UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

IMPACTOS DA INFILTRAÇÃO DA VINHAÇA DE CANA NO
AQUÍFERO BAURU

Seiju Hassuda

Orientador: Prof. Dr. Aldo da Cunha Rebouças

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Área de Concentração: Recursos Minerais e Hidrogeologia

São Paulo
1989

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

IMPACTOS DA INFILTRAÇÃO DA VINHAÇA DE CANA NO
AQUÍFERO BAURU

Seiju Hassuda

Orientador: Prof. Dr. Aldo da Cunha Rebouças

DEDALUS - Acervo - IGC

30900005049

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO EXAMINADORA

	nome
Presidente:	Dr. A.C.Rebouças
Examinadores:	Dr. C.C.A.Silva
	Dr. J.M.B.Mendes

ass.

Three handwritten signatures in blue ink, each written over a horizontal line. The first signature is for the President, and the next two are for the examiners.

São Paulo
1989

ÍNDICE

	PG
LISTA DE FIGURAS.....	III
LISTA DE TABELAS.....	VI
RESUMO.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
1 - INTRODUÇÃO.....	01
1.1. Considerações Gerais.....	03
1.2. Localização.....	05
1.3. Objetivos.....	08
1.4. Agradecimentos.....	09
2 - METODOLOGIA.....	11
2.1. Pesquisa bibliográfica.....	11
2.2. Investigações geofísicas.....	12
2.2.1. Eletrorresistividade.....	12
2.2.2 Eletromagnético indutivo.....	15
2.3. Implantação de piezômetros.....	17
2.4. Levantamento plani-altimétrico e medidas de nível d'água.....	20
2.5. Coleta e análise físico-química de amostras.....	20

2.5.1. Vinhaça.....	20
2.5.2. Sedimentos.....	21
2.5.3. Água subterrânea.....	22
3 - APRESENTAÇÃO, DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS DADOS.....	25
3.1. Quadro Geológico.....	26
3.2. Quadro Hidrogeológico.....	26
3.3. Investigações geofísicas.....	28
3.4. Composição da Vinhaça.....	34
3.5. Impacto na Zona Não-Saturada.....	38
3.6. Impacto na Água Subterrânea.....	46
3.6.1. Potenciometria.....	46
3.6.2. Dados físico-químicos da água dos piezômetros e da cacimba.....	50
4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	82
5 - CONCLUSÕES.....	86
6 - BIBLIOGRAFIA.....	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Bloco de diagrama esquemático dos domínios Hidro-geológicos do Estado de São Paulo com localização das indústrias açúcar-álcooleiras.....	02
Figura 02 - Mapa de localização da área de estudo.....	06
Figura 03 - Planta da área de estudo.....	07
Figura 04 - Mapa de locação das sondagens e caminhamentos elétricos.....	14
Figura 05 - Mapa de locação dos caminhamentos eletromagnéticos.....	16
Figura 06 - Esquema do piezômetro instalado.....	18
Figura 07 - Planta da área de estudo com locação de piezômetros.....	19
Figura 08 - Mapa de locação da cacimba e poços tubulares.....	23
Figura 09 - Perfil litológico dos poços tubulares existentes na proximidade da área de estudo.....	27
Figura 10 - Perfil geológico da área de estudo obtido através das sondagens elétricas.....	30
Figura 11 - Perfis de resistividade aparente (MENDES, 1987)....	31
Figura 12 - Perfis de resistividade aparente (MENDES, 1987)....	32
Figura 13 - Perfis de resistividade aparente (MENDES, 1987)....	33
Figura 14 - Levantamento eletromagnético (EM 31-V) (MENDES, 1987).....	35

Figura 15 - Levantamento eletromagnético (EM 34-20mH) (MENDES, 1987).....	36
Figura 16 - Dados da análise físico-química dos sedimentos da zona não saturada.....	40
Figura 17 - Histograma da precipitação e infiltração e, medidas de nível estático nos piezômetros.....	48
Figura 18 - Potenciometria da área de estudo.....	49
Figura 19 - Diagrama de Piper.....	54
Figura 20 - Mapas de isovalores de pH.....	56
Figura 21 - Mapas de isovalores de condutividade elétrica.....	58
Figura 22 - Mapas de isoconcentração de potássio.....	60
Figura 23 - Mapas de isoconcentração de sódio.....	61
Figura 24 - Mapas de isoconcentração de magnésio.....	62
Figura 25 - Mapas de isoconcentração de cálcio.....	63
Figura 26 - Mapas de isoconcentração de manganês.....	66
Figura 27 - Mapas de isoconcentração de ferro.....	68
Figura 28 - Mapas de isoconcentração de alumínio.....	70
Figura 29 - Mapas de isoconcentração de cloreto.....	72
Figura 30 - Mapa de isoconcentração de fosfato.....	75
Figura 31 - Mapas de isoconcentração de bicarbonato.....	77

Figura 32 - Mapas de isoconcentração de nitrogênio.....	79
Figura 33 - Mapas de isoconcentração de TOC.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Dados da Interpretação das sondagens elétricas.....	30
Tabela 02 - Composição físico-química da vinhaça.....	37
Tabela 03 - Ácidos orgânicos existentes na vinhaça.....	39
Tabela 04 - Dados físico-químicos da vinhaça, cacimba e piezômetros.....	51
Tabela 05 - Elementos químicos que excederam padrões de potabilidade.....	52

RESUMO

A área estudada está localizada no município de Novo Horizonte, situado no centro-oeste do Estado de São Paulo. Na região, ocorrem sedimentos cretáceos do Grupo Bauru que constituem um aquífero livre e poroso, explorado para fins de abastecimento doméstico e industrial.

Sobre este aquífero, cuja extensão no Estado de São Paulo é de 104.000 km², a atividade canavieira tem apresentado um grande crescimento, fazendo com que um grande volume de vinhaça, se infiltre no solo e cause uma considerável poluição hídrica, já considerada crítica em certas áreas.

Este trabalho enfoca a problemática da infiltração da vinhaça numa área piloto do aquífero Bauru. Seu objetivo básico foi o desenvolvimento de metodologia de campo para determinação do impacto dessa prática.

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

Face aos resultados obtidos, faz-se necessário aplicar urgentemente a legislação que permita efetiva proteção dos recursos hídricos subterrâneos, principalmente porque a atividade em questão gera grande volume de efluente, disposto diretamente sobre importantes domínios aquíferos do Estado de São Paulo, na forma de infiltração ou fertirrigação.

ABSTRACT

The study area is located in Novo Horizonte which is in the central west region of the state of São Paulo. The geology of the area is characterized by Cretaceous deposits of Bauru Group which is underlain by the Serra Geral Formation. The extent of Cretaceous aquifer in the state of São Paulo is 104.000 km² (square kilometres) and therefore constitutes a major exploitable aquifer. This aquifer is used for domestic and industrial water supplies.

Sugar cane milling is a major economic activity in the region and sugar cane is widely cultivated over the aquifer. Groundwater may become polluted from the sugar cane milling process from the infiltration of molasses (alcohol production residues). Many milling operations produce large volumes of molasses and groundwater pollution, from molasses infiltration, is considered high in these areas.

This thesis focuses on the problem of molasses infiltration in the pilot area of Bauru aquifer. The main purpose of the study has been to develop field methodology to determine the impact of molasses infiltration.

The results of this research indicate molasses infiltration has caused the groundwater to become polluted making it inadequate for human consumption. The following measures were found in water which exceeded drinking water standards: ammonia nitrogen >0.005 mg/l to 9.8 mg/l; magnesium 12.0 to 210.0 mg/l; aluminum >0.02 to 23.0 mg/l; iron 5.0 to 60.0 mg/l and chloride 4.0 to 640.0 mg/l.

The results from this research suggest the applicability of existing legislation could allow effective protection of groundwater resources. Presently sugar cane milling generates large volumes of effluents which are directly disposed on important aquifers in state of São Paulo by infiltration or liquid fertilization (irrigation). These sugar cane milling practices must abide by legislation to protect potable groundwater.

1 - INTRODUÇÃO

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

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

Em 1931, passou a vigorar o decreto Nº. 19.717 que regulamentou a mistura de 5% de álcool à gasolina, dando um pequeno impulso ao processo de industrialização da cana-de-açúcar. Porém, é em 1975 que a indústria alcooleira vai ter seu grande impulso, com a institucionalização do PRÓALCOOL - Programa Nacional do Álcool (decreto Nº. 76.593, de 14/11/75) que visava ao atendimento das necessidades dos mercados interno e externo e à produção de biocombustível automotivo, principalmente.

Desde então, houve um crescente aumento da produção de álcool. Em 1986, foram produzidos 11 milhões de m³, gerando 144 milhões de m³ de efluente, denominado vinhaça.

A produção de álcool anidro em larga escala para atender a indústria automotiva trouxe consigo implicações que comprometem seriamente a preservação do meio-ambiente em nosso país e, em particular, no Estado de São Paulo, onde se encontram 153 indústrias açúcar-alcooleiras, responsáveis por 60% da produção nacional de álcool (Figura 01).

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

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

Figura 01 - Bloco diagrama esquemático dos domínios Hidrogeológicos do Estado de São Paulo com localização das indústrias açúcar-alcooleiras

Este aquífero, cuja extensão total é de 104.000 km² no Estado de São Paulo, comporta-se em sua maior parte como aquífero livre, sedimentar, com aproximadamente 15 mil poços produtores. Sobre a região em que ele se estende, é desenvolvida a atividade canavieira com generalizada prática de infiltração, o que põe em evidência o risco de contaminação do aquífero Bauru.

1.1 - Considerações Gerais

A vinhaça possui alta concentração de matéria orgânica e substâncias inorgânicas que podem causar danos ao meio ambiente. Em outros países, como medida de minimização do impacto, a vinhaça sofre tratamento através de lagoa de estabilização, filtros biológicos, floculação e tratamento químico, evaporação, incineração e osmose reversa. Ela ainda é utilizada in natura como fertilizante e também como matéria prima para produção de biogás e proteínas unicelulares.

No Brasil, inicialmente, os efluentes eram lançados diretamente nos cursos d'água. Em 1978, as portarias MINTER Nº. 323, de 29/11/78 e MINTER Nº. 158, de 03/11/80, passaram a proibir o seu lançamento direto ou indireto em mananciais superficiais.

A partir desta data, passou-se a utilizar a prática do descarte da vinhaça em tanques de decantação e áreas de infiltração, motivada pela grande extensão territorial existente no país. Os tanques de decantação têm como objetivo básico a retenção dos constituintes sólidos, com a evaporação da parte líquida. Nas áreas de infiltração, a vinhaça é depositada no solo para ser absorvida.

Entretanto, com a descoberta da propriedade fertilizante da vinhaça pelas pesquisas agronômicas, ela passou a ser utilizada para irrigar e adubar as áreas de plantio de cana. Esta prática é utilizada em conjunto com a do descarte, uma vez que a irrigação torna-se viável apenas nas áreas onde o custo de fertilização cobre o custo de transporte.

Em 05/06/84, a resolução CONAMA Nº. 0002 determinou a efetivação de estudos e apresentação de um projeto de resolução contendo normas para o controle da poluição causada pelos efluentes das destilarias de álcool e pelas águas de lavagem da cana.

