

DETERMINAÇÃO DA DIFUSÃO EFETIVA DE NITRATO E
POTÁSSIO EM SOLO ARGILOSO COMPACTADO

FRANCISCO DE DEUS FONSECA NETO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
JULHO – 2007

DETERMINAÇÃO DA DIFUSÃO EFETIVA DE NITRATO E
POTÁSSIO EM SOLO ARGILOSO COMPACTADO

FRANCISCO DE DEUS FONSECA NETO

“Dissertação apresentada ao Centro de
Ciência e Tecnologia da Universidade
Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro,
como parte das exigências para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Civil”

Orientador: Prof. Sergio Tibana

Co-Orientadores: Prof. Frederico Terra de Almeida
Prof^a Izabel Christina d’A. Duarte Azevedo

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
Julho – 2007

DETERMINAÇÃO DA DIFUSÃO EFETIVA DE NITRATO E POTÁSSIO EM SOLO ARGILOSO COMPACTADO

FRANCISCO DE DEUS FONSECA NETO

“Dissertação apresentada ao Centro de
Ciência e Tecnologia da Universidade
Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro,
como parte das exigências para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Civil”

Aprovada em 31 de julho de 2007

Comissão Examinadora:

Prof^a. Rejane Nascentes (DSc., Engenharia Civil) – UFMT

Prof. Rodrigo Martins Reis (D. Sc., Geotecnia) – UENF

Prof^a. Izabel Christina d’A. Duarte Azevedo (DSc., Engenharia Civil) – UFV
Co Orientadora

Prof. Sergio Tibana (DSc., Engenharia Civil) – UENF
Orientador

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela grande conquista.

Ao grande apoio da minha família.

Aos meus colegas e amigos Alexandre, Vinicius, Edson, Alessandro, Bruno, Pedrote, Pretinho, Forró, Lucas e Geraldo da (UFV).

Ao professor Sergio Tibana e aos professores Frederico Terra, Izabel Azevedo, Rejane Nascentes, Simone de Jesus, pela orientação, apoio, incentivo, pelas críticas construtivas, de muita valia que contribuíram para complementar a formação de meu senso crítico.

Aos colegas de curso de Pós-Graduação.

A Professora Izabel Azevedo, Simone de Jesus e Rejane Nascentes, pelo apoio, dado nos experimentos e análises dos dados. e pela generosidade no compartilhamento de seus conhecimentos

À FAPERJ, o fomento à pesquisa e subsídio financeiro na forma de bolsas de estudo.

À Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), em especial o Departamento de Engenharia Civil, pela oportunidade da realização do mestrado.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV), em especial o Departamento de Engenharia Civil, pelo auxílio no decorrer da pesquisa.

Aos funcionários do LECIV: Milton, Vanuzia, 'Dona' Olívia e Bianca.

Aos professores do LECIV pelo ensino e dedicação à formação de pesquisadores críticos.

A todos os colegas do curso, pela troca de experiência, e pelos momentos agradáveis de convivência.

**Dedico com todo carinho e gratidão
Aos meus pais, Edson e Ana Célia;
Aos meus avós;
Ao meu filho Hiago
Ao meu cunhado Paulinho;
Aos meus irmãos Ana, Júnior, Monique,
Priscilla, Maria Cláudia;
Aos meus primos Gilcley, Alony, Sérgio;
A minha querida Alessandra pelo amor e dedicação;
Aos meus queridos João Braga, Helena e filhos.**

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS _____	iii
LISTA DE TABELAS _____	iv
RESUMO _____	v
ABSTRACT _____	vi
CAPÍTULO 1 _____	1
INTRODUÇÃO _____	1
1.1 Aspectos gerais _____	1
1.2 Justificativa e objetivo _____	3
1.3 Estrutura da dissertação _____	3
CAPÍTULO 2 _____	5
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA _____	5
2.1 Introdução _____	5
2.2 PróAlcool - Programa Brasileiro de Álcool _____	7
2.3 Problema ambiental e a expansão da agricultura _____	10
2.4 Processo de fabricação de álcool _____	10
2.5 Impactos ambientais da disposição de águas residuárias _____	12
2.6 Nitrogênio _____	14
2.7 Potássio _____	16
2.7.1 Algumas considerações quanto ao processo de lixiviação de potássio e nitrato no solo _____	17
2.8 Definição e caracterização da vinhaça in natura oriunda de diferentes fontes de carboidratos _____	18
2.9 O descarte e a aplicação da vinhaça _____	20
2.10 Principais mecanismos de transporte de contaminante em solos saturados _____	23
2.10.1 Advecção _____	25
2.10.2 Dispersão hidrodinâmica _____	26
2.10.3 Dispersão mecânica _____	28
2.10.4 Difusão Molecular _____	29
2.11.3 Quantificação da sorção _____	36
2.12 Ensaio de laboratório _____	40
2.12.1 Ensaio de difusão _____	40
2.12.2 Equilíbrio em lote _____	43
2.13 Programa Pollute _____	44
2.14 Estudos realizados nessa linha de pesquisa _____	44
CAPÍTULO 3 _____	48
MATERIAL E MÉTODOS _____	48
3.1. Solo _____	48
3.1.1 Caracterização geotécnica _____	48
3.1.1.1 Análise granulométrica _____	48
3.1.1.2 Limites de Atteberg e peso específico dos sólidos _____	49
3.1.1.3 Compactação Proctor Normal _____	49
3.1.2 Ensaio de permeabilidade _____	50
3.1.3 Caracterização mineralógica da fração argila _____	52
3.1.4 Análises químicas e físico-químicas. _____	53
3.2 Vinhaça _____	54
3.3 Ensaio de equilíbrio em lote _____	54

3.4 Ensaio de difusão pura	56
3.4.1 Aparelhagem	58
3.4.2 Aspectos gerais do ensaio de difusão	58
3.5 Ferramenta computacional Programa POLLUTE	64
3.6 Determinação do coeficiente de difusão	65
CAPITULO 4	67
RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
4.1 Ensaio de equilíbrio em lote	67
4.2 Ensaio de difusão	69
4.2.1 Curvas de concentração de potássio no fluido do reservatório em função do tempo	71
4.2.2 Curvas de concentração de potássio no fluido intersticial do corpo de prova em função da profundidade	75
4.2.3 Curvas de concentração de nitrato no fluido do reservatório em função do tempo	79
4.2.4 Curvas de concentração de nitrato no fluido intersticial do corpo de prova em função da profundidade	82
4.2.3 Coeficiente de difusão efetiva	86
CAPITULO 5	89
CONCLUSÕES E SUGESTÕES	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processo de produção do etanol (Fonte: Fonseca, 2006).....	11
Figura 2 - Espalhamento causado pela dispersão (Vargan 2001).	26
Figura 3 - Esquema geral de ensaio de transporte unidimensional de massa.	27
Figura 4 - Mecanismos de mistura mecânica (Fonte: Bedient, 1999).	28
Figura 5 - Difusão de cátions e ânions em água de um ponto de maior concentração para um de menor concentração (Fonte: ROWE et al 1995).	30
Figura 6 - Difusão de cátions e ânions de um ponto de maior concentração para um ponto de menor concentração em um solo argiloso (Fonte: Rowe et. al, 1995).	33
Figura 7 - Conceito de comprimento real (efetivo) (Fonte: Shackelford e Daniel, 1991 ^a).	33
Figura 8 - Isoterma linear de Sorção.	37
Figura 9 - Isoterma de Langmuir (Fonte: Delgado, 2006).....	38
Figura 10 - Isoterma de Freundlich (Delgado, 2006).....	39
Figura 11 - Esquema do ensaio de difusão (JESUS, 2006).....	42
Figura 12 - Curva Granulométrica do solo utilizado.....	50
Figura 13 - Curva de compactação do Proctor normal do solo.....	50
Figura 14 - Corpo de prova compactado para ensaio de permeabilidade.	51
Figura 15 - Difratoograma da fração argila.....	52
Figura 16 - Vinhaça com o solo.....	55
Figura 17 - Mesa agitadora (laboratório de geotecnia ambiental, DEC_UFV)..	56
Figura 18 - Centrifuga (laboratório de geotecnia ambiental, DEC_UFV).	56
Figura 19 - Esquema do ensaio de difusão.....	57
Figura 20 - Corpo de prova extraído.	61
Figura 21 - Detalhe da fatia do corpo de prova.	61
Figura 22 - Procedimento do ensaio de difusão.....	61
Figura 23 - Material centrifugado.	62
Figura 24 - Resíduo da solução no tubo.....	63
Figura 25 - Variação da coloração da solução de nitrato.....	63
Figura 26 - Espectrofotômetro.	64
Figura 27 - Tela do Programa Pollute indicando condições de contorno.....	65
Figura 28 - Isotermas do potássio.	67
Figura 29 - Isotermas do nitrato.	68
Figura 30 - Curvas de concentração do Potássio no fluido do reservatório em função do tempo: (a) CP1; (b) CP2; (c) CP3; (d) CP4; (e) CP5; (f)CP6.....	74
Figura 31 - Curvas de concentração do Potássio no fluido intersticial do CP em função da profundidade: (a) CP1; (b) CP2; (c) CP3; (d) CP4; (e) CP5; (f) CP6.	78
Figura 32 - Curvas de concentração do Nitrato no fluido do reservatório em função do tempo: (a) CP1; (b) CP2; (c) CP3; (d) CP4; (e) CP5; (f) CP6....	82
Figura 33 - Curvas de concentração do Nitrato no fluido intersticial do CP em função da profundidade: (a) CP1; (b) CP2; (c) CP3; (d) CP4; (e) CP5; (f) CP6.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características quali-quantitativas da vinhaça procedente de mostos de melão, caldo e misto segundo vários autores.	19
Tabela 2 - Características físico-químicas da vinhaça.	20
Tabela 3 - Uso potencial da vinhaça.	21
Tabela 4 - Processos de transporte de contaminantes.	24
Tabela 5 - Fatores da interação solo-solução contaminante.	25
Tabela 6 - Valores de D_0 para diversos valores de íons em solução aquosa. ...	30
Tabela 7 - Coeficiente de difusão efetivo para solos saturados (RITTER et al., 1995).	42
Tabela 8 - Caracterização geotécnica do solo.	49
Tabela 9 - Permeabilidade do solo com água.	51
Tabela 10 - Permeabilidade do solo com vinhaça.	52
Tabela 11 - Análise EDX da fração argila.	53
Tabela 12 - Análises químicas e físico químicas do solo.	53
Tabela 13 - Análise química da vinhaça.	54
Tabela 14 - Dados das amostras do ensaio de difusão.	59
Tabela 15 - Concentrações de potássio no solo.	69
Tabela 16 - Concentrações de nitrato no solo.	70
Tabela 17 - Coeficiente de difusão efetiva do K^+ obtido a partir do perfil de concentração vs. profundidade.	86
Tabela 18 - Coeficiente de difusão efetiva do NO_3^- obtido a partir do perfil de concentração vs. profundidade.	86
Tabela 19 - Coeficiente de difusão efetiva do K^+ obtido a partir do perfil de concentração vs. tempo.	87
Tabela 20 - Coeficiente de difusão efetiva do NO_3^- obtido a partir do perfil de concentração vs. tempo.	87

RESUMO

FONSECA NETO, FRANCISCO DE DEUS, *MSc.*, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, julho de 2007, Determinação da Difusão Efetiva de Nitrato e Potássio em Solo Argiloso Compactado. Orientador: Sergio Tibana.

Em campos dos Goytacazes, o vinhoto, um dos subprodutos da produção de açúcar e álcool em usinas de cana-de-açúcar, vem sendo utilizado intensamente nas áreas de plantação para fertirrigar o solo devido o elevado teor de micro-nutrientes existentes na sua composição química. Entretanto, se por um lado a fertirrigação pode favorecer as lavouras com o bom desenvolvimento da cana-de-açúcar, no que diz respeito à qualidade e ao tempo de maturação da planta, por outro lado a fertirrigação pode causar a contaminação do lençol freático. Dentro deste contexto, o principal objetivo deste trabalho é a investigação da interação do vinhoto com um solo da região de Campos dos Goytacazes. Neste trabalho o nitrato e o potássio foram escolhidos como referência para avaliar a interação tendo em vista os elevados teores destes na composição química do vinhoto e as exigências dos órgãos ambientais que limitam os teores de nitrato na água para considerá-la adequada para o consumo humano. O programa experimental consistiu de ensaios de caracterização de solos, conforme as normas técnicas da ABNT, análise química do solo, ensaios de compactação, ensaios de permeabilidade e de difusão com corpos de prova reconstituídos. Os ensaios de difusão foram realizados no Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Viçosa. O coeficiente de difusão efetiva do solo foi determinado com o programa POLLUTE. As análises dos resultados dos ensaios demonstram que a duração dos mesmos é um fator determinante na adsorção dos íons adsorvido, K^+ e NO_3^- .

ABSTRACT

In Campos dos Goytacazes (BRAZIL) city, the vinasse, one of the residues from alcohol and sugar in sugar-cane industries, has been largely used in plantation areas in order to ferti-irrigate the soil due to its high concentration of micronutrients in its chemical composition. However, if by one hand the ferti-irrigation with vinasse can be favorable to the sugar-cane, considering the quality and the growing time of it, on the other hand the ferti-irrigation can cause the contamination of the groundwater. Thus, the main aim of this work is to investigate the interaction between vinasse and soil that is found in Campos dos Goytacazes. The nitrate and the potassium were chosen as reference to evaluate their interaction due to the high concentration of both in vinasse chemical composition and the environmental agencies requirement that limit the concentration of nitrate in the ground-water in order to consider it clean to human use. The experimental program deals to physical characterization tests, according to Brazilian ABNT recommendations, chemical analyses, compaction tests, and permeability and diffusion tests with reconstituted specimens. The diffusion tests were carried out in the Department of Civil Engineering of Federal University of Viçosa. The soil diffusion coefficient is calculated with the software POLUTE. The test results suggested that the test duration is a factor in ions K^+ e NO_3^- adsorption.

INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos gerais

A água é um recurso natural essencial para a sustentação da vida e do meio ambiente, sendo, historicamente, um dos principais limitantes para o crescimento e desenvolvimento econômico de civilizações.

Pelo fato de as águas superficiais serem visíveis é comum a idéia de que os rios, lagos e barragens são as maiores fontes disponíveis de água doce. Na verdade, aproximadamente 97% da água doce existente na Terra são provenientes do subsolo e, portanto, cerca de 3% estão disponíveis para o abastecimento humano. A água doce é um recurso natural finito, cuja qualidade vem se deteriorando devido às ações antrópicas e à precariedade de políticas públicas voltadas para a sua conservação.

O solo foi considerado por muito tempo um receptor ilimitado de substâncias nocivas descartáveis, como o lixo doméstico e os resíduos industriais, com base no suposto poder tampão e potencial de autodepuração, que leva ao saneamento dos impactos criados. Porém, essa capacidade, como ficou comprovada posteriormente, foi superestimada e, somente a partir da década de 70, maior atenção foi direcionada à proteção do solo.

As atividades potencialmente contaminadoras do solo e das águas são aquelas em que ocorre o manejo de substâncias, cujas características físico-químicas, biológicas e toxicológicas podem ocasionar danos aos bens a proteger (CETESB, 2001). Segundo a Política Nacional do Meio Ambiente (Lei 6.938/81), são considerados bens a proteger: a saúde e o bem-estar da população; a fauna e a flora; a qualidade do solo, das águas e do ar; os interesses de proteção à natureza e paisagem; a ordenação territorial e planejamento regional e urbano, e a segurança e ordem públicas.

Nem toda atividade industrial pode ser considerada como atividade potencialmente contaminadora, havendo necessidade de serem identificados os processos produtivos e as matérias-primas utilizadas, assim como os produtos e resíduos gerados (CETESB, 2001).

O Brasil apresenta-se como um dos maiores produtores mundial 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 propiciavam esse tipo de cultura, é quase tão antigo quanto a história do Estado do Rio de Janeiro (BUSATO, 2005). Entretanto, as formas de manejo no cultivo da cana-de-açúcar nessa região pouco ou nada contribuem para a proteção e a manutenção das características agrícolas desejáveis ao solo.

A produção de cana-de-açúcar tem como principais produtos o bagaço, a água de lavagem, as folhas e as pontas, o melaço e o caldo. O caldo é o produto de maior importância para obtenção do açúcar, do álcool e outras fermentações.

A agroindústria de açúcar e álcool, entretanto, caracteriza-se 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 indevida. 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 para a indústria, vários processos vêm sendo 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. Já 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 da vinhaça 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, cerca de 150 m³/ha equivalem a uma 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).

1.2 Justificativa e objetivo

Em virtude do crescente uso da vinhaça como fonte de nutrientes e da escassez de informações sobre seu potencial contaminante ao solo e aos recursos hídricos em geral, é objetivo da presente dissertação a determinação, em laboratório, de 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.

1.3 Estrutura da dissertação

O presente trabalho foi dividido em cinco capítulos, incluindo este de Introdução.

No Capítulo 2 apresenta-se uma breve revisão bibliográfica em que são abordados assuntos relacionados ao estudo desenvolvido, incluindo a importância da indústria sucroalcooleira; características, composição e aplicações da vinhaça; os principais mecanismos de transporte de contaminante em solos saturados; o

conceito de difusão molecular, fatores que afetam os valores dos coeficientes de difusão e métodos de medição de coeficiente de difusão.

No Capítulo 3 apresentam-se o material e os equipamentos utilizados na execução dos ensaios, bem como a metodologia adotada.

No Capítulo 4, os resultados dos ensaios e análises são apresentados e discutidos.

No Capítulo 5 apresentam-se as conclusões gerais e algumas sugestões para trabalhos que venham a ser desenvolvido nessa linha de pesquisa.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

“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.

O Programa Nacional do Álcool (Proálcool), que começou tímido, com a proposta de aumentar a mistura de álcool na gasolina, ganhou corpo com os investimentos em pesquisa e desenvolvimento, impulsionando a produção nacional de tal forma que, em meados da década de 80, os veículos movidos exclusivamente ao combustível renovável respondiam por mais de 70% das vendas de carros novos. Mas o mesmo governo que levou o álcool ao seu auge, também provocou a derrocada na década seguinte. A queda nos preços internacionais do petróleo fez com que o governo revisse a sua estratégia, e abandonasse o Proálcool à própria sorte. Em uma década, as vendas de veículos a álcool se tornaram irrisórias e o setor só não quebraram de vez por conta da abertura das exportações de açúcar e da manutenção da mistura de álcool anidro na gasolina.

Mas o mundo dá voltas, e o que antes era tido como um anacronismo de outras décadas, se tornou, no século XXI, uma grande oportunidade de negócios para o País. A principal matriz energética mundial continua a mesma, o petróleo, mas as preocupações mudaram, principalmente em relação ao meio ambiente, principalmente às mudanças do clima. O consenso da comunidade científica em relação ao aquecimento do planeta, devido ao aumento das emissões de poluentes provenientes da queima de combustíveis fósseis, reacendeu o interesse sobre os biocombustíveis.

Neste contexto, temos a oportunidade real de nos tornarmos o maior exportador de combustíveis renováveis do mundo. Países em desenvolvimento, como Índia, China e Tailândia encontram-se em estágios variados em seus programas de mistura de álcool na gasolina para reduzir a poluição. Essa questão também preocupa dirigentes de países do Primeiro Mundo, como os do bloco europeu e o Japão, compromissados com a redução dos gases causadores do efeito estufa, conforme consta no Protocolo de Kyoto, sendo clientes potenciais do álcool brasileiro.

Sem a interferência do governo desde a década de 90, o setor produtivo de açúcar e álcool passou por uma reestruturação e soube atender às necessidades de consumo, garantindo o abastecimento do mercado interno, que se voltou para o álcool como opção econômica à gasolina. Colaborou para essa retomada o recente lançamento dos veículos flex fuel, que rodam a álcool, à gasolina e a qualquer mistura entre os dois - usando uma tecnologia desenvolvida no Brasil.

As pesquisas para mistura de álcool no diesel e o desenvolvimento do biodiesel também abrem novas perspectivas de mercado. Com a tendência de aumento das exportações de álcool para países que não produzem, como o Japão, e com a demanda maior pelos veículos flexíveis vislumbramos que o céu é o limite.

No entanto, para que a retomada do álcool carburante se consolide, está mais que na hora de o governo definir os marcos regulatórios do setor de combustíveis. Afinal, sem normas claras, poderão surgir problemas de abastecimento e fortes oscilações de preços, como ocorre agora, o que desorganiza o setor produtivo, impede o crescimento sustentável e provoca prejuízos para o País. Um primeiro passo foi dado pelo governo paulista no ano passado, quando reduziu o ICMS do álcool hidratado de 25% para 12%, medida que acarretou aumentos na arrecadação e fez com que o preço do produto ficasse extremamente competitivo em relação à gasolina.

Mas ainda é pouco. Uma definição clara do papel do álcool na matriz energética brasileira, a eliminação das distorções tributárias, a prospecção e abertura de novos mercados devem ser metas a serem alcançadas não apenas em discursos, mas em ações claras, que possam fazer do combustível limpo e renovável um produto de aplicação mundial” (Jardim, 2007).

2.2 PróAlcool - Programa Brasileiro de Álcool

O Proálcool 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 do mercado 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 poderá ser fermentado para a produção de álcool ou tratado para o açúcar.

A decisão de produção de etanol a partir de cana-de-açúcar, além do preço do açúcar, foi política e econômica, envolvendo investimentos adicionais. Tal decisão foi tomada em 1975, quando o governo federal decidiu encorajar a produção do álcool em substituição à gasolina pura, 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.

No Programa Brasileiro do Álcool destacam-se cinco fases distintas. De 1975 a 1979, o esforço foi dirigido, sobretudo para a produção de álcool anidro para a mistura com gasolina. Nessa fase, o esforço principal coube às destilarias anexas. A produção alcooleira cresceu de 600 milhões de l/ano (1975-76) para 3,4 bilhões de l/ano (1979-80). Os primeiros carros movidos exclusivamente a álcool surgiram em 1978.

De 1980 a 1986, o segundo choque do petróleo (1979-80) triplicou o preço do barril de petróleo e as compras desse produto passaram a representar 46% da pauta de importações brasileiras em 1980. O governo, então, resolveu adotar medidas para plena implementação do Proálcool. Foram criados organismos como o Conselho Nacional do Álcool - CNAL e a Comissão Executiva Nacional do Álcool -

CENAL para agilizar o programa. A produção alcooleira atingiu um pico de 12,3 bilhões de litros em 1986-87.

A partir de 1986, o cenário internacional do mercado petrolífero é alterado. Os preços do barril de óleo bruto caíram de um patamar de US\$ 30 a 40 para um nível de US\$ 12 a 20. Esse novo período, denominado *contra-choque do petróleo*, colocou em xeque os programas de substituição de hidrocarbonetos fósseis e de uso eficiente da energia em todo o mundo. Na política energética brasileira, seus efeitos foram sentidos a partir de 1988, coincidindo com um período de escassez de recursos públicos para subsidiar os programas de estímulo aos energéticos alternativos, resultando num sensível decréscimo no volume de investimentos nos projetos de produção interna de energia. A oferta de álcool não pôde acompanhar o crescimento descompassado da demanda.

Os baixos preços pagos aos produtores de álcool a partir da abrupta queda dos preços internacionais do petróleo (que se iniciou ao final de 1985) impediram a elevação da produção interna do produto. Por outro lado, a demanda pelo etanol, por parte dos consumidores, continuou sendo estimulada por meio da manutenção de preço relativamente atrativo ao da gasolina e da manutenção de menores impostos nos veículos a álcool comparados aos à gasolina. Essa combinação de desestímulo à produção de álcool e de estímulo à sua demanda, pelos fatores de mercado e intervenção governamental assinalados, gerou a crise de abastecimento da entressafra 1989-90. A produção de álcool manteve-se em níveis praticamente constantes, atingindo 7,3 milhões de toneladas na safra 1989-90.

Apesar de seu caráter efêmero, a crise de abastecimento de álcool do fim dos anos 1980 afetou a credibilidade do Proálcool, que, juntamente com a redução de estímulos ao seu uso, provocou, nos anos seguintes, um significativo decréscimo da demanda e, conseqüentemente, das vendas de automóveis movidos por esse combustível. Devem-se acrescentar ainda outros motivos determinantes que, associados, também contribuíram para a redução da produção dos veículos a álcool. No final da década de 1980 e início da década de 1990, o cenário internacional dos preços do petróleo sofreu fortes alterações, tendo o preço do barril diminuído sensivelmente. Tal realidade, que se manteve praticamente como a tônica dos dez anos seguintes, somou-se à tendência, cada vez mais forte, da indústria automobilística de optar pela fabricação de modelos e motores padronizados mundialmente (na versão à gasolina). No início da década de 1990, houve também a

introdução da política de incentivos para o *carro popular* (até 1000 cilindradas) desenvolvido para ser movido à gasolina.

A crise de abastecimento de álcool somente foi superada com a introdução no mercado do que se convencionou chamar de mistura MEG, que substituíra, com igual desempenho, o álcool hidratado. Essa mistura (60% de etanol hidratado, 34% de metanol e 6% de gasolina) obrigaria o país a realizar importações de etanol e metanol para garantir o abastecimento do mercado ao longo da década de 1990. A mistura atendeu as necessidades do mercado e não foram constatados problemas sérios de contaminação e de saúde pública.

De 1995 a 2000 os mercados de álcool combustível, tanto anidro quanto hidratado, encontravam-se liberados em todas as suas fases de produção, distribuição e revenda sendo os seus preços determinados pelas condições de oferta e procura. Dadas as externalidades positivas do álcool e com o intuito de direcionar políticas para o setor sucroalcooleiro, foi criado, por meio do decreto de 21 de agosto de 1997, o Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool - CIMA. Segundo os dados da Associação Nacional de Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA), de 1998 a 2000, a produção de veículos a álcool manteve-se em níveis de cerca de 1%.

Trinta anos depois do início do Proálcool, o Brasil vive agora 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 bicompostíveis ultrapassaram pela primeira vez os movidos à gasolina na corrida do mercado interno.

O setor energético no Brasil vem sofrendo diversas mudanças, como a tentativa de se retomar projetos que levem em conta o meio ambiente e o mercado de trabalho. Tendo-se como referência a Convenção-Quadro das Nações Unidas

sobre Mudança do Clima, o governo brasileiro tem mostrado interesse em manter e reativar o Proálcool, dado que o álcool combustível exerce um importante papel na estratégia energética para um desenvolvimento sustentado.

Um estudo da Única aponta que o setor terá que atender até 2010 uma demanda adicional de 10 bilhões de litros de álcool, além de 7 milhões de toneladas de açúcar. Para incrementar a produção, será preciso levar mais 180 milhões de toneladas de cana para a moagem, com uma 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/proalcool.htm>).

2.3 Problema ambiental e a expansão da agricultura

De acordo com SZMRECSÁNYI (1994), o Programa Nacional do Álcool promoveu uma grande expansão da atividade sucroalcooleira no Brasil, bem como sua concentração em determinadas faixas e regiões agrícolas, principalmente em áreas do Estado de São Paulo. Ainda, segundo aquele autor, 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*.

2.4 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 utilizando-se 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 2.2 apresentam-se três etapas da produção do etanol: fermentação, destilação e tratamento do efluente.

A fermentação consiste na moagem, cozimento, sacarificação. A produção do álcool por via fermentativa baseia-se na transformação de uma fonte de carboidrato em álcool por ação de um microorganismo (de acordo com a equação de fermentação), seguida de destilação para separar o álcool dos demais produtos de fermentação.

Nas destilarias de álcool e aguardente, geram-se, como efluentes líquidos do processo, vinhaça, água amoniacal, água dos destiladores e águas da lavagem da cana, do pátio e de maquinários. Dentre esses, a vinhaça, produzida na etapa de destilação do álcool, é o principal resíduo, sendo de elevado potencial poluente, em razão da elevada DBO ($>20000 \text{ mg.L}^{-1}$) que detém. O processamento de 1000 toneladas de cana-de-açúcar rende, nas usinas de produção de álcool, em média, 910 m^3 de vinhaça. No caso de usinas açucareiras com destilaria, a geração da vinhaça está entre 150 e 300 m^3 por cada 1000 toneladas de cana-de-açúcar processada (Matos, 2004).



