

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA**

**NADIA VALÉRIO POSSIGNOLO VITTI**

**Viabilização do uso da vinhaça concentrada com fertilizantes  
nitrogenados: aspectos agrônômicos e ambientais**

**Piracicaba**

**2019**



**NADIA VALÉRIO POSSIGNOLO VITTI**

**Viabilização do uso da vinhaça concentrada com fertilizantes  
nitrogenados: aspectos agronômicos e ambientais**

**Versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011**

**Tese apresentada ao Centro de Energia  
Nuclear na Agricultura da Universidade de  
São Paulo para obtenção do título de Doutor  
em Ciências**

**Área de Concentração: Química na  
Agricultura e no Ambiente**

**Orientador: Prof. Dr. José Albertino  
Bendassolli**

**Coorientador: Dr. André Cesar Vitti**

**Piracicaba**

**2019**

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

**Técnica de Biblioteca - CENA/USP**

Possignolo-Vitti, Nadia Valério

Viabilização do uso da vinhaça concentrada com fertilizantes nitrogenados: aspectos agronômicos e ambientais / Nadia Valério Possignolo Vitti; José Albertino Bendassolli; coorientador André Cesar Vitti. - - Versão revisada de acordo com a Resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2019.

152 p. : il.

Tese (Tese – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Adubação 2. Análises laboratoriais 3. Cana-de-açúcar 4. Efluentes  
5. Fertilizantes de resíduos industriais 6. Indústria sucro-alcooleira 7. Respirimetria  
8. Volatilização I. Título.

CDU 631.879.3 : 631.84

**Elaborada por:**

**Marília Ribeiro Garcia Henyei**

CRB-8/3631

Resolução CFB Nº 184 de 29 de setembro de 2017

## DEDICATÓRIA

A **Deus**, por estar sempre presente em minha vida e por tornar tudo possível, ao seu tempo, principalmente na realização deste trabalho.

Aos meus pais,

**Maria Sônia Valério Possignolo** e **Luiz Antonio Possignolo**, pela educação, exemplo, incentivo e apoio em todos os momentos difíceis.

Ao meu esposo,

**João Paulo Vitti** pelos abraços apertados e por estar sempre ao meu lado me apoiando em qualquer momento.

Ao meu irmão,

**Luiz Fernando Possignolo** que, mesmo morando em outro país, sempre procurou estar presente, me apoiando e compartilhando experiências.

Aos meus avós,

**Maria Aparecida V. Possignolo**, **Miguel A. Valério** (in memoriam) e **Olga P. Valério** pelo apoio aos meus estudos e exemplo de superação e humildade.

Ao **Prof. Dr. José Albertino Bendassolli**, **Dra. Edna I. Bertoncini**, **Dr. André Cesar Vitti** e **Dr. Glauco A. Tavares** pela orientação valiosa, confiança e amizade e, antes de tudo, por terem acreditado neste trabalho.



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por todas as bênçãos recebidas e por renovar a minha fé em cada momento difícil.

Ao Prof. Dr. José Albertino Bendassolli pela confiança, orientação e conhecimento compartilhado.

Ao meu coorientador Dr. André Cesar Vitti e à Dra. Edna I. Bertoncini meu eterno agradecimento, por todo companheirismo e apoio, fundamentais para a conclusão desse projeto. Agradeço também por toda formação profissional e pessoal a mim concedida e por todos esses anos de amizade e aconselhamento.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências do Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA/USP pela oportunidade concedida e todo corpo docente pelos ensinamentos.

À Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios – APTA, em especial o Polo Centro Sul, pelo suporte na condução dos experimentos e análises laboratoriais.

À empresa Raízen e Koch pelo financiamento do projeto de pesquisa.

A toda equipe da APTA Polo Centro Sul, em especial, Neuza Mota, Maria Aparecida Godoy, Fatima Pelissari Saturno e Fabiana Camargo pelo suporte nas atividades do projeto.

Ao estagiário Jordan Vieira Trindade pela amizade e apoio.

À colega de pós-graduação Sarah Mello Leite Moretti pela amizade, companheirismo e troca de conhecimentos.

A todos que, embora não mencionados nominalmente, também contribuíram para realização desse estudo e conclusão desta etapa em minha vida.

**MUITO OBRIGADO!**



## EPÍGRAFE

*“O êxito da vida não se mede pelo caminho que você conquistou, mas sim pelas dificuldades que superou no caminho”*

***Abraham Lincoln***



## RESUMO

POSSIGNOLO-VITTI, N. V. **Viabilização do uso da vinhaça concentrada com fertilizantes nitrogenados**: aspectos agronômicos e ambientais. 2019. 151 p. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2019.

No Brasil, a viabilização do uso da vinhaça concentrada (VC) em solos agrícolas é meta almejada para estender a distâncias maiores os benefícios na fertilização do solo. Assim, o trabalho objetivou estudar o emprego da VC como fertilizante avaliando-se a sua caracterização físico-química, taxa de decomposição da matéria orgânica (MO) e perdas de nitrogênio (N) por volatilização. Para a caracterização, foram realizadas 11 coletas semanais durante a safra de 2014 (agosto/outubro) em uma usina localizada em Piracicaba (SP). As amostras foram analisadas empregando-se métodos instrumentais, gravimétricos e titulométricos. A análise da acidez titulável (AT) consistiu de titulação de NaOH em 50mL de vinhaça considerando-se os volumes de aplicação de 6,5m<sup>3</sup> e 25m<sup>3</sup> para a VC e vinhaça *in natura* (VIN), respectivamente. Nesse estudo, avaliou-se a AT das vinhaças conforme o período de armazenamento (0, 3 e 7 dias). O ensaio de respirometria foi realizado em delineamento inteiramente casualizado (2 solos x 2 resíduos x 2 doses de K<sub>2</sub>O, nos volumes de 20 e 6,5m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> para VIN e VC, respectivamente) x 3 repetições, totalizando 24 parcelas, com um tratamento adicional de VC+ureia (75kg ha<sup>-1</sup> de N). No ensaio de volatilização de N foram considerados 10 tratamentos com 4 repetições, empregando-se ureia e solução de ureia e nitrato de amônio (URAN) combinadas ou não com inibidor de urease (NBPT) e VC, nas doses de 100kg ha<sup>-1</sup> de N e volume de aplicação de 6,5m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>. A concentração da vinhaça propiciou aumento das concentrações dos parâmetros químicos. A quantificação do potássio (K) empregando-se digestão nítrica revelou uma concentração maior em comparação com a leitura direta. Para os macronutrientes, o volume de aplicação da VC forneceria 22kg de N; 90 a 113kg de K<sub>2</sub>O; 8,5kg de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 64kg de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, 12kg de Ca e 14kg de Mg. A reserva de AT não aumentou de acordo com a taxa de concentração da vinhaça, no entanto, observou-se tendência de elevação no decorrer do armazenamento, o que implica em maiores quantidades de N passíveis de serem retidas. As vinhaças apresentaram capacidade

