a infiltração da vinhaça causa à água subterrânea, tornando-a inadequada para o consumo humano. Os seguintes parâmetros excederam os padrões de potabilidade: o nitrogênio amoniacal foi encontrado com valores entre >0,005 e 9,8 mg/l; o magnésio, entre 12,0 e 210,0 mg/l; o alumínio, entre >0,02 e 23,0 mg/l; o ferro, entre >0,005 e 60,0 mg/l; o manganês, entre 5,0 e 60,0 mg/l; e o cloreto, entre 4,0 e 640,0 mg/l.

### ABSTRACT

The study area is located in Novo Horizonte in central west São Paulo. The geology of the area comprises Cretaceous deposits of the Bauru Group underlain by The Serra Geral Formation. The Cretaceous aquifer in the state of São Paulo has 104.000 km<sup>2</sup> and is therefore exploitable. It is used for domestic and industrial water supplies. Sugar cane milling is a major economic activity in the region and sugar cane is widely cultivated over the aquifer. Groundwater may become polluted from the infiltration of molasses (alcohol production residues), which may reach large volumes; groundwater pollution, from molasses infiltration, is considered high in these areas.

This article focuses on the problem of molasses infiltration in the pilot area of Bauru Aquifer. Molasses infiltration has caused the groundwater to become polluted making it inadequate for human consumption. The following measurements were made in water which exceeded drinking water standards; ammonia nitrogen >0.005 to 9.8 mg/l; magnesium 12.0 to 210.0 mg/l; aluminum >0.02 to 23.0 mg/l; iron >0.005 to 60.0 mg/l; manganese 5.0 to 60.0 mg/l and chloride 4.0 to 640,0 mg/l.

### 1 INTRODUÇÃO

A agroindústria da cana-de-açúcar no Brasil teve início pouco antes da invasão holandesa, em 1630, na Região Nordeste.

A partir desse ano, houve o desenvolvimento do cultivo da cana-de-açúcar em toda a costa brasileira, estimulado por um clima favorável e solos de boa qualidade.

Em 1931, passou a vigorar o Decreto nº 19.717 que regulamentou a mistura de 5% de ál-

cool à gasolina, dando um pequeno impulso ao processo de industrialização da cana-de-açúcar. É em 1975, porém, que a indústria alcooleira vai ter seu grande impulso com a institucionalização do PROÁLCOOL — Programa Nacional do Alcool (Decreto nº 76.593, de 14/11/75) — que visava ao atendimento das necessidades dos mercados interno e externo e à produção de biocombustível automotivo, principalmente.

Desde então, houve um crescente aumento da produção de álcool. Desde 1986, estão sen-

do produzidos 11 milhões de m<sup>3</sup> de efluente por ano, denominado vinhaça.

A produção de álcool anidro em larga escala para atender à indústria automotiva trouxe consigo implicações que comprometem seriamente a preservação do meio ambiente em nosso país e, em particular, no Estado de São Paulo, onde se encontram 153 indústrias açúcar-alcooleiras, responsáveis por 60% da produção nacional de álcool.

Admitindo-se a geração de 12 litros de efluente por litro de álcool produzido, DBO do efluente igual a 20 g/l, duração da safra de 150 dias e demanda equivalente de 54 g DBO/habitante-dia (HASSUDA, 1989), a carga poluidora oriunda da vinhaça das indústrias alcooleiras em 1986 correspondeu a uma população de 329 milhões de habitantes, equivalente, portanto, a 2,5 vezes a população nacional daquele ano.

Este quadro agrava-se ainda mais no Estado de São Paulo, onde a carga poluidora corresponde aproximadamente a 6 vezes a população do Estado. Além disso, 43% dessa carga está no domínio do aquífero Bauru.

Este aquífero, cuja extensão total é de 104.000 km<sup>2</sup> no Estado de São Paulo, comporta-se em sua maior parte como aquífero livre, sedimentar, com aproximadamente 15 mil poços produtores. Sobre a região em que ele se estende, é desenvolvida a atividade canaveira com generalizada prática de infiltração, o que põe em evidência o risco de contaminação do aquífero Bauru.

## 2 LOCALIZAÇÃO E DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A cidade de Novo Horizonte, sede do município de mesmo nome, está situada no centro-oeste do Estado de São Paulo, na região do médio Tietê, e dista aproximadamente 400 km da capital, com acesso pelas rodovias Anhangüera, Washington Luiz e SP-304.

A área de estudo, com cerca de 27ha, está situada a aproximadamente 2 km a SE da cidade de Novo Horizonte (Figura 1), apresenta uma topografia suave, com declividade de 4% e curvas de nível subparalelas a paralelas. Ela compreende a zona de infiltração da vinhaça e a zona de proteção do Córrego da Estiva.

A área em questão é de propriedade da Usina São José da Estiva, que passou a operá-la na safra 1975/1976. A zona de infiltração recebeu aproximadamente 348.000 m<sup>3</sup>/ano de vinhaça, até 1984/1985. Atualmente, recebe o produto somente nos dias de chuva, quando o acesso às

áreas de fertirrigação torna-se impossível. A vinhaça é depositada em tanques escavados nos locais de cotas mais elevadas e distribuída por gravidade pela zona de infiltração, através de sulcos ou canais.

Nesta área afloram sedimentos da Formação Adamantina, do Grupo Bauru (Cretáceo Superior), que faz contato direto, na sua base, com os basaltos da Formação Serra Geral. Sua espessura varia de 20 a 50 metros, segundo as sondagens elétricas executadas por MENDES (1987) e dados de perfis de poços existentes nas proximidades do local.

O basalto que serve de embasamento para a Formação Adamantina possui uma espessura de cerca de 360 metros na região, conforme os dados do poço experimental executado pelo DAEE (1976), na cidade de Novo Horizonte.

Os tipos litológicos que constituem a Formação Adamantina na área de interesse são predominantemente arenitos muito finos e, secundariamente, siltitos e argilitos siltosos. Os arenitos são, geralmente, pobremente selecionados, com grãos subangulares apresentando diversos tons, de vermelho a cinza.

Os trabalhos de prospecção e monitorização foram desenvolvidos na área de infiltração e de proteção do córrego, no período de julho/1985 a setembro/1987.

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A poluição da água subterrânea tornou-se evidente com o advento da urbanização e industrialização nos países desenvolvidos, e como consequência houve o desenvolvimento de métodos de campo para sua avaliação e monitorização.

Entretanto, no Brasil, os estudos de poluição da água subterrânea são recentes e apenas alguns trabalhos desenvolvidos em aterros sanitários são conhecidos. Dessa forma, este trabalho torna-se pioneiro por apresentar uma metodologia para monitorização da qualidade das águas subterrâneas em áreas de disposição de vinhaça.

Neste trabalho serão discutidos somente os impactos físico-químicos da vinhaça na zona não-saturada e na água subterrânea. Uma descrição com maiores detalhes do trabalho, envolvendo a caracterização geológica, hidrogeológica e geofísica, encontra-se na Dissertação de Mestrado de HASSUDA (1989).

Assim, da metodologia constaram a pesquisa bibliográfica, implantação de piezômetros, coleta e análise físico-química da vinhaça, dos sedimentos e da água subterrânea.



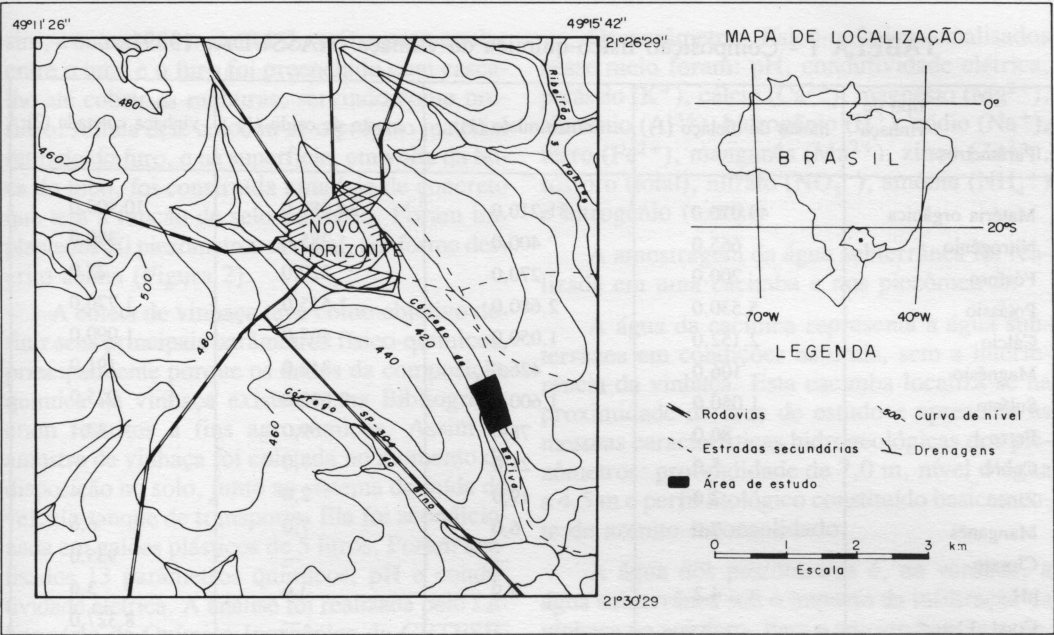


FIGURA 1 - Mapa de localização da área de estudo (HASSUDA, 1989).