(a) Fermentação



(b) Destilação



(c) Tratamento

Figura 1 - Processo de produção do etanol (Fonte: Fonseca, 2006).

2.5 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.

O impacto do lançamento de resíduos orgânicos em corpos hídricos não poluídos, de forma alguma é positivo, mas, entretanto em casos específicos de águas poluídas, pode ser benéfico ao meio.

Os 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 e em períodos de intensa atividade pluviométrica. As conseqüências desses lançamentos é o decréscimo da concentração de oxigênio dissolvido no meio, eutrofização (enriquecimento das águas com N e P), risco de disseminação de patógenos, etc.

A eutrofização é um fenômeno que resulta no aumento de nutrientes essenciais para o fitoplâncton e as plantas aquáticas superiores, principalmente nitrogênio, fósforo, potássio, carbono e ferro. A eutrofização em si não é o fenômeno poluidor propriamente dito, mas sim a conseqüência de seu estabelecimento. Como conseqüência do crescente aporte de nutrientes, há crescimento exagerado da vegetação aquática, principalmente de algas e macrófitas. Em resposta a essa fertilização acelerada ocorre desequilíbrio do balanço de oxigênio na massa líquida. Logo, o principal problema da eutrofização é sua influência negativa no balanço de

oxigênio como consequência da vegetação aquática que cresceu exageradamente devido à presença de nutrientes em excesso.

No lançamento direto, as águas residuárias têm acesso direto ao corpo hídrico, sendo a forma mais impactante de poluição. As consequências dessa forma de lançamento 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.

Por estarem em contato com águas freáticas, a poluição de águas superficiais pode provocar a poluição de águas subterrâneas também.

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. 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 causar câncer.

Embora águas residuárias agroindustriais e domésticas exibam conteúdos relativamente baixos de material orgânico, sua aplicação freqüente e em altas doses pode incorporar quantidades apreciáveis de matéria orgânica no solo. De modo geral, as principais alterações advindas da aplicação dessas águas no solo costumam ser químicas o que pode vir a proporcionar alterações físicas no solo.

Como impacto positivo, a matéria orgânica presente nessas águas apresenta apreciável influência sobre as propriedades físicas do solo como massa específica, estrutura e estabilidade dos agregados, aeração, drenagem, retenção de água e consistência (Matos, 1996).

Na prática, para a aplicação de águas residuárias no solo, o constituinte presente que exige maiores cuidados, por estar mais sujeito à lixiviação no solo, é o nitrogênio (Scherer e Baldissera, 1994). 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 apud MATOS, 2004).

Além da poluição das águas superficiais e subterrâneas, 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.

Em solos argilosos, tem sido verificado que o nitrato é capaz de se movimentar numa velocidade aproximada de 0,5 mm para cada mm de chuva. Se o subsolo apresentar capacidade de troca aniônica (CTA), a lixiviação de nitratos pode reduzir-se (SANCHEZ, 1976).

2.6 Nitrogênio

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.

Cerca de 98% do nitrogênio total da Terra encontra-se na litosfera (solos, rochas, sedimentos, materiais fósseis). Grande parte do restante de N encontra-se no ar, principalmente sob a forma de N_2 . Na hidrosfera, o N aparece na forma molecular (N_2), inorgânica, como NO_3^- , NO_2^- e NH_4^+ , e na forma orgânica, ligada a partículas de matéria orgânica.

Na natureza, o elemento encontra-se em equilíbrio dinâmico entre formas livres e fixadas. A passagem de uma forma para outra pode ocorrer por vários processos constituindo o denominado ciclo de N no solo (Matos, 2004).

Após sua entrada no solo o nitrogênio está sujeito a perdas por volatilização, quando ocorre o processo de desnitrificação, queima de resíduos, volatilização da

amônia, e perdas por lixiviação, que constituem as vias de saída do nitrogênio do sistema solo-planta.

O nitrogênio é um dos elementos mais caros e mais instáveis no solo sendo, por essa razão, considerado, juntamente com o fósforo, o principal fator limitante à produção agrícola em solos de regiões de clima tropical.

Na fração sólida de águas residuárias, a quase totalidade de nitrogênio encontra-se fazendo parte de substâncias orgânicas. Como o nitrogênio é absorvido pelas plantas na formas de NH_4^+ e NO_3^- deverá haver mineralização do material orgânico para que o nitrogênio ligado a cadeias orgânicas torne-se disponível para as plantas. A mineralização de compostos orgânicos nitrogenados ocorre, essencialmente, de três reações sucessivas: *aminação*, *amonificação* e *nitrificação*.

Na *aminação* grupos de bactérias e fungos atacam o material orgânico numa seqüência, de modo que os produtos finais de uns servem como fonte de energia para outros. Num dos estágios finais da decomposição do material nitrogenado há liberação de aminas e aminoácidos.

Na *amonificação*, as aminas e os aminoácidos liberados no processo anterior são atacados por organismos heterotróficos que liberam compostos amoniacais.

Em condições ácida e neutra a amônia é encontrada na forma de íon amônio, enquanto que em condições alcalinas a amônia é liberada para a atmosfera.

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.

Existem algumas vantagens em se manter o nitrogênio na forma NH_4^+ pelo menos até próximo à época de sua maior absorção pelas plantas, já que o nitrogênio amoniacal não está fortemente sujeito a lixiviação, e assim, o risco de contaminação das águas subterrâneas é bem menor e, também, quando na forma amoniacal, o nitrogênio do solo não está sujeito à desnitrificação, estando, portanto, protegido das perdas por volatilização por N_2 .

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 ser reduzido para compostos voláteis (desnitrificação).

Na forma de nitrato, o nitrogênio torna-se extremamente móvel no solo, já que o nitrato, como ânion, não é adsorvido em quantidades significativas no solo, sendo predominantemente repelidos pelas cargas negativas presentes nas superfícies das frações sólidas ativas do solo. Por essa razão, se movimentam livremente com a água do solo, sendo facilmente lixiviados através do perfil do solo, se houver condições favoráveis para a drenagem e altos índices pluviométricos no local.

2.7 Potássio

Potássio é um termo genérico usado para uma grande variedade de minerais potássicos.

Constitui cerca de 2,4% em peso da crosta terrestre, sendo o sétimo elemento mais abundante na crosta terrestre, estando largamente distribuído, mas devido à sua alta reatividade e afinidade com outros elementos nunca ocorre em sua forma elementar. Ocorre em rochas, solos, oceanos, lagos e salinas residuais de lagos salgados, embora nessas ocorrências raramente seja observado um teor superior a 10%. Teores mais elevados são observados nos minerais evaporíticos e nos silicatos de potássio.

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

O potássio (K) é um nutriente essencial para as plantas e um dos três nutrientes primários, como o nitrogênio e o fósforo.

Esse elemento é absorvido, ou retirado do solo, pelas plantas, na forma iônica (K^+). Ao contrário do nitrogênio e do fósforo, o potássio não forma compostos orgânicos nas plantas.

Apesar de a maioria dos solos conter milhares de quilos de potássio (geralmente, 20000 kg/ha), 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, e é lento e de curtas distâncias. De modo geral, solos que apresentam alta CTC têm maior capacidade de armazenamento e suprimento de K (Manual Internacional de Fertilidade do Solo).

2.7.1 Algumas considerações quanto ao processo de lixiviação de potássio e nitrato no solo

Segundo Pratt (1979), citado por Oliveira (1993), o acúmulo de P e K pelo uso de quantidades excessivas de resíduos industriais em longo prazo, pode ocasionar um desequilíbrio de nutrientes no solo, podendo acarretar efeitos tóxicos, pelo excesso de alguns íons ou até mesmo a competição na absorção pelas plantas, como é o caso do sintoma de deficiência de magnésio em plantas, em função do excesso de potássio no solo.

De acordo com Pinto (2001), após aplicação de água residuária para beneficiamento do cultivo de cafeeiro (ARC), a concentração de potássio aumentou de forma significativa passando de 151,8 mg.dm³ para 176,75 mg.dm³ numa espessura de solo de 0-0 até 10 m, observando que sem manejo adequado na área de aplicação, pode haver risco de salinização.

Segundo Errebhi et al. (1998), a redução da perda de N-nitrato (N-NO₃⁻) é importante por três razões: representa perda de N do solo disponível à planta; se perdido na forma de N₂O, poderá reforçar o aquecimento global e, com isso, reduzir também a água disponível, como consequência da maior evapotranspiração e das chuvas mais intensas que escoam; o N-NO₃⁻ lixiviado pode entrar em rios e águas

subterrâneas e iniciar processo de eutrofização em ecossistemas naturais, normalmente pobres em N (Primavesi et al., 2002).

2.8 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), sendo gerada em grandes quantidades. Dos efluentes produzidos pelas destilarias é o que possui maior carga poluidora, com DBO 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)

A elevada turbidez dificulta a penetração dos raios solares quando descartada nos recursos hídricos prejudicando a flora e a fauna aquáticas.

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). Existem, ainda, outros efluentes, como a água de lavagem da cana e a água das colunas barométricas. 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.

Na Tabela 1 apresentam-se algumas características físicas, químicas e biofísicas da vinhaça, segundo vários autores (Matos, 2004).

De acordo com Habert et al. (1984) a vinhaça é praticamente constituída de sais minerais, matéria orgânica, fibras proteínas açúcar, etanol, etc., conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 1 - Características quali-quantitativas da vinhaça procedente de mostos de melação, caldo e misto segundo vários autores.

Parâmetro	Melão	Caldo	Misto
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.

DBO=Demanda Bioquímica de oxigênio, DQO=Demanda química de oxigênio.

Tabela 2 - Características físico-químicas da vinhaça.

Sólidos totais (100%)		
Sólidos suspensos (25%)	Sólidos dissolvidos (75%)	
	Fixos(35%)	Voláteis (65%)
Gomas	Cálcio (CaO) 9,62%	Açúcar 23,4 %
Graxas	Magnésio (MgO) 4,8%	Glicerol 24,9%
Fibras	Potássio K ₂ O	Etanol 1,75%
Proteínas	Sulfatos (SO ₄) 28,85%	Ácidos Voláteis 1,15%
ETc	Cloretos (NaCl) 23,99%	Outros 44,4%

Fonte: Habert et al. (1982).

2.9 O descarte e a aplicação da vinhaça

O destino final que se dava a vinhaça in natura era o seu lançamento nos corpos receptores, o que se imaginava era que com a aplicação da vinhaça o solo poderia torna-se mais ácido já que a vinhaça têm baixo valor de pH.

De acordo com Kiehl (1985), esse pensamento durou por muito tempo até que ocorresse um vazamento num depósito de uma usina situada nas proximidades da cidade de Piracicaba 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 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, acidificação do solo e a formação de humatos alcalinos.

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

De acordo com Cortez et al. (1992), desde 1975, já havia preocupação com o destino final e as futuras conseqüências que a vinhaça poderia acarretar ao meio ambiente, em função de seu potencial poluidor. 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, sais de alumínio e ferro; processos anaeróbios como lagoas anaeróbias, digestão anaeróbia, 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 na Tabela 3.

Tabela 3 - 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.

Para Sena, em 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 a poluição. Ainda, de acordo com esse autor, a utilização racional da vinhaça *in natura* como 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.

Atualmente, a aplicação de vinhaça na lavoura é prática adotada por todas as 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 (PENATTI et al, 1988 apud LEITE, 2002). A grande vantagem no emprego da vinhaça é que ela pode substituir em grande parte os nutrientes da adubação mineral (LEITE, 2002). Com processos mais elaborados é possível produzir biogás a partir da vinhaça. O produto obtido, depois de tratado e engarrafado, pode ser empregado como combustível nas próprias usinas.

A vinhaça produzida pelas indústrias sucroalcooleiras da região Norte Fluminense é usada, principalmente, na fertirrigação dos canaviais, misturada à água de irrigação. Entretanto, sua aplicação é realizada de forma indiscriminada, sem qualquer critério técnico. O manejo inadequado da vinhaça *in natura* como fertilizante pode provocar a saturação do solo levando à sua contaminação e dos recursos hídricos (EMBRAPA, 2000).

De modo a comprovar a infiltração de vinhaça sob os tanques de armazenamento, a CETESB realizou trabalhos de campo em solo do Grupo Bauru no Município de Dobrada - SP e da Formação Serra Geral, no Município de Pontal - SP, constatando em análises químicas nas amostras de solo e água a poluição causada pela vinhaça (Fraga et al., 1994).

A título de ilustração, uma usina de destilaria de álcool que produza 10^6 litros de etanol/ano gera um nível de poluição equivalente ao esgoto de uma cidade de 500.000 habitantes (Wilkie et al., 2000).

Segundo Manhães et al. (2002) devido à intensidade do uso desse resíduo na fertirrigação da própria lavoura de cana-de-açúcar, foi constatado um efeito cumulativo de certos nutrientes, em especial o potássio, que poderia levar à contaminação do lençol freático e trazer reflexos negativos para o solo e culturas.

De acordo com Cruz (2003), a aplicação da vinhaça *in natura* no solo provoca sua saturação e sua contaminação com metais pesados.

Metais pesados têm sido detectados em efluentes de usinas de destilarias de álcool. Especificamente, foram encontrados cromo, cobre, níquel e zinco em níveis significativamente acima dos limites de detecção 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).

2.10 Principais mecanismos de transporte de contaminante em solos saturados

De acordo com o Manual de Gerenciamento de Áreas Contaminadas da CETESB (2001), *“uma área contaminada pode ser definida como um local onde há comprovadamente poluição ou contaminação, causada pela introdução de quaisquer substâncias ou resíduos que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados de forma planejada, acidental ou até mesmo natural. Nessa área, os poluentes ou contaminantes podem concentrar-se em subsuperfície nos diferentes compartimentos do ambiente, por exemplo, no solo, nos sedimentos, nas rochas, nos materiais utilizados para aterrar os terrenos, nas águas subterrâneas ou, de uma forma geral, nas zonas não saturada e saturada, além de poderem concentrar-se nas paredes, nos pisos e nas estruturas de construções. Os poluentes ou contaminantes podem ser transportados a partir desses meios, propagando-se por diferentes vias, como, por exemplo, o ar, o próprio solo, as águas subterrâneas e superficiais, alterando suas características naturais ou qualidades e determinando impactos negativos e, ou riscos sobre os bens a proteger, localizados na própria área ou em seus arredores”*.

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).

Os processos de migração e retenção são influenciados por diversos fatores relacionados ao fluido percolante, as características do próprio solo e às condições ambientais: o tipo de solo, das características mineralógicas, a CTC, as espécies de cátions adsorvidos, a velocidade de percolação, o teor de matéria orgânica, a concentração propriamente dita na solução contaminante, as concentrações de outras substâncias presentes nessa solução, as condições hidrogeológicas, a temperatura e o pH do meio.

Os processos que regem o transporte de poluentes em regimes hidrogeológicos foram agrupados em três grandes categorias: física, química e bioquímica, como mostrado na Tabela 4 (Gillham, 1987, in Germano, 2001). Alguns

dos diversos fatores que afetam os mecanismos de transporte estão apresentados no Tabela 5.

No transporte de contaminantes através de camadas de solos argilosos saturados, os mecanismos de transporte mais importantes são os mecanismos físicos de advecção e difusão. No caso de transporte em aquíferos, a advecção e a dispersão são, usualmente, os mecanismos mais importantes.

Tabela 4 - Processos de transporte de contaminantes.

Física	Química	Bioquímica
Advecção	Sorção	Biodegradação
Dispersão	Decaimento radioativo	Biotransformação
Difusão molecular	Precipitação	
Retenção fluida	Co-precipitação	
Transporte coloidal	Oxi-redução	
	Complexação	

Fonte: (Gillham, 1987, in Germano, 2001).

Tabela 5 - Fatores da interação solo-solução contaminante.

Solução contaminante	Solo	Meio-ambiente
<ul style="list-style-type: none"> • Tipo de poluente (substância dissolvida) • Concentração das substâncias presentes • Densidade, viscosidade, solubilidade (influência da temperatura) • Polaridade (relacionada à constante dielétrica) • Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) • Demanda Química de Oxigênio (DQO) 	<ul style="list-style-type: none"> • Tipo de solo (origem, formação, etc) • Mineralogia (tipo de minerais argílicos) • Granulometria • Estrutura do solo • Capacidade de troca iônica • Tipo de cátions adsorvidos • Tipo e teor de matéria orgânica presente 	<ul style="list-style-type: none"> • Condições hidrogeológicas (antes e após a disposição) • Temperatura (variação no tempo e com a profundidade) • Condições aeróbias/anaeróbias • Potencial de oxidação-redução
Fonte: NOBRE, 1987.		

2.10.1 Advecção

Segundo Mitchell (1991), o processo advectivo pode ser considerado como um fluxo químico causado por um gradiente hidráulico: a água dos vazios contendo soluto escoar sob ação de um gradiente hidráulico e carrega consigo partículas de soluto. Sendo assim, a advecção é o principal mecanismo de transporte de massa podendo variar muito em função da condutividade hidráulica. Devido à advecção, solutos não reativos são transportados com a mesma velocidade e direção do fluxo de água subterrânea ou velocidade de percolação.

O fluxo de massa por advecção de um soluto, q_a ($ML^{-2}T^{-1}$), com concentração C (ML^{-3}) na fase líquida e velocidade de percolação V_x através dos poros do solo é dada pela Equação 1:

$$q_a = C \cdot V_x = n \cdot V \cdot C \quad (1)$$

em que, n é a porosidade do meio e V é a velocidade de Darcy.

2.10.2 Dispersão hidrodinâmica

A dispersão hidrodinâmica caracteriza-se pelo espalhamento do material em diferentes direções daquelas atribuídas ao movimento da água subterrânea.

Na Figura 2 apresentam-se o espalhamento provocado pela dispersão e a diluição de uma pluma de contaminação.

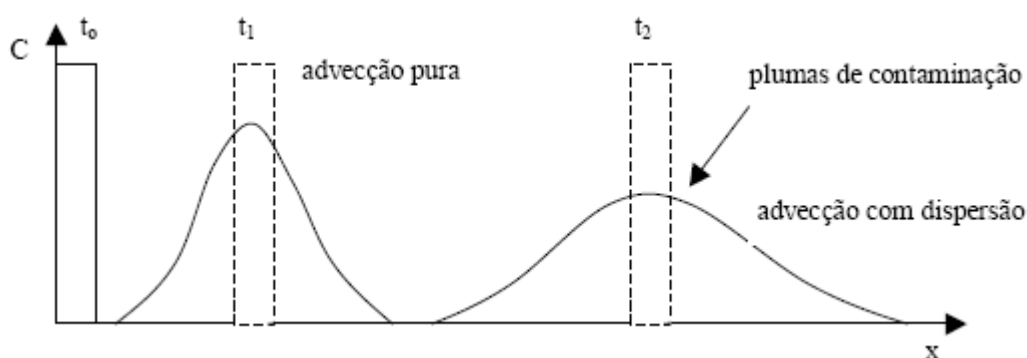


Figura 2 - Espalhamento causado pela dispersão (Vargas 2001).

A representação quantitativa da dispersão hidrodinâmica é dada pelo coeficiente de dispersão hidrodinâmica, D_h (L^2T^{-1}), determinado pelo somatório de duas parcelas:

$$D_h = D_m + D_e \quad (2)$$

em que, D_m é coeficiente de dispersão mecânica e D_e é o coeficiente de difusão efetivo.

Como a dispersão mecânica, que é função dos gradientes de velocidade, traz como resultado variações de concentração muito semelhantes àsquelas criadas pela difusão molecular, função dos gradientes de concentração, estes processos são normalmente considerados em conjunto. Portanto, a dispersão hidrodinâmica é governada por dois mecanismos: a difusão molecular e a dispersão mecânica.

A difusão usualmente controlará o parâmetro de dispersão hidrodinâmica, se o transporte de contaminante estiver ocorrendo em um solo argiloso intacto, e a dispersão mecânica será negligenciada. Porém, em solos muito permeáveis ou em aquíferos, o oposto acontecerá, isto é, o mecanismo de dispersão mecânica tenderá a dominar o processo. O fluxo por dispersão hidrodinâmica, q_h ($ML^{-2}T^{-1}$), pode ser representado, no caso unidimensional, por:

$$q_h = -D_h \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3)$$

Para a avaliação dos parâmetros que condicionam as parcelas de dispersão hidrodinâmica e retardamento pode ser utilizado o ensaio em coluna de solo. Neste ensaio se faz necessário simular em laboratório um transporte de massa sob condições unidimensionais. Esta simulação pode ser realizada por meio de um ensaio de percolação, em condição de regime permanente de fluxo, em que um fluido com algum soluto, com concentração inicial C_0 , é introduzido em uma coluna que contém uma amostra de solo, inicialmente saturada com água. A concentração de soluto na coluna antes do início do ensaio é zero. No decorrer do ensaio costuma-se expressar a concentração do soluto na coluna em termos de concentração relativa C/C_0 , em que C é a concentração do efluente no tempo t . O fluido que sai da amostra, é analisado para se determinar a variação da concentração do soluto desejado. De posse desses resultados, uma curva característica pode ser traçada conforme a Figura 3. A partir dessa curva os parâmetros que controlam a dispersão hidrodinâmica e o retardamento podem ser determinados.

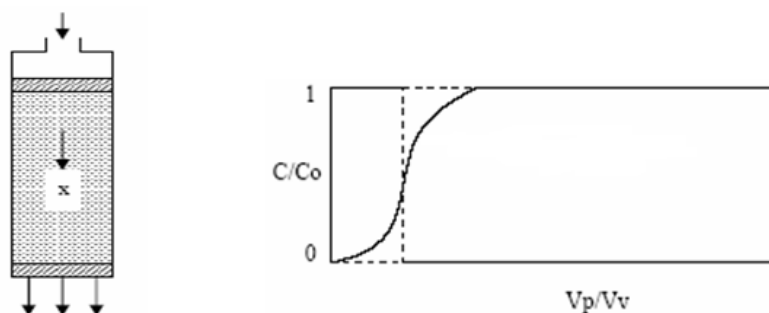


Figura 3 - Esquema geral de ensaio de transporte unidimensional de massa.

2.10.3 Dispersão mecânica

A dispersão mecânica de solutos é causada por variações da velocidade de percolação média no meio poroso. Ao nível microscópico, três mecanismos definem a dispersão mecânica, de acordo com Freeze e Cherry (1979). O primeiro está relacionado à rugosidade das paredes dos canais formados pela interconexão dos poros no solo. O segundo diz respeito às diferenças de tamanho dos poros no percurso do fluido. O terceiro mecanismo está relacionado à tortuosidade dos canais de fluxo que fazem com que as partículas mudem de direção.

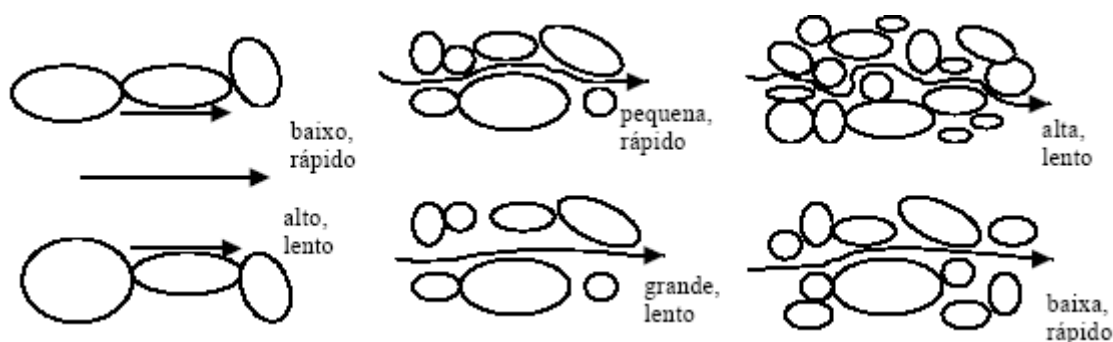


Figura 4 - Mecanismos de mistura mecânica (Fonte: Bedient, 1999).

Em uma escala macroscópica, admite-se que a dispersão pode ser causada por taxas de fluxo diferentes, resultantes de heterogeneidades que são tipicamente encontradas quando o transporte de massa ocorre em áreas relativamente extensas. Portanto, o coeficiente de dispersão mecânica é dado como uma função da velocidade, através da dispersividade do meio poroso na direção do transporte.

$$D_m = \alpha_L V_x^\beta \quad (4)$$

onde, α_L é a dispersividade longitudinal do meio poroso na direção do transporte, e β é uma constante com valores entre 1,0 e 2,0, determinada empiricamente (Freeze & Cherry, 1979). Na maioria das aplicações, convencionou-se modelar o mecanismo de dispersão mecânica como uma função linear da velocidade intersticial do fluido (Freeze & Cherry, 1979), isto é, $\beta=1$, de modo que:

$$D_m = \alpha_L V_x \quad (5)$$

A dispersividade α_L tende a ser um valor dependente da escala. Para Shackelford (1993), maiores valores de α_L estão associados a distâncias de transporte maiores. Lallemand-Barres & Peaudecerf (1978) foram os primeiros a estudar valores publicados de dispersividade como uma função da distância percorrida pelo contaminante. Um gráfico de α_L versus distância percorrida indicou a seguinte relação para α_L :

$$\alpha_L = 0,1 L \quad (6)$$

onde, L é a distância de transporte. Essa expressão é conhecida por alguns pesquisadores como regra de um décimo e é recomendada pela Environmental Protection Agency (EPA), órgão de proteção ambiental americano, para estimar valores de dispersividade em estudos para os quais não existem dados disponíveis (USEPA, 1985).

O fluxo de dispersão mecânica unidimensional, q_m ($MT^{-1} L^{-2}$), é dado pela Equação (7) em que D_m (L^2T^{-1}) é o coeficiente de dispersão mecânica.

$$q_m = -D_m n \frac{\partial C}{\partial x} \quad (7)$$

2.10.4 Difusão Molecular

A difusão molecular dos solutos caracteriza-se pela difusão de íons, átomos ou moléculas por forças de natureza molecular. Este tipo de transporte ocorre em função do gradiente de concentração das espécies químicas, independentemente da existência ou não de um movimento do fluido (Fetter, 1993). A difusão envolve o movimento de contaminante de pontos de alto potencial de substância química (concentração) para pontos de baixo potencial de substância química. A Figura 5 mostra o transporte difusivo de cátions e ânions em água.

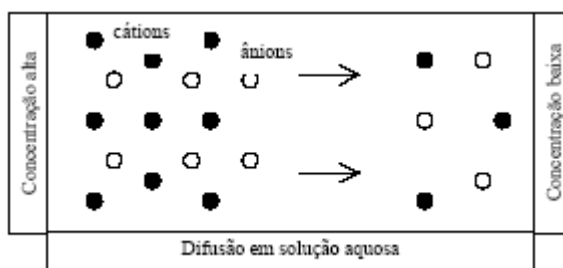


Figura 5 - Difusão de cátions e ânions em água de um ponto de maior concentração para um de menor concentração (Fonte: ROWE et al 1995).

As máximas taxas de migração de solutos por difusão ocorrem em água livre com o máximo de diluição. Os diferentes valores do coeficiente de difusão em soluções aquosas (D_0) é visto para algumas espécies de cátions e ânions conforme a Tabela 6.

Tabela 6 - Valores de D_0 para diversos valores de íons em solução aquosa.

Ânion	$D_0 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$	Cátion	$D_0 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$
OH^-	52,8	H^+	93,1
F^-	14,7	Na^+	10,3
Cl^-	20,3	Li^+	13,3
Br^-	20,8	K^+	19,6
I^-	20,4	Rb^+	20,7
HCO_3^-	11,8	Cs^+	20,5
SO_4^{2-}	10,6	Be^{2+}	5,98
CO_3^{2-}	9,22	Mg^{2+}	7,05
		Ca^{2+}	7,92
		Sr^{2+}	7,90
		Ba^{2+}	8,46
		Pb^{2+}	9,245
		Cu^{2+}	7,13
		Fe^{2+}	7,9
		Cd^{2+}	7,17
		Zn^{2+}	7,02
		Ni^{2+}	6,79
		Fe^{3+}	6,07
		Cr^{3+}	5,94
		Al^{3+}	5,95

Fonte: Shackelford, (1989) e Shackelford e Rowe (1998).