de retenção de N superiores a  $23\text{kg ha}^{-1}$  no mês de setembro. O ensaio de respirometria evidenciou taxas de decomposição das vinhaças acima de 70% para ambos os solos durante 41 dias, sendo observado efeito *priming* no solo arenoso. Não foi possível afirmar se houve total liberação do K semi total para a solução do solo. No ensaio de volatilização, a combinação da VC+ureia promoveu uma redução nas perdas de 34,7%, sendo que o NBPT potencializou essa redução em 32,8%. Para o URAN, o percentual de redução mediante a mistura com o resíduo foi de 29,9% e, com o inibidor foi de 80,1%. Menores perdas de N podem resultar em diferenças nos custos de aplicação do fertilizante. Com relação aos macro e micronutrientes, concluiu-se que é necessária a sua complementação, exceto para o K. Ao se avaliar as perdas de N provenientes da VC+fontes nitrogenadas protegidas, os resultados mostraram-se promissores, indicando que essas combinações podem ser uma alternativa para a adubação da cana-de-açúcar.

Palavras-chave: Efluente sucroalcooleiro. Adubação em cana-de-açúcar. Vinhaças *in natura* e concentrada.

## ABSTRACT

POSSIGNOLO-VITTI, N. V. **Viability of the concentrated vinasse use with nitrogen fertilizers**: agronomic and environmental aspects. 2019. 151 p. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2019.

In Brazil, the viability of the concentrated vinasse (CV) use in agricultural soils is a goal sought to extend the benefits of soil fertilization to greater distances. This work aimed to study the use of CV as fertilizer, evaluating its physical-chemical composition, organic matter (OM) decomposition and nitrogen (N) losses by volatilization. For the physical-chemical characterization, 11 weekly samples were taken during the 2014 harvest (August/October) at a sugarcane plant located in Piracicaba (SP), using instrumental, gravimetric and titulometric methods. The titratable acidity (TA) analysis consisted of NaOH titration in 50mL of vinasse, considering the application volumes of 6.5m<sup>3</sup> and 25m<sup>3</sup> for the CV and NV, respectively. The TA was evaluated according to the storage period (0, 3 and 7 days). The respirometry test was performed in a completely randomized design (2 soils x 2 residues x 2 doses of K<sub>2</sub>O, in 20 and 6.5m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> of NV and CV, respectively) x 3 replications, totaling 24 plots with an additional treatment of CV + urea (75 kg ha<sup>-1</sup> of N). In the N volatilization study, 10 treatments with 4 replicates were considered, using urea and a solution of urea ammonium nitrate (UAN) combined or not with urease inhibitor (NBPT) and CV at a dose of 100kg ha<sup>-1</sup> of N and application volume of 6.5m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>. The vinasse concentration resulted in the physical-chemical parameters concentration. Potassium (K) quantification using nitric digestion revealed an additional concentration compared to the direct reading. For the nutrients, the CV application volume would provide 22kg of N; 90 to 113kg of K<sub>2</sub>O; 8.5kg of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and 64kg of SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, 12kg of Ca e 14kg of Mg. The TA reserve did not increase according to the vinasse concentration rate, however, an elevation trend in this reserve over the storage periods was observed, which implies a larger quantity of N that can be retained. The vinasse showed N retention capacity of more than 23kg ha<sup>-1</sup> in September. The respirometry test evidenced vinasse decomposition rates of over 70% for both soils during 41 days, with priming effect in the sandy soil, but K semi total release for the soil solution was not confirmed. In the volatilization study, the combination of CV + urea promoted N losses reduction

of 34.7%, and the NBPT increased this reduction by 32.8%. For UAN, the reduction percentage through the CV combination was 29.9% and, with NBPT was 80.1%. Lower N losses may result in costs differences of fertilizer application. Regarding to macro and micronutrients, their complementation is necessary, except for K. When evaluating N losses from CV + protected N fertilizers, the results were promising, indicating that these combinations may be an alternative for the sugarcane fertilization.

Keywords: Sugarcane effluent. Fertilization in sugarcane. Natural and concentrated vinasse.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Fachada da planta concentradora de vinhaça .....	38
Figura 2.2 - Central de armazenamento e coleta das amostras de vinhaça concentrada.....	39
Figura 2.3 - Equipamentos utilizados para medição de temperatura e pH (a) e condutividade elétrica (b).....	40
Figura 2.4 - Detalhes de secagem prévia das vinhaças em banho-maria .....	41
Figura 2.5 - Detalhes da amostra de VIN e VC após calcinação a 550°C .....	42
Figura 2.6 - Aspecto dos extratos sulfúricos obtidos a partir da digestão das vinhaças utilizando a liga de Raney (a) e mistura digestora para tecidos vegetais (b).....	43
Figura 2.7 - Digestão nítrica das vinhaças sendo: a) os extratos nítricos recém-digeridos; b) os mesmos extratos avolumados em balões volumétricos de 100mL .....	45
Figura 2.8 - Fotômetro de chama Digimed DM-62 .....	47
Figura 2.9 - Espectrofotômetro FEMTO 600 Plus .....	47
Figura 2.10 - Aquecimento amostras sob refluxo para determinação de S .....	48
Figura 2.11 - Precipitados de sulfato de bário após processo de calcinação a 800°C.....	49
Figura 2.12 - 18-Coroa-6 coordenando um íon potássio .....	57
Figura 3.1 - Aspectos das vinhaças <i>in natura</i> e concentrada .....	75
Figura 3.2 - Análise titulométrica com solução de hidróxido de sódio padronizada .....	76
Figura 3.3 - Variação temporal na retenção de N e reservas de AT para os valores de pH de 5,0 a 7,0 para a VIN (a) e VC (b) .....	78
Figura 3.4 - Quantidades de N passíveis de ser retida nos valores de pH de 5,0 a 7,0 de acordo com o período de armazenamento obtidas pela média das amostras 1 a 5 de VIN (A) e VC (B) coletadas nos dias 21/07/14, 28/07/14, 12/08/14, 19/08/14 e 09/09/14, respectivamente. Pontos representam os valores determinados e linhas representam os valores estimados .....	83
Figura 3.5 - Reserva de AT restante nas misturas de VC + fontes nitrogenadas nas doses 60 e 120 kg ha <sup>-1</sup> , no momento da mistura (0 dias de armazenamento e pH 4,6) nos valores de pH de 5,0 a 7,0. Coleta do dia 23/09/2014 .....	85
Figura 3.6 - Equilíbrio físico-químico do par conjugado NH <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> em água e sua constante pKa .....	86

