

Avaliação de Risco da vinhaça de cana-de-açúcar em ambientes aquáticos contaminados pela fertirrigação

Autores: Andrêina Custódio da Silva; Evaldo Luiz Gaeta Espíndola; Allan Pretti Ogura

Resumo

A vinhaça é um subproduto da indústria sucroalcooleira com grande potencial para toxicidade ambiental, apesar de ser aplicada por meio da fertirrigação nas culturas de cana-de-açúcar. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo utilizar três metodologias de Avaliação de Risco, de modo a quantificar os potenciais impactos da fertirrigação em ambientes aquáticos. Para isso, foram utilizados dados preexistentes da literatura para classificar os riscos conforme as características de 5 vinhaças, considerando os metais potencialmente tóxicos. Dessa forma, foi possível verificar que a vinhaça apresenta riscos elevados, que podem causar potenciais danos à biota aquática.

Palavras chave: ecotoxicidade, metais, Avaliação de Risco Ecológico, biota.

Abstract

Vinasse is a by-product of the sugar-alcohol industry with great potential for environmental toxicity, despite being applied through fertigation in sugarcane crops. This work aimed to apply three Risk Assessment methodologies to understand the potential impacts of fertigation in aquatic environments. Pre-existing data from the literature were used to quantify the risks according to the characteristics of 5 vinasses, considering potentially toxic metals. Therefore, verifying that such a by-product has high risks and potential to damage the aquatic biota was possible.

Keywords: ecotoxicity, metals, Ecological Risk Assessment, biota.

Introdução

A vinhaça de cana-de-açúcar é um líquido residual resultante da destilação do mosto fermentado, oriundo do caldo ou do melaço (DAMY; LUZ; VIZZOTTO, 2008). Esse subproduto apresenta minerais como o potássio, cálcio e magnésio; tem pH baixo (entre 3,5 e

5,0); alta concentração de matéria orgânica sob a forma de ácidos orgânicos; temperatura elevada na saída dos destiladores; além de altos valores de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) (AHMED *et al.*, 2018; DAMY; LUZ; VIZZOTTO, 2008). Existem diversas alternativas para a destinação da vinhaça, como produção de energia, concentração por evaporação, produção de fermento e fertirrigação. A fertirrigação é, dentre as alternativas apresentadas, a mais utilizada, pois requer baixo custo de implantação e aplicação (CHRISTOFOLETTI *et al.*, 2013). Porém, os riscos da fertirrigação estão associados a diversos impactos, como a salinização do solo, fertilização excessiva, lixiviação para as águas subterrâneas, instabilidade do solo e a eutrofização de corpos d'água (HOARAU *et al.*, 2018).

As usinas de cana-de-açúcar estão localizadas principalmente no Noroeste e Oeste do estado de São Paulo, especialmente nas regiões administrativas de São José do Rio Preto, Barretos, Franca e Ribeirão Preto; dessa forma, essas áreas são as mais suscetíveis aos impactos ambientais imediatos do cultivo e processamento da cana-de-açúcar nas usinas (OGURA *et al.*, 2022). Ainda, esse resíduo tem grande potencial para toxicidade ambiental, especialmente considerando organismos aquáticos potencialmente expostos (PINTO *et al.*, 2021). Os organismos são frequentemente expostos a diversos contaminantes, causando efeito combinado ao ambiente e, por isso, os efeitos tóxicos devem ser considerados e avaliados. Nesse contexto, o principal objetivo da presente pesquisa foi utilizar três diferentes metodologias de avaliação de risco, como forma de analisar quantitativamente os possíveis riscos em ambientes aquáticos decorrentes da aplicação da vinhaça no processo de fertirrigação.

Metodologia

As análises quantitativas de risco foram feitas por meio dos cálculos do Fator de Contaminação (Cf), do Índice de Carga de Poluição (PLI) e do Potencial Risco Ecológico (RI). Os metais chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), ferro (Fe), manganês (Mn) e zinco (Zn) foram considerados, utilizando dados preexistentes referentes às caracterizações químicas de quatro vinhaças de cana-de-açúcar dos estudos de BOTELHO *et al.*, 2012, CORREIA *et al.* (2017), COELHO *et al.* (2018) e SILVA *et al.* (2021). Além disso, os metais de uma vinhaça de estudo foram caracterizados conforme metodologia descrita em APHA (2012). O Cf corresponde à razão entre a concentração de metal no meio e a sua concentração referência, conforme a

Equação 1, sendo classificado como $C_f < 1$: baixa contaminação; $1 \leq C_f < 3$: fator de contaminação moderado; $3 \leq C_f < 6$: fator de contaminação muito alta (ARIENZO *et al.*, 2020). Os valores de referência foram considerados conforme os limites estabelecidos pela CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011), que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. O PLI (Equação 2), que leva em consideração os valores de C_f e o número de metais (n), é classificado como baixa contaminação (< 1), contaminação moderada (1-2), contaminação considerável (2-3) e contaminação muito alta (≥ 3) (ARIENZO *et al.*, 2020). Por fim, a quantificação do RI inclui o somatório do C_f multiplicado pelo Fator de Resposta Tóxica (Tr) para cada elemento individualmente (e.g., $Cr = 2$, $Cu = 5$, $Pb = 5$ e $Zn = 5$), como observado na Equação 3 (HAKANSON, 1980). Para ferro e manganês, cujos valores não foram determinados no estudo de HAKANSON (1980), estimou-se Tr igual a 5. De acordo com HAKANSON (1980), os riscos obtidos em RI podem ser classificados como baixo (< 150), moderado (150-300), considerável (300-600) e muito alto (> 600).