Os valores mencionados na Tabela acima se referem à situação em que a diluição é considerada infinita, representando os valores máximos relacionados a campo ou laboratório a uma dada temperatura (ROWE et al., 1995).

A difusão que ocorre em solos é representada pelo coeficiente de difusão efetivo, D_e (L^2T^{-1}), dado por:

$$D_e = w D_0 \quad (8)$$

em que, D_0 (L^2T^{-1}) é o coeficiente de difusão em solução livre, e w é uma constante empírica, que varia tipicamente entre 0,5 a 0,01. Esta constante leva em conta a presença de partículas sólidas do meio, englobando os fatores responsáveis pela diferença entre a difusão em solução livre e no solo (Reddi et al., 2000). Alguns destes fatores são: reduções na seção transversal de fluxo; tortuosidade da trajetória; fluidez ou mobilidade, fator que está relacionado com a água da superfície das partículas; fator de interação eletrostática (Shackelford et al., 1991). Levando em conta somente a tortuosidade da trajetória (a maior distância de transporte e os caminhos mais tortuosos experimentados pelos solutos no processo de difusão através de meios porosos), através do fator de tortuosidade adimensional, τ , o coeficiente de difusão efetivo fica definido por:

$$D_e = \tau D_0 \quad (9)$$

τ varia numericamente em um intervalo de zero a um (Shackelford et al., 1998) sendo que para solos de granulometria fina, este valor situa-se entre 0,1 e 0,4 e, no caso de solos com grãos de maior diâmetro, entre 0,5 e 0,7.

O fluxo por difusão molecular unidimensional em materiais porosos saturados, q_d ($ML^{-2}T^{-1}$), é descrito pela primeira lei de Fick como:

$$q_d = -D_e n \frac{\partial C}{\partial x} \quad (10)$$

onde, $\partial C/\partial x$ é o gradiente de concentração.

i Primeira Lei de Fick

A difusão molecular é considerada como um fenômeno regido pela primeira lei de Fick, ou seja, considera-se que a massa de substância em difusão que passa por uma dada seção transversal por unidade de tempo é proporcional ao gradiente de concentração. Esse fenômeno ocorre independente da velocidade do fluxo. Sendo assim, a equação que descreve o fluxo de massa por difusão molecular unidimensional em regime permanente pode ser expressa pela Primeira Lei de Fick.

$$J = -D_o \frac{\partial C_s}{\partial x} \quad (11)$$

em que,

J = é o fluxo de massa produzido por um gradiente de concentração, $\frac{\partial C_s}{\partial x}$ ($ML^{-2}T^{-1}$);

D_o = é o coeficiente de difusão em solução livre (L^2T^{-1});

C_s = é a concentração do soluto no fluido em um determinado ponto x (ML^{-3}).

x = é a direção de transporte (L).

A primeira Lei de Fick foi desenvolvida para difusão de espécies químicas em solução, entretanto ela também pode ser usada para difusão nas argilas (Lai e Mortland, 1960 e 1961 apud Hasenpatt, 1988). Sendo assim, pode-se mencionar duas características importantes no que diz respeito à primeira lei de Fick; uma é que essa lei se baseia numa equação linear e, mesmo que os valores de concentração entre dois pontos sejam distintos o fluxo das partículas na direção de x será proporcional ao gradiente da concentração das partículas. Desta forma é possível verificar que não existe um processo de saturação. Além disto, esta lei independe do fluxo, ou seja, fluxo de um soluto não depende do fluxo de outro soluto com isso não existe acoplamento de fluxo.

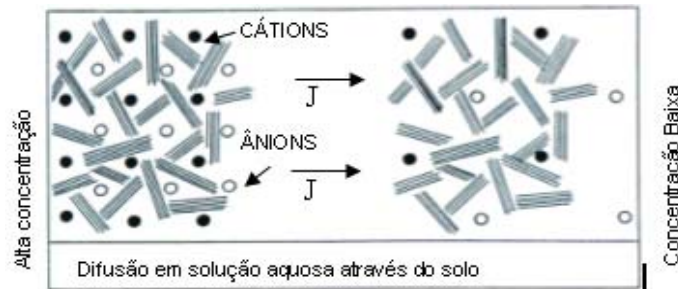


Figura 6 - Difusão de cátions e ânions de um ponto de maior concentração para um ponto de menor concentração em um solo argiloso (Fonte: Rowe et. al, 1995).

A presença de partículas de solo dificulta o processo de difusão, uma vez que, este envolve o movimento das espécies de interesse na água presente nos poros, entre essas partículas. Este processo, através das partículas de argila, envolve o movimento difusivo de solutos no fluido intersticial.

Nos meios porosos, os coeficientes de difusão de solutos através do solo, principalmente em solos de granulometria fina pode ser mais lenta do que em solução livre, devido aos caminhos de migração mais tortuosos, ramificações nos canais dos poros por causa das partículas sólidas que ocupam parte da área transversal. Para verificar essas diferenças é interessante introduzir o conceito de comprimento real e efetivo, conforme a Figura 7 (Shackelford e Daniel, 1991a).

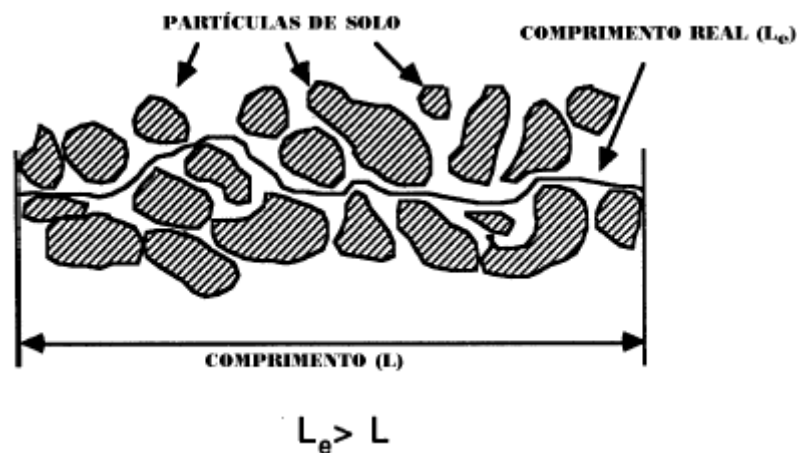


Figura 7 - Conceito de comprimento real (efetivo) (Fonte: Shackelford e Daniel, 1991^a).

Rowe et al (1995) apontam os principais fatores relacionados ao processo de lentidão da difusão no solo:

- O efeito da tortuosidade na migração do fluxo no solo que também é função da porosidade.
- Fluxo com pequeno volume de fluido (associado à porosidade, n , ou ao teor de umidade volumétrico, ω);
- Aumento na viscosidade, especialmente, da água contida na dupla camada difusa;
- Retardamento de certas espécies devido às trocas catiônica e aniônica com minerais argílicos e matéria orgânica;
- Biodegradação de solutos orgânicos.

A Primeira Lei de Fick descreve o fluxo difusivo permanente de solutos não reativos. A equação que governa o transporte difusivo transiente de solutos não reativos em solo é conhecida como a Segunda Lei de Fick.

ii Segunda Lei de Fick

Para sistemas onde a concentração varia com o tempo (geralmente em meios porosos e/ou em solo) a frente de contaminação, a difusão é menor do que em solução livre. Isso se deve a tortuosidade das trajetórias de fluxo e a retenção de íons e moléculas nas superfícies das partículas. Assim, deve-se utilizar o coeficiente de difusão efetiva, D_e .

A equação que governa o transporte difusivo transiente de solutos não reativos em solo é conhecida como a Segunda Lei de Fick, e é dada por:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (12)$$

Quando não há qualquer interação entre o soluto adicionado e o solo o transporte é conhecido como não reativo, agora quando ocorre reação química e ou bioquímicas no transporte de soluto durante o processo de deslocamento miscível o processo de transporte passa a ser reativo.

Dos processos que influenciam o comportamento dos contaminantes durante o transporte no solo somente as reações de sorção e decaimento radioativo são modeladas rotineiramente, enquanto as reações de precipitação, oxi-redução, dissolução não são normalmente modeladas.

De acordo com (Bear,1972; Frezze e Cherry, 1979), solutos reativos, sem decaimento, susceptíveis as reações de sorção reversíveis durante difusivo no meio poroso a equação 13 pode ser expressa da seguinte forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial S'}{\partial t} \quad (13)$$

S' é a concentração sorvida das espécies químicas expressa em termos da massa das espécies sorvidas por unidade de volume de vazios (ocupados pela fase líquida), dada por:

$$S' = \frac{\gamma_d}{w} S \quad (14)$$

onde S é a concentração sorvida expressa como massa de soluto sorvida por massa de solo e γ_d é a massa específica do solo seco.

Derivando a Equação 13 em função do tempo obtém uma nova expressão. Substituindo-a na Equação 14, após alguns arranjos teremos a expressão que representa a segunda lei de Fick para solutos reativos susceptíveis a reações de sorção reversíveis durante o fluxo difusivo da seguinte forma:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_e}{R_d} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (15)$$

onde R_d é o fator retardamento. Esse parâmetro pode ser obtido em laboratório através de ensaio de percolação sob condições unidimensionais, ou seja, ensaios em coluna ou ensaio de equilíbrio em lote.

O fator de retardamento, R_d é a razão entre a velocidade do fluido percolante e a velocidade da frente de contaminação conforme citado anteriormente seu valor pode ser obtido diretamente da curva característica de transporte (Nobre 1987). Quando o valor de R_d é igual a 1 o transporte do soluto se dá na mesma velocidade do solvente em se tratando de solutos não reativos. Para solutos reativos ou seja valores de R_d maiores que 1 teremos uma redução no transporte do soluto em relação a do solvente. Este fator representa de uma certa forma a capacidade de retenção de uma determinada espécie química no solo.

2.11.3 Quantificação da sorção

Segundo Rowe et al (1995), sorção é um processo de remoção do contaminante da solução que independentemente da natureza do processo que pode incluir troca catiônica ou partição de compostos orgânicos na matéria orgânica sólida. Logo, a sorção incluirá os processos de adsorção-desorção, absorção, sorção química, e troca iônica (Ritter, 1994; Mitchell, 1991, citado por Boscov, 1997).

As isotermas de sorção são curvas determinadoras da partição do soluto entre as fases líquida e sólida, em equilíbrio com diferentes concentrações de soluto, podendo assumir formas diversas – linear, côncava ou convexa, ou qualquer combinação destas. Equações teóricas são usualmente empregadas para ajustar as isotermas obtidas experimentalmente (REDDI et al., 2000).

A sorção é, geralmente, quantificada através da função de distribuição (K_{dc}). Esta é uma medida da partição do contaminante entre as fases sólida e líquida do sistema. A quantidade de soluto sorvida pelos sólidos é comumente uma função da sua concentração na solução (Freeze e Cherry, 1979; em Borges, 1996).

Através das isotermas podemos estimar o coeficiente de distribuição e o fator de retardamento, sendo que estas curvas podem ser obtidas através de ensaio de equilíbrio em lote. Esse ensaio consiste na agitação de uma massa de solo e uma solução contendo um contaminante numa concentração inicial conhecida.

Na situação mais simples, o modelo linear é o método mais comum para quantificar as interações químicas entre os contaminantes dissolvidos e o solo na modelagem de transporte de contaminantes conforme a figura 8. Neste caso, a massa de soluto adsorvida por massa de solo, S_c , é proporcional à concentração de equilíbrio do soluto na solução, C_s é a reta tangente ajustada corresponde ao coeficiente de distribuição constante, K_{dc} ($M^{-1}L^3$). Segundo ROWE et al (1995), em função da baixa concentração do contaminante essa relação é considerada razoável.

$$S_c = K_{dc} C_s \quad (16)$$

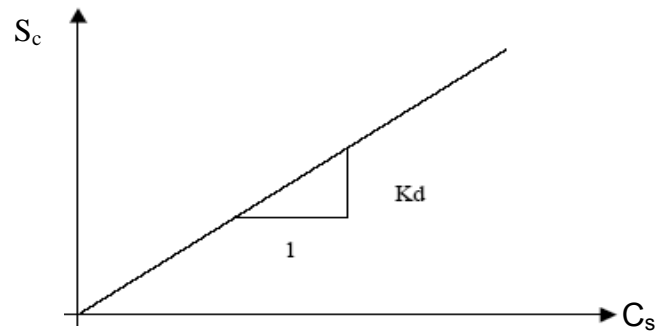


Figura 8 - Isotherma linear de Sorção.

Nem sempre as curvas obtidas (isotermas) são lineares. Nestes casos, a relação entre a variação na concentração adsorvida pela partícula sólida e a variação na concentração de equilíbrio da espécie química é obtida pelo coeficiente K_{pt} .

$$K_{pt} = \frac{\partial S_c}{\partial C_s} \quad (17)$$

De acordo com SHACKELFORD (1993) o valor de K_{pt} varia em função da concentração de equilíbrio sendo seu valor obtido pela tangente da isoterma para um dado valor relacionado com a concentração de equilíbrio, C_s . Sendo assim, podemos obter o fator de retardamento utilizando tanto o coeficiente de partição como o de distribuição.

A fim de melhor ajustar as relações para representar a sorção não linear, as isotermas mais freqüentemente utilizadas são as de Freundlich e Langmuir (Elbachá, 1989).

A expressão matemática que representada Langmuir é:

$$S_c = \frac{S_s b_s C_s}{1 + b_s C_s} \quad (18)$$

onde,

S_s é a capacidade de sorção do solo em relação à substância de interesse;

b_s é um parâmetro que representa a taxa de sorção ($L^3 M^{-1}$);

C_s é a concentração de equilíbrio do soluto.

Uma outra forma de expressar a equação 19:

$$\frac{1}{S_c} = \frac{1}{S_s} + \frac{1}{b_s S_s C_s} \quad (19)$$

onde os parâmetros S_s e b_s que são obtidos através do ensaio de equilíbrio em lote mostrados plotando-se os dados de ensaio na forma $1/S_c$ vs. $1/C_s$, mostrado na Figura 9 (ROWE et al., 1995).

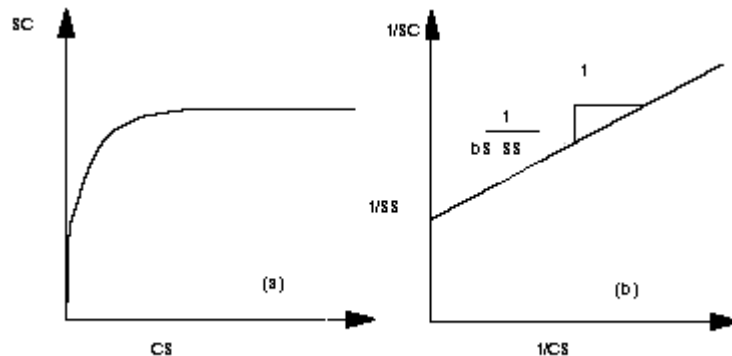


Figura 9 - Isotherma de Langmuir (Fonte: Delgado, 2006).

Na teoria de Langmuir, podemos estimar o fator retardamento através da equação abaixo:

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{\eta} \frac{S_c b_s}{(1 + C_s b)^2} \quad (20)$$

onde,

ρ_d = Massa específica do solo (L3M-1);

η = Porosidade do solo.

De acordo com ROWE et al. (1995), citado por NASCENTES 2003, a isoterma de Langmuir está bem embasada teoricamente, mas, entretanto, nem sempre é adequada na descrição do processo de sorção. A isoterma de Freundlich (Figura 2.9) descrita pela equação (2.11), é um modelo empírico alternativo que, muitas vezes, fornece uma melhor descrição quantitativa da sorção.

$$S_c = K_r C_s^N \quad (21)$$

onde, K_r e N constantes determinadas de forma empírica que dependem do soluto, da natureza do meio poroso e das condições ambientais.

Observa-se que se o coeficiente de $N=1$ a equação 21 recai na relação linear para a sorção, representada pela equação 6. A isoterma de Freundlich também é obtida através do ensaio de equilíbrio em lote. Neste caso se reescrevermos a equação 21 teremos a equação da seguinte forma:

$$\ln S_c = \ln K_r + N \ln C_s \quad (22)$$

A linearização para obtenção dos parâmetros K_r e N é mostrada na Figura 10.

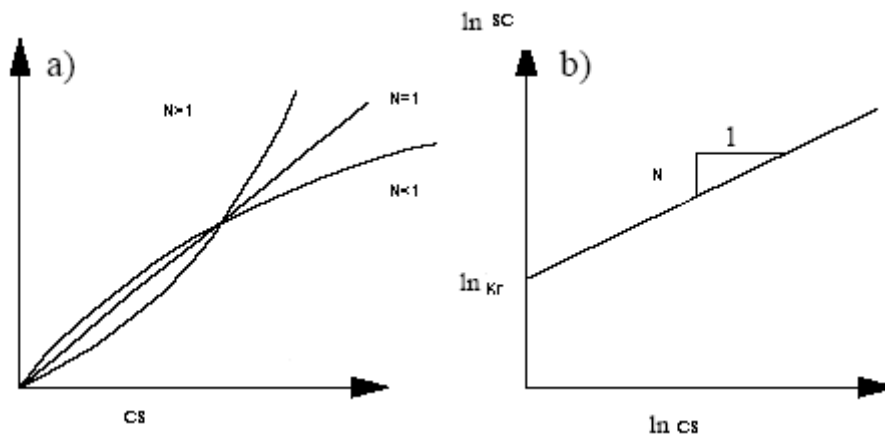


Figura 10 - Isotherma de Freundlich (Delgado, 2006).

A Equação que permite calcular o fator de retardamento - R , mais conhecida como equação de retardamento, através da isoterma de Freundlich é dada pela Equação 23:

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_{dc}}{\eta} \quad (23)$$

onde,

ρ_d = Massa específica do solo (L^3M^{-1});

η = Porosidade do solo.

É importante ressaltar que as isotermas são modelos empíricos utilizados para descrever os processos interativos entre as substâncias e o solo em geral, e

que as constantes de cada um destes modelos variam de acordo com o solo, a substância e as condições do meio. Uma vez que as constantes são obtidas através de ensaios sob condições específicas, é natural que tais valores só se apliquem nas mesmas condições. Assim, nem sempre as condições encontradas são as que são representadas no campo e, portanto, as isotermas devem ser utilizadas apenas como uma representação qualitativa da situação que ocorre no campo (Yong et al., 1992).

2.12 Ensaios de laboratório

2.12.1 Ensaio de difusão

A determinação do coeficiente de difusão efetiva, D_e , baseia-se, de modo geral, nas leis de Fick. Os métodos empregados para medir o coeficiente de difusão efetiva de espécies químicas podem ser agrupados em duas categorias, transiente e permanente, correspondentes ao tipo de equação de transporte utilizada para a determinação do valor de D_e .

Vários métodos de ensaios de laboratório, para simular a difusão transiente unidimensional, têm sido utilizados para medir o coeficiente de difusão de espécies dissolvidas em solos argilosos saturados: da coluna, com concentração constante ou decrescente da fonte contaminante; da meia-célula e o método do reservatório duplo ou simples (SHACKELFORD, 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.

Um esquema do ensaio num reservatório simples com a concentração decrescendo com o tempo está apresentado na Figura 2.11. Esse tipo de ensaio é

denominado ensaio de BARONE et al. (1989). O tratamento matemático é similar ao apresentado anteriormente, e o programa computacional POLLUTE pode ser utilizado na obtenção dos parâmetros. 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:

$$c_s(t) = c_0 - \frac{1}{h_s} \int_0^t J_s(t) dt \quad (24)$$

onde, 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:

$$J_s(t) = -n' D_e \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_s \quad (25)$$

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

$$J_b(t) = -n' D_e \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_b = 0 \quad (26)$$

Para as condições de contorno dadas pelas Equações 2.25 e 2.26, ROWE & BOOKER (1985), citados por BARONE (1990), propuseram uma solução semi-analítica para a equação de difusão unidimensional (Equação 2.24) que foi implementada no programa computacional POLLUTE (ROWE & BOOKER, 1994).

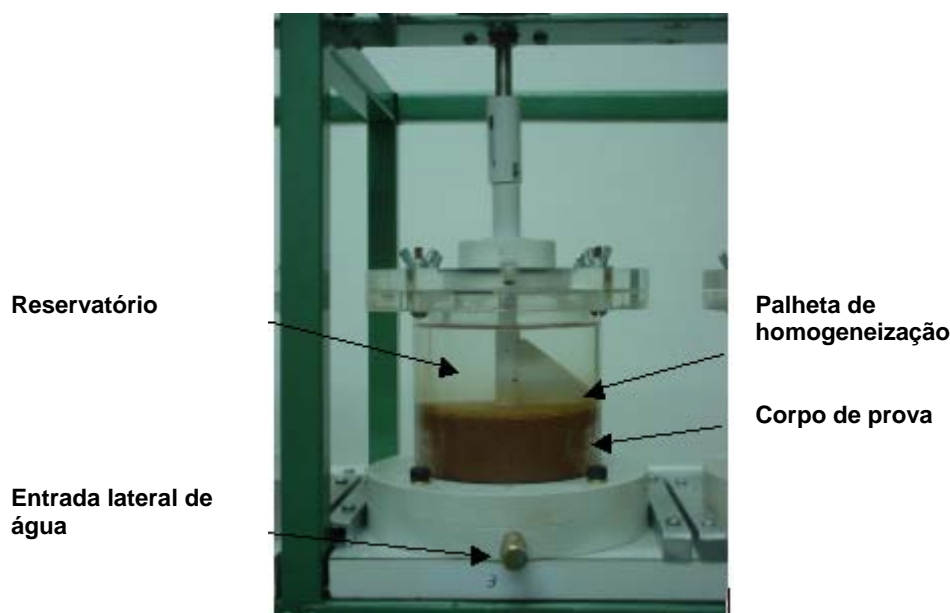


Figura 11 - Esquema do ensaio de difusão (JESUS, 2006).

A escolha do tipo de ensaio depende, além do material disponível, da preferência do pesquisador (YONG et al., 1992) e os valores obtidos do coeficiente de difusão são, exclusivamente, válidos para o elemento químico em estudo.

Os valores correspondem aos coeficientes de difusão efetiva, D_{ef} realizados em diversos tipos de ensaios pode ser verificado na Tabela 7. Segundo Yong et al. (1992), a realização do ensaio depende do tipo de material disponível e da própria preferência do pesquisador.

Tabela 7 - Coeficiente de difusão efetivo para solos saturados (RITTER et al., 1995).

Espécie química	Tipo de solo	Dispositivo de medida	Fórmula do Coeficiente de difusão	Definição do valor de difusão ($\times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$)	ρK_d	Referências consultadas
36Cl^-	Areia-bentonita	MC(I)	$D_0\tau/R_d$	7,0 - 10,0	-	Guillham et al., 1984
Cl^-	Argila siltosa	CCC	$D_0\tau$	6,0 - 10,0	-	Crooks & Quigley, 1984
	Till argiloso	CCD	$D_0\tau$	5,7 - 6,3	0,0	Rowe et al., 1988
	Till argiloso	ED	$D_0\tau$	7,5(c.i.)(II) 5,9(ss)(II)	0,0 0,0	Barone et al., 1988
K^+	Caulinita	RSCD	$D_0\tau$	4,4 - 10,0	-	Shackelford, 1988 ^(III)
	Argila mole	ED	$D_0\tau$	3,6	0,0	Barbosa, 1994
	Till argiloso	CCD	$D_0\tau$	6,3 - 7,0	7,0	Rowe et al., 1988
	Till argiloso	ED	$D_0\tau$	6,0(c.i.)(II) 7,5(s.s.)(II)	1,7 4,5	Barone et al., 1988
Na^+	Caulinita	RSCD	$D_0\tau$	12 - 18	-	Shackelford, 1988 ^(III)
	Argila siltosa	CCC	$D_0\tau$	2,5 - 3,5	-	Crooks & Quigley,

						1984
	Till argiloso	CCD	$D_0\tau$	4,8 - 5,7	0,18	Rowe et al., 1988
	Till argiloso	ED	$D_0\tau$	4,6(c.i.)(II)	0,25	Barone et al., 1988
				5,6(s.s.)(II)	0,75	
Fe^{2+}	Argila mole	ED	$D_0\tau$	3,2	0,0	Barbosa, 1994
	Montimorilonita	RSCC	$D_0\tau/R_d$	1,0	-	Ellis et al., 1970 ^(III)
Fe^{3+}	Montimorilonita	RSCC	$D_0\tau/R_d$	0,16 - 0,44	-	Ellis et al., 1970 ^(III)
$85Sr^{2+}$	Areia-bentonita	MC	$D_0\tau/R_d$	5,0 - 20	-	Guillham et al., 1984
Mg^{++}	Argila mole	ED	$D_0\tau$	1,7	0,0	Barbosa, 1994
SO_4^-	Argila mole	ED	$D_0\tau$	2,1	0,0	Barbosa, 1994

(I) MC = meia célula; CCC = ensaio de coluna com concentração constante; CCD = ensaio de coluna com concentração diminuindo; RSCD = reservatório simples com concentração diminuindo; RSCC = reservatório simples com concentração constante; ED = ensaio de difusão;

(II) (c.i.) = chorume integral; (s.s.) = sal simples;

(III) Referido em Shackelford, 1991.

2.12.2 Equilíbrio em lote

O ensaio de equilíbrio em lote 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_l , 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. A massa de soluto adsorvida, normalizada em relação à massa de solo é determinada a partir da equação (27) (SHACKELFORD, 1998)

$$S = \frac{(C_0 - C)V_l}{m_s} \quad (27)$$

Repete-se este procedimento, à mesma temperatura, para diversos valores de concentração inicial do soluto, de modo a englobar os valores esperados no campo. Os pares de pontos (C, S) são colocados em um gráfico C vs. S (isoterma de sorção) e valores do fator de retardamento são determinados para a concentração

de interesse ajustando-se um modelo de Langmuir (Equação 2.15), Freundlich (Equação 27), ou outro modelo, aos pontos ensaiados.

2.13 Programa Pollute

O programa pollute é um *software* que é oferecido comercialmente pela GAEA *Environmental Engineering* Ltda (Whitby - Ontário, Canadá). Ele se destina a modelagem unidimensional de soluto no solo (Rowe et al 1994b). Em termos gerais o programa implementa a solução da equação de Advecção-Dispersão de fluxo unidimensional para depósitos em camadas de extensão finita ou infinita e não exige um procedimento de marcha no tempo, por usar uma técnica de camada finita para modelar a migração do poluente.

A título de informação serão feitas algumas considerações sobre os principais aspectos do programa.

- A concentração máxima em qualquer profundidade pode ser calculada;
- Decaimento biológico e radiativo podem ser calculados separadamente para a fonte, depósito e base;
- O perfil de concentração inicial pode ser utilizado como dados de entrada;
- Calcula as concentrações em qualquer profundidade e instante de tempo;
- supõe fonte de concentração variável ou constante com o tempo;
- Modela espécies químicas não conservativas utilizando os modelos de sorção linear, de Langmuir, de Freundlich.

2.14 Estudos realizados nessa linha de pesquisa

A determinação dos parâmetros de transporte de soluto nos solos, principalmente quando se trata na determinação do coeficiente de difusão, é várias trabalhos podem ser encontrados na literatura (Shackelford e Daniel, 1991; Rowe et al., 1988; Ritter,1998). Estes trabalhos apresentam os principais mecanismos de transporte de poluentes através de camadas de argila utilizando métodos transientes de medida do coeficiente de difusão efetivo, tais como o método de coluna, o da meia célula e o método do reservatório duplo ou simples, conforme comentado anteriormente.