Figura 4.1 - Quantidade de CO <sub>2</sub> (mg em 500 g de solo) acumulada dos solos arenoso (A) e argiloso (B) tratados com vinhaças .....	99
Figura 5.1 - Descrição do coletor de NH <sub>3</sub> semi-aberto estático .....	126
Figura 5.2 - Correlação entre os resultados das perdas de N-NH <sub>3</sub> acumuladas aos quatro, seis, oito e dez dias após a aplicação obtidos com o método padrão (Kjeldhal) e com o método do salicilato. Média de três repetições. ....	130
Figura 5.3 - Volatilização de N-NH <sub>3</sub> (%) ao longo de 28 dias das fontes nitrogenadas com e sem NBPT (a) e, das fontes nitrogenadas com e sem NBPT combinadas com a VC (b) adicionadas a palhada de cana-de-açúcar e solo. Barras representam o desvio padrão. Linhas tracejadas para representar perdas N-NH <sub>3</sub> diariamente .....	135
Figura 5.4 - Evolução das perdas por volatilização de N-NH <sub>3</sub> para as fontes de N isoladas e combinadas com NBPT (a), e as mesmos tratamentos combinados com VC (b). Linhas tracejadas foram usadas para indicar que as determinações diárias não foram realizadas. As barras representam o desvio padrão da média. ....	140

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Valores dos principais parâmetros físico-químicos de 11 amostras de VIN coletadas entre agosto e outubro da safra de 2014 .....	50
Tabela 2.2 - Concentrações solúveis e semi totais de K <sub>2</sub> O em 11 amostras de VIN coletadas entre agosto e outubro da safra de 2014 .....	54
Tabela 2.3 - Concentrações semi totais de K <sub>2</sub> O determinados pelos laboratórios da APTA e o terceirizado em 11 amostras de VIN coletadas entre agosto e outubro da safra de 2014 ....	55
Tabela 2.4 -Valores dos principais parâmetros físico-químicos de 11 amostras de VC coletadas entre agosto e outubro da safra de 2014 .....	60
Tabela 2.5 - Concentrações solúveis e semi totais de K <sub>2</sub> O em 11 amostras de VC coletadas entre agosto e outubro da safra de 2014 .....	63
Tabela 2.6 - Concentrações semi totais de K <sub>2</sub> O determinados pelos laboratórios da APTA e o terceirizado em 11 amostras de VC coletadas entre agosto e outubro da safra de 2014 .....	64
Tabela 3.1 – Quantidade de N passível de ser retida em valor de pH 7,0 para as amostras 1 a 5 de VIN e VC coletadas nos dias 21/07/14, 28/07/14, 12/08/14, 19/08/14 e 09/09/14, respectivamente (n = 3).....	81
Tabela 4.1 - Parâmetros físico-químicos dos solos controle anteriormente à aplicação das vinhaças .....	97
Tabela 4.2 - Caracterização físico-química das vinhaças <i>in natura</i> e concentrada .....	97
Tabela 4.3 - Parâmetros da equação de cinética de primeira ordem ajustados aos dados de liberação de CO <sub>2</sub> dos resíduos observados no ensaio de respirometria e fração de degradação. Média de três repetições .....	100
Tabela 5.1 - Comparativo entre os métodos padrão N Kjeldahl e o método colorimétrico do Salicilato para determinação de N considerando aspectos como geração de resíduos, custo por amostra e quantidade de amostras analisadas por dia .....	132
Tabela 5.2 - Caracterização físico-química da vinhaça concentrada.....	133
Tabela 5.3 – Caracterização físico-química do solo empregado no ensaio.....	134
Tabela 5.4 - Perdas de N-NH <sub>3</sub> acumuladas (%) para as fontes de N e combinações com VC e NBPT .....	136
Tabela 5.5 - Avaliação econômica relativa às perdas de N provenientes do uso da ureia e do URAN combinados com a VC aliada a aquisição da tecnologia do NBPT .....	143



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANDA	Associação Nacional para Difusão de Adubos
AT	Acidez titulável
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
Ba <sup>+2</sup>	Íon bário
Ba(SO <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Difenilamina sulfonato de bário
C	Carbono
C <sub>0</sub>	Carbono potencialmente mineralizável
Ca	Cálcio
CaO	Óxido de cálcio
Ca <sup>+2</sup>	Íon cálcio
CCl <sub>3</sub> COOH	Ácido tricloroacético
CE	Condutividade elétrica
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Cl <sup>-</sup>	Íon cloreto
CO	Carbono orgânico
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Sulfato de cobre pentahidratado
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
Fe(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Sulfato ferroso amoniacal
H <sup>+</sup>	Íon hidrogênio
HCl	Ácido clorídrico
HClO <sub>4</sub>	Ácido perclórico
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Íon ortofosfato
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	Hidrônio
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·NH <sub>4</sub> ·VO <sub>3</sub> ·16MoO <sub>3</sub>	Ácido molibodvanadofosfórico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
IDEMA	Instituto de Desenvolvimento Sustentável do RN
K	Potássio
K <sub>2</sub> O	Óxido de potássio
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de potássio
KCl	Cloreto de potássio
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de potássio
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Fosfato de potássio monobásico

MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
Mg	Magnésio
MgO	Óxido de magnésio
Mg <sup>+2</sup>	Íon magnésio
MO	Matéria orgânica
N	Nitrogênio
Na	Sódio
Na <sup>+</sup>	Íon sódio
NaOCl	Hipoclorito de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	Selenito de sódio
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	Sulfato de sódio decahidratado
NBPT	N-(n-butil) tiofosfórico triamida
NH <sub>3</sub>	Amônia
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Íon amônio
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Molibdato de amônio
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrogênio
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Íon nitrato
NTK	Nitrogênio total Kjeldahl
OH <sup>-</sup>	Íon hidroxila
P	Fósforo
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de fósforo
PE	Ponto de ebulição
pH	Potencial hidrogeniônico
S	Enxofre
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Íon sulfato
SF	Sólidos fixos
ST	Sólidos totais
SV	Sólidos voláteis
UNICA	União da Indústria de Cana-de-Açúcar
VC	Vinhaça concentrada
VIN	Vinhaça <i>in natura</i>

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	21
REFERÊNCIAS .....	27
2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE VINHAÇAS <i>IN NATURA</i> E CONCENTRADA .....	30
2.1 Introdução.....	34
2.2 Material e Métodos .....	38
2.2.1 Plano de amostragem.....	38
2.2.2 Determinações de pH, condutividade e temperatura.....	39
2.2.3 Determinação da umidade .....	40
2.2.4 Determinação da série de sólidos .....	42
2.2.5 Determinações dos compostos nitrogenados.....	43
2.2.6 Determinação do carbono orgânico .....	44
2.2.7 Concentrações de sódio (Na), potássio (K), cálcio (Ca), fósforo (P) e enxofre (S) .....	45
2.3 Resultados e Discussão.....	49
2.3.1 Vinhaça <i>in natura</i> .....	49
2.3.2 Vinhaça concentrada .....	59
2.4 Conclusões.....	65
REFERÊNCIAS .....	66
3. DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ TITULÁVEL EM AMOSTRAS DE VINHAÇA <i>IN NATURA</i> E CONCENTRADA .....	71
3.1 Introdução.....	73
3.2 Material e Métodos .....	74
3.3 Resultados e Discussão.....	77
3.4 Conclusões.....	87
REFERÊNCIAS .....	87
4. DECOMPOSIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DAS VINHAÇAS <i>IN NATURA</i> E CONCENTRADA APLICADAS EM SOLO ARENOSO E ARGILOSO .....	89
4.1 Introdução.....	91
4.2 Material e Métodos .....	94
4.2.1 Teste respirométrico .....	94
4.2.2 Análises físico-químicas dos solos e das vinhaças.....	95
4.2.3 Análise estatística .....	95
4.3 Resultados e Discussão.....	96
4.3.1 Caracterização físico-química dos solos e das vinhaças.....	96
4.3.2 Decomposição da matéria orgânica.....	98