Posteriormente, em 23/01/86, a resolução CONAMA Nº 0001, passou a exigir a Avaliação de Impacto Ambiental (AIA) e o Relatório de Impacto Ambiental (RIMA) para novas indústrias instaladas ou qualquer ampliação efetuada nas já existentes.

Conforme pode se observar pelo processo de evolução da indústria canavieira, nunca houve a preocupação com a proteção do solo e das águas subterrâneas contra a poluição por esse tipo de atividade industrial, a nível nacional. Entretanto, no Estado de São Paulo, vigora atualmente a Lei Nº. 6134, de 02/06/88, cujo artigo 5º, determina que "os resíduos líquidos, sólidos ou gasosos, provenientes de atividades agropecuárias, industriais, comerciais ou de qualquer outra natureza, só poderão ser conduzidos ou lançados de forma a não poluírem as águas subterrâneas."

A Usina São José da Estiva, proprietária da área de estudo, destina atualmente toda a vinhaça produzida a áreas de plantios. Somente nos dias de chuvas, quando o acesso torna-se impossível, o efluente é descartado por infiltração. Entretanto, no passado, quando a aplicação da vinhaça em áreas de plantio não era prática comum, a usina descartou a vinhaça por 9 anos na área que hoje é objeto de estudo.

1.2 - Localização

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

A área de estudo, com cerca de 27 ha, está situada a aproximadamente 2 km a SE da cidade de Novo Horizonte (Figura 02). Apresenta uma topografia suave, com declividade de 4% e curvas de nível subparalelas a paralelas. Ela compreende a zona de infiltração da vinhaça e a zona de proteção do Córrego da Estiva (Figura 03).

A área em questão é de propriedade da Usina São José da Estiva, que passou a operá-la na safra 1975/1976. A zona de infiltração recebeu aproximadamente 348.000 m³/ano de vinhaça, até 1984/1985. Atualmente, recebe o produto somente nos dias de chuva, quando o acesso às áreas de fertirrigação torna-se impossível. A vinhaça é depositada em tanques escavados nos locais de cotas mais elevadas e distribuída por gravidade pela zona de infiltração, através de sulcos ou canais.

O CEPAS - Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas do Instituto de Geociências da USP, através dos contratos FINEP/PADCT Nº 53/84/0755/00 e Nº 43/87/1042/00, em colaboração com a CETESB, através da Divisão de Solos e Águas Subterrâneas, tem pesquisado os impactos da indústria canavieira nas águas subterrâneas, resultando nesta Dissertação de Mestrado.

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

Figura 02 - Mapa de localização da área de estudo

Figura 03 - Planta da área de estudo

1.3 - Objetivos

O presente trabalho enfoca a problemática da infiltração de vinhaça numa área piloto do aquífero Bauru, situada próximo à cidade de Novo Horizonte-SP. Os objetivos básicos do trabalho foram:

- desenvolvimento de metodologias de campo em áreas de disposição do produto;
- determinação do impacto da infiltração da vinhaça na qualidade físico-química do solo e águas subterrâneas na área de estudo;
- oferecer subsídios à legislação de proteção das águas subterrâneas.

Deste modo, pretende-se estabelecer métodos de campo compreendendo as seguintes etapas: caracterização físico-química da vinhaça, mapeamento de sua influência na zona não saturada e nas águas subterrâneas através da aplicação de métodos geofísicos, amostragem dos sedimentos da zona não saturada para análises físico-químicas, instalação de piezômetros para determinação de fluxo e caracterização físico-química da água subterrânea.

Assim, os aspectos aqui analisados resultam de um trabalho pioneiro, cujo objetivo principal é apresentar uma metodologia para monitorização da qualidade das águas subterrâneas em áreas de disposição de vinhaça. Cumpre ressaltar que ele procura contribuir para a complementação da legislação vigente, que protege os mananciais subterrâneos das práticas de descarte e irrigação da vinhaça de uma forma genérica. Ainda vale salientar que se encontra em tramitação uma nova legislação das águas subterrâneas, juntamente com a nova constituição estadual. Entretanto, seu conteúdo não dá o devido valor ao impacto gerado pela indústria alcooleira.

1.4 - Agradecimentos

A realização deste trabalho foi possível devido ao auxílio e à colaboração de várias pessoas e entidades, às quais o autor externa a sua mais sincera e profunda gratidão:

Ao professor Dr. Aldo da Cunha Rebouças, do Instituto de Geociências e Diretor do Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas - CEPAS/IGUSP, pela orientação em todos os momentos do trabalho e por possibilitar a obtenção de recursos para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao engenheiro agrônomo Rodrigo César de Araújo Cunha, por permitir a utilização da infraestrutura da Companhia Estadual de Tecnologia Ambiental - CETESB, além das discussões e sugestões importantes sobre o tema do trabalho.

Ao diretor do Instituto Geológico, Julian Garcia Alves de Almeida, e chefe da seção de hidrogeologia, Geraldo Hideo Oda, pela liberação das horas de trabalho para redação da dissertação.

Ao chefe do Departamento de Geologia Econômica e Geofísica Aplicada, Prof. Dr. Evaristo Ribeiro Filho, por permitir a utilização da infraestrutura do departamento.

Aos professores José Milton Benetti Mendes, Nelson Ellert, John Greenhouse e Mark Monier Willians, pela execução do levantamento geofísico.

Aos colegas Luís Paulo Machado Poppe, Antônio Osmar Brentan Segura, Bruno Maset Filho, Elton Gloeden, Daniel Caminero Gomes, Elza Yuriko Onishi Bastian e Maria José de Barros Fraccaroli pela ajuda nos trabalhos de campo.

Aos professores Alberto Pacheco, Uriel Duarte, Mária Szikszay, Annkarin Aurelia Kimmelman e Silva e Robert Cleary pela disposição para a troca de idéias e esclarecimentos sobre dúvidas pertinentes ao assunto em questão.

Aos engenheiros Mario H. Saijo e Rogério Teixeira Dias pela realização do levantamento plani-altimétrico. E a Helena Leiko Endo, meus sinceros agradecimentos pela ajuda nos trabalhos de computação.

Aos pós-graduandos do Departamento de Geologia Econômica e Geofísica Aplicada, Renô Peixoto Batista, Sueli Yoshinaga, Mara Akie Iritani, Maria Amélia de Souza Menezes, Ricardo César Aoki Hirata e Maria Tereza Cleary, que, além do constante incentivo, auxiliaram com discussões interessantes.

À geóloga Elisabeth Hillairet Parisot e ao engenheiro Nilson Guiguer Jr. pela colaboração nos trabalhos iniciais de campo.

À Usina São José da Estiva, na pessoa do gerente Sr. Otaviano Girotto, por permitir a instalação de equipamentos de campo na área de infiltração da vinhaça.

Ao Departamento de Águas e Energia Elétrica e à CETESB por colocarem à disposição toda infraestrutura das unidades de Novo Horizonte.

Aos diversos órgãos que contribuíram através de financiamentos e fornecimento de bolsas de estudo para o desenvolvimento deste trabalho: Centro de Pesquisa de Águas Subterrâneas - CEPAS, Companhia Estadual de Tecnologia Ambiental - CETESB, Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES.

Finalmente, agradeço ao Instituto de Geociências, em especial aos professores e funcionários do Departamento de Geologia Econômica e Geofísica Aplicada e do Centro de Pesquisas de Águas Subterrâneas, pelo incentivo constante e ótimo ambiente de trabalho.

2 - METODOLOGIA

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

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

Da metodologia constaram pesquisa bibliográfica, investigações geofísicas, implantação de piezômetros, levantamento plani-altimétrico, medidas de nível d'água, e coleta e análise físico-química da vinhaça, dos sedimentos e da água subterrânea.

2.1 - Pesquisa bibliográfica

Foi realizada pesquisa bibliográfica visando ao estudo da geologia e hidrogeologia do Grupo Bauru. Estudou-se, também, a bibliografia referente à composição físico-química da vinhaça, os impactos ambientais causados por sua infiltração e as reações físico-químicas e biológicas que o infiltrado sofre no solo agrícola.

O estudo geológico e hidrogeológico do Grupo Bauru permitiu definir as características físicas do pacote sedimentar que ocorre na área de estudo. Estas características, de resto, contribuíram para a própria escolha da área de estudo e para o desenvolvimento da pesquisa.

As referências obtidas na pesquisa bibliográfica sobre a hidrogeologia permitiram definir os valores dos parâmetros hidrodinâmicos e a potencialidade hídrica do aquífero Bauru na área de interesse e, ainda, a sua composição físico-química.

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

As pesquisas concernentes aos impactos causados pela vinhaça no meio ambiente dizem respeito principalmente às águas superficiais. Apenas o levantamento realizado por FOUNDATION DE L'EAU (1983), faz um rápido diagnóstico sobre o impacto nas águas subterrâneas.

Os trabalhos existentes sobre as reações físico-químicas e biológicas da vinhaça com o solo agrícola contribuíram para a melhor compreensão do comportamento físico-químico da vinhaça no meio não-saturado.

Foi realizado, ainda, levantamento de dados sobre os poços tubulares existentes nas proximidades da área de estudo. Estes dados dizem respeito ao perfil litológico e à análise físico-químico da água subterrânea.

2.2 - Investigações geofísicas

A metodologia geofísica empregada envolveu a utilização dos métodos da eletrorresistividade e eletromagnético indutivo.

2.2.1 - Eletrorresistividade

A resistividade dos diferentes materiais constituintes do sub-solo varia principalmente em função da quantidade e da qualidade da água que ocupa seus interstícios. É a água, através dos íons dissolvidos, que transporta a corrente elétrica.

Assim, rochas de um mesmo tipo litológico podem apresentar resistividades diferentes em função da qualidade da água que as satura. A água subterrânea contaminada por substâncias químicas tende a apresentar uma resistividade menor que a água não contaminada, e esta diferença será tanto maior quanto maior for a quantidade de substâncias dissolvidas.

Do mesmo modo, quanto mais seca ou compacta for a rocha, maior será sua resistividade. Por isso, normalmente, as rochas sedimentares não saturadas apresentam resistividade bem mais elevada que as rochas saturadas, da mesma forma que as rochas sedimentares em relação às cristalinas.

Assim, os valores de resistividade dos materiais do sub-solo são um fator indicativo da presença de agentes poluentes nas águas subterrâneas. Os procedimentos de medida mais comuns são a sondagem e o caminhamento elétrico.

Nos dois casos, utiliza-se um arranjo de 4 eletrodos alinhados na superfície. Os eletrodos internos (M-N) servem para medir as diferenças de potencial e por isso são acoplados a um milivoltímetro. Os dois externos (A-B), para injeção de corrente elétrica no solo, sendo por isso ligados a uma bateria e a um miliamperímetro. Em princípio, quanto maior for a distância entre os eletrodos externos, maior será a profundidade de investigação.

Na sondagem elétrica, procura-se investigar em profundidade, sob um mesmo ponto do terreno, mantendo-se fixos os eletrodos de potencial e aumentando simétrica e progressivamente a distância entre os eletrodos de corrente.