De acordo com Barone et al. (1990) utilizaram o método da coluna modificada para realizar ensaios em folhelhos onde as concentrações iniciais das espécies químicas no reservatório fonte variavam com o tempo. Os resultados de concentração versus tempo são plotados em um gráfico, e uma solução semi-analítica (dada pelo programa de computador Pollute) é utilizada para ajustar a curva teórica aos dados experimentais, com o objetivo de determinar o coeficiente de dispersão, D . Este coeficiente é a soma da dispersão mecânica e da difusão molecular. Como o processo é controlado somente por difusão, o valor obtido é igual ao coeficiente de difusão.

Ensaio realizado no Folhelho Queenston apresentaram coeficientes de difusão efetivo para o íon C^{+} variando de $1,4$ a $1,6 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, a uma temperatura em torno de 22°C , o que corresponde a uma tortuosidade variando de $0,095$ a $0,108$. Ensaio realizado num "Mudstone" apresentaram coeficientes de difusão efetivos para o mesmo íon variando de $1,5$ a $2,0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, a uma temperatura de 10°C (Barone et al., 1992). Apesar de apresentar bons resultados, as condições de temperatura e pressão "in situ", infelizmente, não são restabelecidas neste tipo de ensaio. Elementos reativos também não podem ser devidamente estudados por este método, devido às interações com os argilo-minerais presentes.

Ballard et al. (1992) executaram uma série de ensaios onde a velocidade de transporte era medida por meio de traçadores radioativos. Isótopos de espécies já presentes no fluido de poros foram utilizados como traçadores e adicionados em pequenas quantidades, tomando cuidado para que a concentração total de íons não sofresse alteração de forma significativa.

A circulação do fluido nas faces dos corpos de prova ocorre de forma separada através de sistemas distintos. Um dos reservatórios continha fluido de poro simulado mais traçadores enquanto o outro (reservatório de medidas) continha somente o fluido de poros simulado. As variações da concentração dos traçadores eram manipuladas em função do tempo para depois serem usados para calcular o coeficiente de difusão de cada elemento.

RITTER et al (2003), realizaram ensaios de difusão no solo do Aterro Metropolitano de Gramacho (RJ) em que a solução contaminante utilizada foi do próprio aterro. As amostras de solo foram coletadas na barreira lateral construída anteriormente ao aterro, na tentativa de minimizar a migração de chumbo. 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 feito por um dispositivo do tipo 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 amostra foi submetido a análise química por meio de um equipamento pneumático. Os elementos pesquisados foram cálcio, cloreto, e o magnésio. De posse dos resultados dessas concentrações foram traçados os gráficos dos perfis de concentração. Utilizando o programa POLLUTE (Rowe & Booker, 1994). Os coeficientes de difusão foram determinados utilizando para o parâmetro de sorção o valor $K_d = 0$ (K_d é o coeficiente de distribuição). Foi observada a desorção 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 apresentou uma metodologia do tipo BARONE para medir coeficientes de difusão efetivos do zinco em solos argilosos compactados, utilizando uma solução de zinco. O equipamento utilizado para realizar o ensaio de difusão foi constituído de quatro células de acrílico e um aparelho de homogeneização. O ensaio de difusão mostrou uma diferença significativa no comportamento do zinco no solo quando se varia a duração do ensaio. Verificou-se que aumentando o tempo de ensaio o coeficiente de difusão diminui com isso um dos fatores podem estar atrelados aos processos químicos como, por exemplo, à adsorção.

Bosco et al (1999), apresentaram um estudo do comportamento de uma argila laterítica quanto aos mecanismos de transportes de poluentes. A metodologia utilizada compreendeu na 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. Ensaio de difusão foram realizados para estimar o coeficiente de difusão dos metais no solo em questão. O ensaio de BARONE et al 1989 foi adaptado para solos compactados. Os ensaios foram realizados para cada metal de forma separada, com soluções com concentrações de 100 mg/L e pH=1 e pH=4. Para os ensaios de difusão com concentração de 100 mg/L e pH=4 temos as seguintes conclusões:

- Houve uma diminuição significativa da concentração no reservatório de todos os elementos em estudo, principalmente para os cátions trivalentes devido ao fato dos mesmos sofrerem hidrólise a este valor de pH;
- O alumínio foi extraído do solo, mas em menor proporção do que o alumínio extraído em pH=1.

Gillhan et al (1984), utilizaram o método de meia célula e mediram o coeficiente de difusão para dois solutos não reativos (^{36}Cl e ^3H) e um soluto reativo (^{85}Sr) em sete misturas de bentonita e areia silicosa a uma fração de 0 a 100%, por peso de bentonita. Através do ensaio de difusão de solutos não reativos foram obtidos os fatores de tortuosidade o mesmo ocorreu com o fator de retardamento calculado com solutos reativos de posse das medidas dos coeficientes de que foi obtido a partir de medidas dos coeficientes de distribuição (K_d), densidade e porosidade. Os resultados mostraram que o transporte difusivo de solutos reativos e não reativos são consistentes com a equação da difusão. Na prática os resultados mostraram que devido a interações entre o coeficiente de distribuição, densidade e porosidade um aumento no teor de argila além de 5 a 10% não resultaram em maiores reduções do coeficiente de difusão de solutos reativos.

O transporte de solutos em muitos solos de granulometria fina e em solos com baixa velocidade de fluxo (QUIGLEY e ROWE, 1986; QUIGLEY et al. JOHNSON et al., 1989). Deste modo, é preciso avaliar o transporte de poluente através da difusão molecular.

MATERIAL E MÉTODOS

O solo utilizado neste estudo foi coletado uma profundidade média de 1 a 1,5m no campo experimental da usina sucro-alcooleira Coagro, localizada no município de Campos dos Goytacazes-RJ, a,aproximadamente 7 km do Campus da Universidade Estadual do Norte Fluminense.

Foram realizados ensaios e análises químicas e físicos químicas para caracterização do solo, análises da vinhaça coletada na usina sucro-alcooleira Coagro e ensaios de equilíbrio em lote e difusão para determinação de parâmetros de transporte do nitrato e do potássio, presentes em altas concentrações na vinhaça.

Os ensaios de equilíbrio em lote e de difusão foram realizados no laboratório de geotecnia ambiental do departamento de engenharia civil da UFV, em aparelhos desenvolvidos por Azevedo et al.(2004)

3.1. Solo

A caracterização do solo foi realizada por meio de ensaios de caracterização geotécnica, mineralogia da fração argila e análises químicas e físico-químicas.

3.1.1 Caracterização geotécnica

3.1.1.1 Análise granulométrica

A caracterização granulométrica do solo foi realizada no Laboratório de Engenharia Civil da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), conforme as normas da ABNT NBR-7181/84, combinando técnica de peneiramento e sedimentação.

3.1.1.2 Limites de Atterberg e peso específico dos sólidos

Foram obtidos resultados referentes ao peso específico dos sólidos, limites de liquidez, limites de plasticidade e índice de plasticidade, de acordo com NBR 6459/84, NBR- 7180/84, ABNT NBR – 6508/84.

3.1.1.3 Compactação Proctor Normal

O ensaio de Proctor Normal foi executado de acordo com a ABNT NRB 6457/86 para o preparo das amostras, e com a NBR 7182/86 para o procedimento de ensaio.

Na Tabela 8 e nas Figuras 12 e 13, apresentam-se, respectivamente, os resultados dos ensaios de caracterização geotécnica e as curvas granulométrica e de compactação.

Tabela 8 - Caracterização geotécnica do solo.

Frações Granulométricas				Índices de Atterberg			Propriedades Físicas			
Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)	Pedregulho (%)	LL (%)	LP (%)	IP (%)	γ_{smax} (kN/m ³)	Atividade coloidal	γ_d (kN/m ³)	W_{ot} (%)
90	35,6	1,9	---	77	32	45	12,92	0,72	26,75	31,7
62,5										

LL-limite de liquidez; LP-limite de plasticidade; IP-índice de plasticidade; γ_{smax} -Densidade aparente seca máxima; γ_d - densidade real dos grãos; W_{ot} - teor de umidade ótimo.

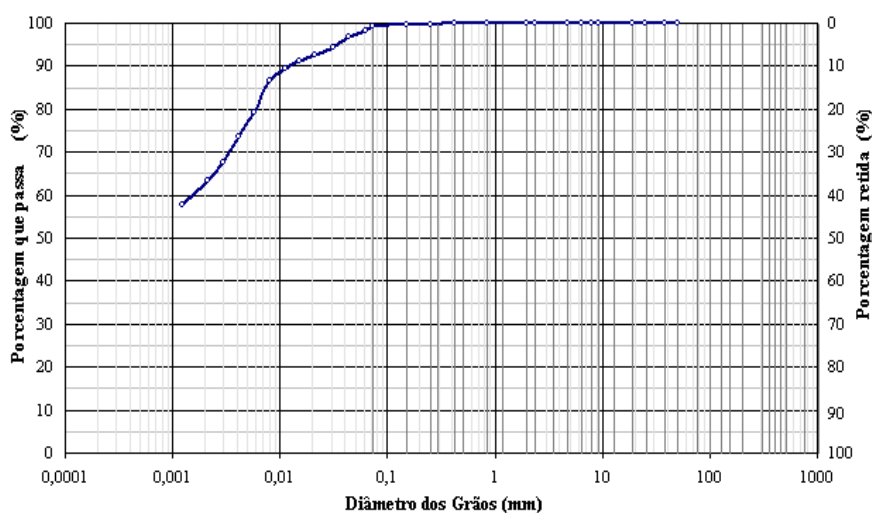


Figura 12 - Curva Granulométrica do solo utilizado.

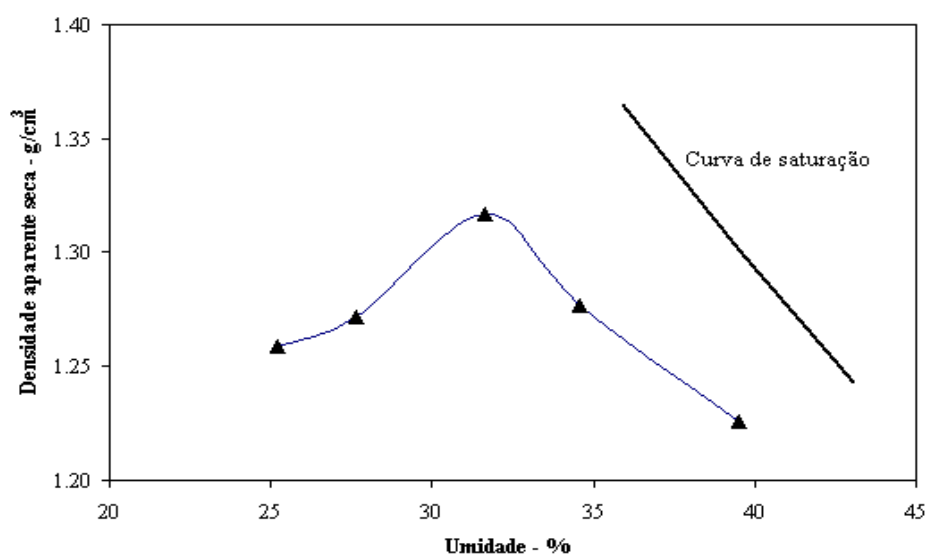


Figura 13 - Curva de compactação do Proctor normal do solo.

O solo foi classificado, segundo a USCS, como uma argila de alta plasticidade localizado acima da linha A (CH).

3.1.2 Ensaio de permeabilidade

O ensaio de permeabilidade foi realizado no Laboratório de Engenharia Civil da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), em permeômetro de carga variável com uma amostra compactada na energia de proctor normal no cilindro padronizado conforme se apresenta na Figura 14.



Figura 14 - Corpo de prova compactado para ensaio de permeabilidade.

A determinação da permeabilidade foi feita com água até constância da vazão e o volume de água percolado foi medido numa proveta. A permeabilidade com a vinhaça foi realizada na mesma amostra, após término do ensaio com água. Observou-se uma ligeira diminuição da permeabilidade do solo com vinhaça nos primeiros dias devido à presença de materiais suspensos na vinhaça, que causaram colmatação dos vazios do solo com o tempo.

Nas Tabelas 9 e 10 apresentam-se os resultados da permeabilidade com água e com vinhaça.

Tabela 9 - Permeabilidade do solo com água.

pH	T(°C)	K (m/s)
6,0	23	8,8E-10

Tabela 10 - 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

3.1.3 Caracterização mineralógica da fração argila

A análise mineralógica da fração argila foi realizada no Laboratório do Departamento de Solo da Universidade Federal de Viçosa, por difração de raio-X, em que se utilizou um tubo de Cobalto, potência de 45kV e corrente de 30 mA, com presença de monocromador de grafite curvo, com a finalidade de identificar os principais minerais presentes, conforme a Figura 15.

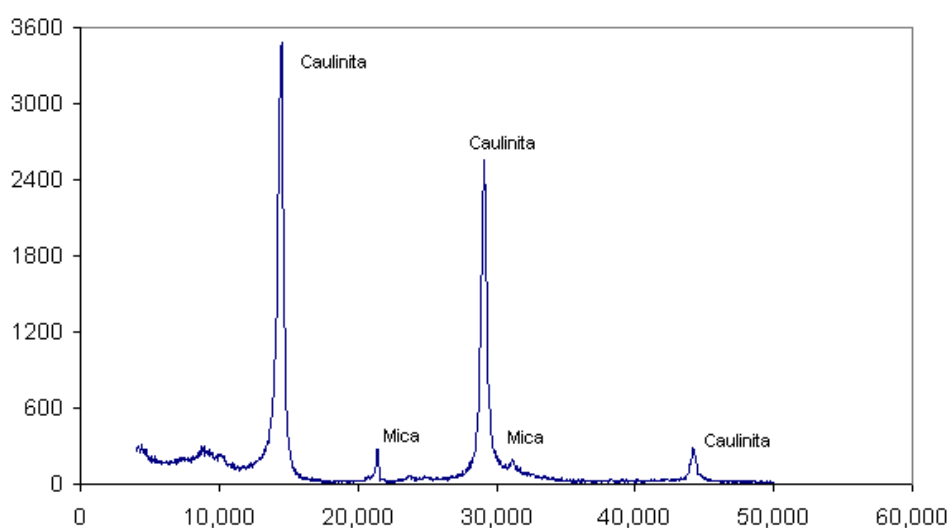


Figura 15 - Difratograma da fração argila.

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

Foi realizada também a análise de espectrometria dispersiva de raios X (EDX), que é uma técnica bastante utilizada para estimar a presença de alguns elementos químicos. O resultado é apresentado na Tabela 11.

Tabela 11 - 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%

Observam-se altas concentrações de silício, alumínio e ferro, que são comuns em minerais argílicos. A porcentagem de potássio confirma a presença de micas 2:1, que têm em sua composição esse elemento.

3.1.4 Análises químicas e físico-químicas.

Os resultados das análises químicas e físico-químicas realizadas no Laboratório do Departamento de Solo da Universidade Federal de Viçosa estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Análises químicas e físico químicas 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	M O	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 - Fé - 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 encontrado.

Observa-se que o solo em estudo possui alta concentração de sódio que pode causar dispersão da argila quando em presença de água, uma vez que o sódio tem grande raio hidratado.

3.2 Vinhaça

Foram coletadas amostras de vinhaça em uma vala que liga o descarte desse efluente à lagoa de deposição da Coagro, localizada em Campos dos Goytacazes, RJ. As amostras foram acondicionadas em galões de plástico de 20.litros e levadas para o laboratório de Engenharia Civil da UENF onde foram conservadas em ambiente com temperatura controlada ($20^{\pm} 1^{\circ}\text{C}$).

A caracterização da vinhaça e os resultados das análises químicas realizados na FUNDENOR foi feita com amostras filtrada e sem filtrar devido à presença de partículas em suspensão na vinhaça. Foram determinados pH, condutividade elétrica, carbono, nitrogênio total, fósforo e potássio na forma de óxidos, cálcio, magnésio, sódio, ferro total, cobre, zinco e manganês. Os resultados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Análise química da vinhaça.

Amostra	pH	CE dS/m	C %	N kg/m ³	P ₂ O ₅ kg/m ³	K ₂ O 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

O ensaio de equilíbrio em lote foi realizado misturando a vinhaça ao solo para a determinação dos parâmetros de sorção do nitrato e do potássio no solo. O procedimento teve por base as recomendações da EPA (1992).

A proposta adotada neste trabalho consistiu em agitar um lote de amostras de mesma razão solo:solução, de 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).

Os frascos utilizados para a mistura são tubos de centrifuga com capacidade para 50 mL, graduados e com tampa.

Foram realizadas 3 repetições e um *branco* para cada solução. O *branco* é um tubo de centrifuga contendo apenas a solução, sem adição de solo, que também é colocado para agitar, sendo utilizado para verificar a quantidade de metal que fica aderida ao frasco. A EPA recomenda uma diferença menor do que 3% entre a concentração inicial da solução e a concentração final no frasco *branco*.

As soluções foram preparadas com a diluição de 100 ml de vinhaça pura em água destiladas em concentrações decrescentes e misturadas ao solo na razão especificada anteriormente. As amostras foram agitadas em mesa agitadora digital 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 potes plásticos sob refrigeração até a realização das análises químicas.

Na Figura 16 estão mostrados tubos de centrifuga com 20 ml da solução e 5 g de solo seco. A mesa agitadora é mostrada na Figura 17 e a centrifuga na Figura 18.



Figura 16 - Vinhaça com o solo.



Figura 17 - Mesa agitadora (laboratório de geotecnia ambiental, DEC_UFV).

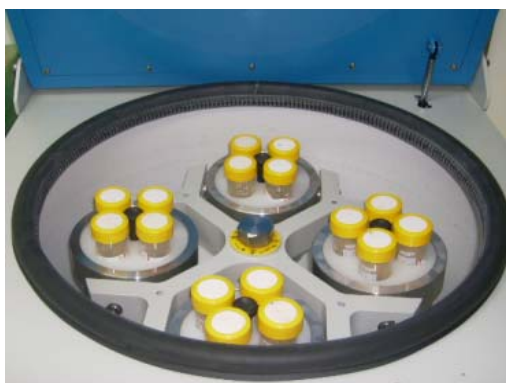


Figura 18 - Centrifuga (laboratório de geotecnia ambiental, DEC_UFV).

Os resultados obtidos desse ensaios, foram ajustados às isotermas de Freundlich e Langmuir. A isoterma com melhor ajuste foi utilizada no Programa POLLUTE para determinação do coeficiente de difusão do nitrato e do potássio.

3.4 Ensaio de difusão pura

O procedimento básico para esse tipo de ensaio, conforme mencionado anteriormente consiste em simular a contaminação através do contato direto do fluido percolante com o corpo de prova de solo compactado e saturado por fluxo ascendente imposta por um gradiente hidráulico.

Os ensaios realizados são do tipo reservatório simples com concentração da fonte decrescente.

Foram realizados ensaios em sete corpos de prova denominados CP1; CP2; CP3; CP4; CP5; CP6 e CP7. Em seis adicionou-se um volume de 300 ml de vinhaça a cada célula de difusão, denominada como reservatório. O corpo de prova CP7 foi ensaiado como *branco*, ou seja, adicionou-se apenas água deionizada ao

reservatório do cilindro como fluido. A Figura 19 apresenta o esquema das células com a vinhaça e com água deionizada no ensaio de difusão.



Figura 19 - Esquema do ensaio de difusão.

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

O ensaio de difusão teve por base o trabalho de Barone et al (1989) e consistiu no procedimento detalhado em seguida.

Os corpos de prova foram compactados estaticamente dentro do cilindro de acrílico, utilizando uma prensa CBR. Em seguida, as amostras de solo foram saturadas em fluxo ascendente. Após o período de saturação, retirou-se o excesso de água, e preencheu-se lentamente a parte superior da célula com a vinhaça. A célula foi devidamente tampada e levada ao aparelho de homogeneização, dando-se início ao ensaio de difusão. A solução é continuamente, misturada por uma palheta de PVC conectada a um motor, que mantém a concentração uniforme no reservatório durante o ensaio realizado em ambiente com temperatura controlada ($20 \pm 1.^{\circ}\text{C}$).

Periodicamente, amostras do fluido no reservatório eram recolhidas em frascos de plásticos para determinação das concentrações de potássio e nitrato. do fluido. Após 8 dias de ensaio para os corpos de provas CP1, CP2, e CP3 e 4 dias par CP4, CP5, CP6, CP7, as amostras de solo foram retiradas das células e fatiadas em três porções: topo, meio e base com 1,0 cm de espessura cada. O líquido intersticial de cada porção foi extraído com água destilada para determinar a

distribuição vertical das concentrações dos solutos por meio de análises químicas. do solo.

3.4.1 Aparelhagem

A aparelhagem do ensaio de difusão consiste de quatro células cilíndricas de acrílico e um aparelho de homogeneização, e foi construído no Laboratório de Engenharia Civil do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Viçosa (Jesus, 2004; Azevedo et al., 2005). Na fotografia 19 apresenta-se uma fotografia de um ensaio de difusão em andamento no equipamento utilizado.

Em termos gerais o aparelho de homogeneização é composto por um suporte metálico, um motor elétrico de 100 W, um sistema de polias ligadas por correia de borracha ao motor e quatro hastes metálicas associadas às polias. Cada haste permite encaixar uma haste de PVC com uma palheta em sua extremidade, no topo da célula. O motor, imprime uma rotação de 7 rpm à palheta, e pode funcionar por até 30 dias ininterruptamente (Jesus et al., 2006)

3.4.2 Aspectos gerais do ensaio de difusão

Os corpos de provas foram compactados dentro das células de acrílico visando-se obter grau de compactação de 95% em relação ao peso específico máximo obtido na curva de compactação do Proctor Normal (Figura 3.2). A umidade de compactação foi próxima à umidade ótima.

As células foram pesadas em balança eletrônica de precisão antes e após a compactação. Na Tabela 14 estão apresentados dados dos corpos de prova.

Tabela 14 - Dados das amostras do ensaio de difusão.

Corpo de prova	Grau de compactação (%)	Yd (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

n- porosidade; e - índice de vazios.

Na base de cada célula foram colocadas uma pedra porosa e um disco de papel filtro. As amostras foram compactadas estaticamente dentro das células e sua altura medida por meio de um paquímetro de 0,05 mm de sensibilidade. As células foram tampadas e encaixadas no suporte metálico da aparelhagem e saturadas com água destilada, em fluxo ascendente, utilizando-se um frasco Mariotte. Inicialmente admitiu-se um gradiente de 3,5 cm/cm para a saturação dos corpos de prova, e ao final de 15 dias os corpos de prova ainda não estavam saturados, pois a água não ultrapassava o topo das amostras. Aumentou-se o valor do gradiente para 8,5 cm/cm e após 3 dias uma das amostra expandiu-se e desagregou-se. Como o solo tem em sua constituição mineral 2:1, considerados expansíveis, pode ter ocorrido expansão desses minerais causando entupimento dos poros. Uma outra possibilidade é que na compactação do solo, muito argiloso, os minerais caulinita e mica se rearranjaram em uma estrutura que leva à redução da porosidade. Para saturar as amostras colocou-se sobre os corpos de prova um cilindro de PVC para evitar a expansão aplicou-se um gradiente de 6,0 cm/cm. As amostras foram saturadas durante 7 dias.

De acordo com BOSCOV (1997), o fluxo ascendente melhora a saturação facilitando a expulsão de bolhas de ar. Após o processo de saturação, a célula foi destampada e o excesso de água acima dos corpos de prova foi retirado com o uso de uma seringa, procurando-se deixar a menor lâmina d'água possível para evitar diluição da solução contaminante. A altura do reservatório foi medida com o auxílio

de um paquímetro e nenhuma expansão significativa foi observada nos corpos de prova. Em seguida, a célula foi preenchida lentamente com aproximadamente 300mL de vinhaça. Após a fixação da tampa, a célula foi conectada ao aparelho de homogeneização.

Para o ensaio de 8 dias foram coletadas quatro amostras de solução do reservatório no primeiro dia, às 11:00h, 15:00h, 19:00h e 23:00h e duas a partir do segundo dia até o fim do ensaio às (8:00h e 18:00h).

As amostras foram armazenadas em recipientes de polietileno vedados e resfriadas até a determinação das concentrações de nitrato e potássio para avaliar a variação da concentração do fluido no reservatório com o tempo. O mesmo procedimento foi realizado para o ensaio de 4 dias, com exceção do número de coletas que foram três por dia, ao longo do ensaio. As coletas foram realizadas sempre às 9:30h, as 13:30h e as 17:30h e coletaram-se sempre 20 mL da vinhaça através do orifício da tampa com uma seringa descartável.

Ao final dos ensaios as tampas das células foram retiradas, esvaziaram-se os reservatórios utilizando-se uma seringa e determinaram-se as alturas das amostras e seus respectivos pesos as amostras de solo foram extraídos com um auxílio de um cilindro de diâmetro igual ao diâmetro interno das células do ensaio. Na Figura 20 apresenta-se um corpo de prova após a extração. As amostras foram fatiadas utilizando-se um fio de aço em fatias com espessura de, aproximadamente 1,0 cm, embrulhadas em filme plástico (Figura 21) para não perder umidade, e conservadas em câmara úmida até a extração da água intersticial para a determinação das concentrações do nitrato e do potássio. Algumas características das amostras estão apresentadas na Tabela 15. Na Figura 22 descreve-se de forma esquemática o ensaio de difusão.



Figura 20 - Corpo de prova extraído.



Figura 21 - Detalhe da fatia do corpo de prova.

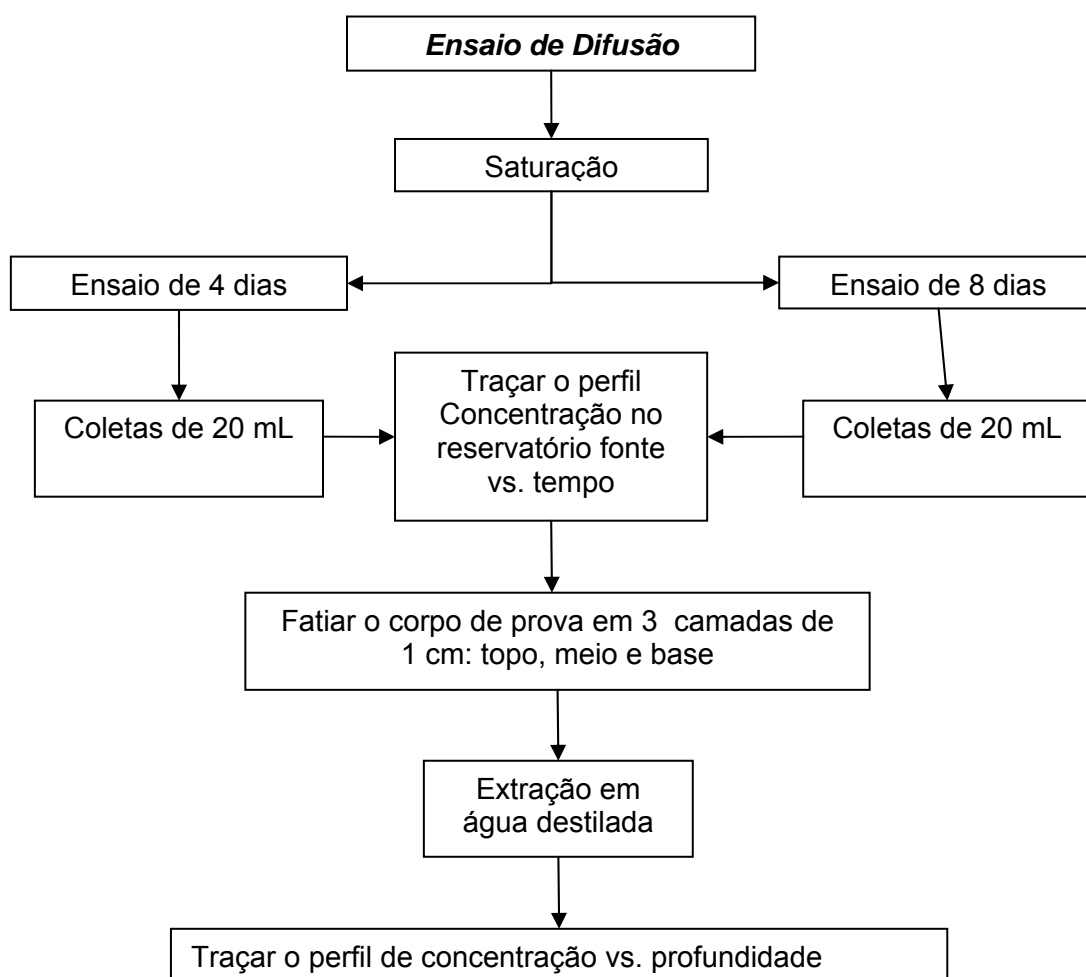


Figura 22 - Procedimento do ensaio de difusão.