4.3.3 Análise da fertilidade nos solos utilizados no ensaio de respirometria.....	108
4.4 Conclusões .....	115
REFERÊNCIAS .....	116
5. VOLATILIZAÇÃO DE AMÔNIA RESULTANTE DA COMBINAÇÃO DE VINHAÇA CONCENTRADA COM FERTILIZANTES NITROGENADOS E INIBIDOR DE UREASE EM CANA-DE-AÇÚCAR .....	122
5.1 Introdução.....	124
5.2 Material e Métodos.....	126
5.2.1 Caracterização da vinhaça e do solo .....	127
5.2.2 Descrição dos tratamentos.....	127
5.2.3 Quantificação de perdas de N-NH <sub>3</sub> .....	128
5.2.4 Análise estatística .....	129
5.2.5 Avaliação econômica das perdas de N provenientes da combinação com a VC e da aquisição da tecnologia de inibição da urease .....	129
5.3 Resultados e Discussões .....	130
5.3.1 Comparação de métodos analíticos para determinação do N amoniacal .....	130
5.3.2 Caracterização da vinhaça e do solo .....	133
5.3.3 Perdas acumuladas de N-NH <sub>3</sub> .....	134
5.3.4 Picos de volatilização de N-NH <sub>3</sub> .....	139
5.3.5 Avaliação econômica .....	142
5.4 Conclusões .....	144
REFERÊNCIAS .....	145
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	151

## 1. INTRODUÇÃO

A cultura da cana-de-açúcar apresenta grande importância econômica no agronegócio brasileiro. Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2018), a produção brasileira de cana-de-açúcar para a safra 2017/18 foi de 633,3 milhões de toneladas, sendo que a média da produtividade dos canaviais chegou a 72,5 t ha<sup>-1</sup>. Entretanto, no estado de São Paulo, a produtividade canavieira foi 5,1% maior na safra 2017/18 em relação à média brasileira (UNICA, 2018).

A produção de etanol no Brasil emprega a cana-de-açúcar como matéria-prima predominantemente. No ano de 2019, com a queda nos preços do açúcar no mercado internacional, existe a previsão de superávit de produção, o que favorece a produção do etanol no mercado interno. Na safra 2017/18 foram produzidos 27,2 bilhões de litros e a expectativa para a safra 2018/19 é que ocorra um incremento na produção de etanol de 18,6% (CONAB, 2018).

A tecnologia empregada na produção do etanol envolve a fermentação de açúcares (sacarose e glicose), geralmente pela levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Nas usinas produtoras de etanol, a cana-de-açúcar passa por diversos processos, até a obtenção dos produtos finais. As etapas iniciais do processo envolvem a lavagem da cana-de-açúcar e sua posterior moagem. Em seguida, o caldo passa por um processo de eliminação de impurezas, podendo envolver processos de purificação mecânicos, químicos e físicos. O mosto, solução açucarada preparada a partir do melaço, caldo clarificado e água, apresentando uma concentração final por volta de 16 a 23°Brix, segue para o processo de fermentação nas dornas. Nesse processo, que ocorre por diversas horas, as leveduras convertem as moléculas de glicose, produzindo etanol e gás carbônico (CO<sub>2</sub>). Como resultado da fermentação tem-se o vinho fermentado, que possui leveduras, açúcar não fermentado e cerca de 10% de etanol (GONÇALVES et al., 2015).

A próxima etapa envolve a centrifugação para separação do vinho levedurado do vinho delevedurado. Este último é encaminhado para a destilação para proceder à separação do etanol da mistura. Esse etanol proveniente do vinho delevedurado é obtido usando-se as colunas de fracionamento denominadas de A, B e C (CASTRO, 2011). Conforme a sua graduação alcoólica, o etanol divide-se em bruto ou fraco (92 a 94°GL), etanol retificado ou hidratado (96 a 97°GL) e etanol anidro ou absoluto (99,5 a 99,8°GL). Inicialmente, o vinho é purificado em uma coluna de

destilação depuradora. Esse vinho depurado é encaminhado para uma coluna de destilação propriamente dita (Coluna A), resultando em duas frações: flegma (teor alcoólico entre 45 a 50° GL) e a vinhaça. Na sequência, a flegma é submetida a uma segunda destilação (Coluna B), a retificação, sendo o produto principal o etanol álcool retificado e as frações: flegmaça (resíduo da retificação da flegma isento de etanol, óleo de fúsel (impurezas da flegma) e o etanol de segunda classe (com elevado percentual de água). A operação final trata-se da desidratação (Coluna C) com a finalidade de obtenção do etanol anidro.

A vinhaça, o restilo ou o vinhoto é o resíduo gerado na etapa de destilação do vinho epurado. Contudo, a vinhaça pode ser classificada segundo os componentes empregados no preparo do mosto (ELIA NETO, 1988):

- **vinhaça de mosto de caldo:** mosto preparado com caldo direto para a fermentação alcoólica, normalmente em destilarias autônomas. O caldo recebe anteriormente tratamento e até mesmo concentração para atingir o Brix necessário;
- **vinhaça de mosto de melaço:** mosto preparado com melaço (subproduto da produção do açúcar), normalmente em destilarias anexas. No passado, praticamente toda a sacarose era utilizada na produção de açúcar e o melaço (resíduo final) era utilizado na produção do etanol;
- **vinhaça de mosto misto:** mosto preparado com caldo e melaço, normalmente em destilaria anexa.

Segundo dados da CONAB (2018), na safra de 2017/18, o estado de São Paulo apresentou 4,6 milhões de hectares ocupados com cana-de-açúcar. Dessa forma, se a produção paulista de etanol na safra mencionada foi de 13 bilhões de litros, no mínimo, foram gerados 130 bilhões de litros de vinhaça. De acordo com Otto et al. (2017), a vinhaça apresenta altos níveis de carbono orgânico (CO) lábil e potássio (K), assim como enxofre (S), cálcio (Ca), nitrogênio (N), magnésio (Mg) e fósforo (P). Este resíduo apresenta basicamente em sua composição 93% de água e 7% de sólidos, além de coloração escura e potencial hidrogeniônico (pH) ácido (CINELLI, 2018).