No caminhamento, a investigação é lateral, a uma profundidade aproximadamente constante, o que é conseguido deslocando-se um arranjo fixo de 4 eletrodos ao longo do perfil que se quer estudar.

O primeiro procedimento presta-se mais à determinação da espessura e profundidade das camadas, e o segundo, às variações laterais de resistividade.

Foram executadas 6 sondagens elétricas, com o objetivo principal de determinar a espessura do pacote sedimentar, e 2.400 metros de caminhamento elétrico, com arranjos de eletrodos dimensionados para investigar profundidades em torno de 7,5 m, 12,5 m e 17,5 m. Os pontos investigados estão assinalados na Figura 04.

O equipamento utilizado foi um resistivímetro TDC-1000/12 da TECTROL, com seus acessórios.

Figura 04 - Mapa de locação das sondagens e caminhamentos elétricos

2.2.2 - Eletromagnético indutivo

É um método que possui muito em comum com o da eletrorresistividade. Nesse caso, a propriedade física medida é a condutividade elétrica, que é inversamente proporcional à resistividade.

O método se baseia na indução de correntes elétricas no solo através de campo magnético alternado, criado por uma bobina transmissora colocada na superfície. A intensidade da corrente vai depender da condutividade do solo, que pode ser lida diretamente em um equipamento ligado a uma bobina receptora. Esta, por sua vez, é ligada à transmissora através de um cabo de referência.

A profundidade de investigação depende da posição e do espaçamento entre as bobinas. Com o eixo das bobinas na posição horizontal, a condutividade medida corresponde a uma profundidade de 0,75 vezes a distância entre elas, e 1,5 vezes no caso do eixo ser mantido na posição vertical.

Os procedimentos de medida são os mesmos do caso anterior. No entanto, por apresentar resultados mais satisfatórios (MENDES, 1987), foi empregado apenas o caminhamento, num total de 5.600 metros, com arranjos que permitiram investigar profundidades em torno de 3,0 m, 6,0 m, 7,5 m e 15,0 m. Os pontos investigados estão assinalados na Figura 05.

Os equipamentos utilizados foram os modelos EM-31 e EM-34, da GEONICS, com espaçamento entre bobinas de 4 e 20 metros, respectivamente.

Figura 05 - Mapa de locação dos caminhamentos eletromagnéticos.

2.3 - Implantação de piezômetros

Com base na interpretação geofísica, foram escolhidos pontos correspondentes a anomalias condutoras, para implantação de piezômetros. Duas são as finalidades dos piezômetros: medição do nível para determinar a potenciometria e o fluxo da água subterrânea e coleta de amostra de água do aquífero para determinar o nível de poluição.

Os furos para construção dos piezômetros foram executados com trado manual de 100 mm de diâmetro.

Os piezômetros são constituídos de tubos de PVC de 75 mm de diâmetro, com ranhuras horizontais de 2 mm de espessura, no último metro. A porção ranhurada do tubo foi envolta com tela de material inerte de forma a reduzir o espaço das ranhuras, evitando-se, assim a entrada de material fino.

O espaço anular entre o tubo e o furo foi preenchido com cascalho até cobrir as ranhuras, servindo como pré-filtro. Acima dele colocou-se o próprio material retirado do furo, e na superfície, em volta da boca do tubo, foi construída uma laje de concreto que tem a função de selo sanitário (Figura 06).

Foram implantados 20 piezômetros para realizar a medição do nível estático, a descrição do perfil litológico e a coleta de amostras para análise físico-química.

Os piezômetros foram implantados em linhas paralelas à zona de infiltração, com distanciamento lateral de 100 m. Foram dispostos 7 piezômetros na primeira linha, 6 na segunda e 7 na terceira. Estas linhas distam, respectivamente, 25, 125 e 225 metros da zona de infiltração (Figura 07).

A primeira linha de piezômetros possui uma profundidade média de 6 m, a segunda de 4 m e terceira de 3 m.

Figura 06 - Esquema do piezômetro instalado

Figura 07 - Planta da área de estudo com locação de piezômetros

2.4 - Levantamento plani-altimétrico e medidas de nível d'água

Realizou-se levantamento plani-altimétrico da área de estudo, na escala 1:1000, com o objetivo de obter o mapa topográfico, e as cotas dos piezômetros.

O mapa topográfico de detalhe foi confeccionado para ser utilizado como mapa-base para os dados da investigação geofísica, das análises físico-químicas e das medidas de nível d'água dos piezômetros.

As cotas dos piezômetros foram obtidas por altimetria e utilizadas na confecção de mapas potenciométricos. A área do local foi determinada para cálculo das taxas de precipitação e de infiltração da vinhaça.

As medidas periódicas de nível estático permitiram determinar as suas flutuações sazonais e a direção e sentido do fluxo da água subterrânea, através da confecção de mapas potenciométricos.

As medições de nível estático constaram de 12 campanhas nos piezômetros, no período de outubro/85 a setembro/87.

2.5 - Coleta e análise físico-química de amostras

A coleta de amostras de vinhaça, sedimentos e água subterrânea foram efetuadas para fins de análise físico-química.

2.5.1 - Vinhaça

A coleta de vinhaça teve como objetivo definir seus principais parâmetros físico-químicos, principalmente porque os dados da composição química da vinhaça existentes na bibliografia eram restritos a fins agronômicos.

Assim, a amostra de vinhaça foi coletada no momento de disposição no solo, junto ao sistema de saída do veículo tanque de transporte. Ela foi acondicionada em galões plásticos de 5 litros.

Foram analisados 13 parâmetros químicos, pH e condutividade elétrica. A análise foi realizada pelo Laboratório de Química Inorgânica da CETESB, em setembro/1986 e abril/1987, segundo procedimentos descritos no Standards Methods (1985).

2.5.2 - Sedimentos

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

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

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

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

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

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

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

2.5.3 - Água subterrânea

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

A água da cacimba representa a água subterrânea em condições naturais, sem a interferência da vinhaça. Esta cacimba localiza-se na proximidade da área de estudo (Figura 08) e apresenta as mesmas características hidrogeológicas dos piezômetros: profundidade de 7,0 m, nível d'água a 4,5 m e perfil litológico constituído basicamente de arenito inconsolidado.

A água dos piezômetros é, na verdade, a água subterrânea sob o impacto da infiltração da vinhaça no aquífero.

Para a amostragem nos piezômetros, eles foram esgotados um dia antes da coleta. Este procedimento foi adotado para evitar a coleta de água estagnada nas unidades de amostragem.

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

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

Para as 2 últimas amostragens, utilizou-se procedimento de coleta e preservação diferente do anterior, com relação à amostra preservada com HNO_3 . Com o objetivo da determinação correta de metais solúveis e totais, essa amostra foi dividida em duas porções, uma foi filtrada em membrana com porosidade de 0,45 microns, transferida para

Figura 08 – Mapa de locação da cacimba e poços tubulares.

um frasco, preservada com HNO_3 ($\text{pH} < 2$) e analisada para determinação de metais em solução; a outra foi transferida para um frasco, preservada em HNO_3 e analisada para determinação de metais totais.

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

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

3 - APRESENTAÇÃO, DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS DADOS

As cargas de poluição dos componentes da vinhaça em águas superficiais encontram-se bastante estudadas. Entretanto, em subsuperfície, não se conhece o impacto que esses componentes causam às zonas não-saturada e saturada; ora esta avaliação torna-se possível somente com a compreensão de seu comportamento físico-químico e biológico, nessas zonas.

Dessa forma, com o objetivo de avaliar o impacto da infiltração da vinhaça nas zonas não-saturada e saturada, uma série de dados foram coletadas no campo, obedecendo-se à metodologia descrita no item anterior.

Os dados foram interpretados e discutidos de acordo com a seguinte sequência: quadro geológico, quadro hidrogeológico, investigações geofísicas, composição da vinhaça, impacto na zona não saturada e impacto na água subterrânea.

A descrição dos aspectos geológicos e hidrogeológicos somou-se às informações obtidas na consulta bibliográfica e às observações realizadas no campo.

Os dados de investigações geofísicas são os resultados de 45 dias de campo e da utilização dos métodos elétrico e eletromagnético.

Com o fim de determinar sua composição, foi coletada, a vinhaça descartada na área de estudo, e a escolha dos parâmetros para a análise físico-química teve por base os trabalhos publicados anteriormente.

Para o estudo do impacto na zona não-saturada, foi coletada e analisada, amostras de sedimentos em diferentes profundidades, na zona de infiltração da vinhaça.

Para a avaliação do impacto da água subterrânea foram implantados piezômetros, neles realizaram-se medidas de nível estático, e coleta de amostras d'água para análise físico-química.

3.1 - Quadro geológico

Na área de estudo, afloram sedimentos do Grupo Bauru, Cretáceo Superior, que ocupa cerca de 104.000 km² no Estado de São Paulo.

A evolução dos conhecimentos sobre o Grupo Bauru deve-se, principalmente, às intensas pesquisas realizadas nas últimas duas décadas. Dentre as diversas estratigrafias propostas, as mais aceitas são as de SUGUIO (1980), SOARES et al (1980) e ALMEIDA et al (1980), que subdividem o Grupo Bauru nas Formações Marília, Adamantina, Santo Anastácio e Caiuá.

Verifica-se a ocorrência, na área de estudo, da Formação Adamantina, que faz contato direto, na sua base, com os basaltos da Formação Serra Geral. Sua espessura varia de 20 a 50 metros, segundo as sondagens elétricas executadas por MENDES (1987) e dados de perfis de poços existente nas proximidades do local (Figura 09).

Essa formação pode ser encontrada, em outras áreas, repousando sobre a Formação Santo Anastácio, e as duas, em conjunto, podem apresentar espessuras de até 1000 metros.

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

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

3.2 - Quadro Hidrogeológico

Os sedimentos do Grupo Bauru constituem um sistema aquífero livre por quase toda a sua extensão, podendo apresentar localmente confinamento proporcionado pelas intercalações argilosas ou bancos calcíferos, ou ainda, com certa frequência, aquíferos suspensos.

Figura 09 - Perfil litológico dos poços tubulares existentes nas proximidades da área de estudo

A espessura relativamente pequena não proporciona uma boa vazão, quando a exploração da água subterrânea é feita somente nesta unidade sedimentar. Por este motivo, a maioria dos poços tubulares da região extraem água dos aquíferos Bauru e Serra Geral conjuntamente.

Entretanto, como esta pesquisa visa ao estudo do aquífero Bauru, uma vez que o impacto maior da infiltração da vinhaça fica ao nível deste aquífero, todo o enfoque estará voltado para ele.

No que diz respeito aos parâmetros hidrodinâmicos, o aquífero Bauru apresenta coeficiente de transmissividade entre $2,8 \cdot 10^{-3}$ e $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e capacidade específica entre 0 e 1 ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), na área de estudo (DAEE, 1972).

Quanto à composição química da água subterrânea na área, ela se caracteriza por apresentar resíduo seco entre 100-200 mg/l, e é predominantemente bicarbonatada cálcica. Entretanto, em outras áreas, localmente, podem ser encontradas águas bicarbonatadas sódicas ou cloretadas sódicas, segundo DAEE (1976) e CAMPOS (1987).