De cada fatia 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. Após a centrifugação as amostras foram filtradas em papel filtro rápido e acondicionadas em frascos plásticos na geladeira até análise das concentrações do nitrato e do potássio. Foram determinados também os teores de umidade de cada camada. A Figura 23 apresenta uma amostra centrifugada.



Figura 23 - Material centrifugado.

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 a solução TRI em que se utilizaram 2 g de salicilato de sódio; 4,0 g de NaCl; 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 restarem somente o resíduo no fundo dos tubos conforme mostrado na Figura 24.



Figura 24 - Resíduo da solução no tubo.

Adicionou-se 1 mL de H_2SO_4 ao resíduo, agitando-se vagarosamente a alíquota dentro do tubo. Após a agitação, 5 mL de água deionizada foram acrescentados. A amostra foi colocada em repouso por um período de 30 minutos para resfriamento. Em seguida adicionaram-se mais 5 mL de solução NaOH 10 mol L^{-1} e foi agitou-se cuidadosamente.

Observou-se que amostras com maior concentração de nitrato apresentaram coloração mais escura que as amostras com menor concentração. Na Figura 25 pode-se ver a variação da coloração da solução. À medida que a concentração de nitrato aumentava, a cor se intensificava.



Figura 25 - Variação da coloração da solução de nitrato.

A maioria das amostras apresentou concentrações de nitrato maiores que as soluções padrão. Desta forma, foi necessário diluir as amostras com água destilada.

As leituras foram feitas no espectrofotômetro, utilizando-se um comprimento de onda de 410 nm. A Figura 26 mostra o aparelho de leitura.



Figura 26 - Espectrofotômetro.

No ensaio de difusão, para cada corpo de prova ensaiado, e para cada soluto monitorado na solução, são obtidas duas curvas: concentração do soluto no fluido do reservatório em função do tempo, e concentração do soluto intersticial do corpo de prova ao longo da profundidade das amostras.

3.5 Ferramenta computacional Programa POLLUTE

Para determinação do coeficiente de difusão do nitrato e do potássio utilizou-se o programa computacional POLLUTEv6, um software que implementa a solução da equação de advecção-dispersão unidimensional para depósitos em camadas de extensão finita ou infinita. Esse programa permite admitir condições de contorno na base e no topo da amostra, de acordo com o ensaio de difusão realizado. As condições de contorno adotadas nesse trabalho foi uma aproximação da massa finita no topo e fluxo zero na base do corpo de prova.

Na Figura 27 apresenta-se uma tela do programa com as opções de condições de contorno no topo e na base da amostra.

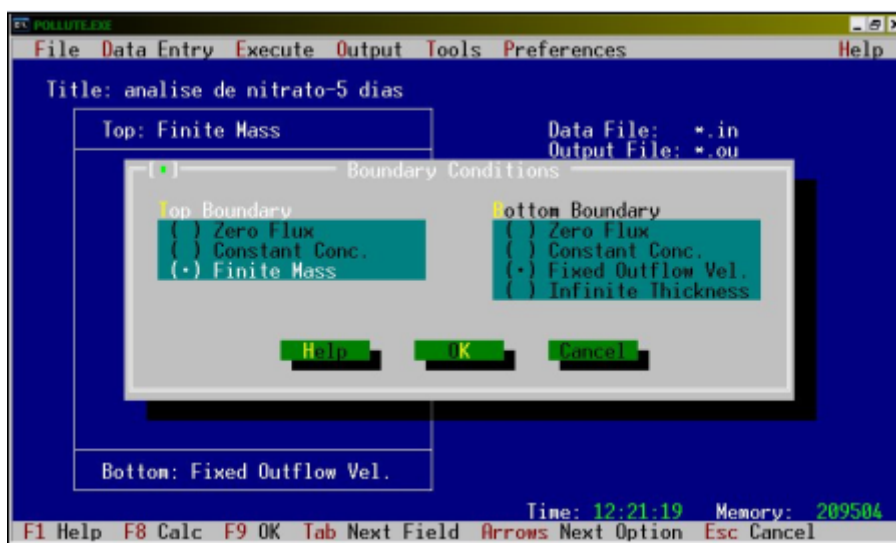


Figura 27 - Tela do Programa Pollute indicando condições de contorno.

Tendo sido fornecidas os dados do ensaio, o programa calcula as concentrações do soluto de interesse em profundidades e instantes de tempo definidos pelo próprio usuário.

3.6 Determinação do coeficiente de difusão

Para determinar o valor do coeficiente de difusão efetivo (D_e) do nitrato e do potássio no solo em estudo, foi realizada uma análise que consiste em se utilizar os resultados experimentais de concentração no reservatório vs. tempo e concentração no fluido intersticial vs. profundidade em conjunto com o programa computacional POLLUTE®.

Alguns dados de entrada necessários ao programa computacional POLLUTE, na modelagem do ensaio de difusão pura, são:

n , porosidade;

γ_d , peso específico seco;

K_d , o coeficiente de distribuição ou parâmetros de um modelo não linear (Isotermas de Langmuir ou Freundlich)

D , coeficiente de dispersão hidrodinâmica;

C_0 , concentração inicial no reservatório;

C_f , concentração final no reservatório.

Para o ensaio de difusão pura, o coeficiente de dispersão hidrodinâmica é o próprio valor do coeficiente de difusão efetivo, já que nesse tipo de ensaio a velocidade é muito baixa, desconhecido a priori.

Para cada valor D_e encontrado, o programa POLLUTE[®] fornece: (1) a variação da concentração do soluto no reservatório fonte com o tempo; (2) a concentração do soluto na água intersticial em várias profundidades na camada do solo ao final do ensaio. Os valores de D_e que melhor representaram os perfis experimentais de concentração com o tempo e de concentração com a profundidade foram admitidas como coeficientes de difusão efetiva dos solutos em estudo.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Ensaio de equilíbrio em lote

Este ensaio foi realizado para estimar a intensidade de adsorção do potássio e do nitrato no solo em estudo, numa situação de equilíbrio de reação. As isotermas de Freundlich e de Langmuir, obtidas para K^+ e NO_3^- , estão apresentadas nas Figuras 28 e 29.

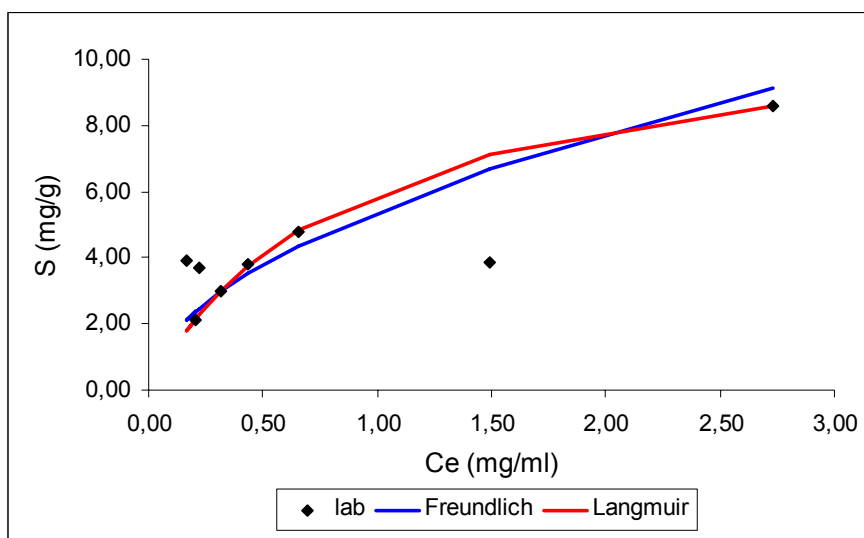


Figura 28 - Isotermas do potássio.

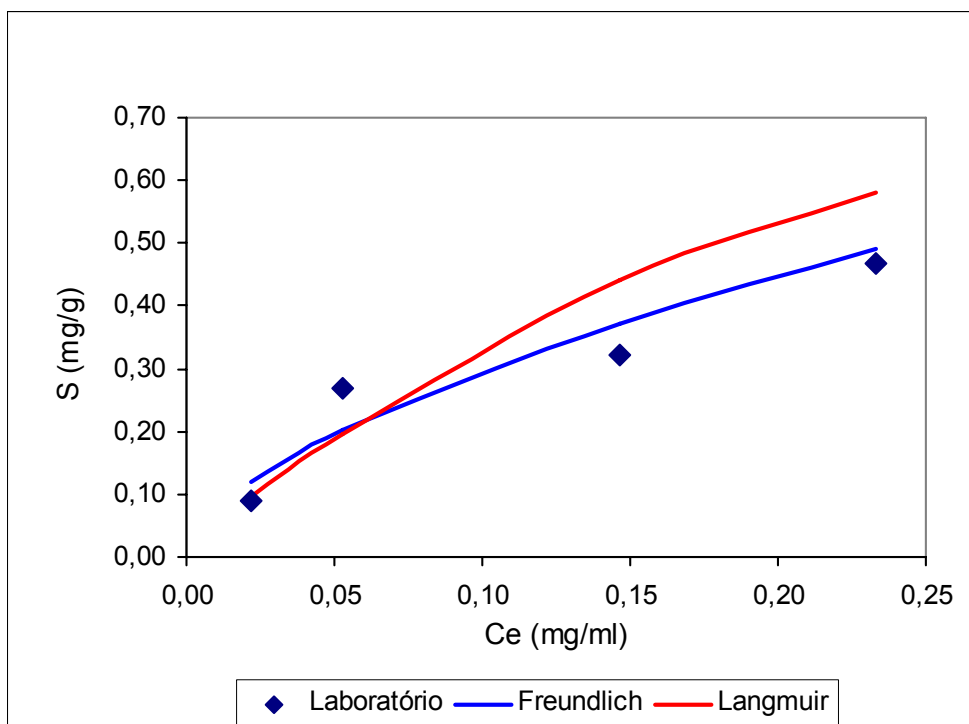


Figura 29 - Isotermas do nitrato.

Verificou-se que, para os elementos estudados, a isoterma que melhor ajustou aos dados experimentais para o nitrato foi a de Freundlich e para o potássio a isoterma de Langmuir.

Os parâmetros obtidos pela linearização da isoterma de Freundlich (ε e K_f), e os parâmetros obtidos pela linearização da isoterma de Langmuir (b e S_m), e o coeficiente de distribuição K_d , foram utilizados no programa POLLUTE para determinação dos valores de coeficiente de difusão efetiva, como é apresentado adiante.

Os ensaios de equilíbrio em lote demandam pouco tempo para serem realizados em relação aos de difusão. Os ensaios de equilíbrio em lote têm sido utilizados, freqüentemente, para se obter uma estimativa inicial da capacidade de adsorção do solo para dado soluto. Entretanto, nesse estudo esse ensaio foi realizado apenas para determinar os parâmetros necessários ao programa POLLUTE.

4.2 Ensaio de difusão

As concentrações de potássio e nitrato medidas durante ao ensaio, no reservatório fonte e nas camadas de solo, ao final da extração com água, estão apresentadas nas Tabelas 15 e 16.

Tabela 15 - Concentrações de potássio no solo.

Amostra	Duração do ensaio (dias)	Concentração de potássio no reservatório (mg/L)		Variação Da massa	Camada	Concentração de potássio - extração com água (mg/L)
		inicial	final	ΔS		
1	8	3690	1312	2378	1	1498,8
					2	672,6
					3	157,8
2	8	4270	1886	2384	1	1598,4
					2	700,5
					3	159,3
3	8	3690	1230	2460	1	1565,2
					2	443,7
					3	130,0
4	4	3477	2009	1468	1	2952
					2	1775,5
					3	0,0
5	4	3538	2255	1283	1	3420,9
					2	1073,1
					3	0,0
6	4	3172	1804	1368	1	3438,5
					2	852,1
					3	0,0
7	4	0	0	0	1	0,0
					2	0,0
					3	0,0

ΔS = variação da concentração do potássio no reservatório

Tabela 16 - Concentrações de nitrato no solo.

Amostra	Duração do ensaio (dias)	Concentração de nitrato no reservatório (mg/L)		Variação Da massa	Camada	Concentração de nitrato - extração com água (mg/L)
		inicial	final	ΔS		
1	8	336,3	198,5	137,8	1	93,9
					2	23,8
					3	8,3
2	8	325,9	200,6	125,3	1	100,2
					2	23,5
					3	6,4
3	8	342,2	229,2	113,0	1	100,7
					2	20,0
					3	4,8
4	4	348,3	219,6	128,7	1	194,9
					2	32,1
					3	2,3
5	4	343,1	199,6	143,5	1	171,8
					2	25,8
					3	3,6
6	4	300,2	207,9	92,3	1	176,3
					2	31,8
					3	2,1
7	4	1,3	0,7	0,60	1	11,4
					2	6,1
					3	6,6

ΔS = variação da concentração do nitrato reservatório

As elevadas concentrações de potássio e nitrato no solo se deve ao fato de a massa de soluto difundida do reservatório para o solo estar concentrada em um menor volume.

Com base nas concentrações determinadas no CP7 (*branco*), é possível afirmar que não ocorreu difusão do nitrato para a última camada das amostras, nos ensaios de 4 e 8 dias, e do potássio nas amostras de 4 dias. Para o potássio, no ensaio de 8 dias, pode-se observar a difusão ocorreu nas três camadas inferiores.

Com base nos resultados apresentados nas tabelas 15 e 16 pode-se afirmar que a duração do ensaio é um fator importante. Nota-se que, com o aumento do tempo de contato dos elementos com o solo, houve um aumento na quantidade

desses íons adsorvidos e/ou difundidos. Ao longo do processo de difusão, os íons potássio e nitrato ficam susceptíveis a reações de adsorção, enquanto houver sítios de troca.

A massa difundida de do potássio do reservatório fonte no ensaio de oito dias é quase duas vezes à do ensaio de quatro dias. Observa-se que no ensaio de quatro dias, a primeira e a segunda camada apresentam concentração elevada de potássio, indicando a difusão nessas camadas. No ensaio de oito dias ocorreu difusão até a terceira camada em concentrações elevadas. As concentrações de potássio na solução intersticial das duas primeiras camadas no ensaio de oito dias são menores que no ensaio de quatro dias, devido à difusão e ao maior tempo de contato entre o solo e a solução.

As concentrações de nitrato difundidas do reservatório para o solo, tanto no ensaio de oito dias quanto no de quatro, apresentaram valores bem próximos. Porém, no ensaio de oito dias a concentração de nitrato na solução intersticial é menor, devido à maior sorção e/ou difusão desse elemento no solo.

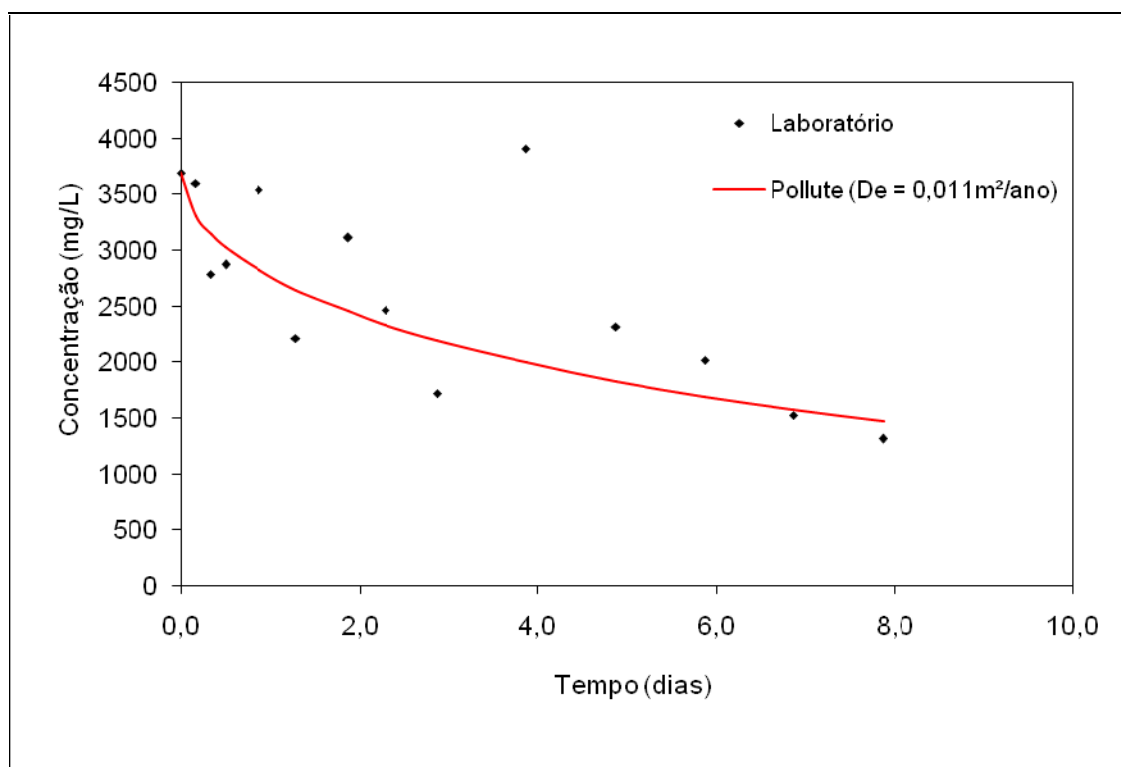
De acordo com o CONAMA a máxima concentração admissível de nitrato em águas destinadas ao abastecimento é de 10 mg/L.

Para o cálculo da difusão efetiva são utilizadas as concentrações dos elementos disponíveis na solução intersticial do solo, determinadas na extração com água.

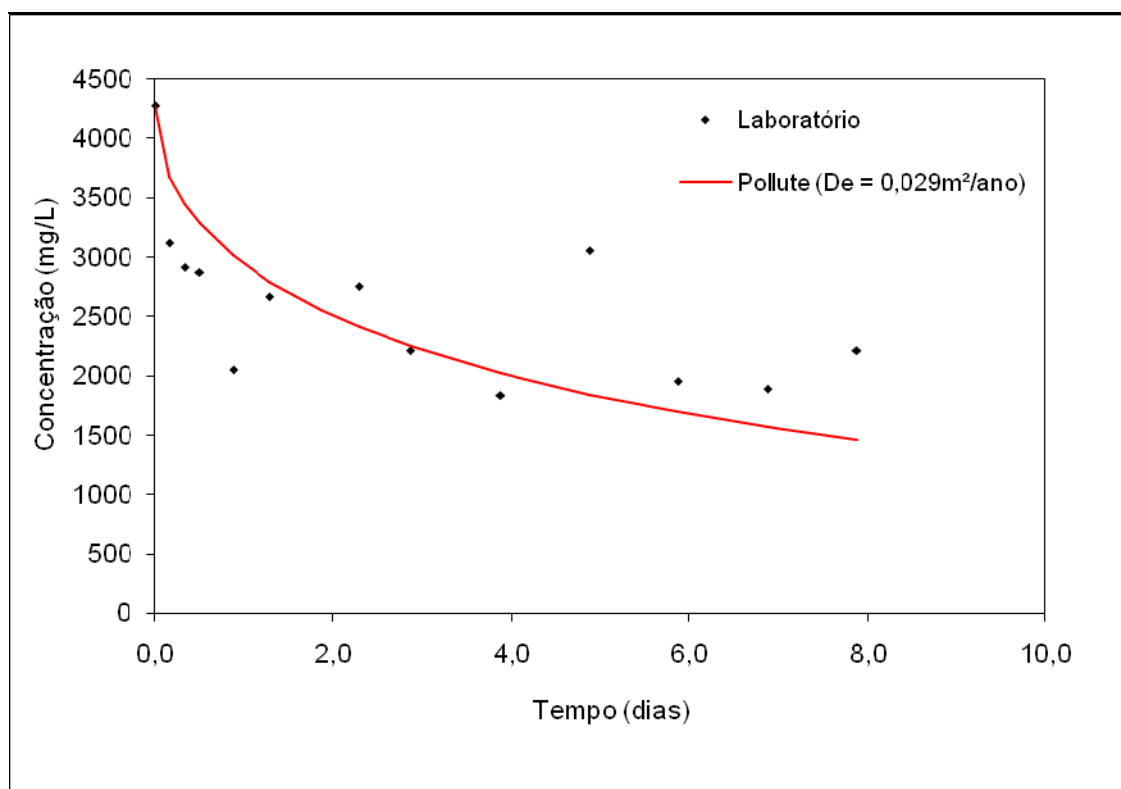
Na figura 30, 31, 32 e 33 apresentam-se as curvas de concentração de potássio no fluido do reservatório fonte versus tempo.

4.2.1 Curvas de concentração de potássio no fluido do reservatório em função do tempo

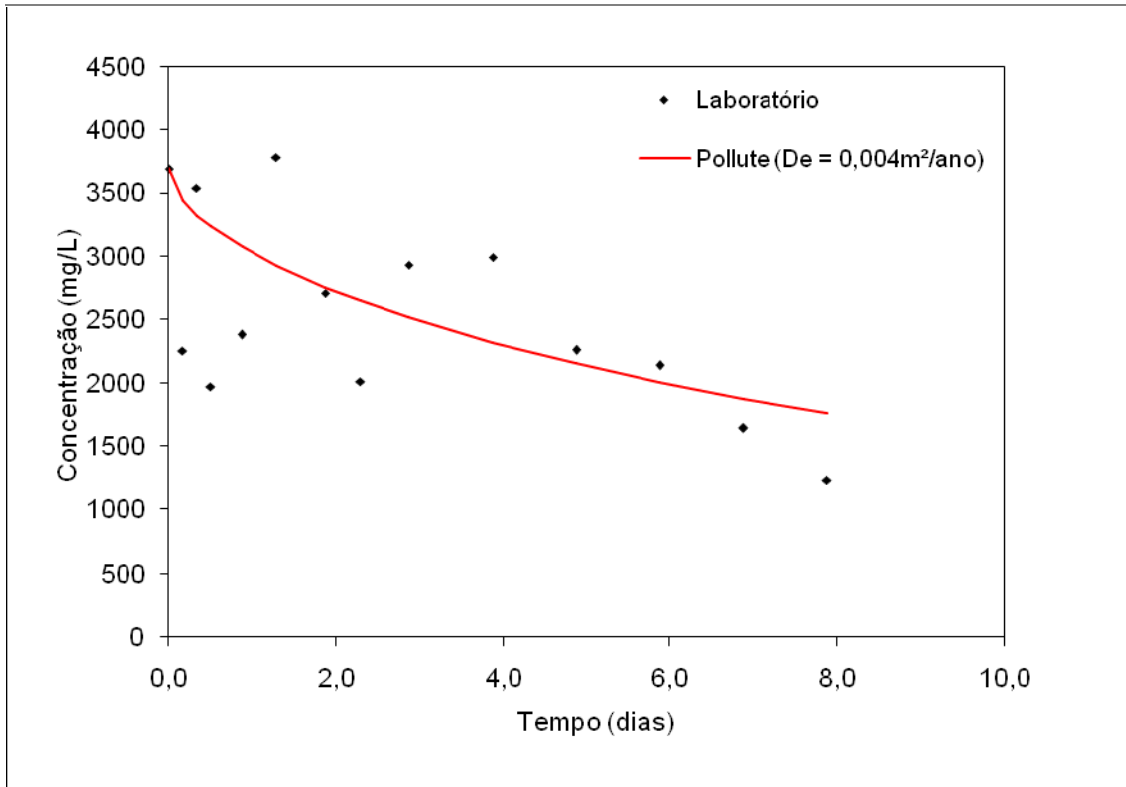
Nos gráficos das figuras 30 apresentam-se os perfis de concentração do potássio no fluido do reservatório em função do tempo. Cada gráfico apresenta os resultados experimentais e uma curva fornecida pelo programa POLLUTE (Rowe & Booker, 1994), para o valor do coeficiente de difusão efetiva, D_e . Os parâmetros da isoterma de Langmuir, S_m e b , foram fornecidos ao programa POLLUTE para a determinação do D_e do potássio por se ajustarem melhor aos dados experimentais do ensaio de difusão.



