



ÁDIMA DA PAIXÃO NÉSTLE

**LIXIVIAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE EM SOLOS
TRATADOS COM VINHAÇA**

**LAVRAS - MG
2017**

ÁDMA DA PAIXÃO NÉSTLE

**LIXIVIAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE EM SOLOS TRATADOS COM
VINHAÇA**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, para obtenção do título de Bacharel.

Orientador

Prof. Dr. Bruno Teixeira Ribeiro

**LAVRAS - MG
2017**

ÁDMA DA PAIXÃO NÉSTLE

**LIXIVIAÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE EM SOLOS TRATADOS COM
VINHAÇA**

HEXAVALENT CHROMIUM LEACHING IN SOILS AMENDED WITH VINASSE

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, para obtenção do título de Bacharel.

APROVADA em 14 de março de 2017

Prof. Dr. Bruno Teixeira Ribeiro

Marcele Gabriel Cannata

Prof. Dr. Guilherme Lopes

Professor Adjunto III – DCS/UFLA

Pós-doutoranda – PGCS/UFLA

Professor Adjunto – DCS/UFLA

Prof. Dr. Bruno Teixeira Ribeiro

Orientador

LAVRAS – MG

2017

AGRADECIMENTOS

À Deus por toda luz e proteção, e por me dar forças para enfrentar cada dificuldade encontrada.

À minha família, base de tudo, especialmente meus pais Noemia e Luiz Carlos, cujo apoio, exemplos de persistência, trabalho e dedicação foram fonte de estímulo para que eu pudesse alcançar todos os meus objetivos e chegar até aqui.

Às minhas irmãs, Ana Cristina e Amanda, pelo amor, paciência e companheirismo em todos os momentos de alegria, dificuldades e vitórias.

À Universidade Federal de Lavras, e a todos os meus professores, especialmente aos do Departamento de Engenharia Ambiental e Sanitária, por cada conhecimento compartilhado e experiências vivenciadas. Vocês foram fundamentais em minha formação profissional.

Ao Departamento de Ciência do Solo, e ao Laboratório de Química Ambiental pela oportunidade em realizar este trabalho.

Ao Prof. Dr. Bruno Teixeira Ribeiro, pela confiança, conhecimentos transmitidos e disponibilidade em me orientar. À Marcelle, por todo auxílio e dedicação. À técnica Bethânia, pela paciência, ensinamentos e incentivo.

Aos queridos amigos que me acompanharam durante os anos de graduação, em especial à Malu, pelos conselhos, paciência e apoio mesmo tão distante.

Aos novos laços de amizade criados na Universidade, especialmente Ana Elisa, Camila, Priscila e Mayara, por todos estes anos compartilhando histórias e alegrias e por estarem sempre ao meu lado em uma das melhores fases da vida. Aos demais amigos da melhor turma de Engenharia Ambiental e Sanitária e aos Engenheiros Sem Fronteiras, vocês se tornaram verdadeiros irmãos e irmãs.

A todos que de alguma maneira contribuíram para realização deste trabalho, sejam diretamente ou com palavras de incentivo e apoio.

RESUMO

O Cromo (Cr) é um elemento que apresenta elevado potencial poluidor no ambiente, principalmente quando se encontra na forma hexavalente. Nesse estado de oxidação o Cr possui maior mobilidade em solos quando comparado à sua forma reduzida. Assim a redução do Cr^{6+} a Cr^{3+} é uma forma de diminuir os impactos negativos do Cr no solo. O Cr^{3+} é mais estável no solo, tem menor mobilidade que o Cr^{6+} e fica mais retido. No processo de redução, a matéria orgânica do solo destaca-se por ser uma forte doadora de elétrons. Assim, a vinhaça, líquido residual da indústria sucroalcooleira, apresentando compostos orgânicos solúveis pode ter um significativo efeito potencializante na redução do Cr^{6+} . O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial da vinhaça de cachaça na redução do Cr hexavalente. Para isso foram realizados dois ensaios. O primeiro consistiu na utilização de uma solução sulfocrômica residual da análise de matéria orgânica do solo. A essa solução foi adicionada vinhaça nas seguintes relações (vinhaça:solução): 1 mL:29 mL; 2 mL:28 mL; 4 mL:26 mL; 8 mL:22 mL e 16 mL:14 mL. Após 12 horas de agitação horizontal, determinou-se a concentração de Cr total por espectrofotometria de absorção atômica (módulo forno de grafite) e de Cr^{6+} por colorimetria em solução de difenilcarbazida. No segundo ensaio foram utilizadas amostras superficiais de um Latossolo Vermelho Distroférico e de um Gleissolo Háptico. Em 40 g de solo acondicionados em copos plásticos perfurados, foi aplicada uma solução de dicromato de potássio (7,5 mL) com concentração elevada de Cr^{6+} (~ 13.000 mg L⁻¹). Após cinco sucessivas lixiviações quantificou-se a concentração de Cr hexavalente que foi possível recuperar no solo com e sem a aplicação da vinhaça. Após dois meses de incubação, quantificou-se novamente o teor de Cr^{6+} no lixiviado. Nos dois ensaios, a adição de vinhaça para reduzir o Cr foi eficaz. Na solução sulfocrômica pode-se observar que a redução foi potencializada conforme o aumento da relação vinhaça:resíduo e que até relação de 8mL:22mL (0,4) houve diminuição expressiva de Cr^{6+} . No Latossolo e Gleissolo, a vinhaça diminuiu significativamente a presença de Cr no lixiviado.

Palavras chave: Cr, contaminação, vinhaça, resíduo.

ABSTRACT

Chromium (Cr) is an element that presents high polluting potential in the environment, especially when it is in hexavalent form. In this oxidation state Cr has greater mobility in soils when compared to its reduced form. Thus the reduction of Cr^{6+} to Cr^{3+} is a way of reducing the negative impacts of chromium in the soil. Cr^{3+} is more stable in soil, has less mobility than Cr^{6+} and is more retained. In the process of reduction, soil organic matter stands out as a strong donor of electrons. Thus, vinasse, residual liquid from the sugar and alcohol industry, presenting soluble organic compounds may have a significant potentiating effect on Cr^{6+} reduction. The objective of this work was to evaluate the potential of vinasse of cachaça in the reduction of the hexavalent Cr. Two tests were carried out. The first one consisted of the use of a residual sulphochromic solution from the soil organic matter analysis. To this solution vinasse was added in the following ratios (vinasse: solution): 1 mL: 29 mL; 2 mL: 28 mL; 4 mL: 26 mL; 8 mL: 22 mL and 16 mL: 14 mL. After 12 hours of horizontal stirring, the total Cr concentration was determined by atomic absorption spectrophotometry (graphite furnace module) and Cr^{6+} by colorimetry in diphenylcarbazide solution. In the second test, superficial samples of a Dystroferic Red Latosol and a Haplic Gleisol were used. A solution of potassium dichromate (7.5 mL) with a high concentration of Cr^{6+} (~ 13,000 mg L⁻¹) was applied to 40 g of soil in perforated plastic cups. After five successive leaching, the concentration of hexavalent chromium was quantified and it was possible to recover in the soil with and without vinasse. After two months of incubation, the Cr^{6+} content in the leachate was quantified again. In both trials, the addition of vinasse to reduce Cr was effective. In the sulphochromic solution, it was observed that the reduction was potentiated as the vinasse: residue ratio increased and that there was an expressive reduction of Cr^{6+} up to 8mL: 22mL (0.4). In the Latosol and Gleisol, the vinasse significantly decreased the presence of Cr in the leachate.

Keywords: chromium, contamination, vinasse, residue.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	7
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	10
2.1	Cromo.....	10
2.1.1	Formas de ocorrência	10
2.1.2	Efeitos do Cr à saúde humana e ao ambiente	12
2.1.3	Relação entre as propriedades do solo e o comportamento de contaminantes.....	13
2.1.4	Comportamento do Cr no solo.....	14
2.1.5	Valores orientadores para Cr no solo	16
2.2	Vinhaça.....	17
2.2.1	Efeitos da aplicação da vinhaça no solo	18
3	METODOLOGIA	20
3.1	Coleta e caracterização da vinhaça.....	20
3.2	Coleta e caracterização dos solos.....	22
3.3	Ensaio 1: Redução do Cr ⁶⁺ pela vinhaça <i>in natura</i>	22
3.4	Ensaio 2: Redução do Cr ⁶⁺ em solos tratados com vinhaça.....	24
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1	Redução do Cr hexavalente pela aplicação de vinhaça <i>in natura</i>	27
4.2	Redução do Cr ⁶⁺ em solos tratados com vinhaça	28
5	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	31
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32

1 INTRODUÇÃO

O Cr é um elemento químico de grande importância industrial podendo ser utilizado em diversos setores. É classificado como um metal de transição pertencente ao grupo 6B da tabela periódica e dentre suas propriedades destacam-se a alta resistência à agentes corrosivos e dureza. O elemento pode ser encontrado no solo, água, rochas e, embora apresente vários estados de oxidação, somente dois são estáveis, Cr^{3+} e Cr^{6+} , o primeiro de ocorrência natural, e o último obtido a partir de processos industriais.

Atualmente, o setor que mais utiliza o Cr é a metalurgia em busca de aumentar a resistência à corrosão e conferir acabamento brilhante às peças. O elemento também é empregado no curtimento de couros, corantes e pinturas, laboratórios, ligas metálicas, entre outros. Essas atividades geram resíduos que apresentam elevadas concentrações de Cr e apesar de ser um elemento - traço essencial à dieta humana em níveis acima dos permitidos, sua toxicidade pode causar muitos danos tanto à saúde, quanto ao meio ambiente.