Os dados existentes na Bibliografia sobre a composição físico-química da vinhaça referem-se apenas aos parâmetros necessários para fins agrônômicos. Entretanto, eles serviram de subsídio para caracterizar sua composição físico-química, de interesse para este estudo.

Com base na investigação geofísica, foram escolhidos pontos correspondentes às anomalias condutoras, para implantação de piezômetros. A principal finalidade da implantação dos piezôme-

tros foi coletar amostra de água do aquífero para determinar o nível de poluição.

Os furos para construção dos piezômetros foram executados com trado manual de 100 mm de diâmetro. Os piezômetros são constituídos de tubos de PVC de 75 mm de diâmetro, com ranhuras horizontais de 2 mm de espessura, no último metro. A porção ranhurada do tubo foi envolta com tela de material inerte de forma a reduzir o espaço das ranhuras, evitando-se, as-

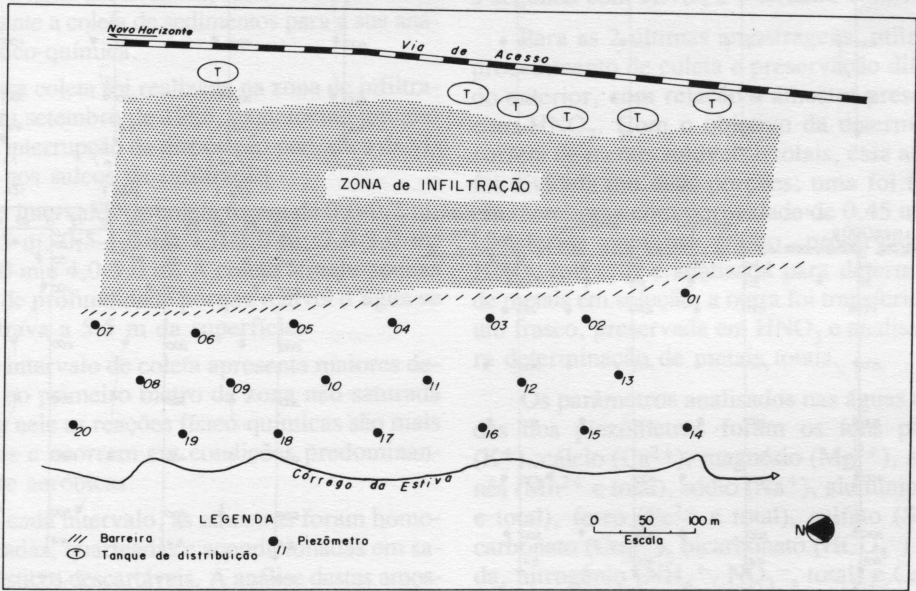


FIGURA 2 - Planta da área de estudo com locação de piezômetros (HASSUDA, 1989).

TABELA 1 - Composição físico-química da vinhaça (HASSUDA, 1989).

| tipo de vinhaça  | mosto de melaço (1) | mosto misto (1) | mosto de caldo (1) | vinhaça coletada (2) |
|------------------|---------------------|-----------------|--------------------|----------------------|
| Parâmetros       |                     |                 |                    |                      |
| Matéria orgânica | 49.070,0            | 31.210,0        | 24.387,0           | 10.900,0             |
| Nitrogênio       | 665,0               | 400,0           | 285,0              | 390,0                |
| Fósforo          | 200,0               | 270,0           | 220,0              | 25,0                 |
| Potássio         | 5.530,0             | 2.680,0         | 1.525,0            | 1.720,0              |
| Cálcio           | 2.152,0             | 1.050,0         | 405,0              | 1.090,0              |
| Magnésio         | 106,0               | 426,0           | 312,0              | 191,0                |
| Sulfato          | 1.050,0             | 1.600,0         | 2.030,0            | 925,0                |
| Ferro            | 80,0                | 78,0            | 69,0               | 43,1                 |
| Cobre            | 5,0                 | 21,0            | 7,0                | —                    |
| Zinco            | 3,0                 | 19,0            | 2,0                | —                    |
| Manganês         | 7,0                 | 6,0             | 7,0                | 6,6                  |
| Cloreto          | —                   | —               | —                  | 935,0                |
| pH               | 4,2                 | 3,9             | 3,6                | 3,6                  |
| Cond. Eletr.*    | —                   | —               | —                  | 8.327,0              |

\*µs/cm

- (1) composição química média da vinhaça de diferentes tipos de mostos.  
(2) vinhaça coletada na área de estudo, Usina São José da Estiva.

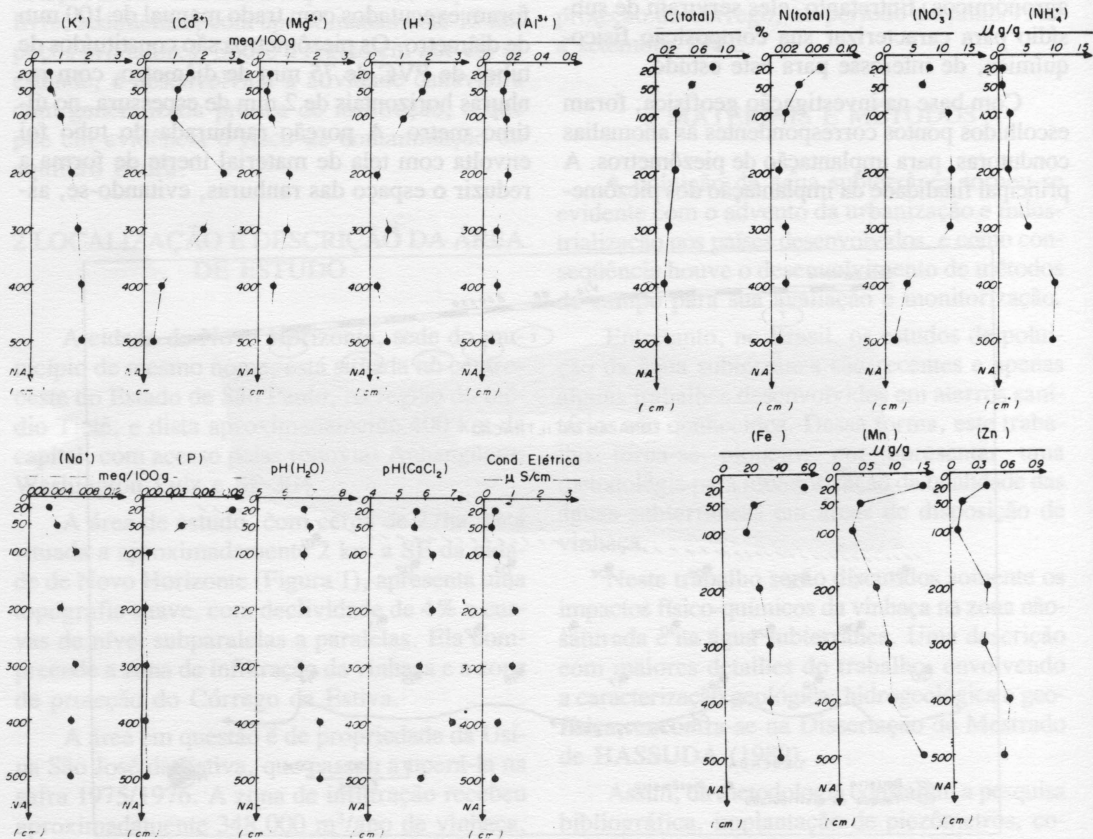


FIGURA 3 - Dados da análise físico-química dos sedimentos da zona não-saturada (HASSUDA, 1989).



sim, a entrada de material fino. O espaço anular entre o tubo e o furo foi preenchido com cascalho até cobrir as ranhuras, servindo como pré-filtro. Acima dele colocou-se o próprio material retirado do furo, e na superfície, em volta da boca do tubo, foi construída uma laje de concreto que tem a função de selo sanitário. Foram implantados 20 piezômetros no total, conforme descrito acima (Figura 2).

