

# Difusão e Adsorção de Metais de Vinhaça através de uma Areia Argilo-Siltosa.

Aluna: Thalita Priscila Suguikawa

[thalitasug@gmail.com]

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Miriam Gonçalves Miguel

[mgmiguel@fec.unicamp.br]

Co-Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sueli Yoshinaga Pereira

[sueliyos@ige.unicamp.br]



FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL ARQUITETURA E URBANISMO

Palavras-Chave: Difusão – Vinhaça – Solos Contaminados.

Agência Financiadora: CNPq/PIBIT

## Introdução

Com o estímulo a produção de álcool e biodiesel tem favorecido a ampliação das lavouras de cana-de-açúcar e a construção de mais usinas no país em função da demanda por combustíveis limpos. Essa ampliação na produção de álcool tem aumentado consideravelmente a geração de um dos principais efluentes, denominado vinhaça.

Muitas pesquisas indicam que a vinhaça quando misturada ao solo causa o aumento da concentração de matéria orgânica, elevação do pH, aumento da salinidade e da resistência à compressão.

O relevo da região é enquadrado como suave ondulado, com altitudes variando entre 450 a 650m e declividades entre 0 a 30%. Em termos hidrogeológicos, observam-se dois principais sistemas aquíferos: O sistema Aquífero Guarani e o sistema Aquífero Serra Geral.

Especificamente nesta pesquisa, focou-se um local, dentro da área de estudo, que era utilizado como tanque natural (escavação a céu aberto sem impermeabilização) de disposição de vinhaça durante, aproximadamente, 20 anos.

## Material e Método

### Amostras de Solo:

As amostras de solo deformadas foram provenientes da região de Serrana/SP, classificadas texturalmente como areias argilo-siltosas. Estas amostras foram coletadas in loco por meio de sondagem SPT, a cada 1,0m, até a profundidade de 24 metros. Foi realizado um furo de sondagem dentro da área do tanque (com vinhaça) (PM1), conforme ilustra a Figura 1.