O baixo valor de resíduo seco reflete a litologia predominantemente quartzosa do Grupo Bauru, e a presença de águas bicarbonatadas cálcicas pode ser atribuída, principalmente, à composição litológica, segundo REBOUÇAS (1976).

3.3 - Investigações geofísicas

A campanha geofísica consistiu na utilização de dois métodos: eletromagnético indutivo e eletrorresistividade.

Para determinar a mancha de poluição, foi utilizado o mesmo procedimento de caminhamento para ambos os métodos. A diferença está no fato do primeiro utilizar um campo magnético alternado para induzir corrente elétrica no solo e as medidas serem expressas em condutividade elétrica. No segundo, a corrente é aplicada diretamente e as medidas são em resistividade.

Na primeira etapa, em setembro de 1985, foram executadas 6 sondagens elétricas e 2400 metros de caminhamento elétrico, com pontos de investigação a cada 10 metros e três

arranjos diferentes de eletrodos ($AB = 15$ metros, 25 metros e 35 metros), para investigar profundidades entre 5 e 17 metros, aproximadamente.

Na segunda etapa, em fevereiro de 1986, foram executadas 5600 metros de caminhada eletromagnética, com EM-31 e EM-34, primeiramente com pontos de investigação a cada 10 metros. Em seguida, com espaçamento de 20 metros entre as bobinas, e eixo na posição horizontal. Com estas disposições, as profundidades investigadas situaram-se em torno de 6 a 15 metros, respectivamente.

Os valores do caminhar elétrico e eletromagnético foram expressos em dB de resistividade e condutividade ($dB = 20 \log \text{valor medido} / \text{valor background}$). Para o método elétrico, os valores são negativos porque foi adotado o valor 1000 ohm.m para o "background". No caso do método eletromagnético os valores foram 15 mmho.m, para EM-31, e 20 mmho.m, para EM-34.

O levantamento geofísico determinou as áreas influenciadas pela infiltração da vinhaça. Estas áreas apresentam valores de resistividade baixa e condutividade alta em relação às áreas não afetadas pela vinhaça.

Os dados de interpretação das sondagens elétricas encontram-se na Tabela 01. Nela, observa-se que a última camada correspondente ao basalto, está situada a uma profundidade em torno de 30 metros (Figura 10), e que a resistividade da camada sobrejacente, que corresponde ao sedimento saturado, diminui da sondagem N^o. 01 para o N^o. 06.

No perfil I, os valores de resistividade aparente são mais baixos e homogêneos, pois foram medidos diretamente na zona de monitoração da vinhaça (Figura 11).

Já os perfis II e III apresentam um comportamento mais heterogêneo, onde os valores mais baixos de resistividade correspondem às áreas de fluxo preferencial, conferindo uma maior condutividade aos sedimentos. Na realidade, os valores baixos de resistividade nestes perfis representam zonas onde o material infiltrado sofreu deslocamento através do fluxo da água subterrânea (Figuras 12 e 13).

Os resultados obtidos pela aplicação dos métodos elétrico e eletromagnético se complementam. Em linhas gerais, observa-se que as áreas com baixa resistividade apresentam condutividade elevada. A correlação é coerente, uma vez que uma propriedade é inversamente proporcional à outra.

Tabela 01 - Dados da Interpretação das sondagens elétricas

SOND. ELÉTH. Nº	ESPESURA (M)	PROFUNDIDADE (M)	RESISTIVIDADE (OHM.M)
1	1	1	500
	2	3	2.000
	17	20	150
	10	30	40
	Ind.	> 30	> 300
2	1	1	80
	2	3	350
	25	20	40
	Ind.	> 20	> 300
3	3	3	100
	4	7	140
	23	30	35
	Ind.	> 30	> 300
4	1	1	120
	7	8	50
	24	32	20
	Ind.	> 32	> 300
5	1	1	500
	3	4	800
	27	31	20
	Ind.	> 31	> 300
6	3	3	500
	12	15	80
	20	35	25
	Ind.	> 35	> 300

Figura 10 - Perfil geológico da área de estudo obtido através das sondagens elétricas

Figura 11 - Perfis de resistividade aparente
(MENDES, 1987)

Figura 12 - Perfis de resistividade aparente
(MENDES, 1987)

Figura 13 - Perfis de resistividade aparente
(MENDES, 1987)

O levantamento eletromagnético realizado por EM-31 possui profundidade de investigação aproximada de 6 metros. Nele, observa-se um contraste muito grande entre os valores de condutividade das áreas de infiltração e de monitoração (Figura 14). Os dados do EM-34 confirmaram os resultados obtidos por EM-31, porém com valores de condutividade menores (Figura 15).

As áreas que apresentaram valores de resistividade abaixo do "background" foram consideradas como aquelas que sofreram interferência da vinhaça, e nelas foram instalados os piezômetros.

O levantamento realizado pelos dois métodos permitiu concluir que o produto infiltrado atingiu pelo menos 15 metros de profundidade, já que os valores de resistividade e/ou condutividade até esta profundidade apresentam anomalias condutoras.

3.4 - Composição da Vinhaça

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

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

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

A vinhaça gerada na indústria em estudo é proveniente de mosto misto, cuja análise físico-química é mostrada na Tabela 02. Pode-se observar que os dados são coerentes com os apresentados por ORLANDO F^o et al (1983), com exceção do cloreto, cujos valores não são apresentados no trabalho deste autor.

Figura 14 - Levantamento eletromagnético (EM 31-V)
(MENDES, 1987)

Figura 15 - Levantamento eletromagnético (EM 34-20 mH)
(MENDES, 1987)

TABELA 02 - Composição físico-química da vinhaça

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

* $\mu\text{S/cm}$

(1) composição química média da vinhaça de diferentes tipos de mostos

(2) vinhaça coletada na área de estudo, Usina São José da Estiva

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

Foi realizado, ainda, a análise dos ácidos orgânicos por cromatografia gasosa, que determinou, em ordem decrescente de concentração os seguintes ácidos: butílico, isobutílico, acético e propiônico (Tabela 03).

3.5 - Impacto na Zona Não-Saturada

A irrigação com vinhaça com vistas à fertilização do solo tem sido abordada através de uma série de estudos, principalmente com a finalidade de compreender o seu comportamento físico-químico nesse meio e também caracterizar o nível de aproveitamento dos nutrientes pelas plantas.

No entanto, para este estudo, foi necessário pesquisar o comportamento físico-químico da vinhaça no meio não-saturado, uma vez que o solo agrícola representa normalmente apenas parte do primeiro metro da zona não-saturada.

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

Na Figura 16 encontra-se apresentado os dados dos parâmetros físico-químicos que foram analisados, em diferentes profundidades, até o nível d'água subterrânea. O comportamento químico desses parâmetros na zona não-saturada é o objeto da discussão que segue.

Tabela 03 – Ácidos orgânicos existentes na vinhaça

ácidos orgânicos	teor na vinhaça * (mg/l)
ácido acético	11,250
ácido propiônico	13,000
ácido isobutílico	6,750
ácido butílico	550
ácido isovalérico	nd
ácido valérico	nd

* vinhaça diluída (1:50) originária da vinhaça concentrada da Usina São José da Estiva.
(DQO – 60.000 mg/l – sem diluição)

Figura 16 - Dados da análise físico-química dos sedimentos da zona não-saturada

- pH

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

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

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

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

- Condutividade Elétrica

Os valores de condutividade elétrica encontrados nos sedimentos ficaram entre 300 e 1500 uS/cm. Entretanto, RANZANI (1956) obteve valores de até 10.700 uS/cm no primeiro metro de solo, em área de deposição da vinhaça, uma semana após a sua infiltração. Os baixos valores de condutividade elétrica obtidos na área de estudo podem ser atribuídos ao fato da amostragem dos sedimentos ter sido coletada um ano após a interrupção da disposição periódica de vinhaça nos sulcos de infiltração, fazendo com que parte dos íons trocáveis tenham sido lixiviados.

Esse aumento de condutividade elétrica também foi observado em solos agrícolas. MAZZA (1985) constatou que a condutividade elétrica do solo agrícola nas áreas de fertirrigação deve estar sempre abaixo de 1200 uS/cm, pois acima deste valor verifica-se uma drástica redução na velocidade de crescimento da cana-de-açúcar.

O aumento da condutividade elétrica encontra-se diretamente correlacionado aos cátions, que são facilmente adsorvidos na zona não-saturada. Deles, os mais susceptíveis à adsorção foram potássio (K^+), sódio (Na^+), cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), hidrogênio (H^+) e alumínio (Al^{3+}), conforme se vê na Figura 16.

Deste modo, os baixos valores de condutividade elétrica refletem o intenso processo de lixiviação da zona não-saturada pelas águas pluviométricas. Este fato se torna negativo, ao se considerar que os íons lixiviados são transferidos para a água subterrânea.

- Sódio, Potássio, Magnésio, Cálcio, Hidrogênio e Alumínio

A análise química dos sedimentos permitiu constatar que os cátions sódio (Na^+), potássio (K^+), cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), hidrogênio (H^+) e alumínio (Al^{3+}) representam 99% da concentração dos íons analisados.

A reação responsável pela alta concentração desses cátions na zona não-saturada é a troca iônica ou adsorção. O parâmetro que determina se é o cátion ou ânion que sofre a reação de troca iônica é o pH de equilíbrio da solução do solo (MAZZA, 1985). Os sedimentos da área de estudo possuem pH favorável à adsorção dos cátions, devido, principalmente, à matéria orgânica proveniente da vinhaça e aos óxidos de ferro existentes nas camadas limoníticas.

Na Figura 16, nota-se que o sódio e o potássio possuem altos valores de concentração somente abaixo da profundidade entre 0,5 e 1,0 m, na zona não-saturada. O sódio apresenta valor de 0,02 meq/100 g de sedimento, no primeiro metro, e, abaixo desta profundidade, de 0,06 meq/ 100 g de sedimento. Para o potássio, os valores são de 0,5, no primeiro metro, e 1,0, abaixo desta profundidade.

O magnésio e cálcio apresentam maiores valores de concentração, entre 1,0 e 4,0 m: para o magnésio, entre 0,5 e 1,0 meq/100 g de sedimento, e para o cálcio, entre 1,0 e 3,0 meq/100 g de sedimento.

Potássio e sódio de um lado, magnésio e cálcio de outro, apresentam comportamentos químicos similares entre si na zona não-saturada, porque também possuem propriedades atômicas similares. Além disso, os baixos valores desses cátions no primeiro metro devem-se provavelmente à lixiviação pluviométrica, uma vez que a coleta dos sedimentos, como já se disse, foi realizada um ano após a interrupção da infiltração da vinhaça.

O hidrogênio, ao contrário, apresenta valores maiores até a profundidade de 1,0 m. Os valores de hidrogênio no primeiro metro foram de 2,0 meq/100 g de sedimento, e abaixo desta profundidade, os valores variaram entre 0,0 e 0,2 meq/100 g de sedimento. O alto valor do hidrogênio no primeiro metro da zona não-saturada pode ser atribuído à pluviometria.