A coleta de vinhaça teve como objetivo definir seus principais parâmetros físico-químicos, principalmente porque os dados da composição química da vinhaça existentes na Bibliografia eram restritos a fins agrônômicos. Assim, a amostra de vinhaça foi coletada no momento de disposição no solo, junto ao sistema de saída do veículo-tanque de transporte. Ela foi acondicionada em galões plásticos de 5 litros. Foram analisados 13 parâmetros químicos, pH e condutividade elétrica. A análise foi realizada pelo Laboratório de Química Inorgânica da CETESB, em setembro/1986 e abril/1987.

Na zona não-saturada a vinhaça infiltrada pode sofrer importantes reações físico-químicas e biológicas, de tal forma que nem todos os elementos e compostos químicos que a constituem passam para o aquífero nas proporções existentes antes da infiltração no solo. Além disso, os elementos e compostos existentes neste meio podem ser deslocados pelas novas condições físico-químicas criadas pela presença da vinhaça.

Deste modo, a zona não-saturada representa um importante meio no qual a vinhaça infiltrada altera suas características iniciais, antes de atingir a água subterrânea, razão esta que torna importante a coleta de sedimentos para a sua análise físico-química.

Essa coleta foi realizada na zona de infiltração, em setembro de 1986, exatamente um ano após a interrupção da disposição periódica da vinhaça nos sulcos de infiltração.

Os intervalos de coleta foram de 0,0-0,2 m; 0,2-0,5 m; 0,5-1,0 m; 1,0-2,0 m; 2,0-3,0 m; 3,0-4,0 m e 4,0-5,0 m. A coleta atingiu apenas 5,0 m de profundidade porque o nível d'água se encontrava a 5,5 m da superfície.

O intervalo de coleta apresenta maiores detalhes no primeiro metro da zona não-saturada porque nele as reações físico-químicas são mais intensas e ocorrem em condições predominantemente aeróbicas.

A cada intervalo, as amostras foram homogeneizadas, quarteadas e acondicionadas em sacos plásticos descartáveis. A análise destas amostras foi realizada pelo Laboratório de Solos da Regional de Taubaté da CETESB.

Os parâmetros físico-químicos analisados nesse meio foram: pH, condutividade elétrica, potássio ( $K^+$ ), cálcio ( $Ca^{2+}$ ), magnésio ( $Mg^{2+}$ ), alumínio ( $Al^{3+}$ ), hidrogênio ( $H^+$ ), sódio ( $Na^+$ ), ferro ( $Fe^{2+}$ ), manganês ( $Mn^{2+}$ ), zinco ( $Zn^{2+}$ ), fósforo (total), nitrato ( $NO_3^-$ ), amônia ( $NH_4^+$ ) e nitrogênio (total).

A amostragem da água subterrânea foi realizada em uma cacimba e nos piezômetros.

A água da cacimba representa a água subterrânea em condições naturais, sem a interferência da vinhaça. Esta cacimba localiza-se na proximidade da área de estudo e apresenta as mesmas características hidrogeológicas dos piezômetros: profundidade de 7,0 m, nível d'água a 4,5 m e perfil litológico constituído basicamente de arenito inconsolidado.

A água dos piezômetros é, na verdade, a água subterrânea sob o impacto da infiltração da vinhaça no aquífero. Para a amostragem nos piezômetros, eles foram esgotados um dia antes da coleta. Este procedimento foi adotado para evitar a coleta de água estagnada nas unidades de amostragem.

As amostras d'água foram retiradas dos piezômetros e da cacimba com amostrador manual. Para cada local de amostragem, o amostrador foi lavado com água destilada com o intuito de evitar a contaminação.

Foram realizadas 6 amostragens nos piezômetros. As amostras d'água das primeiras 4 amostragens foram acondicionadas em 3 frascos de 1,5 litro de polietileno; a amostra contida em um dos frascos foi preservada com gelo a 4°C, a segunda com  $HNO_3$  e a terceira com  $H_2SO_4$ .

Para as 2 últimas amostragens, utilizou-se procedimento de coleta e preservação diferente do anterior, com relação à amostra preservada com  $HNO_3$ . Com o objetivo da determinação correta de metais solúveis e totais, essa amostra foi dividida em duas porções: uma foi filtrada em membrana com porosidade de 0,45 micron, transferida para um frasco, preservada com  $HNO_3$  ( $pH < 2$ ) e analisada para determinação de metais em solução; a outra foi transferida para um frasco, preservada em  $HNO_3$  e analisada para determinação de metais totais.

Os parâmetros analisados nas águas coletadas dos piezômetros foram os íons potássio ( $K^+$ ), cálcio ( $Ca^{2+}$ ), magnésio ( $Mg^{2+}$ ), manganês ( $Mn^{2+}$  e total), sódio ( $Na^+$ ), alumínio ( $Al^{3+}$  e total), ferro ( $Fe^{2+}$  e total), sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), carbonato ( $CO_3^{2-}$ ), bicarbonato ( $HCO_3^-$ ) e, ainda, nitrogênio ( $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ , total) e Carbono Orgânico Total (TOC). Também foram medidos os parâmetros pH e condutividade elétrica.

A análise físico-química destas águas foi feita pelo Laboratório de Química Inorgânica da CETESB, segundo procedimentos descritos no STANDARDS METHODS (1985).

#### 4 COMPOSIÇÃO DA VINHAÇA

A vinhaça é um subproduto da fabricação do álcool etílico através do sistema de fermentação, e é produzida na proporção média de 12 litros para cada litro de álcool.

No processo de fabricação do álcool, utilizam-se, basicamente, três tipos de concentrado ou mosto: mosto de melaço, mosto de caldo e mosto misto. Dependendo do tipo de mosto que for utilizado, obtém-se vinhaça de composição química diferente. A composição química do mosto varia, dependendo do tipo de matéria-prima e aparelhos de destilação.

O mosto de melaço é um concentrado proveniente da fabricação do açúcar, e o mosto de caldo, da fabricação do álcool. O mosto misto é uma mistura em que o mosto de melaço é diluído com o de caldo.

A vinhaça gerada na indústria em estudo é proveniente de mosto misto, cuja análise físico-química é mostrada na Tabela 1.

Pode-se observar que os dados são coerentes com os apresentados por ORLANDO FILHO *et al.* (1983), com exceção do cloreto, cujos valores não são apresentados no trabalho deste autor.

Nesta tabela, constata-se que a vinhaça caracteriza-se pelo alto conteúdo de matéria orgânica e potássio, quantidades apreciáveis de outros elementos como nitrogênio, fósforo, cálcio, magnésio e sulfato, e quantidades menores de zinco, ferro, manganês e cobre. O pH normalmente é ácido e a condutividade elétrica bastante elevada. O índice do DBO é alto, em decorrência do elevado conteúdo de matéria orgânica.

#### 5 IMPACTO NA ZONA NÃO-SATURADA

A irrigação com vinhaça objetivando à fertilização do solo tem sido abordada através de uma série de estudos, principalmente com a finalidade de compreender o seu comportamento físico-químico nesse meio e também caracterizar o nível de aproveitamento dos nutrientes pelas plantas. No entanto, para este estudo, foi necessário pesquisar o comportamento físico-químico da vinhaça no meio não-saturado, desde a superfície do solo até o nível d'água subterrânea, uma vez que o solo agrícola representa

normalmente apenas parte do primeiro metro da zona não-saturada.

Assim foram coletadas amostras de sedimentos em diferentes profundidades, na zona de infiltração da vinhaça, com o objetivo de caracterizar o impacto que os componentes da vinhaça causam à zona não-saturada.

Na figura 3 encontram-se apresentados os dados dos parâmetros físico-químicos que foram analisados, em diferentes profundidades, até o nível d'água subterrânea. O comportamento químico desses parâmetros na zona não-saturada é o objeto da discussão que segue.

##### 5.1. pH

Apesar de a vinhaça apresentar pH próximo a 3,0, quando infiltrada no meio não-saturado os seus valores aumentam. O valor encontrado para os sedimentos coletados foi de 5,5, próximo à superfície; quando se atingiu a profundidade localizada imediatamente acima do nível estático, o valor foi de 6,5.

Assim, observou-se um aumento de valor de 2,5, nos primeiros 0,2 m, e, a partir dessa profundidade, o pH apresentou aumento de uma unidade, até atingir o nível d'água. Portanto, ao ser infiltrada no solo, a vinhaça perde o seu caráter ácido antes de atingir o aquífero, principalmente nos primeiros 0,2 m.

Na realidade, a elevação nos valores de pH nos sedimentos, com a infiltração da vinhaça, se dá à medida que os íons hidrogênio ( $H^+$ ) e alumínio ( $Al^{3+}$ ), que se encontram adsorvidos e são responsáveis por sua acidez, são deslocados pelas principais bases [potássio ( $K^+$ ), cálcio ( $Ca^{2+}$ ), magnésio ( $Mg^{2+}$ ) e sódio ( $Na^+$ )] presentes na vinhaça. No sedimento, ocorre o empobrecimento dos íons responsáveis por sua acidez e, na solução percolante, o seu enriquecimento. Esta solução se desloca pelo perfil da zona não-saturada até atingir a água subterrânea. Desta maneira, se não houver restituição dos íons hidrogênio e alumínio eliminados dos sedimentos, haverá elevação progressiva do pH da zona não-saturada.