$$C_f = \frac{C_{amostra}}{C_{background}} \quad \text{Equação 1}$$

$$PLI = (Cf1 \times Cf2 \times \dots \times Cfn)^{1/n} \quad \text{Equação 2}$$

$$RI = \sum T_r^i \times C_f \quad \text{Equação 3}$$

Resultados

As informações químicas referentes à caracterização de metais nas vinhaças de cana-de-açúcar estudadas e os resultados obtidos para C_f de cada metal, PLI e RI foram apresentados na Tabela 1. Considerando os valores de C_f , a vinhaça de CORREIA *et al.* (2017) apresentou valor elevado para cromo (35,6), a de COELHO *et al.* (2018) teve valor extremamente alto (2170,0) para manganês, enquanto a de SILVA *et al.* (2021) apresentou valor considerável para ferro (16,5). Entretanto, quando a integração dos metais foi feita para o cálculo do PLI, apenas as vinhaças de CORREIA *et al.* (2017) e COELHO *et al.* (2018) apresentaram valores de contaminação muito alta (5,20 e 4,68, respectivamente). A vinhaça de SILVA *et al.* (2021) apresentou contaminação considerável (2,18) e a de BOTELHO *et al.* (2012) foi moderada (1,29). A vinhaça de estudo foi a única que apresentou baixa contaminação (0,64). Para os valores de RI calculado, considerando apenas os metais classificados por HAKANSON (1980), todas as vinhaças avaliadas apresentaram valores classificados como baixos (< 150). Porém,

considerando os valores de Tr para ferro e manganês igual a 5, a vinhaça de COELHO *et al.* (2018) apresentou valor muito alto (10854,8).

Tabela 1: Caracterização química das vinhaças estudadas e cálculo dos índices Cf, PLI e RI.

Parâmetro avaliado		Vinhaças de cana-de-açúcar avaliadas					
		Valor de referência*	BOTELHO <i>et al.</i> (2012)	CORREIA <i>et al.</i> (2017)	COELHO <i>et al.</i> (2018)	SILVA <i>et al.</i> (2021)	Vinhaça de estudo
Metálicos (mg/L)	Chumbo	0,5	-	< LQ	-	0,34	0,08
	Cobre	1,0	1	0,76	0,012	3	0,44
	Cromo	0,1	-	3,56	-	0,207	0,04
	Ferro	15,0	35	-	6,92	247	112,4
	Manganês	1,0	6	-	2170	6,24	2,24
	Zinco	5,0	1	< LQ	2,39	1,23	0,73
Cf	Chumbo	-	0,0	0,0	0,0	0,7	0,2
	Cobre	-	1,0	0,8	0,0	3,0	0,4
	Cromo	-	0,0	35,6	0,0	2,1	0,4
	Ferro	-	2,3	0,0	0,5	16,5	7,5
	Manganês	-	6,0	0,0	2170,0	6,2	2,2
	Zinco	-	0,2	0,0	0,5	0,2	0,1
PLI			1,29	5,20	4,68	2,18	1,23
RI calculado			6,0	75,0	2,5	23,8	4,5
RI estimado			47,7	75,0	10854,8	137,3	53,2

* Valor de referência em relação à Resolução CONAMA 430 (BRASIL, 2011). LQ = Limite de Quantificação.

Discussão

Os valores de manganês e ferro, em geral, estiveram acima do limite estabelecido pela legislação (15 e 1 mg L⁻¹, respectivamente), com exceção da vinhaça de BOTELHO *et al.* (2012) para o ferro. Dessa forma, ressalta-se a importância da inclusão desses metais para o cálculo do risco, uma vez que o valor de RI estimado para a vinhaça de COELHO *et al.* (2018) aumentou significativamente com a inclusão do Cr do manganês (de 2,5 para 10854,8). O manganês, por sua vez, já é considerado nocivo aos organismos aquáticos pelas agências reguladoras (CETESB, 2019). Os valores de zinco estiveram abaixo da referência (5 mg L⁻¹), com risco baixo para todas as vinhaças estudadas. Os valores de Cf para o cobre ficaram entre baixos, moderados e muito altos. Para os valores de PLI, as vinhaças mais tóxicas foram a de CORREIA *et al.* (2017) e COELHO *et al.* (2018), que apresentaram índice de carga de poluição

muito alta. Os metais quantificados não foram os mesmos para todas as vinhaças estudadas, conferindo um desafio à presente pesquisa e influenciando os riscos.