Os principais problemas relacionados à presença de Cr estão associados ao estado hexavalente, pois este apresenta alta mobilidade no solo, é considerado cancerígeno e pode penetrar nas membranas biológicas (SOUZA et al., 2014). Já o estado trivalente apresenta menor mobilidade, baixa toxicidade, é mais estável, e diferentemente do Cr^{6+} , possui baixa capacidade de penetrar na célula (MARQUES, 2015). Dentre os efeitos causados pela exposição ao Cr^{6+} pode-se citar a ocorrência de dermatites, asma, irritação nos olhos, rinites, coceiras, náuseas, problemas intestinais, entre outros. No solo, o Cr^{6+} por ser muito móvel pode atingir o lençol freático e causar a contaminação do mesmo.

Os efluentes gerados em processos industriais que contenham o Cr precisam ser tratados a fim de atender a legislação vigente para lançamento em corpos d'água. No Brasil, estes valores são estabelecidos pelas Resoluções do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) nº 357/2005 e nº 430/2011, que complementa e altera a anterior. Em relação ao Cr no solo, os valores que definem a concentração que não interfere na qualidade do meio são estabelecidos pelos Valores Orientadores de Qualidade do Solo, segundo a Resolução nº 420/2009 do CONAMA, alterada pela resolução nº 460/2013.

Frente aos efeitos maléficos associados à exposição ao Cr hexavalente, uma das alternativas que se mostra viável é a sua redução química ao estado trivalente. Desta maneira,

ao ser reduzido, o Cr assumirá uma forma estável diminuindo potencialmente os riscos de causar danos ao ambiente e à saúde humana e animal. Para que a reação ocorra, é necessária a presença de um doador de elétrons, e nos tratamentos industriais, a redução ocorre em pH inferior a 2,5 com o uso de dióxido de enxofre ou compostos derivados (bissulfitos) (GIORDANO, 2004). Neste sentido, diversas pesquisas surgiram em busca de novos materiais que consigam realizar a redução do Cr hexavalente, sendo relatado o uso de: polímeros condutores (RUOTOLO, 2003), bactérias isoladas (CONCEIÇÃO et al., 2007), vermicompostagem (STEVENS, 2014), incorporação de matéria orgânica (CASTILHOS, VIDOR; TEDESCO, 1999), sulfato ferroso, bissulfito de sódio, ácido ascórbico, e diferentes espécies de ferro zero-valente (FRANCO, 2008).

A matéria orgânica está relacionada ao comportamento de elementos tóxicos no solo, participando dos processos de ligação, transporte, retenção dos mesmos. Desta maneira, ela é um ótimo doador de elétrons e consegue promover a redução do Cr de maneira satisfatória tanto em solução, quanto no solo. A ação da matéria orgânica em reduzir o Cr hexavalente já foi comprovada, mesmo em teores naturais no solo (MATOS et al., 2008), porém, sua incorporação pode acelerar o processo de redução. Portanto, soluções que contenham matéria orgânica promovem essa reação, e neste sentido, a vinhaça pode ser utilizada.

A vinhaça ou vinhoto é o principal subproduto da indústria sucroalcooleira, resultante do processo de destilação do caldo de cana fermentado para produção de álcool e cachaça. (SILVA; GRIEBELER; BORGES, 2007; LYRA, 2008; RIBEIRO, 2009). É um líquido de cor escura e cheiro muito forte cujo elevado potencial poluidor está associado ao seu teor considerável de matéria orgânica, elevada acidez e DBO. Atualmente, este resíduo é utilizado na fertirrigação nos próprios canaviais, mas pela produção elevada, cerca de 13 litros a cada litro de álcool produzido (CRUZ et al., 2008; BARROS et al., 2010), muitas vezes a sua destinação é feita de forma incorreta, como a aplicação no solo excedendo a capacidade suporte do mesmo ou então, o descarte em cursos hídricos.

Em solução, o efeito da vinhaça de beterraba em reduzir Cr^{6+} foi comprovado, (ALTUNDOGAN; OZER; TUMEN, 2004), porém, no solo não existem pesquisas nessa linha. Parte-se da hipótese de que a aplicação de vinhaça no solo pode causar um ambiente redutor devido à presença de matéria orgânica e elevada demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Desta maneira, objetivou-se com este trabalho avaliar o potencial da vinhaça de

aguardente (cachaça) na redução do Cr hexavalente, *in natura* e quando foi aplicada em um Latossolo e em um Gleissolo.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Cromo

Dentre os elementos químicos classificados como metais de transição na tabela periódica, o Cr é talvez um dos que apresente maior destaque devido à sua grande utilização e importância econômica. Silva e Pedrozo (2001) o descrevem como um elemento-traço de cor cinza aço, altamente resistente à corrosão que apresenta forma cristalina cúbica e que não pode ser encontrado livre na natureza. Quanto a sua utilização, estudos comprovam que ele foi fundamental para o desenvolvimento de muitos países. Com a sua descoberta em 1794 por Nicolas Vauquelin, em menos de 150 anos, o metal tornou-se crucial para desenvolvimento da indústria militar e da economia de quase todas as nações industrializadas (FRANCO, 2008). A partir disso, o Cr passou a ser empregado em muitos setores tais como: construção civil, ligas metálicas, corantes e tinturas, galvanoplastia, curtumes, entre outros.

A grande utilização deste elemento deve-se entre outras razões ao fato de apresentar alta resistência a agentes corrosivos. Segundo Silva e Pedrozo (2001), por apresentar inoxidabilidade e dureza o uso do Cr para recobrir superfícies metálicas oxidáveis por cromação eletrolítica é muito frequente. Além destas propriedades, sua aplicação neste setor também justifica-se pela presença de brilho metálico intenso, que se mantém inalterado devido à formação da película de óxido responsável por proteger o material a ser recoberto. Em laboratórios, este elemento também é utilizado em grande escala na forma do sal dicromato de potássio em análises volumétricas como agente de oxidação por exemplo.

2.1.1 Formas de ocorrência

Apesar do Cr existir sob vários estados de oxidação, assim como os demais metais de transição, as formas trivalente (Cr^{3+}) e hexavalente (Cr^{6+}) são as mais estáveis. O Cr^{3+} tem ocorrência natural no ambiente, enquanto que Cr^{6+} e Cr^0 (forma metálica) são resultantes de processos industriais (SHNEIDER, 2006). O estado de oxidação trivalente é a forma mais comum e estável, pois apresenta menor toxicidade e baixa mobilidade no solo e quando está ligada a óxidos e hidróxidos em pH superior a 5,0 assume a forma precipitada (STEVENS, 2014; MARQUES, 2015). Contudo, o Cr^{6+} apresenta elevada mobilidade e por ser carcinogênico mesmo em baixas concentrações (SOUZA et al., 2014), oferece expressivo risco de contaminação à natureza e à saúde humana. No meio ambiente, é possível encontrar o

elemento no solo, cursos hídricos, formações rochosas, fauna, flora e poeira vulcânica (TOLEDO et al. 2013). Apesar disso, o Cr na natureza não se apresenta de maneira livre, ou seja, está sempre na forma de compostos e sua concentração varia muito com o material de origem. O minério cromita, de fórmula $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ou $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ (SILVA e PEDROZO, 2001), é o composto de extração mais abundante. Segundo Stevens (2014), a cromita reage facilmente em ácidos minerais oxidantes como o clorídrico e sulfúrico. As reações químicas que ocorrem geram vários subprodutos, como cromato de sódio e cromato de cálcio, obtidos pela oxidação, e produtos utilizados na fabricação de ligas de Cr obtidos pela redução do minério (FRANCO, 2008).

Em ambientes aquáticos, encontra-se Cr nos estados trivalente e hexavalente que podem ocorrer de maneira natural ou antrópica. Conforme os autores Silva e Pedrozo (2001) relatam, para águas não poluídas e marinhas a concentração típica de Cr é em torno de 50 nmol/L. Já para águas de consumo direto, de acordo com a Resolução nº 357 de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA – que dispõe sobre padrões de qualidade da água e suas classificações, o teor máximo permitido de Cr total é $0,05 \text{ mg L}^{-1}$. Pela Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011, que complementa e altera a Resolução 357, o padrão de lançamento de efluentes em corpos hídricos para Cr hexavalente é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ e para Cr trivalente, $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Em relação à presença de Cr no solo, os fatores que mais influenciam são as atividades desenvolvidas no mesmo e o tipo de material que o formou. Silva e Pedrozo relatam sobre as concentrações de Cr presentes em diferentes tipos de rochas, em que a maior concentração encontra-se em rochas ultramáficas. Marques (2015) também discorre sobre o Cr estar presente principalmente em rochas máficas e ultramáficas, e ressalta que o elemento pode ser considerado relativamente abundante no solo. Além de ser encontrado de maneira natural, as atividades antrópicas contribuem muito para o aumento dos níveis do Cr no solo. Como exemplo de atividade que pode alterar seus teores naturais no solo pode-se citar o descarte de efluentes industriais não tratados que utilizam o elemento nos processos produtivos, como em curtumes, sendo a maior consequência o aumento no potencial de contaminação do lençol freático. Outras atividades que podem ser citadas quanto ao aumento de Cr no solo são: agricultura, disposição de resíduos sólidos urbanos e industriais, uso de fertilizantes, entre outros.

Silva e Pedrozo (2001) ainda mencionam sobre as formas de ocorrência do Cr na atmosfera, em que sob condições normais o estado trivalente e o metálico têm pouca reatividade, porém o hexavalente pode reagir com materiais particulados ou poluentes. Assim como ocorre no solo e cursos hídricos, o tipo de atividade industrial tem influência direta no aumento dos níveis do elemento no ar, contribuindo para a sua poluição. O Cr na atmosfera pode estar presente devido a emissões industriais e também por processos de combustão que incluem a queima de florestas e erupções vulcânicas.