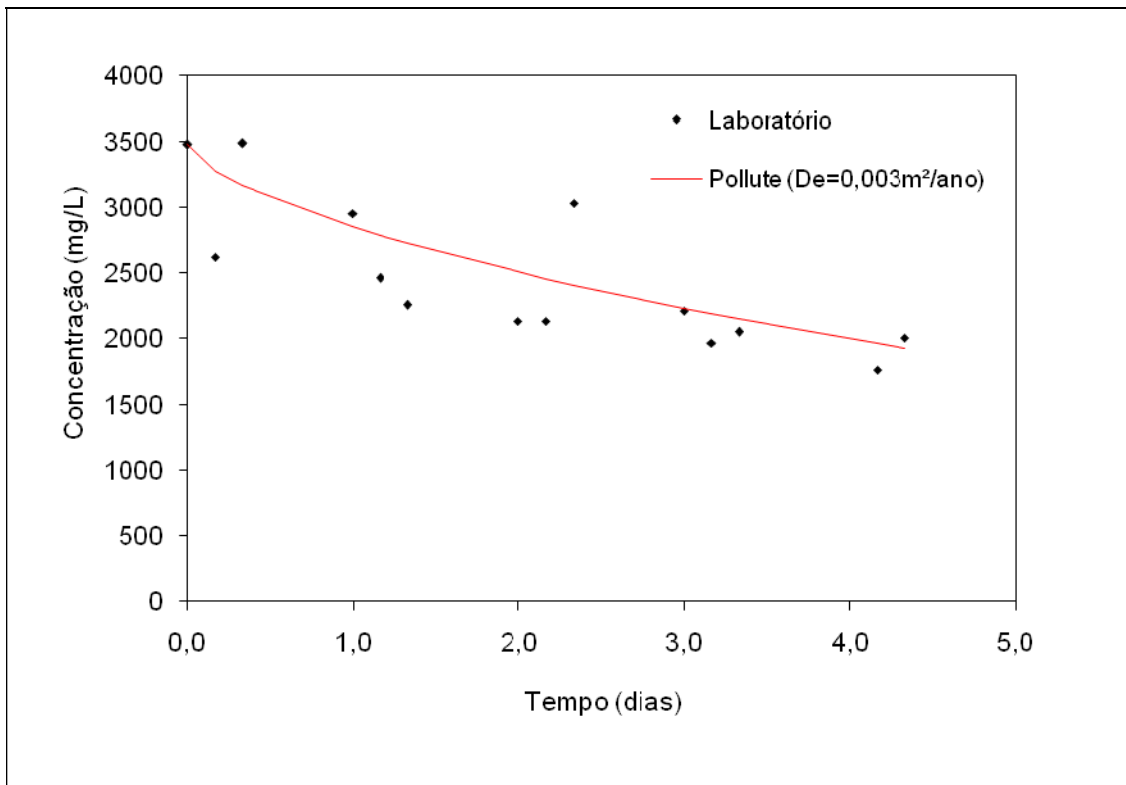
(a)



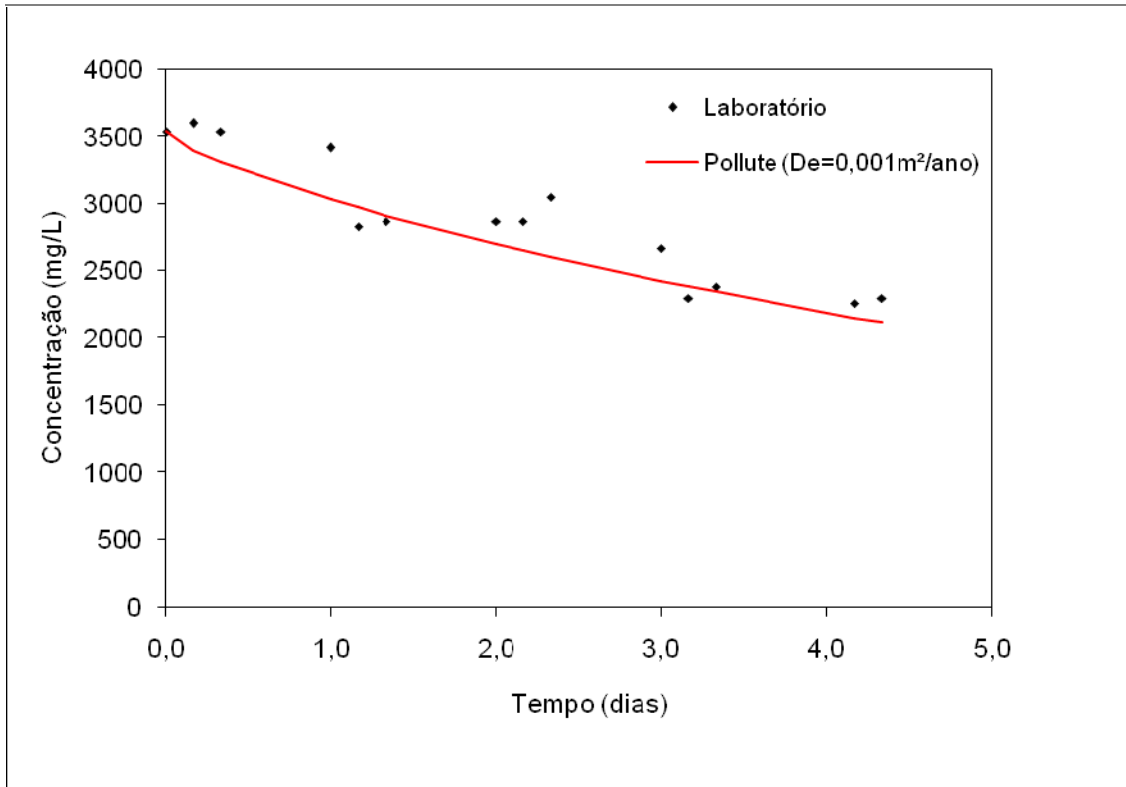
(b)



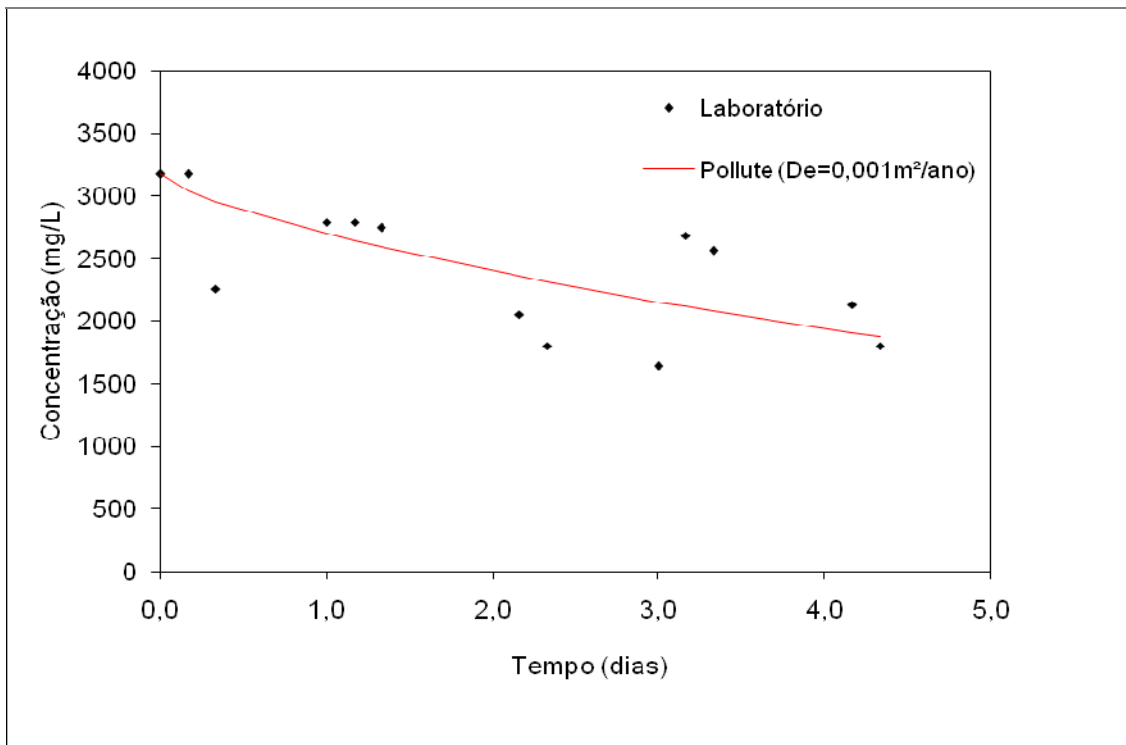
(c)



(d)



(e)



(f)

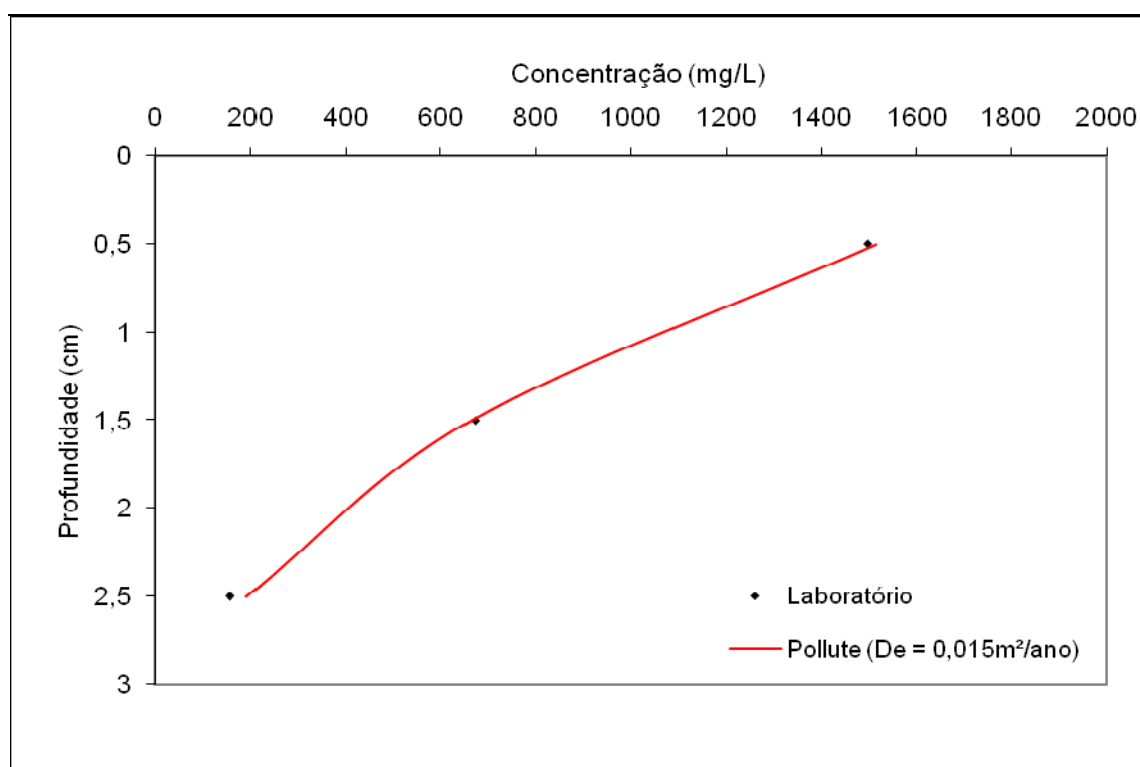
Figura 30 - Curvas de concentração do Potássio no fluido do reservatório em função do tempo: (a) CP1; (b) CP2; (c) CP3; (d) CP4; (e) CP5; (f)CP6.

No ensaio de difusão com duração de oito dias os gráficos apresentaram uma maior curvatura demonstrando um maior fluxo difusivo para o solo.

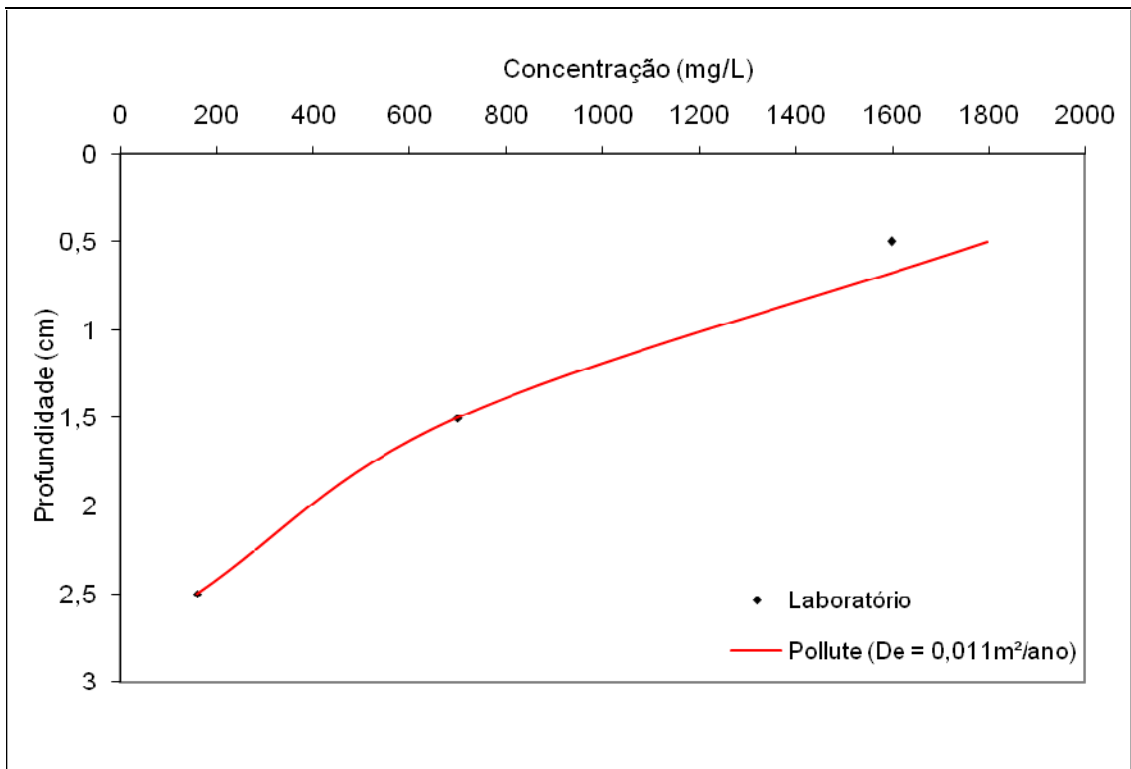
Observa-se nas curvas de concentração de potássio no reservatório fonte em função do tempo uma dispersão dos resultados. Essa dispersão pode estar relacionada a presença de um microrganismo (levedura) observado em análise microbiológica que influencia (consome/libera) nos resultados do potássio e o nitrato.

4.2.2 Curvas de concentração de potássio no fluido intersticial do corpo de prova em função da profundidade

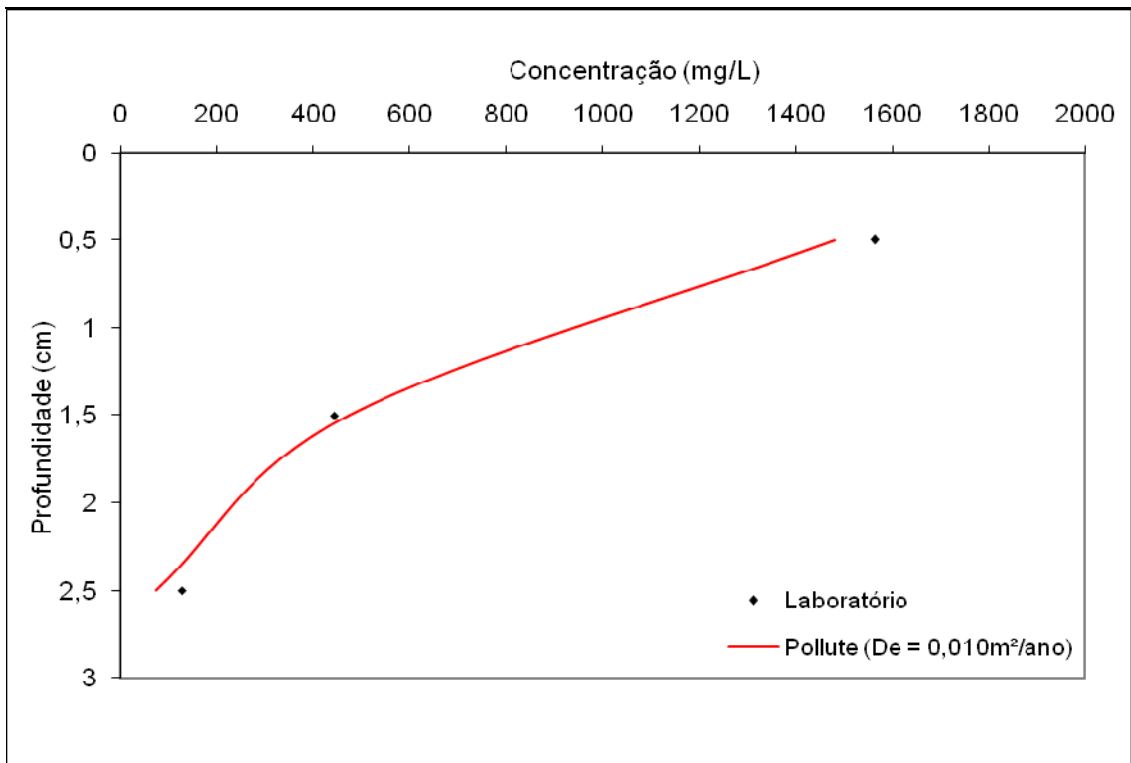
Nos gráficos da Figura 31 estão representados os perfis de concentração do potássio na água intersticial em função da profundidade. Cada gráfico apresenta os resultados experimentais e uma curva fornecida pelo programa POLLUTE (ROWE & BOOKER, 1994), para o valor do coeficiente de difusão efetiva, D_e , e do coeficiente de distribuição, K_d . O valor de K_d , obtido de acordo com a concentração inicial de cada amostra, foi fornecido ao programa POLLUTE para a determinação do D_e do potássio por se ajustar melhor aos dados experimentais, do ensaio de difusão, em relação aos parâmetros de linearização da Isoterma de Langmuir (S_m e b).



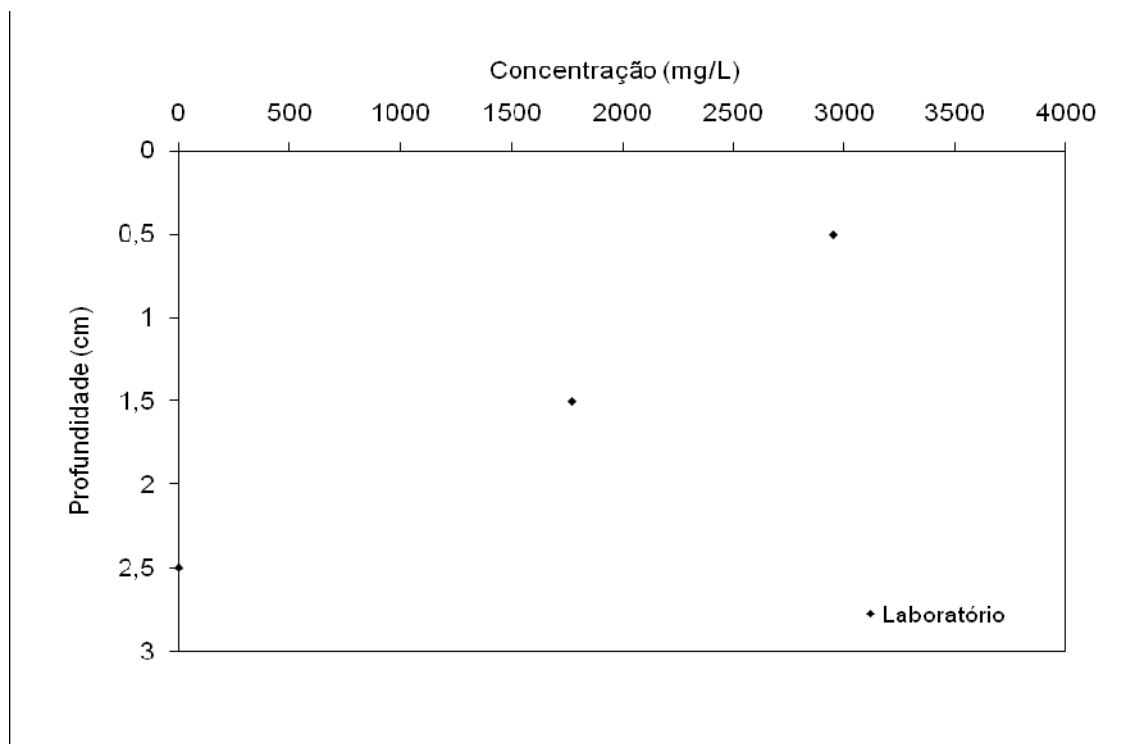
(a)



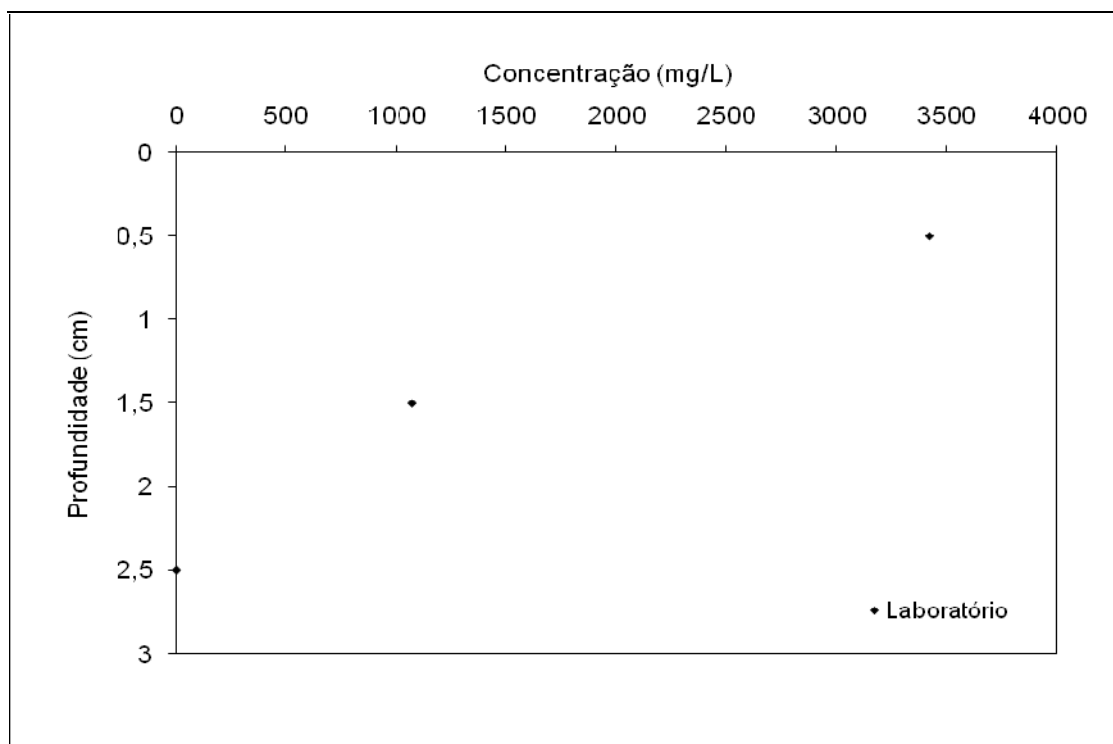
(b)



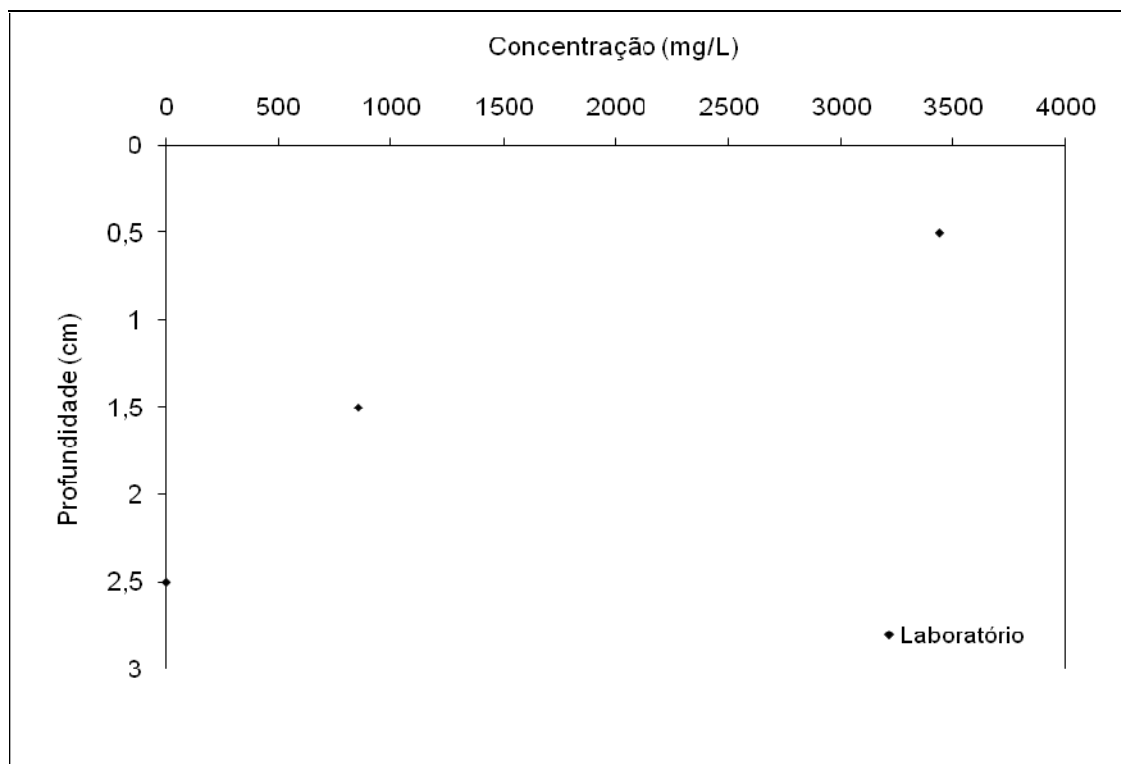
(c)



(d)



(e)



(f)

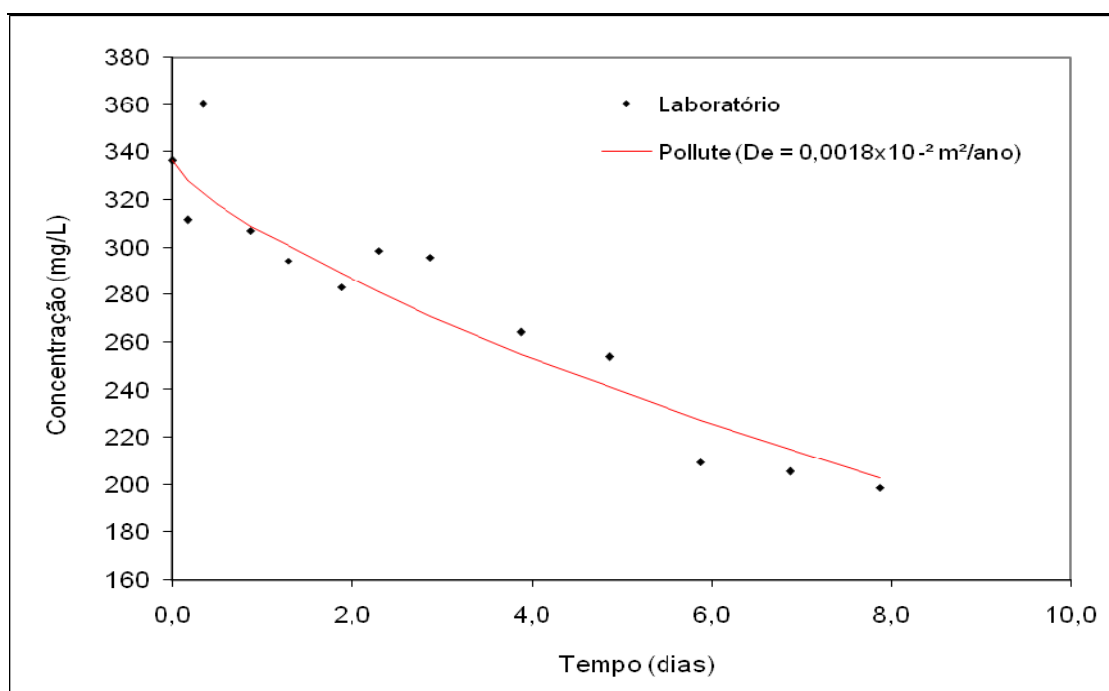
Figura 31 - Curvas de concentração do Potássio no fluido intersticial do CP em função da profundidade: (a) CP1; (b) CP2; (c) CP3; (d) CP4; (e) CP5; (f) CP6.

No ensaio de difusão com duração de quatro dias não foi possível obter uma curva teórica do fluido intersticial em função da profundidade que se ajustasse aos dados experimentais. O fato da concentração de potássio na primeira camada dos corpos de prova ter sido próxima ou maior a concentração inicial no reservatório, pode ter sido a causa do não ajuste computacional.

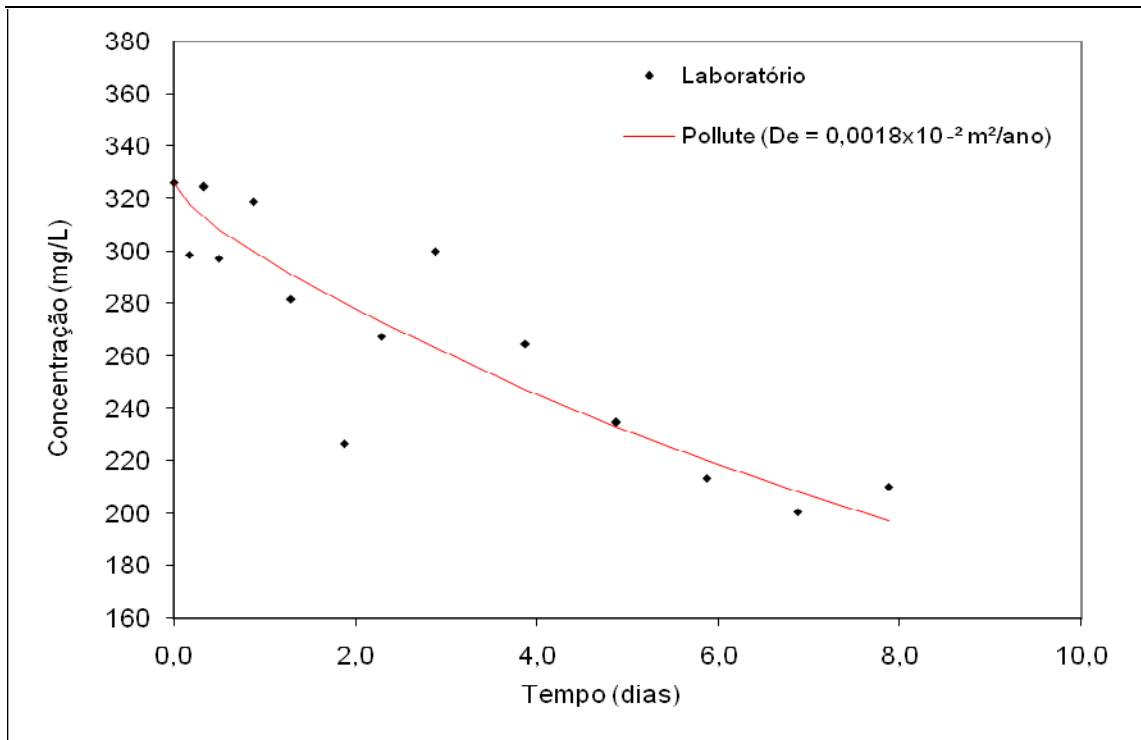
No ensaio de referência (CP7), foi monitorada a concentração de potássio, uma vez que o solo natural apresentou uma pequena concentração deste elemento, de acordo com as análises químicas e físico-químicas do solo apresentadas na Tabela 12. Neste ensaio, não foi observada nenhuma alteração no fluido (água desionizada) do reservatório fonte e na solução intersticial do solo.