Entretanto, destaca-se a importância dos testes de ecotoxicidade aguda e crônica na avaliação de risco ecológico, com o intuito de conduzir comparações significativas entre contaminantes avaliados. Apesar da vinhaça de BOTELHO *et al.* (2012) ter sido classificada como risco baixo pelo RI (47,7) e risco moderado pelo PLI (1,29), concentrações de 0,67 e 0,80% dessa vinhaça já causaram efeitos de toxicidade aguda (i.e., imobilidade de 50% dos organismos testados) para os crustáceos *Ceriodaphnia dubia* e *Daphnia magna*, respectivamente. Além disso, a diluição 2,62% dessa vinhaça causou letalidade de 50% dos peixes *Danio rerio* expostos. A diluição de 1,3% da vinhaça de SILVA *et al.* (2021) afetou a sobrevivência e inibiu a reprodução do crustáceo *Ceriodaphnia silvestrii*. Essa mesma vinhaça foi utilizada em outro estudo com o crustáceo *Hyalella meinerti* (PINTO *et al.*, 2021), no qual houve diminuição da sobrevivência, da reprodução e da velocidade de nado.

Conclusões

As avaliações de risco aplicadas contribuíram para uma análise preliminar do potencial tóxico da vinhaça para a biota aquática. Entretanto, algumas vinhaças estudadas apresentaram valores baixos de risco e, mesmo assim, apresentaram toxicidade significativa nos ensaios ecotoxicológicos. Em particular, ambientes aquáticos mais próximos à aplicação da fertirrigação podem apresentar efeitos mais adversos, como possíveis alterações e mortalidade de organismos. Além disso, diferentes níveis de risco podem ser estimados conforme a metodologia aplicada para avaliação e, portanto, as avaliações de risco por meio de indicadores quantitativos podem não representar a toxicidade esperada em ambientes aquáticos. Portanto, as análises ecotoxicológicas devem ser incluídas para estimar os potenciais efeitos para espécies representativas. Em futuras etapas da pesquisa, a ARE incluirá os efeitos de toxicidade aguda e crônica da vinhaça de estudo para diferentes organismos aquáticos representativos (e.g., a microalga *Raphidocelis subcapitata* e o oligoqueta *Allonais inaequalis*), incluindo suas interações.

Referências Bibliográficas

AHMED, Pablo M. *et al.* Sustainable bioremediation of sugarcane vinasse using autochthonous

macrofungi. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5177–5185, 2018.

APHA. American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 22nd Edition, 2012.

ARIENZO, Michele *et al.* Sediment contamination by heavy metals and ecological risk assessment: The case of Gulf of Pozzuoli, Naples, Italy. **Marine Pollution Bulletin**, v. 155, p. 111149, 2020.

BOTELHO, Rafael Grossi *et al.* Acute toxicity of sugarcane vinasse to aquatic organisms before and after pH adjustment. **Toxicological and Environmental Chemistry**, v. 94, n. 10, p. 2035–2045, 2012.

BRASIL, **Resolução CONAMA nº 430**, de 13 de Maio de 2011.

CETESB. **Relatório de Qualidade das Águas Superficiais- Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade**. 2019.

CHRISTOFOLETTI, Cintya Aparecida *et al.* Sugarcane vinasse: environmental implications of its use. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 33, n. 12, p. 2752–2761, 2013.

COELHO, Maria Paula Mancini *et al.* Toxicity evaluation of leached of sugarcane vinasse: Histopathology and immunostaining of cellular stress protein. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 165, p. 367–375, 2018.

CORREIA, Jorge E. *et al.* Comet assay and micronucleus tests on *Oreochromis niloticus* (Perciforme: Cichlidae) exposed to raw sugarcane vinasse and to physicochemical treated vinasse by pH adjustment with lime (CaO). **Chemosphere**, v. 173, p. 494–501, 2017.

DAMY, Carla Raquel da Silva; LUZ, Pedro Henrique de Cerqueira; VIZZOTTO, Bruna Amélia. Manejo do uso da vinhaça no solo agrícola de acordo com a Norma Técnica P4.231. **Nucleus**, n. 19, p. 76–81, 2008.

HAKANSON, Lars. An ecological risk index for aquatic pollution control. a sedimentological approach. **Water Research**, v. 14, n. 8, p. 975–1001, 1980.

HOARAU, Julien *et al.* Sugarcane vinasse processing: Toward a status shift from waste to valuable resource. A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 24, p. 11–25, 2018.

OGURA, Allan Pretti *et al.* An overview of the sugarcane expansion in the state of São Paulo (Brazil) over the last two decades and its environmental impacts. **Sustainable Production and Consumption**, v. 32, p. 66–75, 2022.

PINTO, Thandy Junio da Silva *et al.* Functional responses of *Hyaella meinerti* after exposure to environmentally realistic concentrations of 2,4-D, fipronil, and vinasse (individually and in mixture). **Aquatic Toxicology**, v. 231, p. 105712, 2021.

SILVA, Laís C. M. *et al.* Lethal and sublethal toxicity of pesticides and vinasse used in sugarcane cultivation to *Ceriodaphnia silvestrii* (Crustacea: Cladocera). **Aquatic Toxicology**, v. 241, p. 106017, 2021.