Este aumento de pH foi observado também em solos agrícolas por VALSECHI & GOMES (1954), RANZANI (1956), BRIEGER (1977), MAGRO & GLORIA (1977), CAMARGO *et al.* (1983) e NUNES *et al.* (1982), que também atribuíram o aumento de pH à saturação em bases.

##### 5.2. Condutividade Elétrica

Os valores de condutividade elétrica encontrados nos sedimentos ficaram entre 300 e



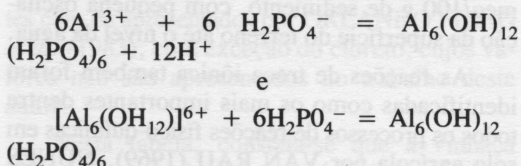
ressaltar que estes cátions sofrem preferencialmente reações de óxido-redução, razão pela qual são encontradas na forma de óxidos e hidróxidos em altas concentrações nas camadas limoníticas existentes na área de estudo. Já o zinco apresenta teores baixos nos sedimentos da zona não-saturada devido à sua baixa concentração na vinhaça.

### 5.5 Fósforo

O fósforo apresentou um comportamento distinto na zona não-saturada. Dos dados obtidos da coleta de amostra dos sedimentos, observou-se que, até à profundidade de 0,5m, os teores de fósforo encontrados foram altos, estando entre 0,09 e 0,03 meq/100 g de sedimento. Abaixo desta profundidade, acontece uma redução drástica nesses valores, que ficam entre 0,005 e 0,010 meq/100 g de sedimento.

Esta redução nos valores de concentração foi causada, provavelmente, pelas reações de adsorção com ligação covalente, com óxidos de ferro e alumínio, e ainda pela formação de íons complexos pouco solúveis com alguns cátions.

Como exemplo, segue abaixo a reação de adsorção do fósforo pelo alumínio. É uma equação típica que ocorre com os ortofosfatos e foi obtida por HSU (1964) em solos ácidos.



### 5.6 Carbono e Nitrogênio

O carbono (total) e o nitrogênio (total) apresentaram comportamento similar na zona não-saturada. Dos dados obtidos a partir dos sedimentos amostrados, observou-se que, até à profundidade de 1,0 m, ambos possuem valores altos de concentração. O carbono apresentou valores entre 0,5 e 0,8% do total do material analisado, e o nitrogênio, entre 0,04 e 0,08% do mesmo. A partir dessa profundidade, até 5,0 m, seus valores foram baixos e praticamente constantes: o carbono com 0,2 e o nitrogênio com 0,02.

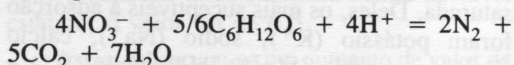
Os baixos valores de carbono (total) e nitrogênio (total), devem-se à intensa atividade microbiana existente no primeiro metro da zona não-saturada, propiciada pela abundância de oxigênio. De tal forma que a passagem desses elementos, em estado original, para profundidade maior tornou-se difícil.

O nitrogênio (total), na realidade, representa a soma do cátion amônia ( $\text{NH}_4^+$ ) ao nitrato

( $\text{NO}_3^-$ ). As concentrações mais elevadas do nitrogênio (total), nas profundidades entre 0,0 e 1,0 m, devem-se principalmente a valores maiores de nitrato, entre 6,0 e 11,0  $\mu\text{g/g}$  de sedimento. Entretanto, nas profundidades abaixo de 3,0m, ocorre o contrário, os valores de concentração da amônia sendo maiores, entre 8,0 e 9,0  $\mu\text{g/g}$  de sedimento, e os do nitrato ficando entre 1,0 e 3,0  $\mu\text{g/g}$  de sedimento.

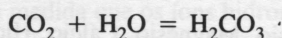
Este comportamento dos íons do nitrogênio foi causado pela predominância de condições aeróbicas nas porções superiores da zona não-saturada, e de condições anaeróbicas nas inferiores. Dessa forma, o nitrato é preservado na porção superior da zona não-saturada, enquanto que na porção inferior deve ser transformado pelo processo de denitrificação.

O processo de denitrificação normalmente envolve os compostos de nitrogênio e carbono (TRUDELL *et al.*, 1986). Como exemplo, segue abaixo a reação do nitrato com o açúcar, glucose, presente na vinhaça:

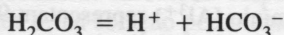


O nitrato envolvido na reação de denitrificação é transformado em nitrogênio molecular ( $\text{N}_2$ ) que se perde para a atmosfera porque é um gás.

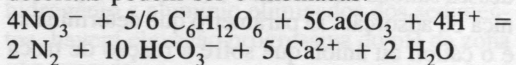
Os compostos de carbono, como o caso da glucose, são transformados em moléculas de  $\text{CO}_2$  que resultam por sua vez em ácidos através da reação:



Para valores de pH entre 6.5 e 8.3, como os encontrados na zona não-saturada da área de estudo, o ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) dissocia-se para formar  $\text{H}^+$  e  $\text{HCO}_3^-$ , conforme segue abaixo:



Assim, nas condições de pH normalmente presentes na área de estudo, as reações acima descritas podem ser combinadas:



Pela reação acima observa-se que, estequiometricamente, cada mol de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) produz 2.5 moles de bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ).

## 6 IMPACTO NA ÁGUA SUBTERRÂNEA

Os dados da análise físico-química das águas obtidas na cacimba e piezômetros permitiram verificar a ocorrência da alteração da qualidade da água subterrânea com a infiltração da vinhaça.

Na Tabela 2, encontram-se listados os dados da análise físico-química da vinhaça, da

TABELA 2 - Dados físico-químicos da vinhaça, cacimba e piezômetros (HASSUDA, 1989).

|                                             | VINHAÇA (1) | CACIMBA (1) |       | PIEZÔMETROS (1) |       |
|---------------------------------------------|-------------|-------------|-------|-----------------|-------|
| pH                                          | 3,6         | 4,5         | 6,0   | 3,0             | 6,0   |
| Cond. Elet. (2)                             | 8.327,0     | 10,0        | 55,0  | 80,0 - 1.400,0  |       |
| Na+                                         | 44,0        |             | 0,6   | 2,1             | 22,0  |
| K+                                          | 1.720,0     |             | 0,7   | 2,0             | 270,0 |
| Mg <sup>2+</sup>                            | 191,0       |             | 0,13  | 12,0            | 210,0 |
| Ca <sup>2+</sup>                            | 1.090,0     |             | 1,03  | 20,0            | 44,0  |
| Mn <sup>2+</sup>                            | —           |             | 2,03  | 5,0             | 20,0  |
| Mn (tot)                                    | 6,6         |             | 0,05  | 8,0             | 88,0  |
| Fe <sup>2+</sup>                            | —           |             | 0,25  | 0,0             | 60,0  |
| Fe (tot)                                    | 43,1        |             | 0,45  | 11,0            | 860,0 |
| Al <sup>3+</sup>                            | —           |             | nd    | >0,03           | 23,0  |
| Al (tot)                                    | —           |             | nd    | 2,6             | 740,0 |
| Cl <sup>-</sup>                             | 935,0       |             | 1,0   | 4,0             | 640,0 |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>               | 925,0       |             | nd    | >0,4            | 6,0   |
| H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | —           |             | 0,020 | >0,003          | 1,0   |
| P (tot)                                     | 25,0        |             | 0,025 | >0,003          | 45,0  |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>               | nd          |             | 2,0   | >1,0            | 98,0  |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>               | nd          |             | 0,0   | nd              |       |
| N/NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>              | 0,37        |             | nd    | >0,05           | 9,8   |
| N/NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>              | 1,0         |             | 0,90  | >0,05           | 3,0   |
| N (tot)                                     | 390,0       |             | 1,0   | >0,05           | 22,5  |
| TOC                                         | 10.900,00   |             | nd    | 3,4             | 74,5  |

(1) mg/l; (2) µs/cm.

cacimba e dos piezômetros. Os dados da vinhaça e da cacimba correspondem à média de cada parâmetro nas análises realizadas em setembro/1986 e abril/1987. Nos piezômetros, os dados apresentados representam valores absolutos e extremos (mínimo e máximo) de cada parâmetro, das 6 amostragens realizadas.

De um modo geral, observou-se que os valores dos parâmetros químicos das amostras coletadas nos piezômetros foram dezenas a centenas de vezes maiores que os parâmetros correspondentes encontrados na cacimba.