Elia Neto (2016) cita que a taxa de geração da vinhaça varia conforme o teor alcoólico no vinho e a possibilidade de recuperação ou não do vapor injetado na coluna "A". Essa variação pode ser maior que 150%, pois normalmente encontra-se na faixa de 7 a 16 litros de vinhaça por litro de etanol produzido, podendo chegar a até 18 L L<sup>-1</sup> de etanol quando se incorpora a flegmaça. Deve ser meta almejada pelas usinas sucroalcooleiras a tendência de se operar na fermentação alcoólica com teores alcoólicos mais elevados (10°GL, podendo-se chegar a 11°GL) que resultam em menores volumes de geração de vinhaça (8 L L<sup>-1</sup> de etanol), embora a faixa média de operação esteja entre 8 a 8,5°GL (ELIA NETO, 2016).

Um novo processo de fermentação alcoólica está sendo desenvolvido pelo programa de Engenharia Química do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ) que propõe uma redução no volume de geração da vinhaça de até 70% (CINELLI, 2018). Segundo o autor, no final do processo fermentativo, o etanol inibe a ação dos microrganismos, limitando a eficiência do processo. No projeto, as membranas são acopladas ao processo fermentativo, removendo continuamente o etanol produzido e, aumento a eficiência do processo, uma vez que reduz o efeito inibidor da concentração de etanol na atividade microbiana.

No Brasil, a aplicação de vinhaça em solos agrícolas cultivados com cana-de-açúcar é prática bastante difundida, pois possui o potencial para substituir totalmente a adubação potássica. Se bem manejada, o uso da vinhaça em solos agrícolas pode proporcionar melhora nas qualidades físicas, químicas e biológicas do solo, resultando em maior produtividade para a cultura da cana-de-açúcar (FREIRE; CORTEZ, 2000). Entretanto, em condições inadequadas que não respeitam a saturação do solo agrícola, o excesso de vinhaça pode resultar em alterações nos atributos do solo (PAULINO et al., 2011).

Além dos impactos produtivos com a aplicação irregular de vinhaça, deve-se pontuar que outros impactos podem ocorrer também principalmente relacionados aos recursos hídricos. No ano de 2010, o Instituto de Desenvolvimento Sustentável do Estado do Rio Grande do Norte (IDEMA) chegou a suspender o trabalho de uma usina após denúncia de que, possivelmente, vinhaça estava sendo despejada no rio Limóal na cidade de Arez (RN). Na ocasião, o IDEMA comprovou que houve contaminação do rio e que foi constatada a morte de peixes e camarões (TRIBUNA DO NORTE, 2010).

Atualmente, surgiu um problema que está associado ao uso de vinhaça em solos agrícolas com impactos na área da pecuária. A mosca-dos-estábulos (*Stomoxys calcitrans*), hematófaga, se desenvolve, notadamente, em gado de leite e de corte em confinamento (estábulo), devido à falta de sanidade nos estábulos com a decomposição do material orgânico decorrente da mistura de restos de ração com dejetos animais. Recentemente, as infestações dessa mosca passaram a ocorrer nos canaviais devido a não queimada de cana, que gera acúmulo de material orgânico no solo combinado à aplicação de vinhaça que fica acumulada nesse material, promovendo um novo ambiente propício à infestação, pois dos canaviais propaga-se para o confinamento de gado (ELIA NETO, 2016).

Com a intensificação da aplicação da vinhaça em solos agrícolas, podendo gerar cenários de contaminação do solo, da água superficial e subterrânea, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) aprovou, em 2005 e publicou a última revisão em 2015, da Norma Técnica P4.231, que descreve os critérios e procedimentos para aplicação de vinhaça em solos agrícolas (CETESB, 2015). A norma determina que a dose de vinhaça a ser aplicada deva levar em consideração o teor de K no solo e no resíduo. Entretanto, a CETESB estuda a possibilidade de uma nova revisão da fórmula de aplicação da vinhaça com possibilidade de redução da espessura considerada do solo (< 80 cm), e ainda considerar, além do teor de K, também o teor de S no cálculo da dosagem de vinhaça a ser aplicada no solo (CHERUBIN, 2017). Gloeden (1994) confirmou as elevadas concentrações de sulfato presentes na água subterrânea após aplicação de vinhaça.

Dessa forma, o volume de vinhaça a ser aplicado no solo, se delimitado pelo teor de S, será menor. Lelis Neto (2012) avaliou, no primeiro ciclo de cultivo da cana-de-açúcar, a distribuição de alguns componentes químicos da vinhaça, dentre eles, o S. O autor observou que o S apresentou uma maior lixiviação na solução do solo em profundidade proporcional a um maior volume de vinhaça aplicado.

Vale mencionar que durante a cerimônia de abertura do *Ethanol Summit 2017* foram comunicadas as novas diretrizes do Protocolo Agroambiental do Setor Sucroenergético (UNICA, 2017). A Secretaria da Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo prevê a formação de um grupo de trabalho para formulação de um manual de boas práticas agrícolas, com orientações para o melhor aproveitamento agrônomo da vinhaça, considerada nesse caso um subproduto.

A aplicação de vinhaça na fertilização dos solos é procedimento estratégico para o Brasil. No quadrimestre janeiro/abril de 2016, as aquisições de fertilizantes potássicos representaram aproximadamente 53% em relação aos fertilizantes nitrogenados e fosfatados (ANDA, 2016). De acordo com Barbosa et al. (2012), a economia gerada pela utilização da vinhaça como fonte de K é próxima de R\$ 2.800,00 ha<sup>-1</sup>.

Destaca-se, ainda, que outras destinações podem ser estabelecidas para dar solução a vinhaça. A biodigestão por via anaeróbia, além de representar uma forma de tratamento, também visa à obtenção de energia pela utilização do biogás. Elia Neto (2016) estimou que com 12.000 litros de vinhaça, a qual contém 285 kg de DQO, pode gerar na biodigestão 114 N.m<sup>3</sup> de biogás com um teor de metano de 60%. Vale mencionar que, apesar de remover consideravelmente o potencial poluidor da vinhaça, o efluente ainda necessita de tratamento terciário para enquadramento dos parâmetros de lançamento de acordo com as legislações ambientais (ELIA NETO, 2016).

Outra alternativa para destinação da vinhaça é o processo de concentração. Esse processo foi implantado há cerca de 10 anos, com início na indústria cítrica (CINELLI, 2018). Nas usinas, foi primeiramente usado na evaporação de caldo e, posteriormente, na concentração de vinhaça. Desde a década de 90, empresas e instituições de pesquisa têm desenvolvido e aprimorado a tecnologia de concentração de soluções viscosas, que consegue reduzir em até 10 vezes o volume, diminuindo assim, os custos com transporte, possibilitando a aplicação, agora da vinhaça concentrada (VC), para distâncias maiores, em comparação com a vinhaça *in natura* (VIN).