2.1.2 Efeitos do Cr à saúde humana e ao ambiente

Do ponto de vista ambiental e para saúde humana, dentre os estados em que o Cr se apresenta, dois são importantes para estudos e merecem atenção especial: o trivalente e o hexavalente, pois são os mais estáveis e de maior ocorrência. A grande relevância do Cr está associada à capacidade de bioacumulação via ingestão e/ou inalação (SOUZA et al., 2014; MARQUES, 2015). Apesar de ser um elemento-traço essencial na dieta humana, o estado de oxidação em que o mesmo se encontra determinará se os efeitos causados ao organismo serão benéficos ou maléficos.

Segundo Toledo et al. (2013), o Cr^{3+} está associado ao metabolismo de lipídios e carboidratos e sua ausência está relacionada à diabetes e doenças cardiovasculares. Em relação ao Cr^{6+} , a toxicidade à saúde humana relaciona-se ao seu elevado poder mutagênico e capacidade de penetrar as membranas biológicas. (STEVENS, 2014; MARQUES, 2015). Estes efeitos surgem mesmo que o indivíduo esteja exposto a uma única dose, por via oral, nasal ou dermal sendo relatada a ocorrência de dermatites, asma, irritação nos olhos, rinites, coceiras. Quando ingerido, pode causar danos aos rins, náuseas, úlceras, problemas gastrointestinais (MARQUES, 2015).

Em relação ao meio ambiente os impactos adversos são derivados de diferentes mecanismos sejam eles por vias naturais ou antrópicas. A liberação do metal para o solo ocorre naturalmente pela ação do intemperismo, erupções vulcânicas e incêndios florestais. Porém, segundo Franco (2008) a contaminação majoritária ocorre devido às atividades antrópicas, em especial às perdas de líquido contendo Cr ou a disposição inadequada de resíduos sólidos que contenham subprodutos do cromato. No solo, os maiores problemas estão relacionados à contaminação do lençol freático pela forma hexavalente que ocorre porque seus compostos são geralmente mais solúveis e conseqüentemente apresentam maior

mobilidade quando comparado aos compostos de Cr^{+3} . Franco (2008) ainda ressalta que o potencial redox (Eh) que são as condições redutoras ou oxidantes do meio, e o pH que se refere às condições ácidas e alcalinas, são os primeiros fatores que interferem na especiação de Cr no ambiente.

Diante dos grandes problemas ocasionados pela exposição ao Cr^{6+} , os cuidados tanto na manipulação do elemento e também no tratamento dos resíduos que o contenham são extremamente necessários, assim como afirma Shneider (2006). A autora ainda ressalta que devido ao alto poder contaminante destes resíduos, quando há o descarte indevido em cursos hídricos, aterros industriais ou em lixeiras clandestinas o Cr pode atingir com facilidade o lençol freático ou reservatórios e rios que servem de abastecimento para muitos locais. Por outro lado, quando a degradação do resíduo ocorre no solo, o metal poderá ser absorvido por plantas que farão parte da cadeia alimentar do homem e de animais, afetando diretamente a saúde dos mesmos.

2.1.3 Relação entre as propriedades do solo e o comportamento de contaminantes

Por ser um sistema trifásico, o estudo da fração sólida dos solos é importante para determinação de suas características e dos processos físico-químicos que nele podem ocorrer. Além da presença de matéria orgânica, potencial redox, pH, também é preciso conhecer as propriedades físicas de cada tipo de solo para tentar compreender o comportamento de elementos contaminantes no meio. Muitos autores atribuem neste aspecto, grande importância à textura, estrutura e porosidade, que são propriedades físicas que estabelecem forte interrelação.

A formação da estrutura do solo engloba processos distintos e complementares, tendo por bases a floculação e cimentação que sofrem interferência de diversos fatores. Ferreira e seus colaboradores (2003) citam como aspectos que influenciam na formação dos agregados, os cátions, a matéria orgânica, o sistema de cultivo e sistema radicular e a presença de microorganismos. A textura, segundo Ferreira et al., (2003, p. 7), “constitui-se numa das características físicas mais estáveis e representa a distribuição quantitativa das partículas do solo quanto ao tamanho”. Estas frações são denominadas areia, argila e silte, em que, a argila por apresentar superfície carregada negativamente é a que exerce maior influência no comportamento físico do solo. Reiner e Reichert (2006) consideram a distribuição

granulométrica muito importante, uma vez que afeta outras propriedades físicas, como consistência do solo, aeração, retenção de água, permeabilidade. A Tabela 1 apresenta variações de algumas propriedades de solos que apresentam texturas diferentes.

Por estar associada ao movimento de água e ar no solo, a porosidade é muito importante, e está relacionada com a densidade de partícula e densidade do solo, que são as propriedades utilizadas para sua determinação. A distribuição dos poros do solo pode auxiliar nos estudos de lixiviação de contaminantes. No caso do elemento Cr, quando encontrado no estado hexavalente, em um solo com condições desfavoráveis à sua redução natural, como baixo teor de matéria orgânica e, além disso, as propriedades físicas anteriormente citadas favorecerem à drenagem, a probabilidade do elemento ser lixiviado e atingir o lençol freático é muito grande.

Tabela 1 – Características e propriedades de solos que apresentam textura arenosa e argilosa.

	Solo arenoso	Solo argiloso
Porosidade	Menor micro e maior macroporosidade	Maior micro e menor macroporosidade
Retenção de água	Baixa	Alta
Drenagem	Boa	Lenta
Densidade do solo	0,9 a 1,25 g cm ⁻³	1,25 a 1,60 g cm ⁻³
Compactação	alta resistência	baixa resistência - mais susceptível
CTC	baixa	Maior
Lixiviação	mais lixiviável	menos lixiviável
Erodibilidade	mais susceptível à erosão	mais resistente à erosão
Coesão	Baixa	Elevada
Consistência	friável quando úmido	plástica e pegajosa quando molhado
Teor de matéria orgânica	baixo e rápida decomposição	médio a alto e menor taxa de decomposição

Fonte: adaptado de REINER E REICHERT (2006).

2.1.4 Comportamento do Cr no solo

Como mencionado anteriormente, a toxicidade do Cr no solo está associada principalmente ao estado de oxidação hexavalente devido à alta mobilidade, que implica em

sua lixiviação e conseqüente contaminação do lençol freático. De acordo com Marques (2015), a distribuição e biodisponibilidade do Cr nos solos está relacionada às reações de oxidação/redução, precipitação/dissolução, e adsorção/dessorção. A autora afirma que a elevação do pH resulta em um decréscimo da adsorção de Cr^{6+} e elevação na adsorção de Cr^{3+} , devido à competição do Cr^{6+} por sítios de troca na superfície de óxidos ou outros colóides carregados positivamente.

Em relação às reações de oxirredução, elas podem ser a alternativa capaz de diminuir os efeitos adversos causados pelo Cr hexavalente como afirma Franco (2008). A autora considera a redução a forma de remediação capaz de eliminar o potencial de contaminação do Cr sem a mudança da sua concentração total caso ela consiga ser bem sucedida. Para isto, devem ser seguidos três critérios:

“(i) o Cr(III) recentemente reduzido deve estar na forma inerte para evitar sua re-oxidação, ou seja, precipitado ou fixado na matriz porosa; (ii) subprodutos indesejáveis da reação de redução do Cr(VI) não devem ser liberados (e.g. nitrato, compostos parcialmente oxidados contendo enxofre, etc) e, (iii) as condições redox e acidez do solo devem ser controlados de modo que o Cr(III), outros metais, ou outros poluentes presentes no solo não sejam solubilizados” (FRANCO, 2008, p. 25).

Stevens (2014) cita em suas pesquisas que reações de redução são favorecidas em ambientes que apresentam pH baixo e agentes redutores que são doadores de elétrons, função esta atribuída principalmente à matéria orgânica. Além deste componente no solo, também pode ser um redutor natural, compostos que contenham ferro. Ruotolo (2003) relata que os processos redox são governados por doadores e receptores de elétrons, sendo a presença de oxigênio a questão central para ocorrência destas reações. Portanto, a diferença neste potencial redox determinará as reações de oxidação e redução. Enquanto a redução é um processo que ocorre com maior frequência, a oxidação do Cr^{+3} a Cr^{+6} necessita de fatores muito específicos que são mais raros de ocorrer. Segundo Castilhos (1998, p.1), “determinadas condições de solo como a presença de manganês em formas oxidadas (Mn^{3+} e Mn^{4+}), os baixos teores de carbono orgânico e boa aeração” propiciam a oxidação do Cr trivalente resultando em sérios problemas ao meio, caso a forma hexavalente atinja o lençol. Por apresentar alta solubilidade, o risco do Cr^{+6} ser transportado a longas distâncias ao atingir o lençol freático é muito grande, o que dificilmente ocorrerá com a forma trivalente (FRANCO, 2008).

Segundo Marques (2015), por desempenhar a função de doar elétrons nas reações de oxirredução, a matéria orgânica pode diminuir os efeitos tóxicos em solos poluídos por Cr.