O alumínio apresenta valor de concentração praticamente constante, entre 0,05 e 0,15 meq/ 100g de sedimento, com pequena oscilação da superfície do terreno até o nível d'água.

As reações de troca iônica também foram identificadas como as mais importantes dentre todos os processos de reações físico-químicas em solo agrícola por VAN RAIJ (1969), NUNES et al (1982), BERTON et al (1983), ALBUQUERQUE et al (1984), CAMARGO et al (1983), CAMARGO et al (1984), COLETI et al (1983), RODELLA et al (1983), MAZZA (1985), ANDRIOLI (1986) e CUNHA et al (1986).

- Ferro, Manganês e Zinco

Além dos cátions acima discutidos, também foram encontrados, nos sedimentos da zona não-saturada, ferro (Fe^{2+}), manganês (Mn^{2+}), e zinco (Zn^{2+}). Estes cátions, no entanto, representam apenas parte do 1% de íons adsorvidos na zona não-saturada.

O ferro apresentou valores de concentração pouco mais altos que o zinco e o manganês, entre 20,0 e 60,0 ug/g de sedimento. Para o manganês, os valores ficaram entre 0,2 e 1,5 ug/g de sedimento, e para o zinco entre 0,1 e 0,5 ug/g de sedimento.

Os valores de concentração de ferro e manganês adsorvidos foram baixos. Entretanto, vale ressaltar que estes cátions foram observados na zona não-saturada, nas camadas limoníticas, na forma de óxidos e hidróxidos. Já o zinco apresenta teores baixos nos sedimentos da zona não-saturada devido à sua baixa concentração na vinhaça.

- Fósforo

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

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

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

e

- Carbono e Nitrogênio

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

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

O nitrogênio (total), na realidade, representa a soma do cátion amônia (NH_4^+) ao nitrato (NO_3^-). As concentrações mais elevadas do nitrogênio (total), nas profundidades entre 0,0 e 1,0 m, devem-se principalmente a valores maiores de nitrato, entre 6,0 e 11,0 ug/g de sedimento, e, secundariamente, pela presença da amônia, que apresentou valores entre 1,0 e 3,0 ug/g de sedimento. Entretanto, nas profundidades abaixo de 3,0 m, ocorre o contrário, os valores de concentração da amônia sendo maiores, entre 8,0 e 9,0 ug/g de sedimento, e os do nitrato ficando entre 1,0 e 3,0 ug/g de sedimento.

Este comportamento dos íons do nitrogênio foi causado pela predominância de condições aeróbicas nas porções superiores da zona não-saturada, e de condições anaeróbicas nas inferiores.

3.6 - Impacto na Água Subterrânea

Para a caracterização do impacto sofrido pela água subterrânea, foram confeccionados mapas potenciométricos para determinação de seu fluxo na área de estudo. Foi feita, também, a análise físico-química das águas obtidas na cacimba e nos piezômetros.

As amostras d'água coletadas na cacimba, localizada na proximidade da área de estudo, representa a água do aquífero em condições naturais, sem a interferência da vinhaça. Essas amostras foram coletadas com o objetivo de serem utilizadas como valores-referência em relação aos dados das análises físico-químicas das amostras dos piezômetros.

A cacimba possui as mesmas características hidrogeológicas dos piezômetros: profundidade de 7,0 m, nível d'água a 4,5 m e perfil litológico semelhante ao dos piezômetros.

Por outro lado, as águas dos piezômetros representam a água do aquífero sob a influência da vinhaça, e sua coleta e análise físico-química foram realizadas com o objetivo de avaliar o impacto da vinhaça na água subterrânea.

As medidas de nível estático e a coleta das águas da cacimba e dos piezômetros foram realizadas no período entre novembro/85 e setembro/87.

A apresentação, discussão e interpretação dos dados potenciométricos e das análises da cacimba e dos piezômetros encontram-se a seguir.

3.6.1 - Potenciometria

Nos piezômetros implantados na área de estudo foram realizadas 20 campanhas de medição de nível estático, no período de outubro/1985 a abril/1987.

Normalmente, em aquífero livre, como é o caso da área de estudo, a variação ou oscilação do nível estático está condicionada à precipitação. Entretanto, neste caso, foi considerada a infiltração da vinhaça, porque ela implicou em transferir grande volume de água ao aquífero.

Na figura 17, são apresentados os dados mensais de precipitação do posto hidrometeorológico de Novo Horizonte, do DAEE, e ainda, o volume mensal da vinhaça infiltrada na área de estudo, que foi em média $58.000 \text{ m}^3/\text{mês}$, numa área de 27 ha, que corresponde a uma infiltração mensal de 429 mm, no período de maio a outubro de 1985.

Pela comparação dos dados de precipitação e infiltração da vinhaça, sem considerar a evapotranspiração e o escoamento superficial, constatou-se que o volume de água proveniente da infiltração da vinhaça tem uma influência muito maior sobre os níveis d'água do que a precipitação. Como exemplo, encontra-se ilustrada também na Figura 17, a variação dos níveis d'água dos piezômetros 2, 4 e 6. Observa-se um aumento nos níveis d'água de até 1,5 metros nos meses de novembro/85 a junho/86, como consequência da infiltração da vinhaça.

Para os meses de fevereiro a abril/87, pode-se notar, ainda, um pequeno aumento nos valores dos níveis d'água, entre 0,3 a 0,5 metros, refletindo somente a influência da precipitação, uma vez que a infiltração da vinhaça foi interrompida em dezembro/85.

Através dos dados provenientes dos piezômetros 2, 4 e 6, pode-se concluir que o comportamento dos níveis d'água diferem também em função do tempo. No piezômetro 2, o aumento do nível d'água foi maior que nos outros piezômetros, nos meses de novembro/85 a fevereiro/86. Este fato deve estar associado à disposição da vinhaça setorizada, uma vez que a área de infiltração apresentava cerca de 300 metros de largura, por 700 m de comprimento.

Assim, constatou-se que a variação do comportamento da potenciometria encontra-se condicionada principalmente pela infiltração da vinhaça, e secundariamente, pela precipitação.

Ainda se observa nas Figuras 18A, 18B e 18C, onde se encontram apresentados mapas potenciométricos das amostragens de novembro/85, setembro/86 e abril/87, que o fluxo da água subterrânea se direciona dos divisores de água para o talvegue, isto é, da zona de infiltração para o córrego da Estiva, e o sentido do fluxo é de NE para SW.

(A) NOVEMBRO/85

(B) SETEMBRO/86

(C) ABRIL/87

Figura 18 - Potenciometria da área de estudo

3.6.2 - Dados físico-químicos da água dos piezômetros e da cacimba

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

Na Tabela 04, encontram-se listados os dados da análise físico-química da vinhaça, da cacimba e dos piezômetros. Os dados da vinhaça e da cacimba correspondem à média de cada parâmetro nas análises realizadas em setembro/1986 e abril/1987. Nos piezômetros, os dados apresentados representam valores absolutos e extremos (mínimo e máximo) de cada parâmetro, das 6 amostragens realizadas

De um modo geral, observou-se que os valores dos parâmetros químicos das amostras coletadas nos piezômetros foram dezenas a centenas de vezes maiores que os parâmetros correspondentes encontrados na cacimba. Entre eles, os íons magnésio, manganês, ferro, alumínio, amônia e cloreto ultrapassam os valores dos padrões de potabilidade para consumo humano, determinados pelas Organização Mundial de Saúde (OMS), Ministério da Saúde (MS) e Estado de São Paulo (SP) (Tabela 05).

Vale ressaltar também, a presença, na água subterrânea, de compostos de carbono e nitrogênio que sofrem ação das bactérias anaeróbicas e emitem um odor forte e desagradável. O odor é o meio primário pelo qual se determina a aceitabilidade ou o uso da água (CETESB, 1977).

O valor determinado para o magnésio pela OMS é de 150,0 mg/l, e o encontrado nos piezômetros ficou entre 12,0 e 210,0 mg/l. Para o cloreto o valor da OMS e MS é de 600,0 mg/l, o do SP é de 250,0 mg/l, e o encontrado nos piezômetros variou entre 4,0 e 640,0 mg/l. O cátion magnésio, quando ultrapassa valores acima dos padrões de potabilidade ocasiona efeitos laxativos. O ânion cloreto podem trazer restrições ao sabor da água, e ainda efeitos laxativos para os indivíduos que estão acostumados a baixas concentrações.

O valor determinado para o manganês pela OMS e MS é de 0,5 , pelo SP é de 0,05, e o encontrado nos piezômetros oscilou entre 5,0 e 20,0 mg/l. Para o ferro, a OMS e MS estabelecem 1,0 mg/l; nos piezômetros, os valores foram de 0,005 a 60,0 mg/l. No caso do

Tabela 04 - Dados físico-químico da vinhaça, caçimba e piezômetros

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

(1) mg/l ; (2) µs/cm

Tabela 05 - Elementos químicos que excederam padrões de potabilidade

PARÂMETROS (mg/l)	ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE (1)	ESTADO DE SÃO PAULO (2)	MINISTÉRIO DA SAÚDE (3)	PIEZÔMETROS
Mg ²⁺	150,0	-	-	12,0 - 210,0
Mn ²⁺	0,5	0,05	0,5	5,0 - 20,0
Fe ²⁺	1,0	0,3	1,0	0,0 - 60,0
Al ³⁺	-	-	0,1	0,0 - 23,0
Cl ⁻	600,0	250,0	600,0	4,0 - 640,0
N/NH ₄ ⁺		0,08		0,0 - 9,8

- (1) Organização Mundial de Saúde (OMS), 1971 concentração máxima permissível na água a ser introduzida no sistema de distribuição.
- (2) Decreto Estadual nº 12.486 de 20/10/78, NTA - 60, os padrões indicados aplicam-se a área de poços.
- (3) Decreto Federal nº 79.367 de 09/03/77 e Portaria nº 56 de 14/03/77 do Ministério da Saúde - concentração permissível.
- (4) Água coletada nos piezômetros implantadas na área de infiltração da vinhaça.

alumínio, o valor do MS é de 0,1 mg/l, e o encontrado nos piezômetros, de 0,02 a 23,0 mg/l. O ferro e o manganês podem prejudicar o aspecto estético da água para consumo. O ferro modifica notavelmente o sabor da água, tornando-o invariavelmente amargo, doce, adstringente e com característico "sabor ferro" (CETESB, 1977). Todos estes cátions, manganês, ferro e alumínio, precipitando na forma de óxidos e hidróxidos, podem interferir na eficiência hidráulica, reduzindo sua vida útil e a de seu equipamento de bombeamento.

O valor determinado para a amônia pelo SP é de 0,08, e o encontrado nos piezômetros ficou entre 0,05 e 9,8 mg/l. As altas concentrações de amônia são usualmente indicadores de poluição doméstica e industrial. O seu principal efeito é a redução da capacidade de desinfecção do cloro existente na água. A amônia reage com o cloro, formando cloraminas que possuem baixo poder bactericida.