Atualmente, as técnicas por evaporação e por membrana são empregadas para concentrar a vinhaça. As usinas que concentram vinhaça empregam a tecnologia por evaporação com concentradores de múltiplo efeito por nevoa turbulenta oriunda do setor cítrico. Essa tecnologia apresenta maior eficiência energética e menores problemas com incrustações, quando comparada aos concentradores de múltiplo efeito *falling film* - Dedini-Vogelbush.

Os concentradores são grandes consumidores de energia e para reduzir o consumo energético emprega-se a evaporação em múltiplos efeitos (CARVALHO, 2010). Neste sistema, um evaporador é montado na sequência do outro, de modo que o vapor de água proveniente da evaporação anterior (primeiro efeito) é utilizado para aquecer o próximo evaporador (segundo efeito) e assim sucessivamente. O vapor no último efeito é condensado, encerrando o processo. O sistema utiliza somente o calor fornecido do vapor de alimentação (destilaria) para realizar todo o processo de evaporação. Esse processo aumenta, em solução, a concentração de sólidos fixos, contudo mantém as propriedades fertilizantes na VC, permitindo que ela possa ser aplicada em quantidades menores em comparação com a VIN. Vale ressaltar que, ao realizar a aplicação de VC em solos agrícolas, perde-se a grande vantagem da irrigação com VIN que é suplementar a superfície do solo com 15 a 20 mm de água, conforme pontua o Prof. Dr. José Luiz Ioriatti Demattê (CHERUBIN, 2017).

No Brasil, segundo dados da empresa Citrotec<sup>®</sup>, apenas nove unidades realizam a concentração de vinhaça (CHERUBIN, 2018). Entretanto, a tendência é de mudança nesse cenário, uma vez que o Governo Federal, por meio do Ministério de Minas e Energia, regulamentou em março de 2018, por meio de decreto, o Programa Renovabio, com o objetivo de expandir a produção de biocombustíveis no Brasil. Destaca-se, entre outros aspectos, a sustentabilidade ambiental, o que poderia representar incentivo no investimento para compra de concentradores de vinhaça por parte das usinas. A VC é uma alternativa que proporciona algumas soluções para o setor sucroalcooleiro, como o reaproveitamento de seu condensado como água para embebição de moendas, a prevenção da contaminação do lençol freático e facilita o seu transporte a distâncias maiores, acarretando menores custos de deslocamento (PREVITALI, 2011). Hoje, a relação entre o volume de aplicação de VIN e área a ser aplicada está na faixa de 25% a 35% e com a VC, essa relação passa a ser 50% a 70% de todo o canavial, de acordo com o Prof. Dr. Demattê (CHERUBIN, 2017).

No Estado de São Paulo é possível citar algumas usinas que instalaram plantas concentradoras de vinhaça e estão se beneficiando da tecnologia. A Usina Cofco Agri, localizada em Potirendaba, transporta VC até 70 km de distância e, inclusive conseguiu diminuir a incidência da mosca do estábulo. A Usina Iracema, com sede na cidade de Iracemápolis, realizou a aplicação de VC em 100% das áreas cultivadas com cana na safra de 2015/16 em um raio médio de 29 km. A Usina Rio Pardo,

localizada em Cerqueira César, opera com um raio de 10 km a 15 km da unidade industrial e informa que o custo da aplicação da VIN encontra-se em torno de R\$ 1.400 ha<sup>-1</sup>, ao passo que, os custos da VC somam R\$ 480 ha<sup>-1</sup>, reduzindo o custo de aplicação da operação. Nesse balanço de custos, o ponto central é a avaliação da redução do custo de transporte, por unidade de volume da VC em relação à VIN, desde a produção até o local da aplicação, contrapondo-se o acréscimo do custo energético para concentrar a vinhaça, conforme salienta MSc. Manuel Moreno Ruiz Poveda (CHERUBIN, 2017).

A VC apresenta elevadas concentrações de matéria orgânica e CO total, e baixas concentrações de nitrogênio, que tornam sua relação C/N alta, podendo ocasionar a imobilização de N em solos e sua deficiência para as plantas. Esse fator pode ainda ser mais agravado em cultivos de cana com colheita mecanizada, no qual a palha, também com elevada relação C/N, permanece no solo. Assim, de modo a reduzir a relação C/N do efluente a ser disposto no solo e fornecer quantidade de N suficiente para planta em uma única aplicação, muitas usinas tem adotado a prática de incorporar fontes de N e, em alguns casos, também de P, à vinhaça tornando-a um fertilizante organomineral. Contudo, essa prática, nem sempre leva em consideração as reações que ocorrem com a adição de diversas fontes de N a vinhaça, subestimando processos de volatilização, que levam a perdas do elemento, ineficiência do fertilizante e perdas econômicas e ambientais.

Este estudo teve como objetivo geral avaliar o emprego da VC como fertilizante para a cultura da cana-de-açúcar por meio da caracterização físico-química da sua composição, determinação da taxa de decomposição da matéria orgânica e perdas de N por volatilização em ensaio realizado em condições controladas.

## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS - ANDA. **Mercado de fertilizantes** – Janeiro - Abril/2016. São Paulo, 2016. Disponível em: <http://www.anda.org.br/estatistica/comentarios.pdf>. Acesso em: 30 mai. 2016.

BARBOSA, K. P.; GONÇALES, C.; LIMA, D. A. L. L. Estudo econômico e ambiental da utilização da vinhaça em cana-de-açúcar para adubação do solo em Maurilândia, no período de 2011 a 2012. In: CONGRESSO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO DO CÂMPUS RIO VERDE DO IFGOIANO, 1., 2012, Rio Verde. **Anais...** Rio Verde: IFGO, 2012.

CARVALHO, T. C. **Redução do volume de vinhaça através da evaporação**. 2010. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Bauru, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Bauru, 2010.

CASTRO, H. F. **Processos químicos industriais II: Apostila 2 – indústria alcooleira**. Lorena: EEL/USP, 2011. Disponível em: <http://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840556/434/Apostila2IndustriaAlcooleira-2011.pdf>. Acesso em: 13 mar. 2018.

CHERUBIN, N. Vinhaça in natura ou vinhaça concentrada? **Revista RPA News Cana & Açúcar**, Ribeirão Preto, n. 192, p. 42-45, ago./set. 2017. Disponível em: <https://www.revistarpanews.com.br/ed/120-edicao2015/edicao-192/3096-tecnologia-agricola-vinhaca>. Acesso em: 13 mar. 2018.

CHERUBIN, N. Concentração de vinhaça: as usinas já estão fazendo? **Revista RPA News Cana & Açúcar**, Ribeirão Preto, n. 195, p. 24-28, jan./fev. 2018. Disponível em: <http://www.revistarpanews.com.br/edicoes/195/flip/ed195-web-view.pdf>. Acesso em: 13 mar. 2018.