Matos et al. (2008) constataram a eficiência da matéria orgânica neste aspecto em seus estudos sobre a especiação redox do elemento em um solo acidentalmente contaminado com uma solução sulfocrômica em Dourados, Mato Grosso. Devido à presença de Cr hexavalente no resíduo sulfocrômico, esperava-se encontrar concentrações elevadas do elemento no solo, porém isto não foi observado. Os autores concluíram que a presença da matéria orgânica no solo combinada com o meio ácido foi capaz de elevar o potencial redox do Cr^{+6} promovendo a sua redução a Cr^{+3} . Castilhos, Vidor e Tedesco (1999) em um estudo sobre a redução do Cr hexavalente proveniente da aplicação do lodo de curtume em um Argissolo também comprovaram que a incorporação de matéria orgânica, combinada com outros fatores como a manutenção da atividade microbiana aceleraram a velocidade das reações de redução do Cr^{+6} a Cr^{+3} .

2.1.5 Valores orientadores para Cr no solo

A presença de substâncias químicas que apresentam toxicidade pode causar desequilíbrios ao meio e interferir em sua qualidade. Para o solo, são definidos valores orientadores de qualidade por meio dos quais é possível detectar se o mesmo está ou não contaminado, e quais os níveis em que esta contaminação está ocorrendo.

No Brasil, estes valores orientadores são definidos pela resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), alterada pela resolução nº 460, de 30 de dezembro de 2013 e são divididos em valores de referência de qualidade (VRQ), valores de prevenção (VP) e valores de investigação. Como em cada local há a ocorrência de diferentes tipos de solo cada estado deve determinar estes valores devido a estas particularidades. Os estados de São Paulo e Minas Gerais já apresentam os valores de referência de qualidade estabelecidos, que são baseados nos teores naturais dos elementos-traço no solo sem influência de atividades antrópicas. Os demais valores são adotados da Resolução CONAMA 420/2009. Em Minas Gerais, os valores orientadores são definidos pela Deliberação Normativa do Conselho de Política Ambiental – COPAM – MG nº 166 de 29 de junho de 2011. Para o estado de São Paulo, são estabelecidos pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB - SP Nº 045/2014/E/C/I, de 20 de fevereiro de 2014.

O Cr, por ser um elemento que apresenta toxicidade pode alterar a qualidade do solo, portanto, a legislação estabelece um limite de concentração tanto para solos quanto águas

subterrâneas (Tabela 2). Segundo a Resolução CONAMA N° 420/2009, há apenas definição de valores para Cr total. Da mesma maneira ocorre em Minas Gerais. Já pela CETESB – SP, além do Cr total, também há valores de intervenção para Cr hexavalente.

Tabela 2 – Valores orientadores para qualidade dos solos em relação ao elemento Cr.

Elemento	VRQ	VP	Solo (mg kg ⁻¹ peso seco)			Água	
			Agrícola	Residencial	Industrial	subterrânea	
						VI	(µg L ⁻¹)
							VI
CONAMA N° 420, DE 28/12/2009	Cr Total	E	75	150	300	400	50
COPAM - MG N° 166 de 29/06/2011	Cr total	75	75	150	300	400	50
CETESB - SP N° 045/2014/E/C/I, de 20/02/ 2014	Cr Total	40	75	150	300	400	50
	Cr ⁶⁺	-	-	0,4	3,2	10	-

Fonte: Adaptado de CONAMA (2009); COPAM (2011); CETESB (2014).

2.2 Vinhaça

A indústria sucroalcooleira gera diversos subprodutos que quando não tratados e dispostos adequadamente podem causar sérios danos ao meio ambiente. Dentre eles, o que apresenta maior destaque devido ao seu alto potencial poluidor é um líquido de cor escura, cheiro forte e muito concentrado denominado vinhaça.

A vinhaça, também conhecida como vinhoto ou mosto destilado é o produto residual da destilação do caldo fermentado da cana de açúcar na produção do etanol ou de aguardente, popularmente conhecida como cachaça (SILVA, GRIEBELER E BORGES, 2007; LYRA, 2008; RIBEIRO, 2009). Por apresentar baixo valor de pH e elevada demanda bioquímica de oxigênio (DBO), a vinhaça é considerada um efluente que pode gerar muitos impactos nocivos à fauna, flora e cursos hídricos. Contudo, a presença de nutrientes em sua composição, em especial o potássio, cuja concentração é bastante significativa, a tornam um ótimo fertilizante. Os elementos químicos presentes no resíduo variam conforme o tipo de cana e processo produtivo adotado, em que 93% do volume é composto por água e 7%

corresponde às frações minerais e orgânicas (LYRA, 2008). Além disso, outros aspectos podem influenciar nessas características, assim como afirma Gariglio (2008, p.30) que considera que “a origem do mosto fermentado, também denominado vinho, que lhe deu origem (mosto de caldo, melação ou misto)” interfere na composição final do resíduo.

Os problemas associados à vinhaça se devem principalmente a sua elevada carga orgânica e grande volume de produção. Para cada litro de álcool produzido há a geração de aproximadamente 13 litros de vinhaça. (CRUZ et al., 2008; BARROS et al., 2010). Anteriormente, quando a aplicação deste resíduo no solo para fertirrigação não era conhecida e estudada, todo volume gerado era disposto inadequadamente em cursos hídricos, aumentando o teor de matéria orgânica nos mananciais e diminuindo a concentração de oxigênio dissolvido (GARIGLIO, 2008). Quando esta prática foi proibida, os produtores começaram a dispor o resíduo no solo, porém isto era feito sem nenhum controle, alterando aspectos físicos, químicos e biológicos até então pouco estudados. De acordo com Xavier (2012), o uso cada vez mais frequente do resíduo como fertilizante, e o conhecimento dos seus efeitos benéficos tornaram a vinhaça um subproduto de grande valor, resultando no incentivo a pesquisas a fim de determinar a quantidade adequada de aplicação no solo. Silva, Griebeler e Borges (2007) afirmam que a melhoria da fertilidade do solo decorrente da aplicação da vinhaça ocorre se as quantidades utilizadas não ultrapassarem a capacidade de retenção de íons, que irá variar de acordo com cada tipo de solo. Isto reforçou a importância do uso correto da vinhaça na fertirrigação, pois além da melhoria dos atributos do solo, esta atividade se tornou uma maneira sustentável, correta e viável economicamente de dispor um resíduo de grande impacto ambiental.

2.2.1 Efeitos da aplicação da vinhaça no solo

Devido à concentração considerável de potássio e matéria orgânica presente na vinhaça, a principal forma de utilização deste resíduo atualmente no Brasil é a fertirrigação, em especial em plantações de cana-de-açúcar, cujos procedimentos e critérios para sua aplicação em solos agrícolas são determinados pela norma técnica da CETESB-SP (2006).

Muitos estudos comprovam os benefícios advindos dessa prática, porém quando aplicada de maneira indiscriminada ela pode trazer muitos malefícios. Silva, Griebeler e Borges (2007) afirmam que quando aplicado no solo este resíduo pode provocar modificações nas propriedades químicas e favorecer o aumento da disponibilidade de certos elementos para

plantas, porém quando utilizada sem o controle adequado pode comprometer a produtividade da cana, salinizar o solo e também contaminar o lençol freático. Além disso, já foram relatadas alterações na capacidade de troca de cátions, aumento dos teores de matéria orgânica, elevação temporária do pH, elevação de cálcio e magnésio trocáveis (BARROS et al., 2010). Silva, Bono e Pereira (2014) em um estudo sobre a aplicação de vinhaça em um Neossolo Quartzênico órtico e sua relação com as alterações nos atributos químicos e na produtividade de colmos de cana, constataram o aumento nos teores de potássio trocáveis no solo e do pH até a profundidade de 0,4 m e também o incremento na produtividade da cana-de-açúcar.

A vinhaça também pode modificar as propriedades físicas do solo devido às alterações nas propriedades químicas. Silva, Griebeler e Borges (2007) destacam que essas alterações podem ocorrer de duas formas: melhorando a agregação e elevando a capacidade de infiltração de água no solo e por consequência aumentando a probabilidade de lixiviação de íons, ou promovendo a dispersão de partículas do solo com redução da taxa de infiltração e aumento do escoamento superficial. Os autores ressaltam que estas mudanças dependem da dose aplicada conforme a capacidade de retenção e troca de íons de cada tipo de solo. Para Christofolletti et al. (2013) as características do solo também influenciam no efeito da vinhaça no meio, e citam que o tipo de cultura, bem como as condições econômicas envolvidas no processo também tem relação com estes efeitos.

Klein e Libard (2002) citado por Zolin et al. (2011) trazem como possíveis modificações nos atributos físicos do solo pela aplicação de vinhaça, a alteração da estabilidade dos agregados e influências na compactação decorrentes da dispersão da argila. Ribeiro (2009) considera que os efeitos da vinhaça nos agregados do solo ocorrem de maneira indireta, e que a aglutinação das partículas sólidas tem relação com os microorganismos que decompõem os compostos orgânicos presentes no resíduo.

Quanto aos aspectos microbiológicos do solo, pode-se citar sobre o aumento das atividades de decomposição da matéria orgânica, nitrificação e mineralização. A aplicação da vinhaça resulta em alterações na população microbiana e “o fato de a vinhaça inicialmente inibir a mineralização do carbono nativo do solo revela o período de adaptação microbiana, decorrente da incorporação desse material orgânico” (REIS; RODELLA, 2002, p. 623).

3 METODOLOGIA

Com o intuito de determinar o potencial da vinhaça em reduzir o Cr hexavalente a Cr trivalente no solo, foram realizados dois ensaios em laboratório: o primeiro contendo uma solução residual sulfocrômica e a vinhaça *in natura*, e o segundo com a aplicação de doses de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) e vinhaça em dois solos com características distintas. Os dois experimentos foram realizados no Laboratório de Química Ambiental do Departamento de Ciência do Solo no campus da Universidade Federal de Lavras – UFLA.