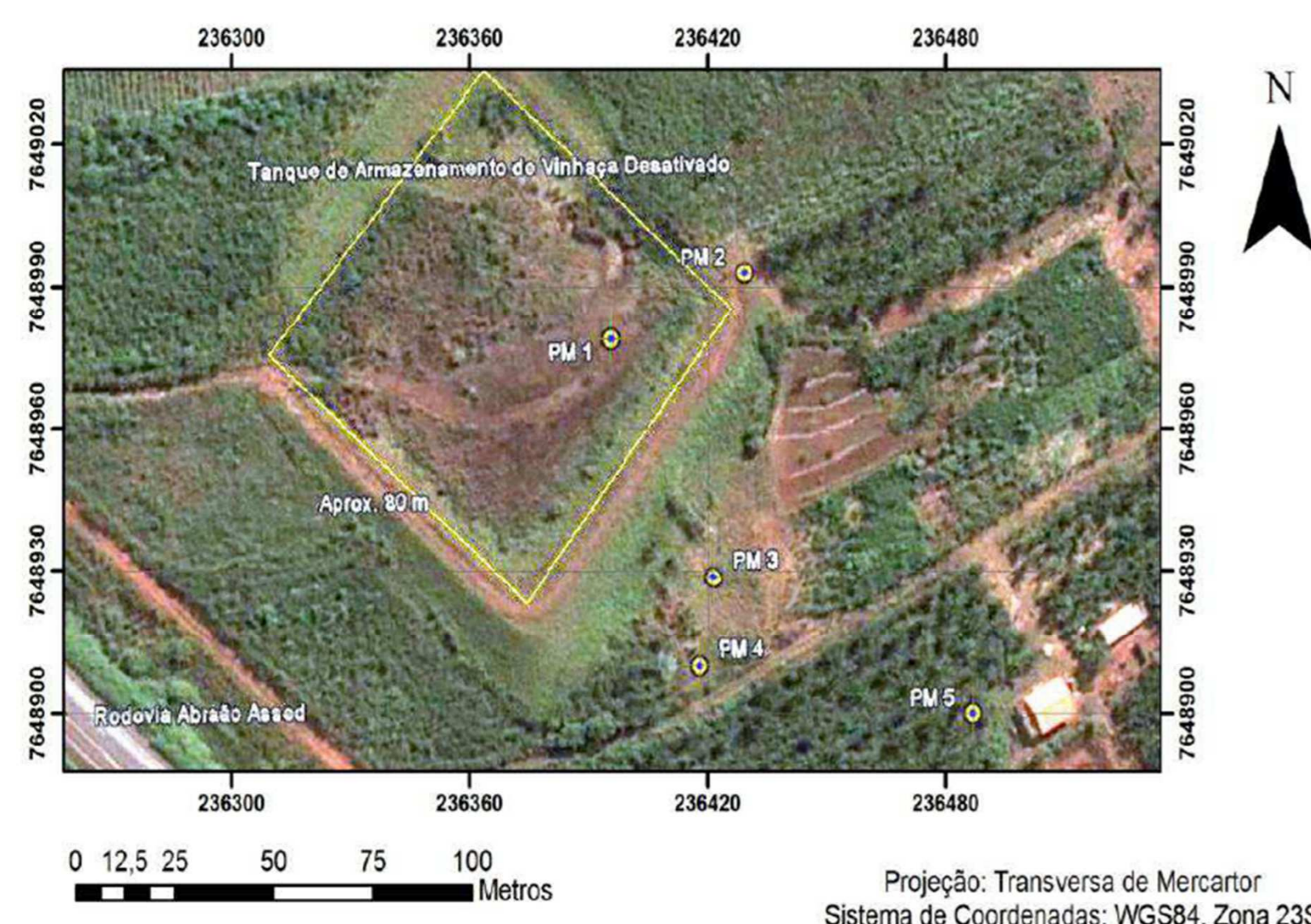


Figura 1 : Imagem de localização dos poços de monitoramento e do tanque desativado dentro da área de estudo.

Fonte: Mortatti, 2010

Todas as amostras de solo foram submetidas aos ensaios de caracterização geotécnica:

- massa específica dos sólidos (NBR 6508/1984);
- granulometria conjunta (NBR 7181/1984), com e sem o uso de defloculante e
- limites de liquidez e de plasticidade (respectivamente, NBR 6459/1984 e NBR 7180/1984).

Além disso, elas foram submetidas aos ensaios químicos: fluorescência de raios x; Ensaio de macronutrientes: pH; teor de matéria orgânica; CTC- capacidade de troca catiônica.

As amostras de vinhaça foram coletadas de uma Usina de Cana de Açúcar da região de estudo e submetidas aos seguintes ensaios de caracterização química antes e após os ensaios de difusão:

- Demanda química de oxigênio (DQO) conforme o método colorimétrico do refluxo fechado;
- pH;
- concentração de ácidos orgânicos voláteis, segundo DiLallo (1961);
- presença de elementos químicos (Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, As, Mg, Mn, Na, Pb, Rb, Sr, V, Zn) por ICP-MS.

A amostra de solo utilizada nos ensaios de difusão foi aquela coletada entre as profundidades de 2,0 a 3,0m.

### Ensaio de Difusão

As células de difusão foram confeccionadas a partir de colunas de PVC com reservatório fechado com tampas de acrílico com abertura superior para alimentação da vinhaça, conforme a Figura 2.