Entretanto, no aspecto hidroquímico, não são apenas os íons acima citados que sofreram alterações na água subterrânea. A água coletada na cacimba foi caracterizada como bicarbonatada sódica, com baixo teor de sais dissolvidos. A água dos piezômetros, sob o efeito da vinhaça, foi classificada como cloretada potássica, na amostragem de novembro/85. Nas amostragens consecutivas de fevereiro, junho e setembro/86, evoluiu para cloretada magnesiana. Finalmente em abril e setembro/87, apresentou-se como cloretada cálcica (Figura 19).

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

- pH

Os valores de pH encontrados nos piezômetros ficaram entre 3,0 e 6,0, havendo, portanto uma pequena diminuição dos valores em relação às cacimbas, onde os valores variavam de 4,5 a 6,0 (Figuras 20A, 20B e 20C). Houve igualmente, um aumento de valor da primeira para a terceira linha de piezômetros: na amostragem de novembro/85, o valor encontrado na primeira linha de piezômetros foi de 4,4, e na terceira linha, de 5,4;

Figura 19 - Diagrama de Piper

entretanto, nas amostragens consecutivas de setembro/86 e abril/87, ocorreu o contrário, os valores de pH sendo maiores na terceira linha de piezômetros. Esta irregularidade nos valores de pH ocorreu como consequência da infiltração da vinhaça, de forma intermitente.

A diminuição nos valores de pH da água dos piezômetros com a infiltração da vinhaça foi causada pela lixiviação dos íons hidrogênio (H^+) e alumínio (Al^{3+}) dos sedimentos da zona não-saturada pelas principais bases da vinhaça. Os íons alumínio reagiram com a H_2O de lixiviação, formando $Al(OH)_3$, e liberando hidrogênio, aumentando assim a concentração de íons hidrogênio. Desse modo, os íons dissociados hidrogênio (H^+), provenientes da lixiviação direta e indireta da zona não-saturada, passaram a conferir caráter mais ácido à água subterrânea, diminuindo o valor do pH.

De acordo com as Figuras 20A, 20B e 20C, as curvas de isovalores de pH encontram-se subparalelas às curvas potenciométricas, nas amostragens de novembro/85 e setembro/86, na porção norte da área de estudo. Na porção sul, elas são discordantes entre si. Já na amostragem de abril/87, as curvas encontram-se totalmente discordantes.

Este comportamento predominantemente discordante das curvas de isovalores em relação às curvas potenciométricas demonstra que a variação dos valores de pH não acompanha o fluxo da água subterrânea.

- Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica apresentou valores entre 80 e 1400 $\mu S/cm$, porém, o intervalo mais comum encontrado foi o de 400 e 800 $\mu S/cm$. Os valores foram altíssimos, quando comparados aos encontrados nas cacimbas, que ficaram entre 10 e 55 $\mu S/cm$ (Figuras 21A, 21B e 21C)

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

(A) NOVEMBRO/85

(B) SETEMBRO/86

(C) ABRIL/87

Figura 20 - Mapas de isovalores de pH

Os valores de condutividade elétrica diminuem muito pouco no tempo, da amostragem de novembro/85 para a de abril/87. O valor observado no mapa de isovalores em novembro/85 ficou entre 620 e 780 $\mu\text{S}/\text{cm}$, e em abril/87, entre 400 e 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Esta pequena redução, demonstra que a zona não saturada, mesmo após a interrupção da infiltração da vinhaça, continua a liberar íons para a água subterrânea, uma vez que a infiltração intensiva da vinhaça, como já se disse, foi encerrada na safra de 1984/1985.

Ainda se observa pelas Figuras 21A, 21B e 21C, que as curvas de isovalores de condutividade elétrica obtidos encontram-se discordantes das curvas potenciométricas. Este comportamento das curvas ocorre como consequência das várias reações físico-químicas e biológicas, que os constituintes da vinhaça sofreram nas zonas não-saturada e saturada, de tal forma que a dinâmica dos íons não coincide com o fluxo da água subterrânea.

- Sódio, Potássio, Magnésio e Cálcio

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

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

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

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

(A) NOVEMBRO/85

(B) SETEMBRO/86

(C) ABRIL/87

Figura 21 - Mapas de isovalores de condutividade elétrica

O potássio (K^+) apresentou valores de concentração entre 100,0 e 270,0 mg/l na primeira amostragem, de novembro/85; na subsequente, de setembro/86, entre 40,0 e 135,0 mg/l; finalmente, em abril/87, os valores caíram para de 2,0 a 11,0 mg/l (Figuras 22A, 22B e 22C).

O sódio (Na^+), assim como o potássio, apresentou uma redução nos valores de concentração com o tempo, porém numa proporção menor, passando, da primeira amostragem de novembro/85, de 5,0 a 30,0 mg/l, para de 2,0 a 5,0 mg/l, na amostragem de abril/87 (Figuras 23A, 23B e 23C).

O magnésio (Mg^{2+}) também apresentou redução nos valores de concentração, passando, da primeira amostragem de novembro/85, de 115,0 a 210,0 mg/l, para de 5,0 a 35,0 mg/l, na amostragem de abril/87 (Figuras 24A, 24B e 24C).

Já o cálcio (Ca^{2+}) apresentou um aumento gradual nos valores de concentração passando de 20,0 a 38,0 mg/l, na primeira amostragem, para de 26,0 a 44,0 mg/l, na amostragem de abril/87 (Figuras 25A, 25B e 25C).

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

Nas reações de troca iônica, a distribuição desses cátions entre a superfície dos materiais adsorventes e a solução do solo encontra-se controlada por uma relação entre as atividades desses íons. Se um dos íons for monovalente e o outro bivalente, a relação da atividade do íon monovalente será para a raiz quadrada do íon bivalente em solução. Por outro lado, se um cátion, como por exemplo o potássio, for adicionado num determinado sistema, contrariando aquela proporção, o cálcio e o magnésio serão deslocados do solo pelo cátion introduzido, com uma ligeira preferência pelo magnésio (NUNES, 1982).

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

(A) NOVEMBRO/85

(B) SETEMBRO/86

(C) ABRIL/87

Figura 22 - Mapa de isoconcentração de potássio

(A) NOVEMBRO/85

(B) SETEMBRO/86

(C) ABRIL/87

Figura 23 - Mapas de isoconcentração de sódio

(A) NOVEMBRO/85

(B) SETEMBRO/86

(C) ABRIL/87

Figura 24 - Mapas de isoconcentração de magnésio

(A) NOVEMBRO/85

(B) SETEMBRO/86

(C) ABRIL/87

Figura 25 - Mapas de isoconcentração de cálcio

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

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

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

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

As Figuras 22A, 22B e 22C mostraram que as curvas de isoconcentração de potássio encontram-se discordantes das curvas potenciométricas, nas amostragens de novembro/85 e abril/87, e subparalelas, na de setembro/86.

Na Figura 23A, amostragem de novembro/85, observa-se que as curvas de isoconcentração de sódio encontram-se subparalelas às curvas potenciométricas, na porção norte da área de estudo, e nas Figuras 23B e 23C, amostragens de setembro/86 e abril/87, essas curvas apresentam-se discordantes.

Nas Figuras 24A e 24C, amostragens de novembro/85 e abril/87, as curvas de isoconcentração de magnésio encontram-se discordantes, e na Figura 24B, amostragem de setembro/86, as curvas apresentam-se subparalelas.

Nas Figuras 25A, 25B e 25C, amostragens de novembro/85, setembro/86 e abril/87, as curvas de isoconcentração de cálcio encontram-se discordantes das curvas potenciométricas.

Este comportamento predominantemente discordante das curvas de isoconcentração e potenciométricas, dos cátions acima descritos provavelmente está

vinculado ao fato deles sofrerem reações de troca iônica. O processo de troca iônica faz com que a ligação desses cátions com a superfície adsorvente ocorra variando no tempo e no espaço, de tal forma que sua dinâmica na água subterrânea não acompanha o fluxo desta.

- Manganês

O valor da concentração de manganês na água coletada nos piezômetros variou entre 8,0 e 88,0 mg/l para o manganês (total), e para o manganês solúvel (Mn^{2+}), entre 5,0 e 20,0 mg/l; na água da cacimba, o valor encontrado para o manganês solúvel foi de 0,05 mg/l, e para o total, 2,03 mg/l.

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

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

Ainda observa-se pelas Figuras 26A, 26B e 26C, amostragens de novembro/85, setembro/86 e abril/87, que as curvas de isoconcentração de manganês, encontram-se discordantes das curvas potenciométricas.

Este comportamento discordante das curvas de isoconcentração e potenciométricas do manganês está provavelmente relacionado ao fato deste elemento sofrer reações de óxido-redução, que por sua vez dependem dos parâmetros pH e Eh. Conforme descrito no item pH, as curvas de isovalores deste parâmetro também se apresentam discordantes das curvas potenciométricas, o que torna o comportamento do manganês coerente.

(A) NOVEMBRO/85

(B) SETEMBRO/86

(C) ABRIL/87

Figura 26 - Mapas de isoconcentração de manganês

- Ferro

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

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

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

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

As Figuras 27A e 27B mostram que as curvas de isoconcentração de ferro total encontram-se subparalelas às curvas potenciométricas, nas amostragens de novembro/85 e setembro/86, e na Figura 27C, amostragem de abril/87, as curvas encontram-se discordantes.

Este comportamento das curvas de isoconcentração e potenciométricas, do ferro total, ora parcialmente subparalelas, ora discordantes, provavelmente está relacionado ao fato deste elemento sofrer reações de óxido-redução, o que por sua vez está vinculado às condições de pH e Eh. Como alguns piezômetros possuem pH abaixo de 4,8, permitem a solubilização do ferro, e outros não. Estes fatos fazem com que o fluxo da água subterrânea e a dinâmica do ferro total não sejam coincidentes.

(A) NOVEMBRO/85

(B) SETEMBRO/86

(C) ABRIL/87

Figura 27 - Mapas de isoconcentração de ferro

- Alumínio

O valor da concentração de alumínio na água coletada nos piezômetros variou entre 2,6 e 740,0 mg/l, para o alumínio (total), e para o alumínio solúvel (Al^{3+}), entre >0,02 e 23,0 mg/l. Na água da cacimba, os valores para o alumínio total e solúvel ficaram abaixo do índice de detecção do Laboratório, 0,02 mg/l.

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

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

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

Observando as Figuras 28A, 28B e 28C, amostragens de novembro/85, setembro/86 e abril/87, vê-se que as curvas de isoconcentração do alumínio total, apresentam-se subparalelas na porção norte da área de estudo, e no restante, discordantes.

Na realidade, o alumínio lixiviado da zona não-saturada somente mantém-se na forma solúvel sob condições de pH favoráveis. Como nos piezômetros os valores de pH são quase sempre acima ou próximos de 4,0, a forma predominante são os hidróxidos ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Entretanto, piezômetros que apresentam pH abaixo de 4,0 apresentam alumínio solúvel. Estes fatos fazem com que o fluxo da água subterrânea e a dinâmica do alumínio não sejam coincidentes.