3.1 Coleta e caracterização da vinhaça

A vinhaça utilizada nos ensaios foi obtida em um alambique de cachaça artesanal, localizado na cidade de Ijaci, Minas Gerais. As amostras foram coletadas no final da tarde e acondicionadas em recipientes plásticos de polietilenotereftalato (PET) com capacidade para 2 litros. A coleta foi realizada em apenas um dia e o volume total foi de 8 litros de vinhaça, que foram encaminhados ao Laboratório de Química Ambiental e armazenados em geladeira sob temperatura de 4°C durante todo o experimento.

A vinhaça foi submetida à caracterização química e física, sendo determinados: pH, condutividade elétrica (CE), cátions, ânions, resíduos totais, fixos e voláteis, carbono orgânico dissolvido (RIBEIRO, 2009). Os dados referentes a essa caracterização encontram-se descritos na Tabela 3.

Os teores dos principais cátions e ânions presentes na vinhaça foram obtidos em cromatógrafo iônico modelo ICS 1100, amostrador automático, com eluente para ânion Na_2CO_3 (0,0045 M) e $NaHCO_3$ (0,0008 M) e eluente para cátion H_2SO_4 (0,01M). Na análise foram encontrados os ânions cloreto (Cl^-), brometo (Br^-), nitrato (NO_3^-), fostato (PO_4^{3-}), sulfato (SO_4^{2-}), e os cátions sódio (Na^+), potássio (K^+), magnésio (Mg^{2+}) e cálcio (Ca^{2+}). A partir da condutividade elétrica encontrada foi definido um fator de diluição necessário para análise de 10x, pois o aparelho só realiza leituras de soluções que apresentem $CE < 1000 \mu S cm^{-1}$. A diluição foi preparada em balão volumétrico de 25 ml, contendo 2,5 ml de vinhaça e 22,5 ml de água ultra pura e depois de filtrada, foi realizada a análise com quatro repetições.

O teor de sólidos totais presente na vinhaça foi determinado pelo Método Gravimétrico da NBR 10664 (ABNT, 1989). Foram realizadas 5 repetições com béqueres contendo 100 ml de vinhaça homogeneizada sendo obtidos também o peso dos béqueres

vazios. Posteriormente, foram submetidos à secagem em estufa a 70°C durante 24 horas, e depois sob temperatura de 105°C por mais 24 horas até peso constante. Após este período, os béqueres foram pesados novamente em balança, obtendo-se o teor de sólidos totais pela diferença entre o peso do béquer após a secagem e o peso do béquer vazio. O teor de sólidos totais corresponde à média dos cinco valores encontrados.

Para determinação dos resíduos fixos e voláteis utilizou-se o método gravimétrico seguido de calcinação. O procedimento foi realizado em triplicata em cadinhos de porcelana. Inicialmente, foram obtidos os pesos dos cadinhos vazios e depois contendo 100 ml de vinhaça, que foram submetidos à secagem em estufa a 70° C por 24 horas. Em seguida, as amostras foram levadas a mufla sob temperatura de 550° C por 30 horas onde ocorreu a calcinação. Terminado o processo, após atingir a temperatura ambiente os cadinhos foram pesados e o teor de sólidos fixos obtido pela subtração entre os pesos dos cadinhos vazios e os pesos dos cadinhos contendo o resíduo seco. O resultado final corresponde à média dos 3 valores de pesos encontrados. O teor de sólidos voláteis, fração volatizada após o processo de calcinação na mufla, foi obtido pela subtração entre os sólidos totais e os sólidos fixos.

Tabela 3 – Caracterização da vinhaça utilizada nos ensaios.

Parâmetro	Valor
Ph	3,42
CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	5740
C_{org}^* (g L^{-1})	9,6
Resíduo total (g L^{-1})	26,684
Resíduo fixo (g L^{-1})	3,567
Resíduo volátil (g L^{-1})	23,117
K^+ (g L^{-1})	16,09 \pm 0,08
Na^+ (mg L^{-1})	8,96 \pm 0,26
Mg^{2+} (g L^{-1})	0,79 \pm 0,01
Ca^{2+} (g L^{-1})	0,99 \pm 0,02
Br^- (mg L^{-1})	11,64 \pm 2,09
Cl^- (g L^{-1})	9,47 \pm 0,02
NO_3^- (g L^{-1})	0,09 \pm 0,01
PO_4^{3-} (g L^{-1})	0,122 \pm 0,02
SO_4^{2-} (g L^{-1})	3,15 \pm 0,03

*RIBEIRO (2009)

3.2 Coleta e caracterização dos solos

Os solos escolhidos para a realização do experimento foram um Latossolo Vermelho Distroférico (LVdf) obtido no campus da Universidade de Lavras – UFLA (RIBEIRO, 2009) e um Gleissolo Háptico proveniente da região de Uberlândia, Minas Gerais, situado na superfície geomórfica denominada Chapada (NASCIMENTO, 2016). Foram coletadas amostras da camada de 0-10 cm do Latossolo e de 0-20 cm do Gleissolo, cuja caracterização química e granulométrica estão apresentadas nas Tabelas 4 e 5, respectivamente.

Tabela 4 – Atributos químicos do Latossolo Vermelho Distroférico (0-10 cm) e do Gleissolo Háptico (0-20 cm).

	pH	P --- mg dm ⁻³ ---	K -----	Ca -----	Mg -----	Al -----	H+Al ----- cmol _c dm ⁻³ -----	SB -----	T -----	T -----	Mo g kg ⁻¹
LVdf	6,0	3,5	73	2	0,5	0,2	3,9	2,7	2,9	6,6	30
Gleissolo Háptico	5,2±0,4	2,0±1,2	0,1±0	0,2±0	0,2±0	1,0±0,2	10,1±4,0	0,5±0,8	1,6±0,1	10,6±4,0	88,3±13,8

Fonte: Adaptado de RIBEIRO (2009) e NASCIMENTO (2016).

pH em H₂O; SB: soma de bases; t: capacidade de troca de cátions efetiva; T: capacidade de troca de cátions potencial.

Tabela 5 – Teores de argila, areia e silte do Latossolo Vermelho Distroférico (0-10 cm) e do Gleissolo Háptico (0-20 cm)

	Argila ----- g kg ⁻¹ -----	Areia -----	Silte -----
LVdf	714±3,0	112±3,0	174±5,0
Gleissolo Háptico	754,6±8,1	182,3±12,4	63,1±6,3

Fonte: adaptado de RIBEIRO (2009) e NASCIMENTO (2016).

3.3 Ensaio 1: Redução do Cr⁶⁺ pela vinhaça *in natura*

O primeiro experimento consistiu no preparo de soluções contendo vinhaça *in natura* e um resíduo sulfocrômico resultante da análise de matéria orgânica do solo, obtido no Departamento de Ciência do Solo da UFLA. Foram realizados 2 testes com concentrações diferentes da solução residual sulfocrômica e 6 dosagens vinhaça:resíduo afim de estimar a relação (vinhaça:resíduo) que resultasse na maior taxa de redução de Cr⁶⁺ a Cr³⁺. Para cada dosagem foram realizadas 5 repetições, totalizando 30 análises para cada concentração adotada no ensaio. Os volumes de resíduo e vinhaça utilizados e as respectivas relações

encontram-se descritos na Tabela 6. No primeiro teste, a solução sulfocrômica utilizada apresentava concentração de 11.000 mg L^{-1} de Cr total e no segundo teste, essa mesma solução foi diluída em água destilada 80 x, ficando com concentração de Cr total de 137 mg L^{-1} .

Tabela 6 – Relação vinhaça/resíduo utilizada na aplicação de vinhaça in natura em solução residual sulfocrômica.

Vinhaça (mL)	Resíduo sulfocrômico (mL)	Relação Vinhaça:resíduo
0	30	0
1	29	0,034
2	28	0,071
4	26	0,154
8	22	0,364
16	14	1,143

Fonte: Do autor (2017)

Pela tabela pode-se observar que com a diminuição do volume de resíduo e aumento do volume de vinhaça já ocorre uma diluição, cujo fator foi considerado para correção nos cálculos.

As soluções (vinhaça+resíduo) foram preparadas em tubos falcon e submetidas à agitação horizontal pelo período de 12 horas, sendo a concentração de Cr total quantificada diretamente em espectrofotômetro de absorção atômica com módulo de forno de grafite. O Cr hexavalente foi obtido segundo a NBR 13738 (ABNT, 1996), que prescreve o método colorimétrico da difenilcarbazida para determinação de Cr^{6+} . A reação da difenilcarbazida em meio ácido gera um composto de cor violeta que representa a concentração de Cr^{6+} na amostra, em que quanto mais intensa a cor, maior será a concentração. Para realizar a leitura fez-se a curva padrão com solução $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ nas seguintes concentrações: 0 ppm, 0,02 ppm, 0,175 ppm, 0,25 ppm, 0,5 ppm e 1 ppm (Figura 1). Para a análise, utilizou-se 4,5 ml da solução vinhaça:resíduo e 0,5 ml de solução difenilcarbazida sendo que as amostras ficaram reagindo por cerca de 10 minutos até estabilizar a cor.

Figura 1 – Curva padrão para leitura de Cr^{6+} .



Fonte: Do autor (2017).

Fez-se a calibração do espectrofotômetro adotando-se comprimento de onda de 540 nM para realizar as leituras de absorvância, e por meio da curva padrão obteve-se a equação 1 a partir da qual foram calculadas as concentrações de Cr hexavalente.

$$y = 1,424x$$

(1)

Em que y é a absorvância e x é a concentração de Cr hexavalente (mg L^{-1}).