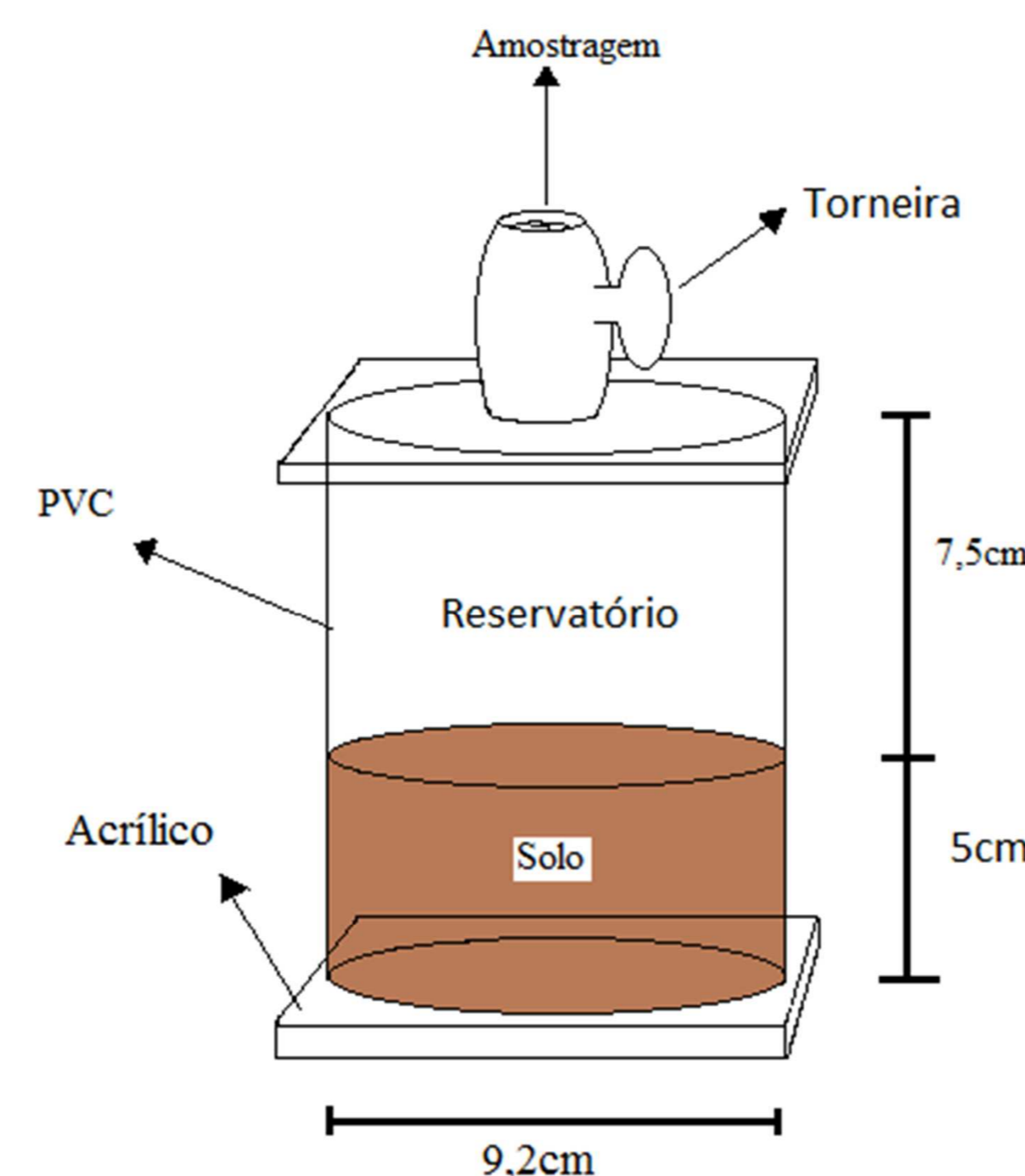


Figura 2: Célula de difusão adaptada para o ensaio.

Foram realizados 2 ensaios, o segundo sendo uma duplicata. Nos ensaios, depois de preparada a célula, colocado o corpo-de-prova de solo, foi preenchido o reservatório superior com água destilada e reservada por aproximadamente 72 horas. Após a saturação do solo com a água destilada, retirou-se a água por meio de pipeta graduada e adicionou-se a vinhaça in natura, caracterizada previamente. Em intervalos de, em média, 72 horas, eram coletadas amostras da solução do reservatório, através do orifício na tampa superior (Figura 2), por meio de uma pipeta graduada, para monitoramento da concentração ao longo do tempo.

No final do primeiro ensaio, o corpo-de-prova de solo foi dividido em camadas de espessuras próximas de 1cm cada, para determinar a distribuição de concentrações de vinhaça no solo ao longo da profundidade, através da análise química por espectrometria de fluorescência de raios X. Para o segundo ensaio, o corpo-de-prova de solo foi dividido em três partes com espessuras aproximadamente iguais e submetido às análises de pH, matéria orgânica e CTC (capacidade de troca catiônica).

## Apresentação de Análise dos Resultados

### Análise do solo:

Tabela 1: Resultados da fluorescência de raios-X da amostra de solo no primeiro ensaio.