4.2.3 Curvas de concentração de nitrato no fluido do reservatório em função do tempo

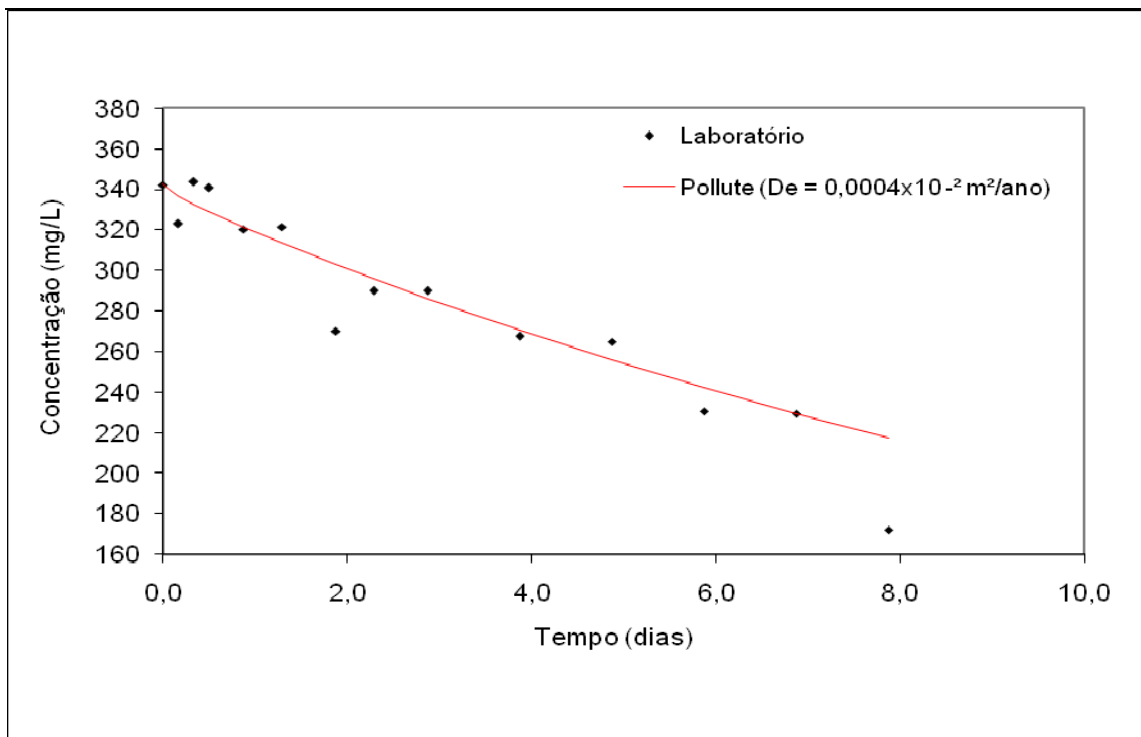
Nos gráficos da Figura 32 estão representados os perfis de concentração do nitrato no fluido do reservatório em função do tempo. Cada gráfico apresenta os resultados experimentais e uma curva fornecida pelo programa POLLUTE (ROWE & BOOKER, 1994), para o valor do coeficiente de difusão efetiva, D_e . Os parâmetros da isoterma de Freundlich, K_f e ϵ , foram fornecidos ao programa POLLUTE para a determinação do D_e do nitrato por se ajustarem melhor aos dados experimentais do ensaio de difusão.



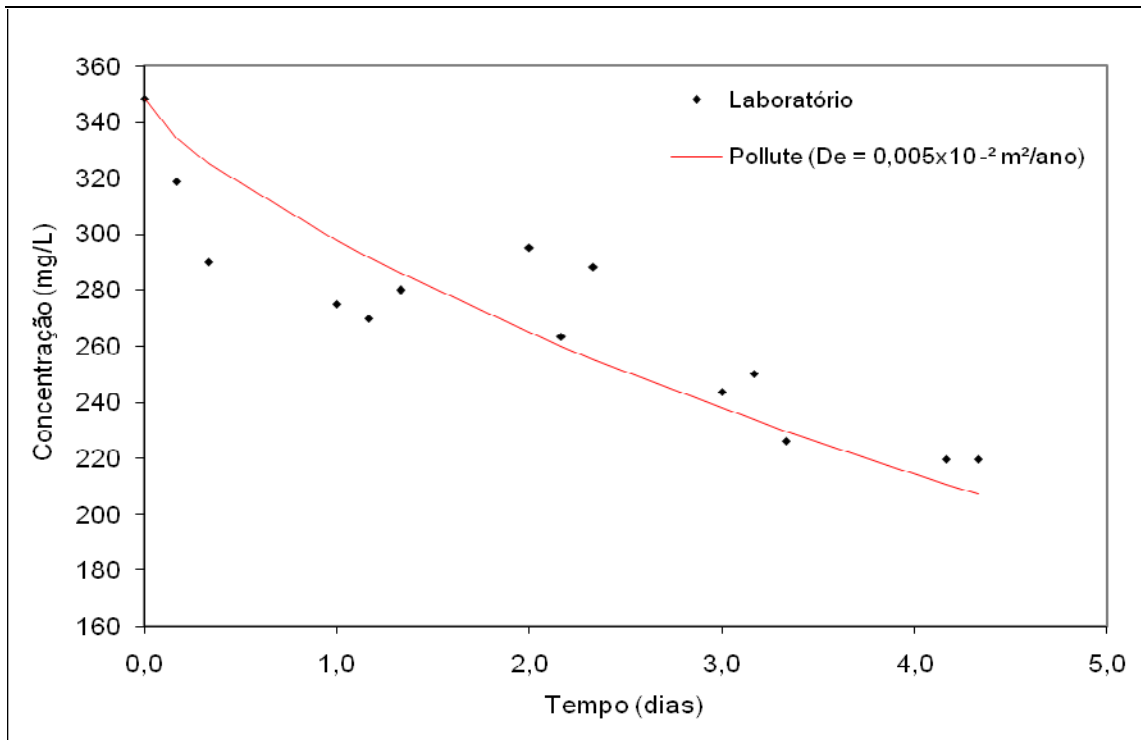
(a)



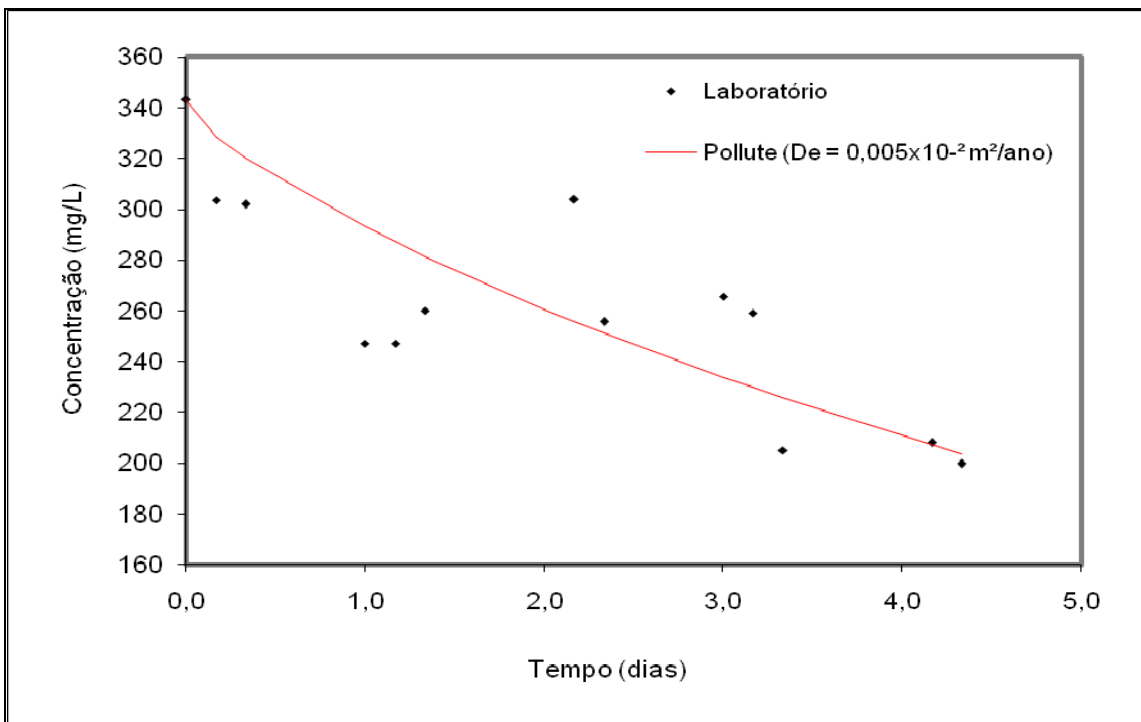
(b)



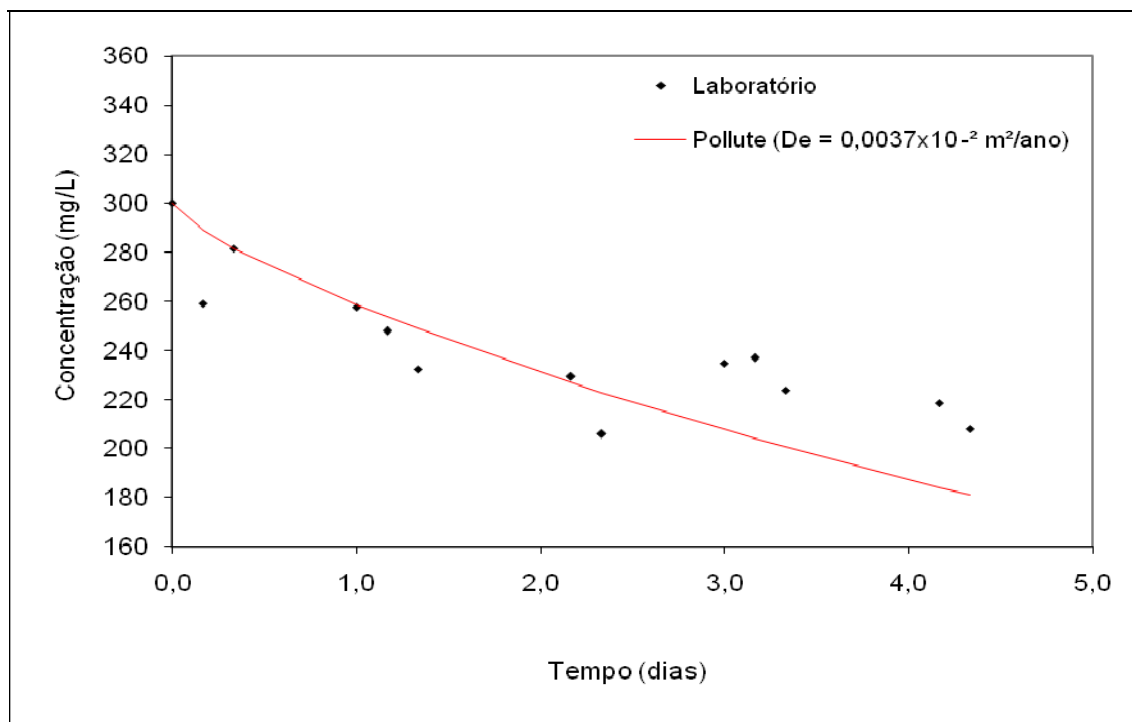
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 32 - Curvas de concentração do Nitrato no fluido do reservatório em função do tempo: (a) CP1; (b) CP2; (c) CP3; (d) CP4; (e) CP5; (f) CP6.

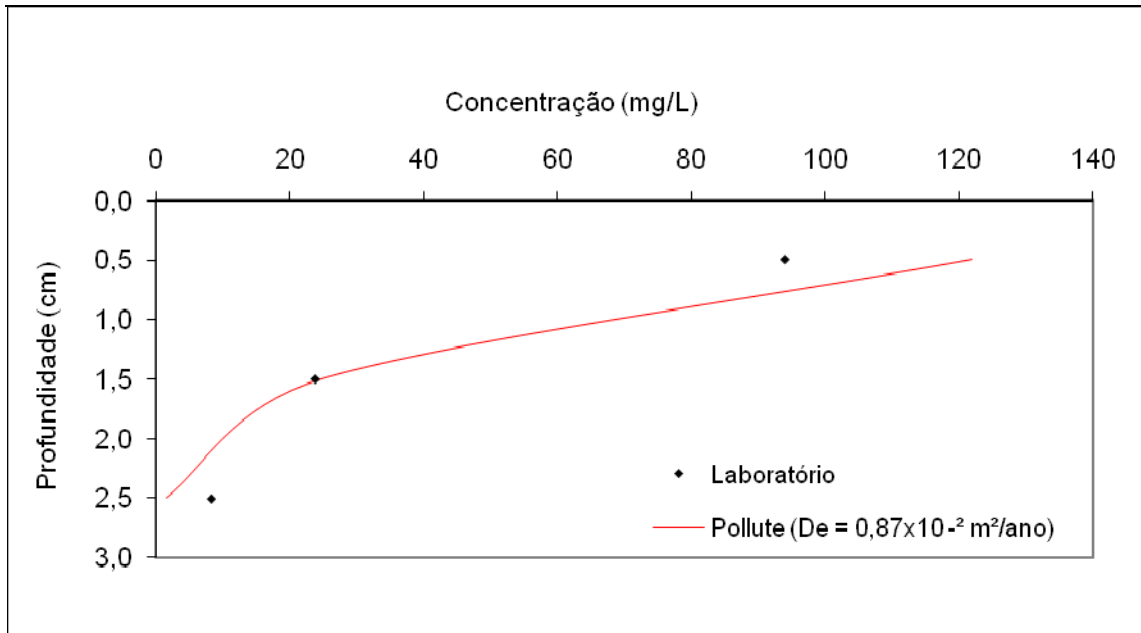
Tanto para o ensaio de difusão com duração de oito e de quatro dias os gráficos apresentaram o mesmo comportamento.

Observam-se nas curvas de concentração de nitrato no reservatório fonte em função do tempo, a mesma dispersão ocorrida nas curvas do potássio. Essa dispersão pode estar relacionada à presença de um microrganismo (levedura).

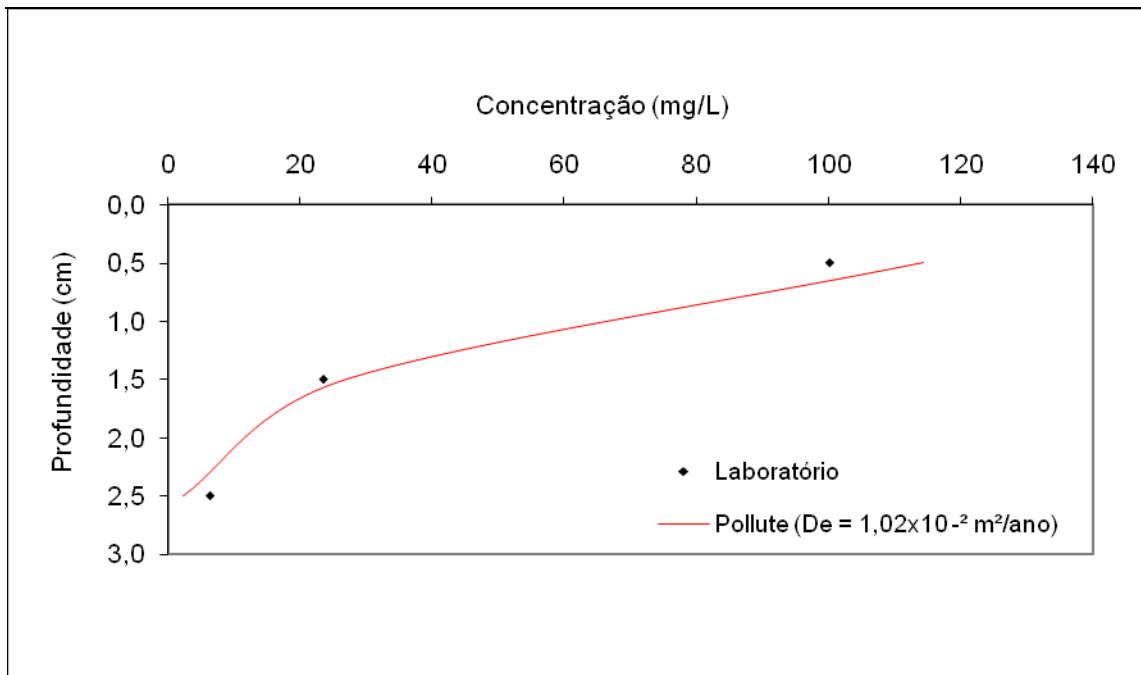
4.2.4 Curvas de concentração de nitrato no fluido intersticial do corpo de prova em função da profundidade

Nos gráficos da Figura 33 estão apresentados os perfis de concentração do nitrato na solução intersticial em função da profundidade. Cada gráfico apresenta os resultados experimentais e uma curva fornecida pelo programa POLLUTE (ROWE & BOOKER, 1994), para o valor do coeficiente de difusão efetiva, D_e , e do coeficiente de distribuição, K_d . O valor de K_d , obtido de acordo com a concentração inicial de cada amostra, foi fornecido ao programa POLLUTE para a determinação do D_e do

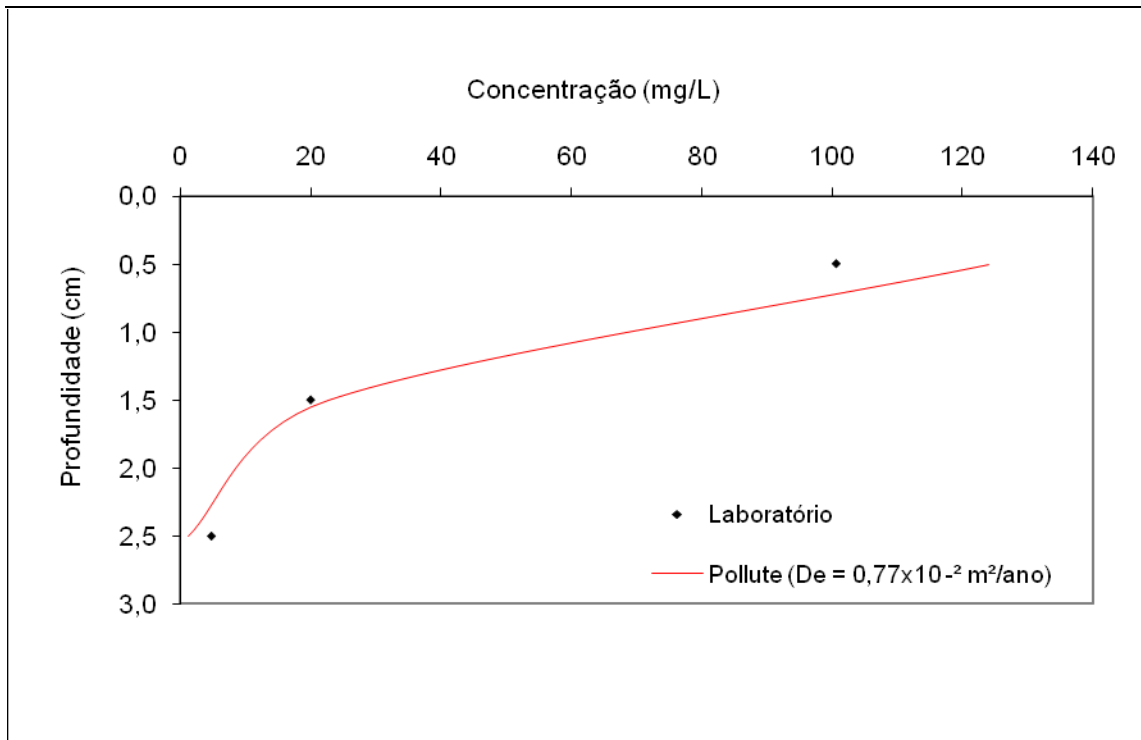
nitrito por se ajustar melhor aos dados experimentais, do ensaio de difusão, em relação aos parâmetros de linearização da Isoterma de Freundlich (K_f e ε).



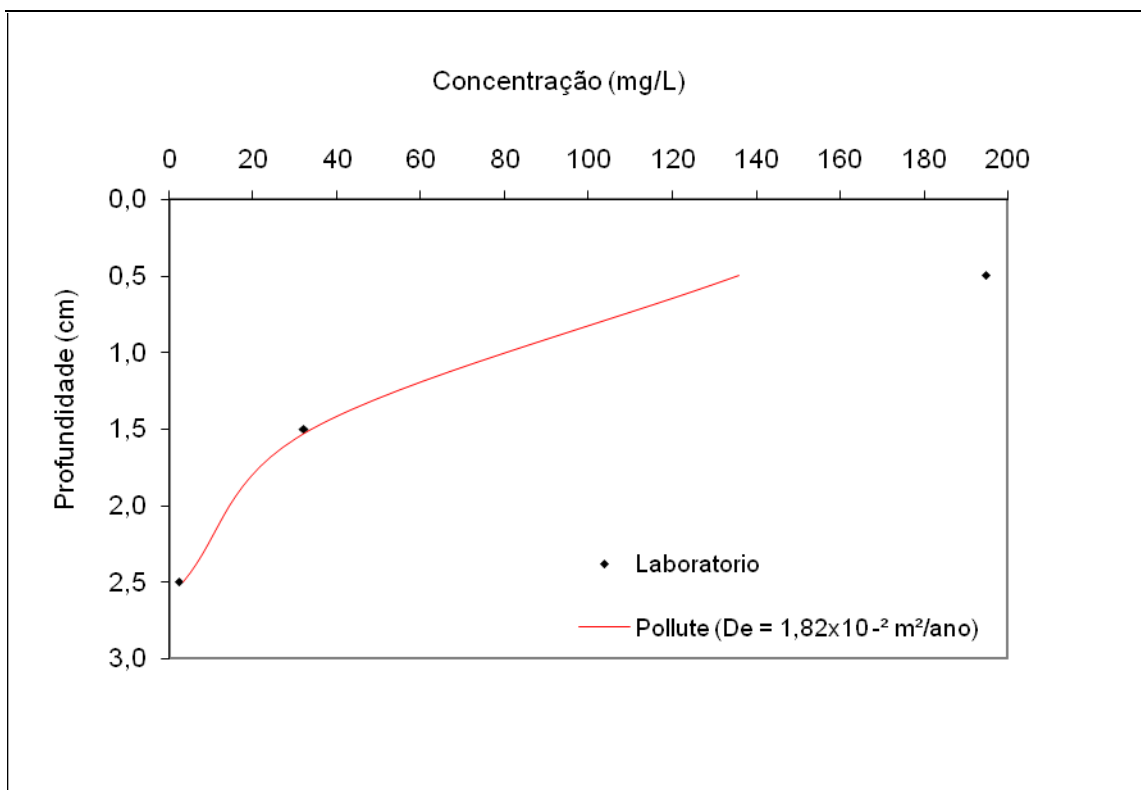
(a)



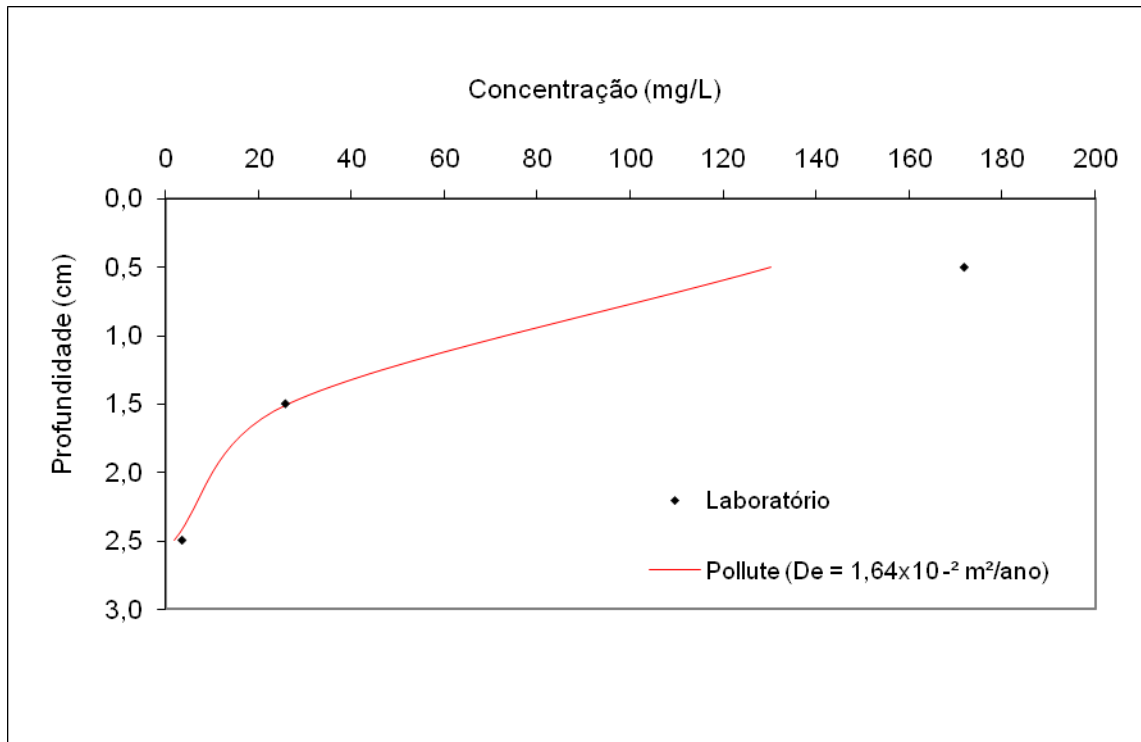
(b)



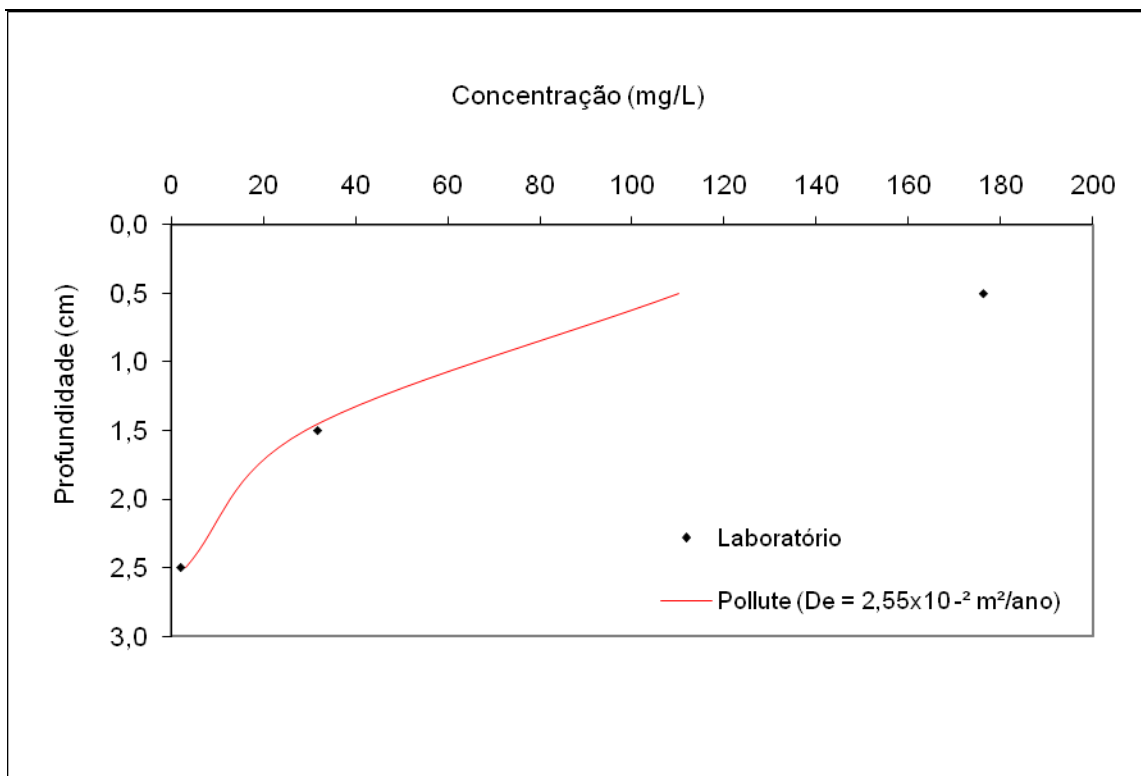
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 33 - Curvas de concentração do Nitrato no fluido intersticial do CP em função da profundidade: (a) CP1; (b) CP2; (c) CP3; (d) CP4; (e) CP5; (f) CP6.