(A) NOVEMBRO/85

(B) SETEMBRO/86

(C) ABRIL/87

Figura 28 - Mapas de isoconcentração de alumínio

- Cloreto

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

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

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

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

Nas Figuras 29A, 29B e 29C, observa-se que as curvas de isoconcentração de cloreto obtidos são discordantes das curvas potenciométricas, nas amostragens de novembro/85, setembro/86 e abril/87. Entretanto, as primeiras apresentam uma configuração que sugere uma dinâmica em concordância com o fluxo da água subterrânea.

- Sulfato

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

(A) NOVEMBRO/85

(B) SETEMBRO/86

(C) ABRIL/87

Figura 29 - Mapas de isoconcentração de cloreto

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

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

As análises químicas realizadas nas águas coletadas nos piezômetros apresentaram dados de concentração muito baixa para o sulfato, estando muitos deles abaixo do índice de detecção do Laboratório, 2,0 mg/l. Isto não permitiu a confecção de mapas de isoconcentração para este ânion.

- Fósforo

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

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

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

meio. A forma H_3PO_4 é predominante quando o pH da solução é inferior a 2,1. Com valores de pH superiores a 12,3, a forma PO_4^{3-} é a dominante. O HPO_4^{2-} é dominante no intervalo de pH de 7,2 a 12,3, e o $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, entre 2,1 e 7,1.

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

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

As análises químicas realizadas nas águas coletadas nos piezômetros apresentaram dados de concentração muito baixa para o fósforo, estando muitos deles abaixo do índice de detecção do Laboratório, 0,003 mg/l. Este fato permitiu a confecção de mapa de isoconcentração apenas na amostragem de novembro/85 (Figura 30A). Nele, observa-se que as curvas de isoconcentração de fósforo total encontram-se subparalelas às curvas potenciométricas.

- Bicarbonato e Carbonato

O valor da concentração do bicarbonato (HCO_3^-) na água obtida nos piezômetros foi de >1,0 a 98,0 mg/l, e o carbonato (CO_3^{2-}) apresentou concentração abaixo do índice de detecção; água da cacimba, o valor encontrado para o bicarbonato foi de 2,0 mg/l, e o carbonato não foi detectado.

Normalmente, o bicarbonato e o carbonato ocorrem como derivados do ácido carbônico (H_2CO_3), conforme pode-se observar abaixo:

(A) NOVEMBRO/85

Figura 30 - Mapas de isoconcentração de Fosfato

A ionização do ácido carbônico (H_2CO_3) numa solução aquosa depende da T e pH do meio. A 20 °C, o ácido carbônico é dominante numa solução com pH inferior a 4,4. Em soluções com valores de pH superiores a 8,3, a forma encontrada é o carbonato (CO_3^{2-}). No intervalo de pH de 4,4 a 8,3, há o domínio do bicarbonato (HCO_3^-) na solução (STUMM & MORGAN, 1981).

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

Esta alta concentração do bicarbonato na água dos piezômetros provavelmente teve a origem na vinhaça. Entretanto, o bicarbonato não foi detectado na vinhaça, em função do baixo pH. Por outro lado, ela possui altas concentrações de matéria orgânica, que durante o processo de biodegradação libera altas concentrações de gás carbônico (CO_2), posteriormente transformado em bicarbonatos.

Constata-se, ainda, nas Figuras 31A, 31B e 31C, que as curvas de isoconcentração de bicarbonato, apresentam-se discordantes das curvas potenciométricas, nas amostragens de novembro/85, setembro e abril/87.

Este comportamento discordante está provavelmente relacionado à disposição caótica da vinhaça na área de infiltração, de tal modo que, na água subterrânea, ora o bicarbonato concentrou-se em alguns piezômetros, ora em outros.

(A) NOVEMBRO/85

(B) SETEMBRO/86

(C) ABRIL/87

Figura 31 - Mapas de isoconcentração de bicarbonato

- Nitrogênio

O valor da concentração do nitrogênio total na água coletada nos piezômetros variou entre $>0,05$ e $22,5$ mg/l, do nitrogênio amoniacal (N/NH_4^+), entre $>0,005$ e $9,8$ mg/l e do nitrogênio nitrato (N/NO_3^-), entre $>0,05$ e $3,0$ mg/l; na água da cacimba, o valor encontrado para o nitrogênio total foi de $1,0$ mg/l, o nitrogênio amoniacal não foi detectado, e para o nitrogênio nitrato o valor foi de $0,9$ mg/l.

O nitrogênio na vinhaça encontra-se predominantemente na forma orgânica. Na zona não saturada, ele sofreu ação das bactérias e foi mineralizado, transformando-se nos ânions nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-), cátion amônia (NH_4^+) e gás amônio (NH_3).

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

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

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

As Figuras 32A, 32B e 32C mostram que as curvas de isoconcentração do nitrogênio total encontram-se discordantes das curvas potenciométricas, nas amostragens de novembro/85, setembro/86 e abril/87.

(A) NOVEMBRO/85

(B) SETEMBRO/86

(C) ABRIL/87

Figura 32 - Mapas de isoconcentração de nitrogênio

Este comportamento discordante provavelmente está relacionado ao fato deste elemento ter continuidade nas suas reações de biodegradação no aquífero, o que faz com que sua dinâmica seja diferente do fluxo da água subterrânea

- Carbono Orgânico Total (TOC)

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

Os valores de concentração relativamente altos do TOC na água coletada nos piezômetros refletem a alta concentração da matéria orgânica na vinhaça (10.400,0 mg/l). Entretanto, as reações de biodegradação transformam o carbono em gás carbônico (CO_2), de tal forma que, percentualmente, a parte perdida como gás é muito maior.

Ainda observa-se pelas Figura 33A, 33B e 33C, que as curvas de isoconcentração do TOC encontram-se discordantes das curvas potenciométricas, nas amostragens de novembro/85, setembro/86 e abril/87, comportamento que indica a continuidade das reações de biodegradação no aquífero. Conclui-se, portanto, que a dinâmica desse parâmetro não coincide com o fluxo da água subterrânea.

(A) NOVEMBRO/85

(B) SETEMBRO/86

(C) ABRIL/87

Figura 33 - Mapas de isoconcentração de TOC

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

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

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

A aplicação de técnicas geofísicas permitiu a correta instalação de piezômetros. Os dados geofísicos relativos à aplicação dos métodos da eletrorresistividade e eletromagnético indutivo, obtidos a partir de caminhamento, se equivaleram em termos de precisão e nível de informação. Porém as medidas do método eletromagnético indutivo, obtidas a partir do mesmo procedimento, foram extremamente mais rápidas, o que representa uma grande vantagem quando considerados os fatores custo e prazo.

Por outro lado, quanto ao procedimento da sondagem, o método da eletrorresistividade permitiu determinar com maior segurança a espessura e a profundidade das camadas.

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

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

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

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

Entre os ânions, apenas o cloreto, que praticamente não reagiu na zona não-saturada, atingiu a água subterrânea em concentrações altíssimas. O bicarbonato apresentou aumento na sua concentração, propiciada pela grande concentração de CO_2 gerada pela biodegradação da matéria orgânica, existente na vinhaça. Outros ânions presentes na vinhaça, como o sulfato e o ortofosfato, foram retidos na zona não-saturada por adsorção, ou formaram compostos complexos pouco solúveis.

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

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

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

O carbono e o nitrogênio sofreram ação das bactérias anaeróbicas que transferiram à água subterrânea um odor forte e desagradável. O odor é o meio primário pelo qual se determina a aceitabilidade ou o uso da água (CETESB, 1977).

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

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

Dos fons nitrogenados, somente a amônia ultrapassou os padrões de potabilidade. As altas concentrações de amônia são usualmente indicadores de poluição doméstica e industrial. O seu principal efeito é a redução da capacidade de desinfecção do cloro existente na água. A amônia reage com o cloro formando cloroaminas que possuem baixo poder bactericida.

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

Assim, pode-se concluir que, em trabalhos similares a este, a metodologia de campo deve constar das seguintes etapas:

- análise físico-química da vinhaça para determinar sua procedência e composição;
- mapeamento geofísico pelos métodos elétrico e/ou eletromagnético para determinar áreas sob influência da infiltração da vinhaça;
- análise físico-química dos sedimentos da zona não saturada, da superfície até o aquífero, para avaliar a capacidade de retenção dos componentes da vinhaça neste meio;
- instalação de piezômetros nas áreas mapeadas pela geofísica, devendo ser instalado, ainda, um piezômetro fora da área de influência da infiltração da vinhaça;
- determinação do fluxo e análise físico-química da água subterrânea.

A infiltração da vinhaça tem como maior impacto a alteração da qualidade físico-química da água subterrânea. Entretanto, é considerável a salinização da zona não-saturada pelos componentes da vinhaça. Na zona não-saturada, os compostos e elementos que são retidos pelas reações de adsorção, complexação e óxido-redução podem ser fontes contínuas de poluentes para o aquífero, principalmente como consequência do processo de lixiviação pelas águas pluviométricas. Na água subterrânea, a maior preocupação reside nos

parâmetros que excedem os padrões de potabilidade para consumo humano, conforme descrito anteriormente.

Este trabalho permitiu constatar que a prática da irrigação e infiltração da vinhaça causam danos, principalmente à água subterrânea. Assim, as indústrias canavieiras implantadas deveriam determinar o impacto que causam à zona não-saturada e ao aquífero, utilizando a metodologia proposta por este trabalho, com preocupação maior nos parâmetros que excederam os padrões de potabilidade. Constatado o problema, deve-se recorrer à implantação de sistema de tratamento do efluente, de tal sorte que não venha a poluir a zona não-saturada e/ou a água subterrânea. Contudo, para que isto aconteça, é necessário que entre em vigor um mecanismo legal eficaz.

5 - CONCLUSÕES

Dos objetivos propostos inicialmente, pode-se considerar que uma metodologia de avaliação dos impactos sobre a qualidade das águas subterrâneas causados pela infiltração da vinhaça foi desenvolvida. Dela, devem constar a caracterização físico-química da vinhaça, as aplicações de métodos geofísicos e a caracterização físico-química do solo e da água subterrânea.

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

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

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

Face aos resultados obtidos, faz-se necessário aplicar urgentemente uma legislação que permita a efetiva proteção das águas subterrâneas pela atividade industrial álcooleira. Para tanto, a metodologia desenvolvida neste trabalho pode ser utilizada como subsídio. Preocupação maior deve ser destinada aos parâmetros que excederam os padrões de potabilidade. Vale ressaltar, ainda, que esta atividade está sendo desenvolvida sobre as áreas de recarga dos principais aquíferos do estado de São Paulo.