CINELLI, B. Nova tecnologia propõe ganho de rendimento na produção de etanol e menor geração de vinhaça. **Boletim de Conjuntura do Setor Energético**, FGV Energia, p. 4-8, Janeiro, 2018.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Norma Técnica P4.231: Vinhaça – Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola**. 3. ed.2. versão. São Paulo: CETESB, 2015. 15p.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**, Brasília, DF, v. 5, n.3, dez. 2018. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana>. Acesso em: 31 jan. 2019.

ELIA NETO, A. **Biodigestão da vinhaça com reator anaeróbio de manta de lodo**. São Carlos: EESC/USP, 1988. 30p.

ELIA NETO, A. Estado da Arte da Vinhaça. In: WORKSHOP "RESÍDUOS URBANOS E AGRÍCOLAS: ENERGIA, RECICLAGEM DE NUTRIENTES E PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES", 2., 2016, Campinas, **Anais...** Campinas: IAC, 2016.

FREIRE, W. J.; CORTEZ, L. A. B. **Vinhaça de cana-de-açúcar**. Guaíba: Agropecuária, 2000. 203p.

GONÇALVES, K. Y.; BLOCK, N. C. S.; CORRÊA, E. G.; NEGRÃO, P. H. B.; COSTA, G. S. A. Processo produtivo do etanol hidratado a partir da cana de açúcar. In: ENCONTRO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO AGROINDUSTRIAL, 9., 2015, Campo Mourão. **Anais...** Campo Mourão, PR: UNESPAR, 2015.

GLOEDEN, E. **Monitoramento da qualidade da água das zonas não saturada e saturada em área de fertirrigação com vinhaça**. 1994. 164 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

LELIS NETO, J. A. **Aplicação de vinhaça via gotejamento subsuperficial e seus efeitos nos perfis de distribuição iônica e atributos físicos e químicos de um Nitossolo**. 2012. 138 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

OTTO, R.; JÚNIOR, J. C. M. F.; ZAVASCHI, E.; FARIA, I. K. P.; PAIVA, L. A.; BAZANI, J. H.; MIRA, A. B.; KAMOGAWA, M. Y. Combined application of concentrated vinasse and nitrogen fertilizers in sugarcane: strategies to reduce ammonia volatilization losses. **Sugar Tech**, New Delhi, India, v. 19, n. 3, p. 248-257, 2017.

PAULINO, J.; ZOLIN, C. A.; BERTONHA, A.; FREITAS, P. S. L.; FOLEGATTI, M. V. Estudo exploratório do uso da vinhaça ao longo do tempo. II. Características da cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.15, n.3, p.244–249, 2011.

PREVITALI, N. R. **Uso de vinhaça para fertirrigação**. Araçatuba: FATEC, 2011. 60p.

TRIBUNA DO NORTE. **Estivas reinicia as atividades com restrições**. Natal, RN, 22 dez. 2010. Disponível em: <http://www.tribunadonorte.com.br/noticia/estivas-reinicia-as-atividades-com-restricoes/168187>. Acesso em: 13 mar. 2018.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA DE AÇÚCAR - UNICA. **Ethanol Summit 2017**: novas diretrizes do Protocolo Agroambiental do setor sucroenergético são lançadas. São Paulo, jun. 2017. Disponível em: <http://www.unica.com.br/noticia/3986412592033266204/ethanol-summit-2017-porcento3A-novas-diretivas-do-protocolo-agroambiental-do-setor-sucroenergetico-sao-lancadas/>. Acesso em: 13 mar. 2018.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA DE AÇÚCAR - UNICA. **Relatório final da safra 2017/2018**: região centro-sul. São Paulo, 2018. Disponível em: <http://www.unicadata.com.br/listagem.php?idMn=102>. Acesso em: 30 abr. 2019.

## 2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE VINHAÇAS *IN NATURA* E CONCENTRADA

### Resumo

É estratégico que produtores agrícolas se conscientizem acerca da importância da reutilização de nutrientes em solos agrícolas por meio da aplicação de resíduos orgânicos. Contudo, a composição físico-química desses resíduos deve ser confiavelmente determinada para orientar de forma segura a sua destinação técnica, econômica e ambientalmente adequada, uma vez que a origem e composição da matéria-prima e sazonalidade interferem na concentração de seus constituintes. Para contribuir nesse sentido, o presente estudo objetivou realizar a caracterização das vinhaças *in natura* (VIN) e concentrada (VC) quanto aos principais parâmetros físico-químicos de interesse agrícola e ambiental com vistas à recomendação do uso da VC como fertilizante. Para a caracterização das vinhaças foram realizadas 11 coletas semanais de amostras durante a safra de 2014 (agosto/outubro) em uma usina localizada em Piracicaba (SP). A coleta das amostras de VIN foi realizada na entrada do concentrador e, a coleta das amostras de VC foi realizada na central de armazenamento. Para a caracterização das vinhaças foram empregados os métodos (i) instrumental: valores de temperatura, pH e condutividade elétrica; (ii) gravimétrico: umidade, série de sólidos e enxofre; (iii) titulométrico: compostos nitrogenados e carbono; (iv) instrumental por fotometria de chama: potássio (K), sódio, cálcio; (v) instrumental por espectrofotometria UV visível: fósforo e; (vi) instrumental por espectrofotometria de absorção atômica: magnésio, cobre e zinco. Verificou-se que o processo de concentração da vinhaça propiciou concentrações da ordem de 3 vezes com relação à VIN, para a maioria dos parâmetros químicos avaliados. A quantificação de K, por meio de digestão nítrica em sistema aberto e, posterior leitura por fotometria de chama, revelou concentração maior do elemento em comparação com a quantificação realizada por leitura direta. Para a VIN, as concentrações médias de K solúveis e semi totais foram de 4,1 e 6,7 kg m<sup>-3</sup>, respectivamente. Com relação à VC, essas concentrações foram de 13,9 e 17,4 kg m<sup>-3</sup>, respectivamente. Há que se considerar que parte do K possa estar na forma complexada. O volume de aplicação de 6,5 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> de VC forneceria em torno de 22 kg de N; 90 a 113 kg de K<sub>2</sub>O; 8,5 kg de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 64 kg de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, 12 kg de Ca, 14 kg de Mg, 30 g de Cu e 32 g de Zn. Conclui-se que o processo de concentração foi

brando, preservando e concentrando o material orgânico tão desejável no uso de resíduos em solos sob condições tropicais, aplicados de forma localizada e homogênea. A presença de K semi total nas vinhaças pode indicar a possibilidade de superestimação nos volumes de aplicação, uma vez que as usinas determinam esse volume por meio da análise direta em fotômetro de chama (sem digestão da amostra). A VC apresentou concentração de nutrientes insuficientes para atender as necessidades da cana soca, sendo necessária, portanto, a complementação dos macro e micronutrientes, exceto para o K.