O comportamento dos parâmetros físico-químicos analisados para a água subterrânea encontram-se descritos a seguir. Para a apresentação de dados, optou-se pela utilização das amostragens de novembro/85, setembro/86 e abril/87, posto que os dados de fevereiro, junho e setembro/86 apresentam muita semelhança, o mesmo acontecendo com abril e setembro/87.

6.1 pH

Os valores de pH encontrados nos piezômetros ficaram entre 3,0 e 6,0, havendo, portanto,

uma pequena diminuição dos valores em relação às cacimbias, onde os valores variavam de 4,5 a 6,0. Houve, igualmente, um aumento de valor da primeira para a terceira linha de piezômetros: na amostragem de novembro/85, o valor encontrado na primeira linha de piezômetros foi de 4,4 e na terceira linha, de 5,4; entretanto, nas amostragens consecutivas de setembro/86 e abril/87, ocorreu o contrário, os valores de pH sendo maiores na terceira linha de piezômetros. Esta irregularidade nos valores de pH ocorreu como consequência da infiltração da vinhaça, de forma intermitente.

A diminuição nos valores de pH da água dos piezômetros com a infiltração da vinhaça foi causada pela lixiviação do íon hidrogênio. Duas são as fontes principais de íons hidrogênio na zona não-saturada: a reação de desnitrificação que tem como um dos produtos o íon hidrogênio, e a lixiviação dos íons hidrogênio e alumínio originalmente adsorvidos nos sedimentos da zona não-saturada que também produzem íons hidrogênio.

A reação de desnitrificação que envolve o nitrato e a matéria orgânica tem como um de seus



produtos o íon hidrogênio. Esta reação não é uma reação de equilíbrio, ela é uma reação catalítica que depende de microorganismos; em qualquer sentido que ocorra a reação há necessidade da participação de bactérias específicas. Entretanto, na zona não-saturada da área de estudo prevalecem condições anaeróbicas com abundância de matéria orgânica, situação esta que favorece a denitrificação.

Os íons hidrogênio e alumínio originalmente existentes na zona não-saturada foram lixiviados pelas principais bases da vinhaça, tais como sódio, potássio, magnésio e cálcio. Além disso, os íons alumínio reagiram com  $H_2O$  de lixiviação, formando  $Al(OH)_3$ , e liberando hidrogênio, aumentando assim a concentração de íons hidrogênio.

Desse modo, os íons dissociados hidrogênio ( $H^+$ ), provenientes da denitrificação e lixiviação direta e indireta da zona não-saturada, passaram a conferir caráter mais ácido à água subterrânea.

## 6.2 Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica apresentou valores entre 80 e 1.400  $\mu S/cm$ ; porém, o intervalo mais comum encontrado foi o de 400 a 800  $\mu S/cm$ . Os valores foram altíssimos, quando comparados aos encontrados nas cacimbas, que ficaram entre 10 e 55  $\mu S/cm$ .

O aumento nos valores de condutividade elétrica da água subterrânea, da cacimba para piezômetros, reflete claramente a transferência dos constituintes da vinhaça para o aquífero. Os principais íons encontrados nas águas dos piezômetros, em altas concentrações, que deram este caráter condutor à água subterrânea, foram cloreto, bicarbonato, potássio, magnésio e cálcio.

Os valores de condutividade elétrica diminuíram muito pouco no tempo, sendo entre 620 e 780  $\mu S/cm$  na primeira amostragem (novembro/85), e entre 400 e 600  $\mu S/cm$  na última amostragem (abril/87). Esta pequena redução demonstra que a zona não-saturada, mesmo após a interrupção da infiltração da vinhaça, continua a liberar íons para a água subterrânea, uma vez que a infiltração intensiva da vinhaça, como já se disse, foi encerrada na safra de 1984/1985.

Ainda observou-se que as curvas de isovalores de condutividade elétrica obtidos encontram-se discordantes das curvas potenciométricas. Este comportamento das curvas ocorre como consequência das várias reações físico-químicas e biológicas, que os constituintes da vinhaça sofreram nas zonas não-saturada e saturada, de tal forma que a dinâmica dos íons não coincide com o fluxo da água subterrânea.

## 6.3 Sódio, Potássio, Magnésio e Cálcio

Estes cátions foram agrupados para serem discutidos juntos porque todos eles sofrem predominantemente reações de troca iônica.

Os valores de concentração do potássio, sódio, magnésio e cálcio aumentaram em muito, da cacimba para os piezômetros. O potássio apresenta valores de concentração entre 2,0 e 270,0 mg/l nos piezômetros, e na cacimba, de 0,7 mg/l. O sódio, entre 2,1 e 22,0 mg/l nos piezômetros, e na cacimba, de 0,6 mg/l. O magnésio, entre 12,0 e 210,0 mg/l nos piezômetros, e na cacimba, de 0,13 mg/l. Finalmente, o cálcio, entre 20,0 e 40,0 mg/l nos piezômetros, e na cacimba, de 1,03 mg/l.

As altas concentrações destes cátions nos piezômetros, excetuando-se o sódio, refletem o pequeno poder de retenção da zona não-saturada em relação a eles. Esses cátions possuem alta capacidade de sofrer troca iônica, de tal forma que passam em altas concentrações para o aquífero.

Os valores de concentração desses cátions apresentaram variações em todo o período de amostragem, conforme se descreve a seguir.

O potássio ( $K^+$ ) mostrou valores de concentração entre 100,0 e 270,0 mg/l na primeira amostragem, de novembro/85; na subsequente, de setembro/86, entre 40,0 e 135,0 mg/l; finalmente, em abril/87, os valores caíram para 2,0 a 11,0 mg/l.

O sódio ( $Na^+$ ), assim como o potássio, apresentou com o tempo uma redução nos valores de concentração, porém numa proporção menor, passando, da primeira amostragem de novembro/85, de 5,0 a 30,0 mg/l, para 2,0 a 5,0 mg/l, na amostragem de abril/87. Para o magnésio ( $Mg^{2+}$ ) também houve redução nos valores de concentração, passando, da primeira amostragem de novembro/85, de 115,0 a 210,0 mg/l, para 5,0 a 35,0 mg/l, na amostragem de abril/87.

Já o cálcio ( $Ca^{2+}$ ) apresentou um aumento gradual nos valores de concentração passando de 20,0 a 38,0 mg/l, na primeira amostragem, para 26,0 a 44,0 mg/l, na amostragem de abril/87.

A variação na concentração desses cátions na água dos piezômetros foi reflexo da reação de troca iônica que eles sofreram na zona não-saturada.

Nas reações de troca iônica, a distribuição desses cátions entre a superfície dos materiais adsorventes e a solução do solo encontra-se controlada por uma relação entre as atividades desses íons. Se um dos íons for monovalente e outro bivalente, a relação da atividade do íon mono-

valente será para a raiz quadrada do íon bivalente em solução. Por outro lado, se um cátion, como por exemplo o potássio, for adicionado num determinado sistema, contrariando aquela proporção, o cálcio e o magnésio serão deslocados do solo pelo cátion introduzido, com uma ligeira preferência pelo magnésio (NUNES, 1982).

Basicamente, pode-se dizer que os cátions aqui discutidos obedecem ao princípio das atividades dos íons. Foi observado, na amostragem de novembro/85, que o valor da concentração de potássio era mais alto que dos outros cátions; na amostragem subsequente, de setembro/86, o magnésio passou a ter a maior concentração e, em abril/87, o valor do cálcio foi maior.

O potássio apresentou teor maior que os outros cátions, na primeira amostragem de novembro/85, porque o seu teor na vinhaça foi muito alto e, mesmo sofrendo reações de troca iônica, ele passou para o aquífero em concentrações altas.

O magnésio passou a ter valor de concentração maior na amostragem de setembro/86 como consequência da interrupção da infiltração da vinhaça. Ocorrido este fato, a zona não-saturada passou a ser lixiviada pelas águas pluviais, liberando magnésio e cálcio, com ligeira preferência para o magnésio.

Finalmente, em abril/87, passou a ser maior a proporção de lixiviação do cálcio sobre o magnésio, após a maior parte deste ter sido lixiviada.

Os cátions acima descritos não sofreram apenas reações de troca iônica, que foi, todavia, a predominante. Os demais tipos de reações serão discutidos juntamente com os ânions, uma vez que a reação envolve ambos os íons.

#### 6.4 Manganês

O valor da concentração de manganês na água coletada nos piezômetros variou entre 8,0 e 88,0 mg/l para o manganês (total), e para o manganês solúvel ( $Mn^{2+}$ ), entre 5,0 e 20,0 mg/l; na água da cacimba, o valor encontrado para o manganês total foi de 2,03 mg/l e, para o solúvel, 2,03 mg/l.