3.4 Ensaio 2: Redução do Cr^{6+} em solos tratados com vinhaça

Em copos plásticos perfurados na base, com capacidade para 50 mL, foram adicionados 40 g de cada solo (Latossolo Vermelho Distroférico e Gleissolo Háptico) que receberam a aplicação de uma solução contaminante com alto teor de Cr. Esta solução foi preparada em um balão volumétrico de 250 mL, contendo 9,45 g do sal dicromato de potássio e água destilada, apresentando concentração final de Cr^{6+} de 13.000 mg L^{-1} . A concentração da solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ foi escolhida no intuito de simular um acidente com uma substância de concentração elevada de Cr sendo extremamente contaminante. Como o resíduo sulfocromico utilizado no primeiro ensaio apresentava 11.000 mg L^{-1} de Cr, buscou-se um valor próximo para conduzir o ensaio 2.

Para os dois tipos de solo foram estabelecidos os seguintes tratamentos aplicados em triplicata, totalizando 24 amostragens:

- 1) adição de 15 mL de água destilada (controle);
- 2) adição de 7,5 mL de vinhaça + 7,5 mL de água destilada;

- 3) adição de 7,5 mL de solução de dicromato de potássio (13.000 mg L^{-1}) + 7,5 mL de água destilada;
- 4) adição de 7,5 mL solução de dicromato de potássio + 7,5 mL de vinhaça.

Durante cinco dias a cada 24 horas aplicou-se 30 mL de água destilada para promover uma lavagem do solo, recolhendo-se o lixiviado em colunas de aço para determinação do Cr^{6+} . Essas colunas foram pesadas antes e após a lixiviação para posterior quantificação do volume de líquido coletado.

A concentração de Cr^{6+} foi determinada pela mesma metodologia adotada no ensaio 1, segundo a NBR 13738 (ABNT, 1996), e pela curva padrão obteve-se a equação 2, em que foram calculadas as concentrações do Cr hexavalente nos lixiviados.

$$y = 0,728x$$

(2)

Em que y é a absorvância e x é a concentração de Cr hexavalente (mg L^{-1}).

Para cada lixiviação realizada, determinou-se o volume de poro (VP) equivalente, de acordo com a equação 3. Obteve-se, portanto, uma relação da concentração de Cr por volume lixiviado expressa em volume de poros do solo.

$$VP = \frac{VL}{VTP}$$

(3)

Em que VP é o volume de poro equivalente ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$); VL é o volume do lixiviado (cm^3) e VTP é o volume total de poros do solo (cm^3) dado por:

$$VTP = 1 - \frac{Ds}{Dp}$$

(4)

Onde Ds é a densidade do solo (valor adotado igual a 1 g cm^{-3}) e Dp é a densidade de partícula (valor adotado igual a $2,65 \text{ g cm}^{-3}$).

A partir dos valores de densidade (D_s e D_p) adotados segundo a literatura, obteve-se que o VTP corresponde a 25 mL.

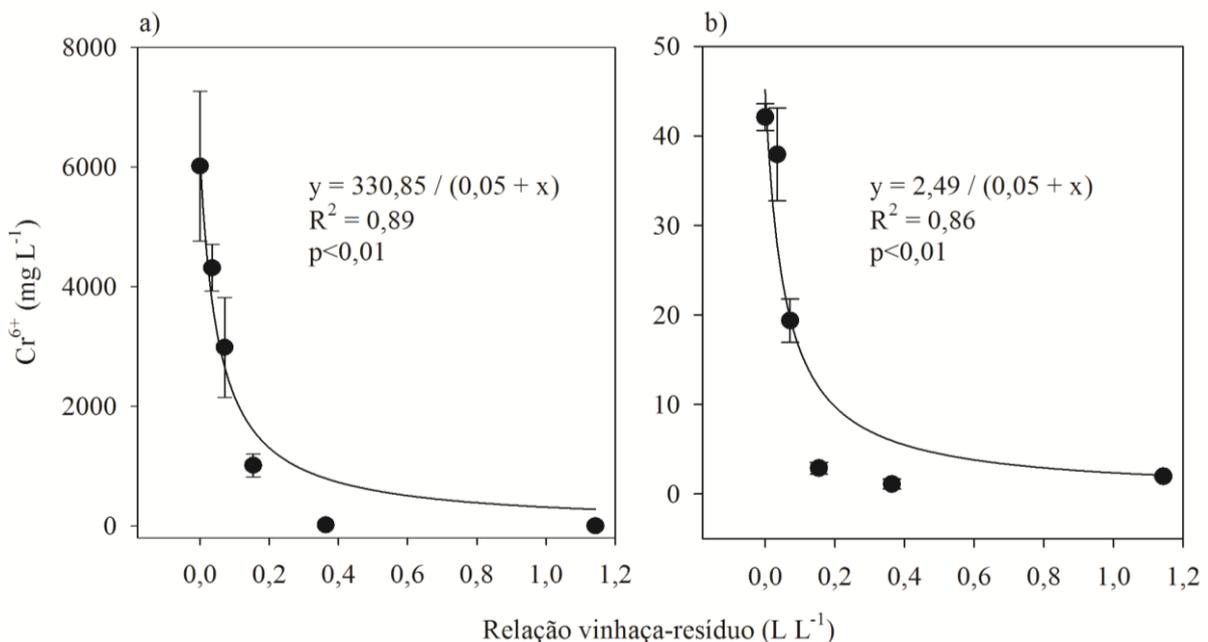
Após a quinta lixiviação, as amostras permaneceram incubadas com umidade na capacidade de campo por dois meses. Após esse período, uma nova lixiviação foi realizada aplicando-se 30 mL de água destilada e recolhendo-se o lixiviado para determinação do Cr^{6+} como descrito anteriormente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Redução do Cr hexavalente pela aplicação de vinhaça *in natura*

A adição de vinhaça à solução sulfocrômica reduziu exponencialmente a concentração de Cr^{6+} (Figura 2a e 2b). Esse comportamento deve-se à presença de matéria orgânica na vinhaça, aliado ao baixo valor de pH e elevada demanda bioquímica de oxigênio (DBO), promovendo um ambiente redutor favorável. O efeito do pH na redução do Cr^{6+} pela vinhaça foi relatado por Altundogan, Ozer e Tumen (2004), os quais verificaram que o aumento da acidez diminuiu o tempo necessário para reduzir todo o Cr^{6+} presente na solução analisada.

Figura 2 – Efeito da relação vinhaça:resíduo na diminuição da concentração de Cr^{6+} .
 (a) Resíduo de solução sulfocrômica na concentração inicial de 11.000 mg L^{-1} .
 (b) Resíduo de solução sulfocrômica na concentração inicial de 137 mg L^{-1} .
 Barras de erro indicam o desvio padrão da média ($n=5$).



Fonte: Do autor (2017).

No primeiro teste (Figura 2a), a solução residual apresentava 11.000 mg L^{-1} de Cr total, sendo a concentração inicial de Cr^{6+} aproximadamente 6.000 mg L^{-1} e, no segundo teste (Figura 2b), 137 mg L^{-1} de Cr total e 47 mg L^{-1} de Cr^{6+} . Em ambos os casos, houve um decaimento na concentração de Cr^{6+} com o aumento da dosagem de vinhaça. Na maior relação vinhaça:resíduo a concentração de Cr^{6+} foi próxima de 0 mg L^{-1} , o que comprova o efeito da vinhaça em potencializar a redução. Altundogan, Ozer e Tumen (2004), ao testarem

o efeito da variação da concentração da vinhaça em solução de dicromato de potássio na cinética de redução do Cr^{6+} , constataram que a taxa de reação aumentou 18x ao variar a concentração de vinhaça de 40 para 160 mL por litro do resíduo. Observando-se a Figura 2, percebe-se que até próximo da relação vinhaça:resíduo de 0,4 houve um decréscimo expressivo na concentração de Cr^{6+} . Após a relação de 0,4 a redução ainda ocorre, porém de maneira menos intensa tendendo a estabilizar.

4.2 Redução do Cr^{6+} em solos tratados com vinhaça

Na Figura 3, observa-se a quantidade de Cr^{6+} acumulada presente em cada lixiviação realizada. Não foi observado Cr^{6+} no lixiviado das amostras que receberam apenas água (controle) e vinhaça. Nas amostras que receberam solução contendo Cr^{6+} e Cr^{6+} mais vinhaça, observa-se em ambos os solos, um aumento da quantidade de Cr^{6+} recuperada tendendo a uma estabilização (patamar). O alcance desse patamar é indicativo que a quantidade de Cr^{6+} no lixiviado foi diminuindo com o passar do tempo. Isso pode ser explicado da seguinte maneira: i) esgotamento do Cr^{6+} no solo passível de ser lixiviado; ii) redução do Cr^{6+} a Cr^{3+} no solo e a sorção desse último no solo; iii) sorção do próprio Cr^{6+} no solo, impossibilitando a remoção desse pela simples passagem da água. Observa-se em ambos os solos (Figura 3a e 3b) que a presença da vinhaça reduziu significativamente a quantidade lixiviada acumulada de Cr^{6+} . Possivelmente, a vinhaça proporcionou um ambiente favorável à redução do Cr^{6+} a Cr^{3+} no solo.