6 - BIBLIOGRAFIA

- ALMEIDA, M.A.; STEIN, D.P.; MELO, M.S.; BUSTRICH, C.A.; PONÇANO, N.L.; HASUI, Y.; ALMEIDA, F.F.M. Geologia do oeste paulista e áreas fronteiriças dos estados de Mato Grosso do Sul e Paraná. In: Mesa Redonda "A Formação Bauru no Estado de São Paulo e Regiões Adjacentes". São Paulo, p. 31-47, 1980.
- ALBUQUERQUE, G.A.C. de; MARINHO, M.L. Efeito cumulativo de doses de vinhaça e adubação mineral sobre socas de cana-de-açúcar em Alagoas. Cadernos Planalsucar. Piracicaba, p.11-22, 1984.
- AMARAL e SILVA, C.S. do. Confinamento de vinhoto em áreas de sacrifício. In: "Encontro Técnico sobre Problemas e Oportunidades no Aproveitamento de vinhoto". Rio de Janeiro, 29p., 1982.
- ANDRIOLI, I. Efeitos da vinhaça em algumas propriedades químicas e físicas de um latossolo vermelho escuro textura média. Piracicaba, 1986. 104p. (Doutorado - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"/USP).
- ARID, F.M.; CASTRO, P.R.M.; BARÇA, S.F. Estudos hidrogeológicos no município de São José do Rio Preto, SP. Bol. Soc. Bras. Geol. São Paulo, 19(1): 43-69, 1970.
- BARÇA, S.F. Aspectos geológicos e províncias hidrogeológicas da Formação Bauru na região norte-ocidental do estado de São Paulo, São José do Rio Preto. São José do Rio Preto, 1980. (Tese de Livre Docência - Inst. Bioc. Letr. Ciênc. Ex. - SP).
- BERTON, R.S.; GERALDI, R.N.; VAN RAIJ, B. Resíduos da indústria alcooleira como fontes de potássio em experimento de casa de vegetação. R. Bras. Ciênc. do Solo. Rio de Janeiro, 7: 61-64, 1983.
- BITTENCOURT, V.C.; ZAMBELLO JR., E. Comportamento do fósforo em solos tropicais. I. Isotermas de adsorção. Boletim Científico do CENA. Piracicaba, 12: 0-23, 1973.
- BRIEGER, F. Observações sobre a distribuição de vinhaça de caldo de destilaria do estado de São Paulo. Brasil Açucareiro. Rio de Janeiro, 90: 23-30, 1977.

- CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A. da; GERALDI, R.N. Características químicas e físicas de solo que recebeu vinhaca por longo tempo. Boletim Técnico do IAC. Campinas, 76: 30p., 1983.
- CAMARGO, O.A.; BERTON, R.S.; GERALDI, R.N.; VALADARES, J.M.A. da. Alterações de características químicas de um latossolo roxo distrófico incubado com resíduos da indústria álcool-açucareira. Bragantia. Campinas, 43(1): 125-139, 1984.
- CAMARGO, O.A. de; VALADARES, J.M.A. da; BERTON, R.S.; TEÓFILO SOBRINHO, J. Aplicação de vinhaça no solo e efeito no teor de nitrogênio, fósforo e enxofre inorgânicos e no de alguns metais pesados. Boletim Científico do IAC, 8, 15p., 1987.
- CAMPOS, H.C.N.S. Contribuição ao estudo hidrogeoquímico do Grupo Bauru no estado de São Paulo. São Paulo, 1987. 158p. (Mestrado - Instituto de Geociencias/USP).
- CARVALHO, M. de. Algumas observações sobre a transmissividade em aquíferos da Formação Bauru. Rev. do Inst. Geol. São Paulo, 3(1), 1982.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Controle da qualidade da água para consumo humano. São Paulo, 198p., 1977
- COLETI, J.T.; LORENZETTI, J.M.; GASPARINI, C.T.; DEMATTÊ, J.L.I.; RIBEIRO de FREITAS, O.G. Efeito da aplicação de vinhaça nas propriedades dos solos da usina São José da Estiva - Macatuba. STAB - Açúcar e Álcool e Subprodutos. Piracicaba, (1): 12-17, 1983.
- CUNHA, R.C. de A.; COSTA, A.C.S. da; MASET FILHO, B.; CASARINI, D.C.P. Effects of irrigation with vinasse and dynamics of its constituents in the soil. In: 13th IAWPRC Biennial International Conference. Salvador, p.153-163, 1986.
- DAEE - Departamento de Águas e Energia Elétrica. Estudo de águas subterrâneas; Região Administrativa 6, Ribeirão Preto. São Paulo, Geopesquisadora-Tahal, 2v., 1974.
- DAEE - Departamento de Águas e Energia Elétrica. Estudo de águas subterrâneas; Regiões Administrativas 7,8 e 9, (Bauru, São José do Rio Preto e Araçatuba). São Paulo, ENCO, 4v., 1976.

- DAEE - Departamento de Águas e Energia Elétrica. Estudo de águas subterrâneas; Regiões Administrativas 10 e 11, (Presidente Prudente e Marília). São Paulo, ENCO, 3v., 1979.
- FOUNDATION DE L'EAU. Techniques disponibles pour le traitement et la valorisation des vinasses de rhumeries dans les D. O. M.. França, 194p., 1983.
- FREITAS, S. dos S. Mineralização e imobilização do nitrogênio em solo suplementado com torta de filtro de usina de açúcar de cana e carbonato de cálcio. Piracicaba, 1985. 64p. (Mestrado - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"/USP).
- HEM, J.D. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper, 2254: 263p., Washington, 1985.
- HESPANHOL, I. Os efeitos do programa nacional do álcool sobre o meio ambiente. Revista DAE. São Paulo, 22p., 1978.
- HESPANHOL, I. Efeitos ambientais do programa nacional do álcool. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária. Manaus, 22: 1-41, 1979.
- HSU, P.H. Fixation of Phosphate by aluminum and iron in acidic soils. Soil Science, 99(6): 398-402, 1964.
- IGG - Instituto Geográfico e Geológico - Coordenadoria da Pesquisa de Recursos Naturais - Secretaria da Agricultura. Zoneamento agrícola do estado de São Paulo; Projeto Água Subterrânea. São Paulo, relatório final, 1977.
- KAUFMAN, W.J.; ORLOB, G.T. Measuring ground water movement with radioactive and chemical tracers. American Water Works Association Journal. USA, 48: 559-572, 1956.
- LEINZ, V.; SALLENTIEN, B. Água subterrânea no estado de São Paulo e regiões limítrofes. Bol. Soc. Bras. Geoc, São Paulo, 11(1): 27-36, 1962.
- MAZZA, J.A. Variações em algumas propriedades de solos com cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) tratados com doses maciças de vinhaça. Piracicaba, 1985. 102p. (Mestrado - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"/USP).

- MAGRO, J.A. & GLÓRIA, N.A. da Adubação de soqueira de cana-de-açúcar com vinhaça complementada com nitrogênio e fósforo. Brasil Açucareiro. Rio de Janeiro, 90: 31-34, 1977.
- MENDES, J.M.B. Técnicas geofísicas aplicadas no mapeamento e monitoramento de poluição e contaminação de águas subterrâneas. São Paulo, 1987, 196p. (Doutorado - Instituto de Geociências/USP).
- MENEZES, M.A.S. A ocorrência de ferro-bactérias em captações subterrâneas. São Paulo, 1988, 21p. (EXAME DE QUALIFICAÇÃO - Instituto de Geociências/USP).
- NUNES, M.R.; VELLOSO, A.C.X.; LEAL, J.R. Efeito da vinhaça nos cátions trocáveis e outros elementos químicos do solo. Pesquisa Agropecuária Brasileira. Brasília, 16: 171-176, 1981.
- NUNES, M.R.; LEAL, J.R.; VELLOSO, A.C.X. Efeito da vinhaça na lixiviação de nutrientes do solo; 3. potássio, cálcio e magnésio. Pesquisa Agropecuária Brasileira. Brasília, 17: 371-374, 1982.
- ORLANDO FILHO, J. Sistemas de aplicação de vinhaça em cana-de-açúcar. Álcool e Açúcar. São Paulo, (1):28-32, 1981
- ORLANDO FILHO, J.; SILVA, G.M. de A.; LEME, E.J. DE A. Utilização agrícola dos resíduos da agricultura canavieira. In: Nutrição e Adubação de Cana de Açúcar no Brasil. Piracicaba, SEPROG-PLANALSUCAR. 1ª Edição, p. 229-264, 1983.
- PERCEBON, C.M.; CUNHA R.C. de A. Análise da utilização da vinhaça concentrada na fertirrigação da cana-de-açúcar. In: 13º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária. Maceió, 7p., 1985.
- PREZOTTO, M.E.M. Fracionamento de fósforo de solos incubados com vinhaça. Piracicaba, 1979. 85p. (Mestrado - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"/USP).
- RANZANI, G. Consequências da aplicação do restilo ao solo (I). Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Piracicaba, 13 : 58-68, 1956.

- REBOUÇAS, A. da C. Recursos hídricos subterrâneos da bacia do Paraná. São Paulo, 1976. 143p. (Livre Docência - Instituto de Geociências/USP).
- REBOUÇAS, A.C.; BATISTA, R.P.; HASSUDA, S.; CUNHA, R.C.A.; POPPE, L.P. Efeitos da infiltração de vinhoto de cana no aquífero Bauru - Resultados Preliminares. In: 4º Congresso da ABAS, Brasília, p. 183-191, 1986.
- RODELLA, A.A.; ZAMBELLO JÚNIOR, E.; ORLANDO FILHO, J. Effects of vinasse added to soil on pH and exchangeable aluminum content. In: Congress of International Society of Sugar Cane Technologists, 18^o, La Habana. Proceedings. p. 189-214, 1983.
- SILLEM, L.G.; MARTELL, A.E. Stability constants of metal-iron complexes. Chemical Society, Special Publication. London, 17: 754p., 1964.
- SMITH, S.; TUOVINEN, O.H. Enviromental analysis of iron precipitating bacteria in ground water and wells. Water Well Journal. USA, 39(4): 45-452, 1985.
- SOARES, P.C.; LANDIM, P.M.B.; FÚLFARO, V.J.; SOBREIRO NETO, A.F. Ensaios de caracterização estratigráfica do cretáceo no estado de São Paulo; Grupo Bauru. Rev. Bras. de Geoc., São Paulo, 10(3): 177-185, 1980.
- STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 16th ed., American Public Health Association, Washington, D.C., 1985.
- STUMM, W.; MORGAN, J.J. Aquatic Chemistry. Wiley Interscience, New York, 2d ed., 780 p.
- SUGUIO, K. Fatores paleoambientais e paleoclimáticos e subdivisões estratigráficas do Grupo Bauru. In: Mesa Redonda. A Formação Bauru no Estado de São Paulo e Regiões Adjacentes. Coletânea de Trabalhos e Debates. São Paulo, SBG, p. 15-30 (Publicação Especial, 7), 1980.
- VALSECHI, O & GOMES, F.P. Solos incorporados com vinhaça e seu teor em bases. Anais da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Piracicaba, 1: 136-158, 1954.

VAN RAIJ B. A capacidade de troca de cátions das frações orgânica e mineral em solos. *Bragantia*. Campinas, 28(8):85-111, 1969.

VISCONTI, O; OSTROVISKI, C.M.; GIMENEZ, P.C.; SALLES, M. Visão atual da problemática do vinhoto e como superá-la. *Anais do 2º Congresso Nacional da STAB*, Rio de Janeiro, 1: 283-296, 1981.

WUTKE, A.C.P. & CAMARGO, O.A. Adsorção e troca iônica. In: *Elementos de Pedologia*. São Paulo, Polígono, p. 125-147, 1972.