O íon manganês pode ser encontrado sob várias formas na natureza, tais como  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ . As formas  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  não são comuns, porque ocorrem em condições de pH muito altos. Normalmente, ele é encontrado na forma de  $Mn^{2+}$ , pois as condições de pH e Eh encontrados comumente na natureza são favoráveis para mantê-lo solúvel.

O manganês ( $Mn^{2+}$ ) na água subterrânea, em solução, ocorre, sob condições normais, em

concentração próxima de 1,0 mg/l (HEM, 1985). Entretanto, as águas dos piezômetros apresentam valores de 5,0-20,0 mg/l. Estes valores são muito altos, considerando-se que a vinhaça tem concentração de 7,0 mg/l de  $Mn^{2+}$ . Este aumento significativo provavelmente provém da lixiviação das camadas limoníticas que devem conter óxidos de manganês associados ao ferro.

#### 6.5 Ferro

O valor da concentração de ferro na água coletada nos piezômetros foi de 11,0 a 860,0 mg/l para o ferro (total), e para o ferro solúvel ( $Fe^{2+}$ ), entre  $> 0,005$  e 60,0 mg/l; na água da cacimba, o valor encontrado para o ferro (total) foi de 0,45 mg/l, e para o ferro solúvel, de 0,25 mg/l.

Assim constatou-se que a concentração de ferro solúvel e total nos piezômetros foi muitas vezes maior que a encontrada na cacimba. Esta diferença torna-se mais discrepante quando se considera que, na vinhaça, a concentração do ferro foi de 45,0 mg/l. O aumento significativo de ferro na água subterrânea pode ser atribuído à lixiviação das camadas limoníticas que ocorrem nos sedimentos da área de estudo as quais por sua vez contêm óxidos e hidróxidos de ferro.

Este cátion pode ser encontrado na natureza como  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ . O seu comportamento químico e solubilidade dependem da intensidade da oxidação ou redução que ocorre no sistema, influenciado por fatores físico-químicos e biológicos, tais como pH, Eh, oxigênio dissolvido, dióxido de carbono, compostos orgânicos, e ainda microorganismos, que podem afetar as condições de pH e Eh (MENEZES, 1988).

O íon férrico ( $Fe^{3+}$ ) passa a ser solúvel apenas com valores de pH abaixo de 4,8; acima deste valor, a solubilidade é baixíssima. Os valores em solução na água subterrânea encontrados na Bibliografia são da ordem de 0,01 mg/l.

A maioria dos valores de pH encontrados nas águas subterrâneas da área de estudo estão acima de 4,8, fato este que comprova a predominância da forma  $Fe^{2+}$  sobre  $Fe^{3+}$  nas águas coletadas nos piezômetros.

Ainda vale salientar que nas secções filtrantes dos piezômetros foi observada uma coloração avermelhada, a qual pode ser atribuída à precipitação de óxidos de ferro.

#### 6.6 Alumínio

O valor da concentração de alumínio na água coletada nos piezômetros variou entre 2,6 e 740,0 mg/l, para o alumínio (total), e para o alumínio solúvel ( $Al^{3+}$ ), entre  $> 0,02$  e 23,0



mg/l. Na água da cacimba, os valores para o alumínio total e solúvel ficaram abaixo do índice de detecção do laboratório, 0,02 mg/l.

Na natureza, o alumínio em condições de pH abaixo de 4,0 é solúvel, sendo encontrado na forma  $Al^{3+}$ ; acima deste valor, reage com  $OH^-$  da água, formando hidróxido de alumínio.

Os altos valores de concentração do alumínio total na água subterrânea coletada nos piezômetros, e médios de alumínio solúvel, devem provavelmente ser consequência das reações de troca iônica entre o alumínio e as principais bases na zona não-saturada.

O alumínio, normalmente, encontra-se adsorvido na zona não-saturada. Com a infiltração, as principais bases da vinhaça (potássio, magnésio e cálcio) realizaram troca iônica com o alumínio, transferindo-o posteriormente para a água de percolação que, por sua vez, foi carregada para o aquífero.

Na realidade, o alumínio lixiviado da zona não-saturada somente mantém-se na forma solúvel sob condições de pH favoráveis. Como nos piezômetros os valores de pH são quase sempre acima ou próximos de 4,0, a forma predominante são os hidróxidos  $[Al(OH)_3]$ . Entretanto, piezômetros com pH abaixo de 4,0 apresentam alumínio solúvel.

## 6.7 Cloreto

Para o cloreto ( $Cl^-$ ) valores de concentração da água obtida nos piezômetros ficaram entre 4,0 e 640,0 mg/l, e, na água da cacimba, o valor encontrado foi de 1,0 mg/l.

Este ânion não possui participação significativa nas reações de óxido-redução, não forma sais de baixa solubilidade e não é comumente adsorvido pela superfície dos minerais. Constitui raramente solutos complexos importantes com outros íons e participa pouquíssimo de reações bioquímicas, segundo HEM (1985).

Esta característica conservativa do cloreto também foi constatada por KAUFMAN & ORLOB (1956), em experiência com colunas de solo em laboratório. Estes autores observaram que os íons cloreto se movem na água através do solo com menos retardação que outros traçadores.

Os altos valores de concentração do cloreto na água subterrânea coletada nos piezômetros são decorrentes da alta concentração deste ânion na vinhaça (935,0 mg/l) e, associado a isto, o fato de ele não sofrer reações físico-químicas e biológicas na zona não-saturada propicia a sua transferência quase direta para o aquífero.

## 6.8 Sulfato

Os valores de concentração do sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) na água coletada nos piezômetros variaram entre >2,0 e 6,0 mg/l, e na água da cacimba o valor encontrado ficou abaixo de 2,0 mg/l.

Os baixos valores de concentração do sulfato na água subterrânea coletada nos piezômetros, apesar de apresentar concentração alta na vinhaça (925,0 mg/l), podem ser atribuídos ao fato de este ânion ter uma forte tendência a formar íons e compostos complexos.

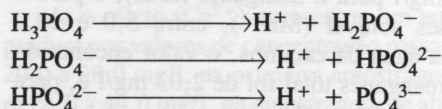
As espécies complexas que ele forma na natureza normalmente são associações do tipo  $NaSO_4^-$  e  $CaSO_4$ , com no mínimo uma molécula de água entre o cátion e o ânion (HEM, 1985). SILLEM & MARTELL (1964) demonstraram, a partir de dados termodinâmicos, que as espécies complexas possuem ligações fortíssimas. Tomando como exemplo o cálcio ( $Ca^{2+}$ ) e o sulfato ( $SO_4^{2-}$ ), em solução contendo valores entre 1,0 e 100,0 mg/l, constatou-se que se formam significativas quantidades de suas espécies complexas.

As análises químicas realizadas nas águas coletadas nos piezômetros apresentaram dados de concentração muito baixa para o sulfato, estando muitos deles abaixo do índice de detecção do laboratório, 2,0 mg/l.

## 6.9 Fósforo

O valor da concentração de fósforo na água obtida nos piezômetros ficou entre >0,003 e 45,0 mg/l para o fósforo (total) e, para o fósforo solúvel ( $H_2PO_4^-$ ), entre >0,003 e 1,0 mg/l; na água da cacimba, o valor encontrado para o fósforo total foi de 0,025 mg/l e, para o solúvel, 0,020 mg/l.

O fósforo pode ser encontrado na natureza nas formas apresentadas abaixo:



Destas três fases de ionização, apenas a primeira ocorre com relativa facilidade na prática. Numa solução aquosa do citado ácido, a forma predominante dependerá do pH do meio.

A forma  $H_3PO_4$  é predominante quando o pH da solução é inferior a 2,1. Com valores de pH superiores a 12,3, a forma  $PO_4^{3-}$  é a dominante. O  $HPO_4^{2-}$  é preponderante no intervalo de pH de 7,2 a 12,3, e o  $H_2PO_4^{2-}$ , entre 2,1 e 7,1.

Os baixos valores de concentração do fósforo na água subterrânea coletada nos piezômetros, além da baixa concentração na própria vinhaça, 25,0 mg/l, podem ser atribuídos ao fato de este ânion ter uma forte tendência a formar íons pouco solúveis.

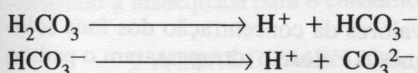
PREZOTTO (1979), em trabalhos nos solos agrícolas com aplicação de vinhaça, concluiu que o fósforo é imobilizado, formando fosfato de cálcio, que posteriormente pode passar para formas menos solúveis, como fosfato de ferro e alumínio. BITTENCOURT *et al.* (1973) observaram que os compostos de fósforo reagem com óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio através de adsorção com ligação covalente.

As análises químicas realizadas nas águas coletadas nos piezômetros apresentaram dados de concentração bastante baixa para o fósforo, estando muitos deles abaixo do índice de detecção do laboratório, 0,003 mg/l.