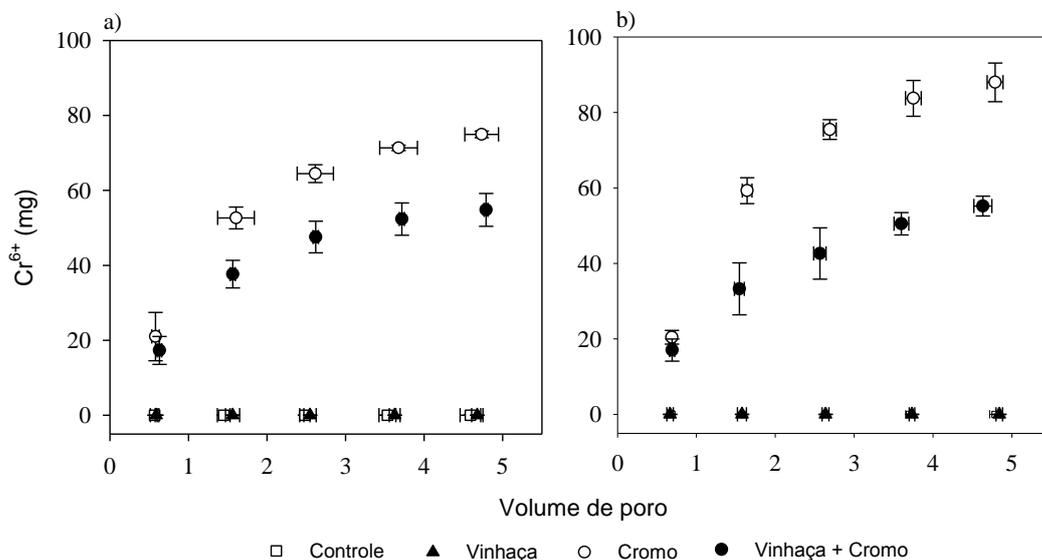
Pelas Figuras 3a e 3b, observa-se que mesmo na ausência de vinhaça ocorreu a redução do Cr^{6+} , fato este que se deve à presença natural de matéria orgânica nos solos. Matos et al. (2008) relatam sobre experimentos de adição e recuperação de Cr^{6+} em amostras de solo com e sem matéria orgânica comprovando sua influência na redução do Cr^{6+} a Cr^{3+} . Dessa maneira, supõe-se que a contaminação pode ser muito mais prejudicial em solos com baixo teor de matéria orgânica e pH alcalino. Nesse sentido, além do acréscimo de matéria orgânica, a vinhaça também promove a redução mesmo que temporária do pH do solo (RIBEIRO, 2009). Reis e Rodella (2002) relatam que o carbono orgânico presente na vinhaça mineraliza rapidamente e cria um ambiente redutor que resulta na diminuição da acidez.

Em ambos os solos, a dose de Cr^{6+} aplicada foi muito elevada, o que corresponde a aproximadamente 2.450 mg kg^{-1} no solo. Como, neste trabalho, avaliou-se o Cr^{6+} apenas no lixiviado, estima-se (excluindo qualquer redução ocorrida no solo e/ou sorção do Cr^{6+}) que a concentração média após a quinta lixiviação foi de aproximadamente 560 mg kg^{-1} - uma

redução de 77% em relação à concentração inicial. Esta estimativa parte da diferença entre a quantidade de Cr aplicada e extraída no solo.

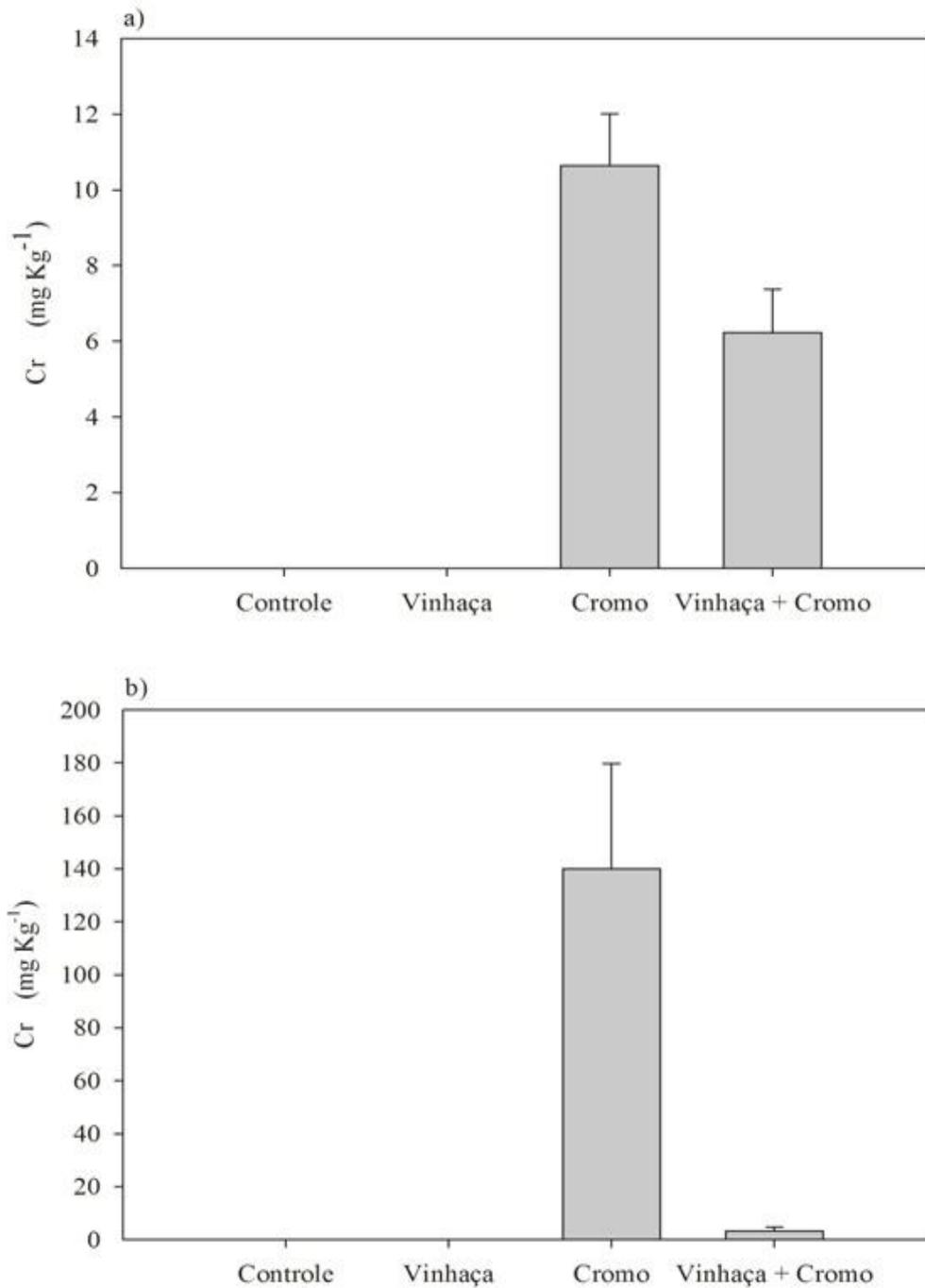
Após dois meses de incubação, ao ser feita uma nova lixiviação e quantificação do Cr^{6+} obteve-se a Figura 4. Apenas fazendo uma diferença entre a quantidade de Cr adicionada e recuperada (novamente, excluindo as reações ocorridas no solo e/ou a sua sorção), no Latossolo (Figura 4a), a concentração de Cr na amostra que não recebeu vinhaça foi em torno de 11 mg kg^{-1} , enquanto que na amostra com vinhaça a concentração foi de 6 mg kg^{-1} . No Gleissolo (Figura 4b), a concentração de Cr diminuiu de 140 mg kg^{-1} para 3 mg kg^{-1} com a aplicação de vinhaça. Não é possível afirmar qual a concentração de Cr^{6+} presente no solo, uma vez que não foi realizada a extração no mesmo. Contudo, pode-se verificar que a aplicação da vinhaça mostrou-se eficiente na diminuição da concentração de Cr^{6+} no lixiviado, sendo que este efeito pode ter ocorrido de maneira direta ou indireta. Altundogan, Ozer e Tumen (2004), afirmam que quanto maior a concentração de Cr, maior será a quantidade de vinhaça necessária para ocorrer a redução. Matos et al. (2008), demonstraram que não foi preciso aplicar outras fontes de carbono para ocorrer a redução do Cr^{6+} em solos que receberam um resíduo sulfocrômico acidentalmente. Eles concluíram que independente da contaminação conhecida no solo, a concentração de Cr^{6+} esteve abaixo do limite de detecção, comprovando que não foi necessário o acréscimo de matéria orgânica para reparar o dano causado pelo acidente.

Figura 3 – Quantidade acumulada de Cr^{6+} recuperada após cinco sucessivas lixiviações sob efeito da vinhaça. (a) Latossolo Vermelho Distroférico (b) Gleissolo Háplico. Barras de erro bidirecionais indicam o desvio padrão da média (n=3).



Fonte: Do autor (2017).

Figura 4 – Concentração de Cr estimada no solo após dois meses de incubação. (a) Latossolo Vermelho Distroférico. (b) Gleissolo Háplico.



Fonte: Do autor (2017).

5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A vinhaça quando foi adicionada a um resíduo contendo alta concentração de Cr^{6+} contribuiu significativamente para sua redução. Por ser um resíduo produzido em grande quantidade pelo setor sucroalcooleiro e de fácil obtenção, pode ser uma alternativa viável para o tratamento de resíduos líquidos contendo Cr^{6+} .

Quando aplicada no solo, a redução já esperada do Cr^{6+} a Cr^{3+} pela matéria orgânica natural do solo foi potencializada pela adição de vinhaça. Nesse sentido, a vinhaça pode se constituir um rápido amenizante de áreas que tenham sido acidentalmente contaminadas por Cr^{6+} .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALTUNDOGAN, H. S.; OZER, A.; TUMEN, F. A study on the reduction of hexavalent chromium in aqueous solutions by vinasse. **Environmental Technology**, v.25, n.11, p. 1257-1263, jul. 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10664**: Águas - Determinação de resíduos (Sólidos) - Método Gravimétrico. Rio de Janeiro, 1989. 7p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13738**: Água - Determinação de Cr hexavalente - Método colorimétrico da difenilcarbazida. Rio de Janeiro, 1996. 2p.