Amostra	Elemento químico				
	Solo1	Solo2	Solo3	Solo4	Solo5
	z = 2,0m a 3,0m				
SiO <sub>2</sub> (%)	45,00	53,80	55,80	56,40	55,10
TiO <sub>2</sub> (%)	3,83	2,86	2,86	2,90	2,94
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	27,40	22,20	22,70	22,40	21,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	14,30	10,30	10,30	10,40	10,50
MnO(%)	0,06	0,04	0,04	0,05	0,04
MgO (%)	0,05	0,08	0,07	0,07	0,06
CaO (%)	0,10	0,07	0,04	0,04	0,04
Na <sub>2</sub> O(%)	0,06	0,06	0,06	0,07	0,06
K <sub>2</sub> O (%)	0,02	0,17	0,14	0,12	0,11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,19	0,27	0,20	0,19	0,18
Perda (105 oC) (%)	1,09	3,15	1,03	1,07	2,16
P.F.(1000oC) (%)	7,74	6,92	6,66	6,19	7,15
As(mg g-1)	5,60	4,60	5,50	4,70	5,20
Ba (mg g-1)	50,00	41,00	33,00	34,00	36,00
Cr (mg g-1)	63,00	46,00	45,00	44,00	35,00
Cu (mg g-1)	36,00	29,00	28,00	28,00	29,00
Ga (mg g-1)	20,00	15,50	17,20	14,50	16,20
Mo(mg g-1)	4,30	3,90	3,40	3,90	3,70
Nb (mg g-1)	37,00	29,00	29,00	29,00	31,00
Ni (mg g-1)	7,40	4,70	4,90	3,70	4,30
Pb (mg g-1)	8,30	11,30	10,20	10,50	11,30
Rb (mg g-1)	<2	3,50	2,50	3,20	3,80
*S (mg g-1)	117,00	174,00	176,00	180,00	168,00
Sn (mg g-1)	<4	<4	5,90	<4	<4
Sr (mg g-1)	23,80	23,00	22,00	22,00	23,00
Th (mg g-1)	14,40	9,00	9,60	8,90	10,20
V (mg g-1)	218,00	195,00	197,00	192,00	212,00
Y (mg g-1)	6,90	6,10	6,10	5,60	6,00
Zn (mg g-1)	50,00	62,00	76,00	73,00	74,00
Zr (mg g-1)	581,00	483,00	491,00	468,00	485,00

### Caracterização Físico-Química da Vinhaça:

Tabela 2: Resultado da análise de cromatografia.

Amostra	Acetato CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Formiato HCOO <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N
Vinhaça mg/L	7878,000	nd	nd	1321,000	nd	1297,000	nd	nd
Vinhaça %	0,790	nd	nd	0,130	nd	0,130	nd	nd
LD mg/L	0,010	0,005	0,001	0,015	0,005	0,010	0,005	0,003
Amostra	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P	
Vinhaça mg/L		25,200	23,900	3663,000	360,000	639,000	15,800	
Vinhaça %		0,003	0,002	0,370	0,040	0,060	0,002	
LD mg/L	0,004	0,020	0,020	0,050	0,030	0,050	0,015	

LD - Limite de detecção

Tabela 3: Análise Físico-Química da vinhaça bruta e das coletas feitas em tempos regulares.

Fluido	pH_1	AOV_1 (mgAc/L)	DQO_1 (mgO <sub>2</sub> /L)	Fluido	pH_2	AOV_2 (mgAc/L)	DQO_2 (mgO <sub>2</sub> /L)
VINHAÇA BRUTA (08/09/10)	4,1	5.708,2	29.800,0	VINHAÇA BRUTA (30/03/2011)	5,92	4.281,1	19.109,0
ÁGUA DESTILADA (24/09/10)	7,6	29,6	< LD*	ÁGUA DESTILADA (30/03/2011)	7,1	13,2	< LD*
VINHAÇA 1 (24/09/10)	4,6	5.351,4	23.300,0	VINHAÇA 1 (01/04/2011)	5,8	2.616,2	14.394,0
VINHAÇA 2 (27/09/10)	4,5	3.864,9	20.875,0	VINHAÇA 2 (04/04/2011)	5,65	2.973,0	12.160,0
VINHAÇA 3 (30/09/10)	5,0	3.448,7	17.250,0	VINHAÇA 3 (08/04/2011)	5,93	2.944,1	10.092,0
VINHAÇA 4 (04/10/10)	5,8	2.854,1	12.550,0	VINHAÇA 4 (11/04/2011)	6,62	2.560,1	8.603,0
VINHAÇA 5 (07/10/10)	6,5	2.497,3	9.300,0	VINHAÇA 5 (15/04/11)	8	1.500,2	9.480,0

\*LD = limite de detecção = 12,2 mgO<sub>2</sub>/L

Tabela 4 Resultado de macronutrientes da amostra de solos.