#### 6.10 Bicarbonato e Carbonato

O valor da concentração do bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) na água obtida nos piezômetros foi de > 1,0 a 98,0 mg/l, e o carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) apresentou concentração abaixo do índice de detecção; na água da cacimba, o valor encontrado para o bicarbonato foi de 2,0 mg/l, e o carbonato não foi detectado.

Normalmente, o bicarbonato e o carbonato ocorrem como derivados do ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), conforme pode-se observar abaixo:



A ionização do ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) numa solução aquosa depende da T e pH do meio. A 20°C, o ácido carbônico é dominante numa solução com pH inferior a 4,4. Em soluções com valores de pH superiores a 8,3, a forma encontrada é o carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). No intervalo de pH de 4,4 a 8,3, há o domínio do bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) na solução (STUMM & MORGAN, 1981).

O valor do pH da água dos piezômetros está na faixa de ocorrência dos bicarbonatos, motivo pelo qual os carbonatos possuem concentração abaixo do índice de detecção. Ainda vale ressaltar que os valores de concentração do bicarbonato encontrados nos piezômetros estão muito acima dos valores encontrados na cacimba.

Esta alta concentração do bicarbonato na água dos piezômetros provavelmente teve origem na vinhaça. Entretanto, o bicarbonato não foi detectado na vinhaça, em função do baixo pH.

Por outro lado, ela possui altas concentrações de matéria orgânica, que durante o processo de biodegradação libera altas concentrações de gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), posteriormente transformado em bicarbonato.

#### 6.11 Nitrogênio

O valor da concentração do nitrogênio total na água coletada nos piezômetros variou entre >0,05 e 22,5 mg/l; do nitrogênio amoniacal ( $\text{N}/\text{NH}_4^+$ ), entre >0,005 e 9,8 mg/l; e do nitrogênio nitrato ( $\text{N}/\text{NO}_3^-$ ), entre >0,05 e 3,0 mg/l. Na água da cacimba, o valor encontrado para o nitrogênio total foi de 1,0 mg/l, o nitrogênio amoniacal não foi detectado e o nitrogênio nitrato situou-se em 0,9 mg/l.

O nitrogênio na vinhaça encontra-se predominantemente na forma orgânica. Na zona não-saturada, ele sofreu ação das bactérias e foi mineralizado, transformando-se nos ânions nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), cátion amônia ( $\text{NH}_4^+$ ), gás amônio ( $\text{NH}_3$ ) e nitrogênio molecular ( $\text{N}_2$ ).

A mineralização do nitrogênio orgânico é realizada por uma diversidade de microorganismos (fungos e bactérias aeróbicas e proteolíticas), segundo FREITAS (1985). A passagem da amônia para o nitrato é feita principalmente por bactérias do gênero *nitrossoma*, *nitrossolobus* e *nitrospira*. A passagem do nitrito para nitrato é feita pela bactéria do gênero *nitrobacter*.

Apesar de existirem na natureza várias formas do nitrogênio, nas águas coletadas nos piezômetros, foram encontrados apenas amônia e nitrato. O nitrito, por ser uma forma muito instável em ambientes normais, logo é nitrificado para nitrato, conforme se nota nos dados das análises químicas. O amônio e nitrogênio molecular, por outro lado, são perdidos para a atmosfera, porque eles são gases.

A vinhaça possui altas concentrações de nitrogênio, 390,0 mg/l. Entretanto, os teores encontrados nos piezômetros foram pequenos, provavelmente causados pela grande perda do nitrogênio na forma de amônio e nitrogênio molecular. Além disso constatou-se que os valores de concentração da amônia foram maiores que os do nitrato, nos piezômetros. Este fato ocorre como consequência do comportamento do nitrogênio na zona não-saturada. Na profundidade, que corresponde ao imediatamente acima do nível d'água, os teores de amônia encontrados foram maiores que os de nitrato. Como o aquífero apresentava condições predominantemente anaeróbicas e, em muitos piezômetros, pH redutores, houve a manutenção da forma do nitrogênio amoniacal.



## 6.12 Carbono Orgânico Total (TOC)

O valor da concentração de Carbono Orgânico Total (TOC) na água coletada nos piezômetros variou entre 3,4 e 74,5 mg/l e, na água da cacimba, ele não foi detectado.

Os valores de concentração relativamente altos do TOC na água coletada nos piezômetros refletem a alta concentração da matéria orgânica na vinhaça (10.400,0 mg/l). Entretanto, as reações de biodegradação transformam o carbono da matéria orgânica em gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), de tal forma que, percentualmente, a parte perdida como gás é muito maior.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A vinhaça da área de estudo originou-se do mosto misto. Sua composição físico-química é semelhante à da literatura, excetuando-se o cloreto, que não havia sido analisado por outros autores.

A vinhaça infiltrada na zona não-saturada sofreu reações importantes, tais como reação de troca iônica, óxido-redução, complexação e biodegradação. Como consequência dessas reações, constatou-se que nem todos os componentes da vinhaça infiltrada atingem a água subterrânea a ponto de contaminá-la. Compostos existentes na zona não-saturada, como o ferro, o alumínio e o manganês, foram solubilizados e carregados para o aquífero, pois a vinhaça modificou as condições de pH desta zona, favorecendo o processo de solubilização desses elementos.

Os dados da análise físico-química das águas subterrâneas obtidas nas cacimbas e piezômetros permitiram verificar a ocorrência de alteração da qualidade da água subterrânea com a infiltração da vinhaça.

Os valores de pH diminuíram de 4,5 a 6,0, nas águas naturais, para 3,0 a 6,0 nas águas obtidas nos piezômetros, e os valores de condutividade elétrica aumentaram de 10 a 55  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para 400 a 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

O potássio, cálcio e magnésio foram os cátions em solução que passaram para a água subterrânea em concentrações maiores, e tiveram como principal fonte a própria vinhaça.

Os cátions manganês, ferro e alumínio, solúveis, apresentaram teores com valores mais altos do que nas águas obtidas nas cacimbas. Eles foram lixiviados da zona não-saturada para o aquífero, sendo a causa de sua mobilização, provavelmente, a alteração das condições de pH da zona não-saturada pela vinhaça.

Entre os ânions, apenas o cloreto, que praticamente não reagiu na zona não-saturada, atin-

giu a água subterrânea em concentrações altíssimas. O bicarbonato apresentou aumento na sua concentração, propiciada pela grande concentração de  $\text{CO}_2$  gerada pela biodegradação da matéria orgânica, existente na vinhaça. Outros ânions presentes na vinhaça, como o sulfato e o ortofosfato, foram retidos na zona não-saturada por adsorção, ou formaram compostos complexos pouco solúveis.

O carbono e o nitrogênio, principais componentes da vinhaça, sofreram uma intensa atividade microbiana e foram biodegradados no primeiro metro do solo, passando apenas uma pequena parcela destes compostos para a água subterrânea.

Assim, as águas subterrâneas da área de estudo apresentaram-se bicarbonatadas sódicas em condições naturais. Sob efeito da vinhaça, passaram a ser cloretadas potássicas, evoluindo, com o tempo, para cloretadas magnesianas, e finalmente para cloretadas cálcicas.

Entretanto, a maior preocupação residuiu nos elementos e compostos químicos que possuíam concentrações acima dos padrões de potabilidade para consumo humano, determinados pelas Organização Mundial de Saúde (OMS), Environmental Protection Agency (EPA) e Ministério da Saúde (MS).

O carbono e o nitrogênio sofreram ação das bactérias anaeróbicas que transferiram à água subterrânea um odor forte e desagradável. O odor é o meio primário pelo qual se determina a aceitabilidade ou o uso da água.

Os valores da concentração dos íons solúveis magnésio e cloreto ultrapassaram o padrão de potabilidade. O magnésio, quando alcança valores acima dos padrões de potabilidade, ocasiona efeitos laxativos para os indivíduos que estão acostumados a baixas concentrações.

O ferro, manganês e alumínio apresentaram concentrações muito acima dos padrões de potabilidade. O ferro e manganês podem prejudicar principalmente o aspecto estético da água para consumo. O cátion ferro modifica notavelmente o sabor da água, tornando-a invariavelmente amarga, doce, adstringente e com o característico "sabor ferro" (CETESB, 1977). Ainda podem interferir na eficiência hidráulica do poço, reduzindo a vida útil do poço e a de seu equipamento de bombeamento, precipitando na forma de óxidos e hidróxidos.

Dos íons nitrogenados, somente a amônia ultrapassou os padrões de potabilidade. As altas concentrações de amônia são usualmente indicadores de poluição doméstica e industrial. O seu principal efeito é a redução da capacidade de desinfecção do cloro existente na água. A amônia

reage com o cloro formando cloroaminas que possuem baixo poder bactericida.