BARROS, R. P. de et al. Alterações em atributos químicos de solo cultivado com cana-de-açúcar e adição de vinhaça. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 40, n. 3, p. 341-346, 2010. Disponível em: <<https://www.revistas.ufg.br/pat/article/viewFile/6422/7896>>. Acesso em: 15 jan. 2017.

CASTILHOS, D. D. **Alterações químicas e biológicas devidas às adição de resíduos de curtume e de Cr hexavalente ao solo**. 1998. 211 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998. Disponível em: <www.ufrgs.br/agronomia/materiais/Danilo_Dufech_Castilhos.pdf>. Acesso em: 11 jan. 2017.

CASTILHOS, D. D.; VIDOR, C.; TEDESCO, M. Redução do Cr em solo suprido com lodo de curtume e Cr hexavalente. **Revista Brasileira de Agrociência**, Pelotas, v.5, n. 3, p. 228-232, set-dez, 1999. Disponível em: <<https://periodicos.ufpel.edu.br/ojs2/index.php/CAST/article/viewFile/294/289>>. Acesso em: 11 jan. 2017.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DE SÃO PAULO. Decisão de Diretoria nº045/2014/E/C/I, de 20 de fevereiro de 2014. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, 2014, em substituição aos Valores Orientadores de 2005 e dá outras providências. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, Poder executivo, São Paulo, 2014. Seção 1. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/11/2013/11/DD-045-2014-P53.pdf>>. Acesso em: fev. 2017.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DE SÃO PAULO. **Vinhaça – critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola**. São Paulo, 2006. p. 1-12. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/11/2013/11/P4.231_Vinha%20-%20Crit%20-%20e-procedimentos-para-aplica%20-%20no-solo-agr%20-%20cola-3%20-%20Ed-2%20-%20VERS%20-%20830.pdf>. Acesso em: dez. 2016.

CONCEIÇÃO, D. et al. Redução de Cr hexavalente por bactérias isoladas de solos contaminados com Cr. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.37, n.6, p.1661-1667, nov-dez, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010384782007000600024&script=sci_abstract&lng=pt>. Acesso em: 07 dez. 2016.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: fev. 2017.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009.** Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: fev. 2017.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011.** Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: fev. 2017.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução nº 460, de 30 de dezembro de 2013.** Altera a Resolução CONAMA n. 420, de 28 de dezembro de 2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e dá outras providências. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=702>>. Acesso em: fev. 2017.

CRISTOFOLETTI, C. A. et al. Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. **Science Direct**, v. 33, n. 12, p. 2752-2761, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X1300408X>>. Acesso em: 17 jan. 2017.

CRUZ, J. I. da et al. Detecção de contaminação de solo por vinhaça através de análise de dados de eletrorresistividade. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 26, n. 4, p. 481-492, 2008. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102261X2008000400008>.

Acesso em: 11 jan. 2017.

FERREIRA, M. M. et al. **Física do Solo**. Lavras: Ed. UFLA, 2003.

FRANCO, D. V. **Tratamento redutivo de solo e água subterrânea contaminados com Cr hexavalente**. 2008. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008. Disponível em:

<<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?view=000448407>>. Acesso em: 06 out. 2016.

GARIGLIO, H. A. de A. **Alterações físicas e químicas e mobilidade de solutos em solos submetidos à aplicação de vinhaça proveniente da fabricação de álcool carburante**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008. Disponível em: <<http://locus.ufv.br/handle/123456789/3525>>. Acesso em: 11 jan. 2017.

GIORDANO, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. Rio de Janeiro: Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente – UERJ, 2004. Disponível em:

<xa.yimg.com/kq/groups/.../name/Apostila++Tratamento+de+efluentes+industriais.pdf>.
Acesso em: 22 fev. 2017.

LYRA, M. R. C. C. **Estudo comparativo da aplicação de vinhaça tratada e *in natura* em solos sob cultivo de cana-de-açúcar.** 2008. 140 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008. Disponível em: <<http://repositorio.ufpe.br/xmlui/handle/123456789/5097?show=full>>. Acesso em: 12 jan. 2017.

MARQUES, E. A. **Determinação do valor de prevenção para Cr em solos do estado de Minas Gerais.** 2015. 93 p. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologias e Inovações Ambientais) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015. Disponível em: <http://repositorio.ufla.br/bitstream/1/9799/2/DISSERTACAO_Determina%C3%A7%C3%A3o%20do%20valor%20de%20preven%C3%A7%C3%A3o%20para%20Cr%20em%20solos%20do.pdf>. Acesso em 22 fev. 2017.

MATOS, W. O. et al. Especificação redox de Cr em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica. **Química Nova**, São Paulo, v.31, n.6, p. 1450-1454, ago. 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010040422008000600032&script=sci_arttext&tlng=p>. Acesso em 30 ago. 2016.

MINAS GERAIS. Conselho Estadual de Política Ambiental. **Deliberação Normativa Conjunta COPAM / CERH-MG n° 166, de 29 de junho de 2011.** Altera a Deliberação Normativa Conjunta COPAM CERH n° 2, de 6 de setembro de 2010, estabelecendo os Valores de Referência de Qualidade dos Solos. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=18414>>. Acesso em: 16 fev. 2017.

NASCIMENTO, D. C. **Elementos – traço em solos de veredas no Triângulo Mineiro, região de Uberlândia, MG.** 2016. Dissertação (Mestrado em Qualidade Ambiental – Processos Ambientais) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

NASCIMENTO, P. C. et al. Teores e características da matéria orgânica de solos hidromórficos do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, n. 34, p. 339-348, 2010. Disponível em: <www.scielo.br/pdf/rbcs/v34n2/v34n2a07.pdf>. Acesso em: 13 dez. 2016.

REINER, D. J; REICHERT, J. M. **Propriedades físicas do solo.** Santa Maria – UFSM, 2006. Disponível em: <https://www.agro.ufg.br/up/68/o/An_lise_da_zona_n_o_saturada_do_solo__texto.pdf>. Acesso em: 13 dez. 2016.

REIS, T. C.; RODELLA, A. A. Cinética de degradação da matéria orgânica e variação do pH do solo sob diferentes temperaturas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.26, n.3, p. 619-626, set. 2002. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010006832002000300006>. Acesso em: 21 fev. 2017.

RIBEIRO, B. T. **Aplicação de vinhaça em solos: efeito no balanço de cargas e dispersão de partículas.** 2009. 96p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

RUOTOLO, L. A. M. **Redução de Cr hexavalente utilizando-se filmes de polímeros condutores como materiais eletródicos**. 2003. 190 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/3899/DoutLAMR.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 11 jan. 2017.

SHNEIDER, R. M. **Adsorção de Cr (III) em carvão ativado**. 2006. 88 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006. Disponível em: <http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&co_obra=169436>. Acesso em: 08 dez. 2016.

SILVA, A. P. M.; BONO, J. A. M.; PEREIRA, F. A. R. Aplicação de vinhaça na cultura da cana-de-açúcar: Efeito no solo e na produtividade de colmos. **Revista Brasileira de Engenharia agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 18, n. 1, p. 38-43, 2014. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbeaa/v18n1/v18n1a06.pdf>>. Acesso em: 06 dez. 2016.

SILVA, C. S.; PEDROZO, M. de F. M. **Ecotoxicologia do Cr e seus compostos**. Salvador: CRA, 2001. 100 p. (Cadernos de Referência Ambiental, v.5). Disponível em: <<http://docplayer.com.br/1224290-Ecotoxicologia-do-Cr-e-seus-compostos.html>>. Acesso em: 10 dez. 2016.

SILVA, M. A. S.; GRIEBELER, N. P.; BORGES, L. C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.11, n.1, p.108-114, 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbeaa/v11n1/v11n1a14>>. Acesso em: dez. 2016.

SOUZA, M. D. C. Fracionamento de Cr em águas superficiais por ultrafiltração tangencial. **Geochimica Brasiliensis**, v.28, n.1, p. 2-12, 2014. Disponível em: <<http://www.geobrasiliensis.org.br/ojs/index.php/geobrasiliensis/article/view/359>>. Acesso em: 08 dez. 2016.

STEVENS, D. **O uso da vermicompostagem para redução do Cr em lodo de curtume e após aplicação como fertilizante em cultivo de cebolinha (allium fistulosum l.)**. 2014. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Centro Universitário Univates, Lajeados, 2014. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10737/720>>. Acesso em: 06 dez. 2016.

TOLEDO, T. V. et al. Remoção de Cr (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, São Paulo, v.36, n.3, p. 419-425, 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422013000300012>. Acesso em: 08 dez. 2016.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS. Biblioteca Universitária. **Manual de normalização e estrutura de trabalhos acadêmicos: TCCs, monografias, dissertações e teses**. 2. ed. rev., atual. e ampl. Lavras, 2016. Disponível em: <<http://repositorio.ufla.br/jspui/handle/1/11017>>. Acesso em: dez. 2016.

XAVIER, T. F. **Vinhaça in natura e biodigerida concentrada: Efeitos nas características químicas e bioquímicas do solo e no crescimento inicial da cana-de-açúcar**. 2012. 66 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2012. Disponível em: <<http://repositorio.unesp.br/handle/11449/100838>>. Acesso em: 11 jan. 2017.

ZOLIN, C. A. et al. Estudo exploratório do uso da vinhaça ao longo do tempo: I. Características do solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 15, n. 1, p. 22-28, 2011. Disponível em:
<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1415-43662011000100004>.
Acesso em: 12 jan. 2017.