	Célula 01 Camada 01	Célula 01 Camada 02	Célula 01 Camada 03	Célula 02 Camada 01	Célula 02 Camada 02/03
pH (CaCl <sub>2</sub> )	5,7	5,9	6,0	6,1	6,2
pH (H <sub>2</sub> O)	6,5	6,7	6,8	6,9	7,0
Mat.Orgânica %	1,2	0,9	0,7	1,4	0,9
C.T.C	5,25	4,7	4,1	7,0	5,2

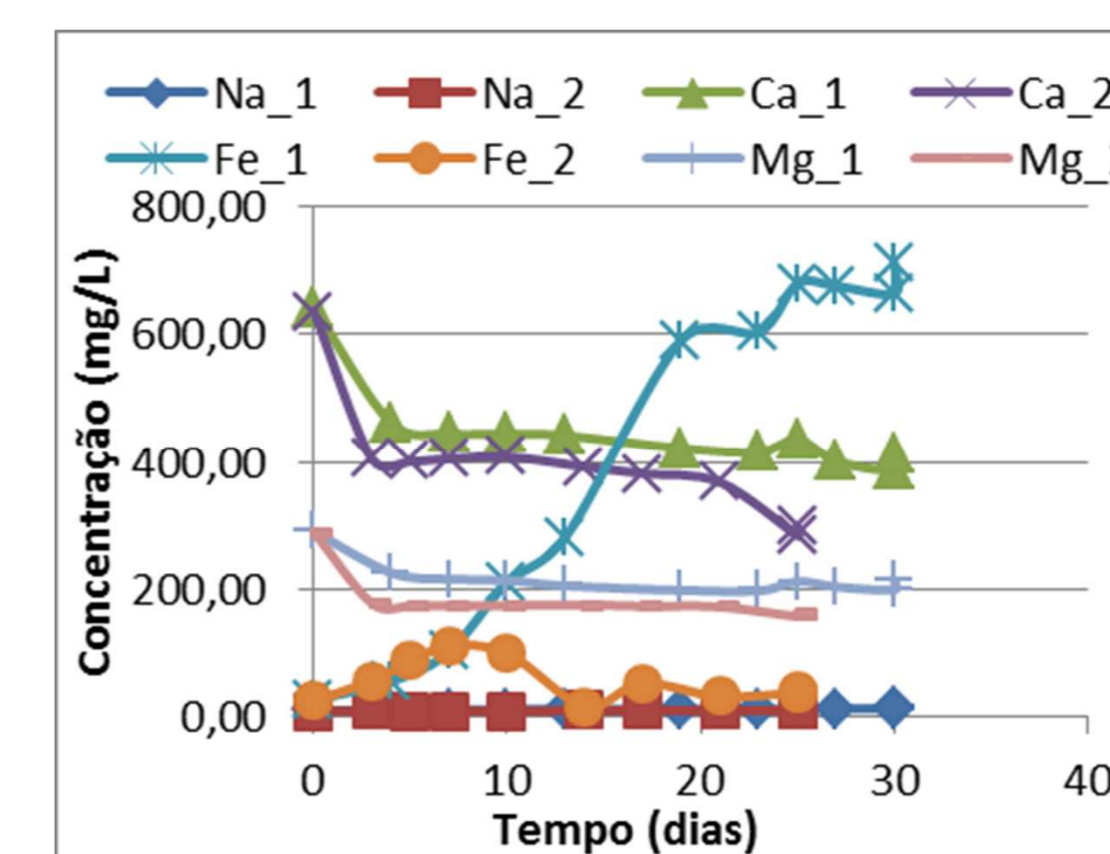


Figura 3: Gráfico de Na,Ca, Fe e Mg versus tempo

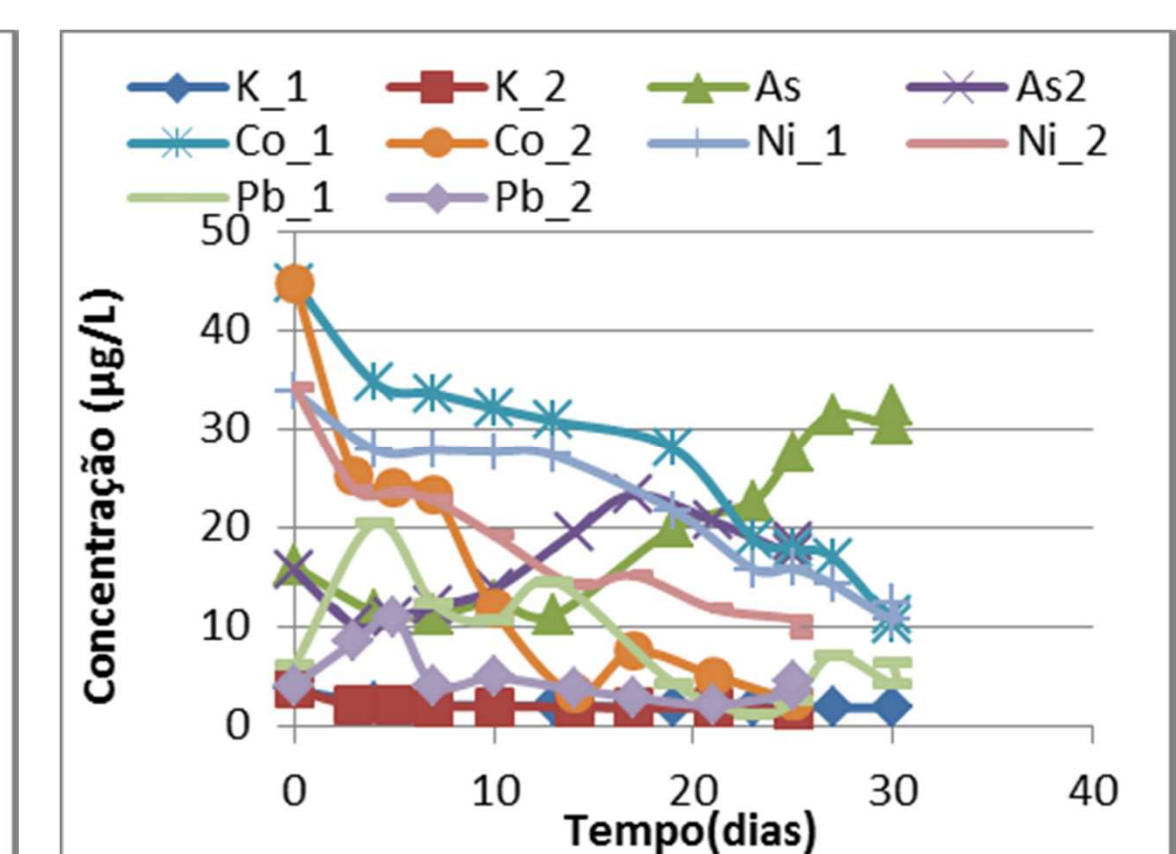


Figura 4: Gráfico de K,As, Co, Ni e Pb versus tempo

## Considerações Finais

As amostras de solo apresentam textura de areia argilo-siltosa, com leve microagregação. As análises químicas não apontaram diferenças de concentrações significantes entre as 5 camadas de solo na célula de difusão. No entanto, nas análises comparando o solo antes e após o ensaio, houve alterações significantes nas concentrações de Cr, V, Zn, Zr, Th.

Os resultados relativos à vinhaça mostram que ela possui alto índice poluente pelo seus altos valores de DQO e AOV, no entanto observou-se, dos resultados das análises físico-químicas, que estas concentrações diminuíram ao longo do tempo, enquanto que a do pH aumentou.

De acordo com a CETESB nenhum dos resultados da análise dos solos após efetuado o ensaio encontrou-se acima dos valores de alerta ou intervenção.