Observa-se um bom ajuste das curvas obtidas pelo programa POLLUTE aos perfis experimentais de concentração com a profundidade.

No ensaio de referência (CP7), foi monitorada a concentração de nitrato e foi detectada uma baixa concentração de nitrato no fluido (água desionizada) do reservatório fonte e na solução intersticial do solo.

4.2.3 Coeficiente de difusão efetiva

Nas Tabelas 17 e 18 estão apresentados os resultados dos coeficientes de difusão efetiva D_e com base nos perfis de concentração com a profundidade para o potássio e para o nitrato, respectivamente. Nas Tabelas 19 e 20 estão apresentados os resultados de D_e com base nos perfis de concentração com o tempo para o potássio e o nitrato, respectivamente.

Tabela 17 - Coeficiente de difusão efetiva do K^+ obtido a partir do perfil de concentração vs. profundidade.

Amostra	K_d (cm^3/g)	$D_e \times 10^{-3}$ (m^2/ano)	D_e médio $\times 10^{-3}$ (m^2/ano)
Amostra 1	1,135	15	
Amostra 2	0,903	11	12
Amostra 3	1,135	10	
Amostra 4	1,246	não	
Amostra 5	1,212	não	não
Amostra 6	1,438	não	

Tabela 18 - Coeficiente de difusão efetiva do NO_3^- obtido a partir do perfil de concentração vs. profundidade.

Amostra	K_d (cm^3/g)	$D_e \times 10^{-2}$ (m^2/ano)	D_e médio $\times 10^{-2}$ (m^2/ano)
Amostra 1	1,588	0,87	
Amostra 2	1,710	1,02	0,89
Amostra 3	1,523	0,77	
Amostra 4	1,461	1,82	
Amostra 5	1,514	1,64	2,00
Amostra 6	2,079	2,55	

Tabela 19 - Coeficiente de difusão efetiva do K⁺ obtido a partir do perfil de concentração vs. tempo.

Amostra	Sm	b	De x 10 ⁻³ (m ² /ano)	De x 10 ⁻³ médio (m ² /ano)
Amostra 1	11,39	1,13	11	14,6
Amostra 2	11,39	1,13	29	
Amostra 3	11,39	1,13	4	1,6
Amostra 4	11,39	1,13	3	
Amostra 5	11,39	1,13	1	
Amostra 6	11,39	1,13	1	

Tabela 20 - Coeficiente de difusão efetiva do NO₃⁻ obtido a partir do perfil de concentração vs. tempo.

Amostra	K _f	ε	De x 10 ⁻⁵ (m ² /ano)	De médio x 10 ⁻⁵ m ² /ano)
Amostra 1	1,17	0,5946	1,8	1,3
Amostra 2	1,17	0,5946	1,8	
Amostra 3	1,17	0,5946	0,4	4,6
Amostra 4	1,17	0,5946	5,0	
Amostra 5	1,17	0,5946	5,0	
Amostra 6	1,17	0,5946	3,7	

Observa-se que o coeficiente de difusão efetiva médio do K⁺ para o ensaio de oito dias, determinado a partir de sua concentração no fluido do reservatório, apresentou valor médio cerca de dez vezes maior que para o ensaio de quatro dias. Como a concentração de potássio no fluido do reservatório fonte é bem elevada, quanto maior a duração do ensaio, maior será a concentração do soluto difundido para o solo. O valor de De encontrado a partir dos perfis de concentração no fluido intersticial, para oito dias, não diferenciou muito do valor de De encontrado através das curvas de concentração no reservatório vs. tempo.

O coeficiente de difusão efetiva do NO₃⁻ para o ensaio de oito dias foi um pouco menor que do ensaio de quatro, para os valores determinados a partir da concentração no fluido do reservatório e no fluido intersticial. Como as concentrações difundidas, do reservatório para o solo, para os dois ensaios são bem próximas. (Tabela 16). Mesmo para maior tempo de difusão nas amostras de oito dias, não ocorreu uma maior difusão, levando o programa POLLUTE ajustar uma curva aos dados experimentais com o valor de De menor para esse ensaio. Para os valores de De encontrados através das curvas de concentração de nitrato no fluido

intersticial, a diferença entre resultados esta relacionada ao fato de que no ensaio de oito dias o soluto teve mais tempo de contato com o solo, aumentando a interação entre o solo e a solução. Com isso, o soluto difundiu menos, reduzindo o valor de D_e . Uma possível ocorrência de processos químicos, como a adsorção, pode ser um dos fatores responsáveis.

Pode-se afirmar que os valores dos coeficientes de difusão efetiva obtidos através das curvas profundidade vs concentração no fluido intersticial são mais reais uma vez que o ajuste foi melhor e permite levar em consideração outras reações que ocorrem no solo. Segundo Paula et al. (1999), os ajustes realizados a partir das concentrações determinadas na solução intersticial são mais confiáveis.

Rowe et al (1988) encontraram valores de coeficiente de difusão efetiva para o K^+ em um solo argiloso variando de $1,9E-02 \text{ m}^2/\text{ano}$ a $2,2E-02 \text{ m}^2/\text{ano}$, sendo valores próximos aos encontrados nesse trabalho (média de $1,2E-02 \text{ m}^2/\text{ano}$).

Segundo Shackelford & Daniel (1991) valores médios de difusão de ânions encontrados em um solo argiloso caulinítico são de $1,2E-02 \text{ m}^2/\text{ano}$ a $3,2E-02 \text{ m}^2/\text{ano}$. Os valores encontrados para NO_3^- através das curvas profundidade vs concentração no fluido intersticial encontram-se bem próximos desses valores.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

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

5.1 Conclusões

- A isoterma que melhor ajustou aos dados experimentais para o nitrato foi a de Freundlich e para o potássio a isoterma de Langmuir.
- A duração do ensaio foi fator importante, pois com o aumento do tempo de contato dos elementos com o solo, houve um aumento na quantidade desses íons adsorvidos e/ou difundidos.
- O K^+ difundiu até a terceira camada das amostras em elevadas concentrações ensaio de oito dias. É interessante realizar ensaios com maior duração para avaliar a mobilidade vertical desse elemento no solo.
- Ocorreu uma dispersão dos resultados observados nas curvas de concentração de potássio e nitrato no reservatório fonte em função do tempo. Essa dispersão pode estar relacionada a presença de um microrganismo (levedura) observado em análise microbiológica que influencia (consome/libera) nos resultados do potássio e o nitrogênio.
- O programa POLLUTE possui algumas limitações por não considerar alguns processos químicos. Nesse estudo não foi possível obter uma curva teórica para o K^+ do fluido intersticial em função da profundidade que se ajustasse aos dados experimentais no ensaio de difusão com duração de quatro dias. Possivelmente devido a concentrações de potássio na primeira camada dos corpos de prova terem sido próximas ou maiores a concentração inicial no reservatório,
- O D_e do K^+ para o ensaio de oito dias, determinado a partir de sua concentração no fluido do reservatório, apresentou valor médio cerca de dez vezes maior que para o ensaio de quatro dias devido a elevada concentração de potássio no reservatório

que, quanto maior a duração do ensaio, maior será a concentração do soluto difundido para o solo. Entretanto o valor de D_e encontrado a partir dos perfis de concentração no fluido intersticial, para oito dias, não diferenciou muito do valor de D_e encontrado através das curvas de concentração no reservatório vs. tempo.

- O D_e do NO_3^- , determinados a partir da concentração no fluido do reservatório e no fluido intersticial, para o ensaio de oito dias foi menor que o de quatro, pois as concentrações difundidas do reservatório para o solo foram bem próximas para os dois ensaios, levando o programa POLLUTE a ajustar uma curva aos dados experimentais com o valor de D_e menor para oito dias.
- Para D_e do NO_3^- , encontrados através das curvas de concentração no fluido intersticial, a diferença entre resultados está relacionada ao fato de que no ensaio de oito dias o soluto teve mais tempo de contato com o solo, aumentando a interação entre o solo (processos químicos como a adsorção) e a solução e obtendo menor D_e .
- O valor de D_e obtido através da curva profundidade vs concentração no fluido intersticial é mais real uma vez que o ajuste foi melhor e permite levar em consideração outras reações que ocorrem no solo.
- Os valores encontrados de D_e do K^+ e NO_3^- obtidos através das curvas profundidade vs concentração no fluido intersticial encontram-se bem próximos de valores encontrados na literatura para solos argilosos.

5.2 Sugestões

Tendo em vista os resultados obtidos neste trabalho, são feitas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- É importante estudar os parâmetros de transporte do nitrato no solo, realizando ensaios de difusão com maior tempo de duração uma vez que o CONAMA a máxima concentração admissível em águas destinadas ao abastecimento é de 10 mg/L.
- Fazer balanço de massa de espécie química em estudo.

Determinar o coeficiente de difusão efetivo do nitrato e do potássio em ensaios de coluna e comparar os resultados obtidos nesse estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMOWITZ, M. & SEGUN, I. A. **Handbook of mathematical functions**. 1968. Dover Publications. New York. 1046p.

ABNT – **Associação Brasileira de Normas Técnicas**: NBR 6508 (1984) – Determinação da Massa Específica.

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

ABNT – **Associação Brasileira de Normas Técnicas**: NBR 7182 (1986) – Solo – Ensaio de Compactação.

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

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.

ALMEIDA, J. R. **Composição, proporção e aplicação de vinhaça**. 1996. 2ed. In: Semana de fermentação Alcoólica 8. Piracicaba, Instituto Zimotécnico, n°2. 1996.370-383 p.

AZEVEDO, H. J. **Uma Análise da cadeia Produtiva de Cana de Açúcar na região Norte Fluminense**. 2002. Boletim Técnico n°06. Campos Dos Goytacazes-RJ, 50p.

AZEVEDO, I.C.D.D., NASCENTES, C.R., GUIMARÃES, A.G., AZEVEDO, R.F. 2004. **Estudo da percolação de metais pesados no Aterro Sanitário de Visconde**

de Rio Branco, MG, Brasil. In: II Congresso Luso-Brasileiro de Geotecnia, 2004, Aveiro. Proceedings do II Congresso Luso-Brasileiro de Geotecnia. v. 1, p. 112-120.

BARBOSA, M.C. 1994. **Investigação geoambiental do depósito de argila sob o aterro de resíduos urbanos de Gramacho, RJ.** Tese de Doutorado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

BALLARD, T. J. BEARE, S. P. LAWLESS, T. A. **Fundamentals of shale stabilization: water transport through shale.** 1992. Paper SPE 24974 presented at the SPE (Society of Petroleum Engineers) European Petroleum Conference, Cannes, 16 a 18 de November.

BARONE, F. S. **Determination of diffusion and adsorption coefficients for some contaminants in clayey soil and rock: laboratory determination and field evaluation.** 1990. Ph. D. Thesis. University of Western Ontario (UWO) London, Ontario.

BARONE, F. S. ROWE, R. K. E QUIGLEY, R. M. **Estimation of chloride diffusion coefficient and tortuosity factor for mudstone.** 1992. Engineer Geotechnical Journal, Vol. 118, N.º 7, p. 1031-1046.

BARONE, F. S. YANFUL, E. K. QUIGLEY, R. M. ROWE, R. K. **Effect of multiple contaminant migration on diffusion and adsorption of some domestic waste contaminants in a natural clayey soil.** 1989. Canadian Geotechnical Journal, 26.

BARONE, F. S., ROWE, R. K. QUIGLEY, R. M. **Laboratory determination of chloride diffusion coefficient in an intact shale.** 1990. Canadian Geotech. Journal, 27(2), p. 177-184.

BEAR, J. **Dynamics of Fluids in Porous Media.** 1972. American Elsevier Publishing Company, Inc., U.S. 764 pp.

- BEDIENT, P. B., RIFAI, H. S. & NEWELL, C. J.– **Groundwater Contamination**, (1994) Englewood Cliffs, N. J. : Prentice Hall. 541pp.
- BEAR, J. **Dynamics of fluids in porous media**. 1972. American Elsevier, New York, N. Y.
- BLACBURN, T. H. **The Microbial nitrogen Cycle**.In:C.W.E. Krubein (Ed). 1983. Microbial Geochemistry. Oxford. England Blackwell Scientific Publications.1983. 63-89 p.
- BOLLAG, J. H. & KUREK, E. J. **Nitrite and nitrous oxide accumulation during denitrification im presence of pesticides derivatives**. 1980. Applied and Environmental Microbiology, 39: 845-849p.
- BORGES, A.F. 1996. **Avaliação dos mecanismos de transporte de hexacloro-ciclohexano (HCH) no solo da cidade dos meninos**, Duque de Caxias, RJ. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil. 205 p.
- BOSCOV, M. E. G. **Contribuição ao projeto de sistemas de contenção de resíduos perigosos utilizando solos lateríticos**. 1997. São Paulo: Universidade de São Paulo. Tese de Doutorado – Escola Politécnica. 259p.
- BOSCOV, M. E. G. OLIVEIRA, E. GHILARDI, M. P. **Difusão de metais através de uma argila laterítica compactada**. 1999. Anais do IV Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental – REGEO'99. São José dos Campos-SP. p. 323-330.
- BUSATO, J. G. CANELLAS, L. P. VELLOSO, A. C. X. **Fósforo num Cambissolo cultivado com cana-de-açúcar por longo tempo**. 2005. I: Fracionamento seqüencial. R. Bras. Ci. Solo, 29, p. 935-945.
- CASARINI, D. C. P. **Efeito da Fertirrigação com Vinhaça nas Propriedades químicas e microbiológicas do solo em um sistema de disposição de**

efluente industrial. 1989. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. 179p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. 2001. São Paulo –106 p.

CORTEZ, L. MAGALHÃES, P. HAPPI, J. **Principais Subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização**. 1992. Revista Brasileira de Energia, vol.2 nº2.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. 1975. Oxford University Press.

DELGADO, C. W. C. **Mecanismos de Transporte de Metais Pesados**. 2006. Salvador. Disponível em: <<http://www.geoamb.eng.ufba.br>>. Acesso em 10 dez.

ELBACHÁ, A. T. **Estudo da influência de alguns parâmetros no transporte de massa em solos argilosos**. 1989. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil. 178 p.

EPA TECHNOLOGY TRANSFER SEMINAR PUBLICATION. **Land Treatment of Municipal Wastewater Effluents**. 1976. Design Factors - II. U.S. Environmental Protection Agency, (E.P.A). 72p.

EPA, Environmental Protection Agency. **Technical Resource Document: Batch-type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals**. 1992. EPA/530-SW-87-006-F. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington. 100 pp.

ERREBHI, M. et al. **Potato yield response and nitrate leachate as influenced by nitrogen management**. Agronomy Journal. V.90, nº1. p 10-15.

ERREBHI, M. ROSEN, C. J. GUPTA, S. C. et al. **Potato yield response and nitrate leaching as influenced by nitrogen management**. 1998. Agronomy Journal, v.90, n.1. p.10-15.

- FETTER, C. W. **Contaminant Hydrogeology**. 1993. Macmillan Publishing Company, U.S. 458p.
- FRAGA, G. P.; ABREU, C. A.; BENETTI, J. M. **Poluição do solo e aquífero subterrâneo pela vinhaça infiltrada sob tanques de armazenamento**. 1994. CETESB, São Paulo, 52p.
- FREEZE, R. A. & CHERRY, J. A. **Groundwater Prentice Hall**. 1979. Inc. U.S. 604 pp.
- GERMANO, A. M. **Estudo numérico do transporte de metais pesados na área do lixão do Município de Viçosa - MG**. 2001. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil. 178 pp.
- GILLHAM, R. W. **Physical Processes and Mathematical Models of Contaminant Migration**. 1981. Subsurface Contaminant Migration from Mine and Mill Waste Impoundments, Colorado State University (citado por GERMANO, 2001).
- GILLHAM, R. W. ROBIN, M. J. L. DYTNYSHYN, D. J. JOHNSTON, H. M. Diffusion of nonreactive and reactive solutes through fine-grained barrier materials. 1984. Can. Geotech. J., 21(3), p. 541-550.
- GONÇALVES, AC. A. S. SILVA, E. L. **Tratamento Físico Químico da Vinhaça**. 2000. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental . ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.
- HABERT, A. C. NÓBREGA, R. ALMEIDA, A. **Concentration of stillage by low intensive energy processes**. 1988. I - reverse osmosis; PEQ/COPPE/UFRJ, Relatório COPPETEC.
- HABERT, C. EGLER, M. A. NOBREGA, R. **Concentração de vinhoto por osmose inversa**. 1982. PEQ/COPPE/UFRJ, Relatório COPPETEC ET-1170.

HESPANHOL, I. **Os efeitos do programa nacional do álcool sobre o meio ambiente**. 1979. Energia-Fonte Alternativas 1(5): 23-45 p.

HESPANHOL, I. **Os efeitos do programa nacional do álcool sobre o meio ambiente**. Energia-Fonte Alternativas,V.1, n.5.

JARDIM. **Álcool: solução para o passado, presente e futuro**. 2007. Texto da Internet. www.ambientebrasil.com.br.

JESUS, S. C. **Difusão de Zinco em Camada Compactada de Solo Residual de Gnaisse**. 2004. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós -Graduação em Geotacnia, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, 75p.

JESUS, S. C. **Difusão de Zinco em Camada Compactada de Solo Residual de Gnaisse**. 2006. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós -Graduação em Geotacnia, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Viçosa, 60p.

KIEHL, E. J. **Fertilizantes orgânicos**. 1985. São Paulo: Agronômica Ceres. 492p.

LAGREGA, M. D. BUCKINGHAM, P. L. EVANS, J. C. **Hazardous Waste Management**. 1994. McGraw-Hill, Inc. Singapore. 1146 p.

LALLEMAND–BARRES, A. E. PEAUDECERF, P. **Recherche dès relations entre les valeurs mesurées de lá dispersivité macroscopique dum milieu aquifere, ses autres caractéristiques et les conditions de mesure**. 1978. Etude bibliographique. In: Bull. Bur. Rech. Geol. Min. (BRGM), Ser. 2, sec. II, no. 4, pp. 277-284.

LERMAN, A. **Geochemical processes: water and sediment environments**. 1979. John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y.

- MANHÃES, M. S. SOUZA, D. BERTO, P. N. A. **Monitoramento de áreas canavieiras fertirrigadas no Norte- Fluminense**. 2002. Campos dos Goytacazes – RJ.
- MATOS A. T. **Disposição de águas residuárias no solo**. 2004 Viçosa –MG.
- MATOS, A. T. & FEBRER, M. C. A. **Características químicas de composto orgânico produzido com casca de frutos do cafeeiro e águas residuárias da suinocultura**. 2000. In Simpósio de pesquisa dos cafés do Brasil, Poços de Caldas, MG. Anais... Poços de Caldas, MG: [s.n], 2000 a.v.2 p 975-978.
- MATOS, A. T. FONTES, M. P. F. JORDÃO, C. P. COSTA, L. M. **Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo**. 1996. R. Bras. Ci. Solo, v.20, n.3, p.379-386.
- MEDEIROS, S. C. L. RIBEIRO, S. R. CONEGLIAN, C. M. R. BARROS, R. M. BRITO, N. N. SOBRINHO, G. D. TONSO, S. PELEGRINI, R. **Impactos da Agroindústria canvieira sob o meio ambiente**. 2003. III Fórum de Estudos Contábeis. Faculdades Integradas Claretianas. Rio Claro. São Paulo
- MITCHELL, J. K. **Fundamentals of Soil Behavior**. 1991. John Willey & Sons, New York. 856 p. (citado por Elbachá, 1989).
- NASCENTES, C. R. 2003. **Coeficiente de dispersão hidrodinâmica e fator de retardamento de metais pesados em solo residual compactado**. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. Dissertação de Mestrado em Geotecnia – Departamento de Engenharia Civil. 117p.
- NOBRE, M. M. M. **Estudo Experimental do Transporte de Poluentes em Solos Argilosos Compactados**. 1987. Rio de Janeiro: Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil. 214 p.

- OGATA, A. & BANKS, R. **A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media**. 1961. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 411-A.
- OLIVEIRA, P. A. V. **Manual de manejo e utilização dos dejetos de suínos**. 1993. Concórdia, EMBRAPA/CNPSA Documentos, 27. 188p.
- PAULA, E.H.; ALMEIDA, M.S.S.; BARBOSA, M.C. 1999. **Determinação de parâmetros de sorção e difusão pura em um solo arenoso de Jacarepaguá, Rio de Janeiro**. Anais do IV Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental - REGEO'99. São José dos Campos-SP. p. 352-361.
- PINTO, A. B. **Avaliação de Gramíneas forrageiras com o uso de águas residuárias da lavagem e despolpa dos frutos do cafeeiro em rampas de tratamento**. 2001. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Viçosa: UFV, 108p.
- PINTO, A. B. **Avaliação de gramíneas forrageiras com uso de água Residuarias da lavagem de frutos do cafeeiro em rampas de tratamento**. 2001. Viçosa-MG: UFV, Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa. 108p.
- PRIMAVESI, O.; FREITAS, A. R.; PRIMAVESI, A. C. et al. **Water quality of the Canchim's creek watershed**. 2002. In São Carlos, SP, Brazil, occupied by beef and dairy cattle activities. Brazilian Archives of Biology and Technology , v.45, n.2, p.209-217.
- QUIGLEY, R. M. & ROWE, R. K. **Leachate migration through clay below a domestic waste landfill, Sarnia, Ontario, Canada: chemical interretation and modelling philosophies**. 1986. Hazardous and industrial solid waste testing and disposal, STP 933, D. Lorenzen, et al., (eds.), ASTM, Philadelphia, Pa. 93-103.
- QUIGLEY, R. M. YANFUL, E. K. FERNANDEZ, F. **Ion transfer by diffusion through clayey barriers**. 1987. Geotechnical practice for waste disposal, Special Publication no. 13, R. D. Woods, ASCE, New York, N. Y., 137-158.

- REDDI, L.N.; INYANG, H.I. 2000. **Geoenvironmental Engineering – principles and applications**. Marcel Dekker. 494p.
- RITTER, E. CAMPOS, J. C. GATTO, R. L. **Medidas do processo de contaminação da argila orgânica da barreira lateral do aterro metropolitano de Gramacho**. 2003. V Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental - REGEO'2003. Porto Alegre.
- RITTER, E. **Transporte de Contaminante em solos**. 1994. Seminário para Doutorado, COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro.
- ROWE, R. K. & BOOKER, JR. **1-D pollutant migration in soils of finite depth**. 1985. Journal of Geotechnical Engineering. V,111, n.4 , p. 479 – 499.
- ROWE, R.K.; BOOKER, J.R. 1994. **Program POLLUTE-1D Pollutant Migration Analysis Program**, Geotechnical research Centre, Faculty of Engineering Science, UWO, London, Canada.
- ROWE, R. K. CAERS, C. J. BARONE, F. **Laboratory determination of diffusion and distribution coefficients of contaminants using undisturbed clayey soil**. 1988. Canadian Geotechnical Journal, 25, p. 108-118.
- ROWE, R. K. CARES, C. J. BARONE, F. **Laboratory Determination of diffusion and distribution coefficients of contaminants using undisturbed clayey soil**. 1988. Canadian Geotechnical Journal, v.25, p.108-118.
- ROWE, R. K. QUIGLEY, R. M. BOOKER, J. R. **Clayey barrier systems for waste disposal facilities**. 1995. E&FN Spon, London. 390 p.
- SANCHEZ, P. A. **Properties and Management of soils in the tropics**. 1976. New York: Wiley – Interscience. 618 p.
- SCHERER, E. E. & BALDISSERA, L. T. **Aproveitamento de dejetos de suínos como fertilizantes**. 1994. In: DIA DE CAMPO MANEJO E UTILIZAÇÃO DE

DEJETOS DE SUÍNOS, Anais... Concórdia: EMBRAPA-CNPISA. 47p. (EMBRAPA-CNPISA, Documento, 32).

SENA, M. E. R. **Aproveitamento do Vinhoto como fertilizante e na geração de biogás através da combinação de processos com membranas e fermentação anaeróbica.** 1998. Projeto submetido à FAPERJ-E26/171.524/98-RJ.

SHACKELFORD, C.D. & ROWE, R.K.. **Contaminant transport modeling** 1998. In: Congress on Environmental Geotechnics. Proceedings. Lisboa. p. 939-956.

SHACKELFORD, C. D. & DANIEL, D. E. **Diffusion in saturated soil. I, Background.** 1991. Journal of Geotechnical Engineering. ASCE. 117(3). p. 467-484.

SHACKELFORD, C. D. & DANIEL, D. E. **Diffusion in saturated soil.I, Background.** 1991 a. Journal of Geotechnical Engineering. ASCE. 117(3). p. 467-484.

SHACKELFORD, C. D. & DANIEL, D. E. **Diffusion in saturated soil.II, Results.** 1991 b. Journal of Geotechnical Engineering. ASCE. 117(3). p. 485-506.

SHACKELFORD, C. D. **Contaminant transport.** 1993. Geotechnical Practice For Waste Disposal. D. E. Daniel, ed., Chapman & Hall, Londres. p. 33-65.

SHACKELFORD, C. D. **Contaminant transport. Geotechnical Practice For Waste Disposal.** 1993. D. E. Daniel, ed., Chapman & Hall, Londres. p. 33-65.

SHACKELFORD, C. D. **Diffusion of contaminants through waste containment barriers.** 1989. Transportation Research Record, V. 1219, p.169-182.

SHACKELFORD, C. D. **Laboratory diffusion testing for waste disposal – A review.** 1991. Journal of Contaminant Hydrology, 7- pp. 177-217.

SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry.** 1995. Academic Press, San Diego.

SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils**. 1989. Oxford University Press, New York.
(citado por USEPA, 1999a).

SZMRECSÁNYI, T. **Tecnologia e degradação ambiental: o caso da agroindústria canavieira no Estado de São Paulo**. 1994. Revista Informações Econômicas, São Paulo, Vol. 24, Nº.10.

U. S. Environmental Protection Agency. **Water Quality Assessment: A Screening Procedure for toxic and conventional Pollutants in surface and Groundwater**. 1985. Parts I and II (revised 1985). EPA/600/6-85/002a (Part I, 609 pp), EPA/600/6-85/002b (Part II, 444pp.). Athens, GA, Environmental Research Lab.

USEPA, Environmental Protection Agency. **Understanding Variation in Partition Coefficient**. 1999. Kd, Values – Volume I: the Kd Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes, EPA/402-R-99-004A. Office of Air and Radiation, Washington. 212pp.

VARGAS, E. A. **Notas de Aula de Hidrologia das Águas Subterrâneas**. 2001. Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

VIEIRA, D. B. **Relação Água solo e planta**. 1986. 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. **Stillage characterization and anerobic treatment of ethanol stilage from conventional and cellulosic feedstocks**. 2000. Biomass and Bioenergy, 19:63-102 p.

YONG, R. N. MOHAMED, A. M. O. WARKENTIN, B. P. **Principles of contaminant transport in soils**. 1992. Amsterdam Elsevier Science Publishers B. V. 327p.