Com base nos resultados obtidos, a infiltração da vinhaça tem como impacto mais importante na água subterrânea a transferência de alta concentração de amônia, magnésio, alumínio, ferro, manganês, cloreto e matéria orgânica, que ultrapassam o limite de potabilidade para consumo humano.

## 8 CONCLUSÕES

A infiltração da vinhaça tem como maior impacto a alteração da qualidade físico-química da água subterrânea. Na área de estudo, em condições naturais, elas apresentam-se como bicarbonatadas sódicas. Sob efeito da vinhaça, passam a ser cloretadas potássicas, evoluindo, com o tempo, para cloretadas magnesianas e, finalmente, para cloretadas cálcicas.

Entretanto, a maior preocupação reside nos parâmetros que possuem concentrações acima dos padrões de potabilidade para consumo humano, a saber: o nitrogênio amoniacal, encontrado com valores entre  $>0,005$  e  $9,8$  mg/l; o magnésio, entre  $12,0$  e  $210,0$  mg/l; o alumínio, entre  $>0,02$  e  $23,0$  mg/l; o ferro, entre  $>0,005$  e  $60,0$  mg/l; o manganês, entre  $5,0$  e  $60,0$  mg/l; e o cloreto, entre  $4,0$  e  $640,0$  mg/l.

Os resultados obtidos nesta pesquisa caracterizaram claramente os impactos que a infiltração da vinhaça causa sobre a água subterrânea, tornando-a inadequada para o consumo humano.

## 9 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Financiadora de Estudos e Projetos — FINEP — pelo financiamento, concedido através dos contratos FINEP/PADCT nº 53/84/0755/00 e nº 43/87/1042/00, para desenvolvimento deste projeto.

## 10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBUQUERQUE, G.A.C. & MARINHO, M.L. — 1984 — Efeito cumulativo de doses de vinhaça e adubação mineral sobre socas de cana-de-açúcar em Alagoas. Cadernos Planalsucar, Piracicaba, p.11-22.
- ANDRIOLI, I. — 1986 — Efeitos da vinhaça em algumas propriedades químicas e físicas de um latossolo vermelho escuro, textura média. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", USP. 104p. (Tese de Doutorado)
- APHA — AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION — 1985 — Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, D.C., APHA. 1.268p.
- BERTON, R.S.; GERALDI, R.N.; VAN RAIJ, B. — 1983 — Resíduos da indústria alcooleira como fontes de potássio em experimento de casa de vegetação. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, 7(1):61-64.
- BITTENCOURT, V.C. & ZAMBELLO Jr., E. — 1973 — Comportamento do fósforo em solos tropicais: I. Isotermas de adsorção. Piracicaba, Centro de Energia Nuclear na Agricultura. 23p. (Boletim Científico, 12).
- BRIEGER, F. — 1977 — Observações sobre a distribuição de vinhaça de caldo de destilaria do Estado de São Paulo. Brasil Açucareiro, Piracicaba, 90(1):23-30.
- CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.; GERALDI, R.N. — 1983 — Características químicas e físicas de solo que recebeu vinhaça por longo tempo. Campinas, Instituto Agrônomo. 30p. (Boletim Técnico, 76).
- ; BERTON, R.S.; GERALDI, R.N.; VALADARES, J.M.A. — 1984 — Alterações de características químicas de um latossolo roxo distrófico incubado com resíduos da indústria álcool-açucareira. Bragantia, Campinas, 43(1):125-139.
- CETESB — COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL — 1977 — Controle da qualidade da água para consumo humano. São Paulo, CETESB. 198p.
- COLETI, J.T.; LORENZETTI, J.M.; GASPARINI, C.T.; DEMATTE, J.L.I.; RIBEIRO de FREITAS, O.G. — 1983 — Efeito da aplicação de vinhaça nas propriedades dos solos da usina São José da Estiva, Macatuba. Açúcar e Alcool e Subprodutos, Piracicaba, (1):12-17.
- CUNHA, R.C.A.; COSTA, A.C.S.; MASET FILHO, B.; CASARINI, D.C.P. — 1986 — Effects of irrigation with vinasse and dynamics of its constituents in the soil. IN: BIENNIAL INTERNATIONAL CONFERENCE, 13ª, Salvador, 1986. Salvador, IAWPRC. p.153-163.
- DAEE — DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA — 1976 — Estudo de águas subterrâneas; Região Administrativa 7, 8 e 9, (Bauru, São José do Rio Preto e Araçatuba). São Paulo, DAEE/ENCO. 4v.
- FREITAS, S. S. — 1985 — Mineralização e imobilização do nitrogênio em solo suplementado com torta de filtro de usina de açúcar de cana e carbonato de cálcio. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", USP. 64p. (Dissertação de Mestrado.)



- HASSUDA, S. — 1989 — Impactos da infiltração da vinhaça de cana no aquífero Bauru. São Paulo, Instituto de Geociências, USP. 92p. (Dissertação de Mestrado)
- HEM, J.D. — 1985 — Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. Washington, United States Geological Survey. 263p. (Water-Supply Paper, 2254).
- HSU, P.H. — 1964 — Fixation of phosphate by aluminum and iron in acidic soils. Soil Science, Baltimore, 99(6):398-402.
- KAUFMAN, W.J. & ORLOB, G.T. — 1956 — Measuring groundwater movement with radioactive and chemical tracers. American Water Works Association Journal, USA, 48:559-572.
- MAGRO, J.A. & GLORIA, N.A. — 1977 — Adubação de soqueira de cana-de-açúcar com vinhaça complementada com nitrogênio e fósforo. Brasil Açucareiro, Piracicaba, 90(1):31-34.
- MAZZA, J.A. — 1985 — Variações em algumas propriedades de solos com cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) tratados com doses maciças de vinhaça. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", USP, 102p. (Dissertação de Mestrado)
- MENDES, J.M.B. — 1987 — Técnicas geofísicas aplicadas no mapeamento e monitoramento de poluição e contaminação de águas subterrâneas. São Paulo, Instituto de Geociências, USP, 196p. (Tese de Doutorado)
- MENEZES, M.A.S. — 1988 — A ocorrência de ferro-bactérias em captações subterrâneas. São Paulo, Instituto de Geociências, USP. 21p. (Exame de Qualificação).
- NUNES, M.R.; LEAL, J.R.; VELLOSO, A.C.X. — 1982 — Efeito da vinhaça na lixiviação de nutrientes do solo: III. potássio, cálcio e magnésio. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, 17(3):371-374.
- ORLANDO FILHO, J.; SILVA, G.M.A.; LEME, E.J.A. — 1983 — Utilização agrícola dos resíduos da agricultura canavieira. IN: NUTRIÇÃO E ADUBAÇÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR NO BRASIL. Piracicaba, SEPROG-PLANALSUCAR. p.229-264.
- PREZOTO, M.E.M. — 1979 — Fracionamento de fósforo de solos incubados com vinhaça. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", USP. 85p. (Dissertação de Mestrado)
- RANZANI, G. — 1956 — Consequências da aplicação do restilo ao solo (I). Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 13:58-68.
- RODELLA, A.A.; ZAMBELLO JÚNIOR, E.; ORLANDO FILHO, J. — 1983 — Effects of vinasse added to soil on pH and exchangeable aluminum content. IN: PROCEEDINGS OF THE CONGRESS OF INTERNATIONAL SOCIETY OF SUGAR CANE TECHNOLOGISTS. 18º, La Habana, 1983. La Habana, ISSCT. p.189-214.
- SILLEM, L.G.; MARTELL, A.E. — 1964 — Stability constants of metal-iron complexes. London, Chemical Society. 754p. (Special Publication, 17).
- STUMM, W. & MORGAN, J.J. — 1981 — Aquatic chemistry and introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. New York, John Wiley & Sons. 780p.
- TRUDELL, M.R.; GILLHAM, R.W.; CHERRY, J.A. — 1986 — An in-situ study of the occurrence and rate of denitrification in a shallow unconfined sand aquifer. Journal of Hydrology, Amsterdam, 83(3/4):251-268.
- VALSECHI, O. & GOMES, F.P. — 1954 — Solos incorporados com vinhaça e seu teor em bases. Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 10:136-158.
- VAN RAIJ, B. — 1969 — A capacidade de troca de cátions das frações orgânica e mineral em solos. Bragantia, Campinas, 28(8):85-111.

*Endereço dos autores:*

- Seiju Hassuda — Instituto Geológico — SMA — Caixa Postal 8.772 — 01051 — São Paulo, SP — Brasil.
- Aldo da Cunha Rebouças — Universidade de São Paulo — Instituto de Geociências — Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas — Caixa Postal 20.899 — 01498 — São Paulo, SP — Brasil.
- Rodrigo César de Araújo Cunha — CETESB — Companhia Estadual de Tecnologia Ambiental — Av. Professor Frederico Hermann Jr., 345 — Pinheiros — 05459 — São Paulo, SP — Brasil.