Palavras-chave: Efluente sucroalcooleiro. Análises. Potássio semi total.

## 2. VINASSES PHYSICAL-CHEMICAL CHARACTERIZATION

### Abstract

It is strategic for sugarcane growers to become aware about the importance of nutrients reuse in agricultural soils through the application of organic wastes. However, the physical-chemical composition must be reliably determined to safely guide the correctly technical, economical and environmental destination, since the origin, the composition of the raw material and the seasonality interfere in the constituents concentrations. This study aimed to characterize the natural (NV) and concentrated vinasses (CV) in relation to the main physical-chemical parameters of agricultural and environmental interest, focusing its recommendation as fertilizer. For the vinasses characterization, 11 samples were weekly collected during a determined period of the sugarcane harvest (August to October/2014) at a sugarcane mill located in Piracicaba (SP). The NV samples collection was carried out at the concentrator entrance, while the CV sampling was performed at the storage area. The methods used for vinasses characterization were (i) instrumental: temperature, pH and electrical conductivity values; (ii) gravimetric: humidity, solids and sulfur; (iii) titrimetric: nitrogen compounds and carbon; (iv) instrumental by flame photometry: potassium (K), sodium, calcium; (v) instrumental by visible spectrophotometry: phosphorus and; (vi) instrumental by atomic absorption spectrophotometry: magnesium, copper, zinc. The vinasse concentration process provided 3 times higher concentrations in relation to NV for most of the chemical parameters. K quantification, through open system nitric digestion and subsequent flame photometry analysis, revealed a higher concentration of the element compared to direct analysis reading. For NV, the mean concentration of soluble and semi total K were 13.9 and 17.4 kg m<sup>-3</sup>, respectively. There is the possibility that part of the K is in the complexed form. The application volume of 6.5 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> for CV would provide around 22 kg of N; 90 to 113 kg of K<sub>2</sub>O; 8.5 kg of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and 64 kg of SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, 12 kg of Ca, 14 kg of Mg, 30 g of Cu and 32 g of Zn. According to the vinasse characterization, the concentration process was mild, demonstrating preservation and increasing in the organic matter content so desirable in the use of residues in soils under tropical conditions. The presence of semi total K in the vinasse may indicate the possibility of overestimation in the application volumes, since the sugarcane plants determine this volume through direct flame photometer analysis (without sample digestion). The CV presented insufficient nutrients concentration to meet the needs of

sugarcane ratoon. The macro and micronutrients complementation is necessary, except for K.

Keywords: Sugarcane effluent. Analyzes. Semi total potassium.

## 2.1 Introdução

A vinhaça possui potencial poluidor cem vezes maior que de um esgoto doméstico, apresentando altos níveis de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (FREIRE; CORTEZ, 2000). Essa característica poluidora é resultante, principalmente, do seu alto teor em matéria orgânica (MO), baixos valores de pH e elevada corrosividade. Por essas características, os órgãos ambientais consideram a vinhaça um efluente que gera preocupações ambientais, se não manejado corretamente.

A fração orgânica presente em maiores proporções na vinhaça é representada por compostos como o glicerol, ácido láctico, etanol, ácido acético, frutose, glicose, sacarose, galactose, acetato, oxalato e citrato (PARNAUDEAU et al., 2008). Além disso, a vinhaça apresenta em sua composição alguns compostos orgânicos tóxicos, destacando, as melanoidinas e os derivados fenólicos que são de difícil degradação (FITZGIBBON et al., 1998).

No processo de concentração da vinhaça *in natura* (VIN), que chega a temperaturas acima de 80°C, além da possibilidade de liberação de alcoóis, pode ocorrer a formação de moléculas complexas, de estrutura aromática, como os ácidos orgânicos insolúveis e fenóis, que mudam a estrutura dos compostos orgânicos mencionados acima (PARNAUDEAU et al., 2008). Esses compostos poderiam apresentar uma estrutura mais recalcitrante e/ou maior relação carbono/nitrogênio (C/N), podendo resultar em maior resistência à decomposição da vinhaça no solo. No entanto, a formação de moléculas complexas pode estar relacionada com a capacidade de concentração dos concentradores.

Existem soluções tecnológicas para concentradores que utilizam vapores alcoólicos como fonte energética, podendo alcançar patamares de concentração em torno de 10 vezes (ELIA NETO, 2016). No entanto, na maioria das usinas, os processos de concentração têm sido brandos, com concentrações de 3 a 6 vezes. Portanto, a formação de moléculas complexas em concentrações que poderiam representar em dificuldade na decomposição da vinhaça concentrada (VC) no solo pode ser questionada nessa condição de operação de concentração.

Além do emprego da VC como fertilizante potássico na cultura da cana-de-açúcar, o efluente é utilizado em produtos biotecnológicos, pecuária (ração) e construção civil (tijolos) (CARDOZO; ARAÚJO, 2011; GORNI et al.; 1987; ROLIM; FREIRE, 1997). Enfim, o uso da VC para diversos fins é promissor, contudo a sua

composição físico-química deve ser confiavelmente determinada para orientar de forma segura a sua destinação, uma vez que a sua natureza depende da composição da matéria prima (caldo, melaço e mosto misto) que interfere na concentração de seus constituintes, podendo refletir no seu comportamento diante de sua aplicação específica.

Rossetto et al. (2008) e Diniz (2010) sugerem a busca por informações que envolvem a matéria-prima (cultivar, ponto de maturação na ocasião da colheita, fertilidade do solo), o processamento na usina (sistema de fermentação, espécie e tratamento da levedura, tempo de processamento na usina, tipos de aparelhos usados na destilação, qualidade da água usada, componentes usados para desinfecção, sistema de trabalho e influência dos operadores) e a natureza da vinhaça (fermentação de mosto, mosto de melaço ou misto). É importante também levantar informações acerca do processo de concentração da vinhaça que pode variar de usina para usina. Assim, torna-se fundamental a obtenção de dados primários para a utilização da VC nos solos agrícolas, na construção civil, na pecuária e etc., uma vez que dados provenientes da literatura nem sempre expressam a realidade do resíduo a ser utilizado.

A umidade nos resíduos é fator importante como um constituinte a ser determinado ou eliminado, dependendo da destinação do resíduo. No caso da vinhaça, a água resultante da sua concentração pode ser reutilizada para a embebição nas moendas, diluição do óxido de cálcio empregado no processo de clarificação do caldo, entre outros usos. Em termos de uso no solo, a determinação da umidade é fator essencial, uma vez que está intimamente associada ao volume de vinhaça a ser transportada para o campo, o que incorre em impactos nos custos de transporte.

Após a evaporação do excedente de água da vinhaça, permanece no efluente ainda elevada umidade e materiais sólidos compostos por MO e sólidos fixos (SF), após as operações de evaporação, secagem ou calcinação em temperatura e tempo pré-estabelecidos. As determinações físico-químicas da umidade e da concentração de sólidos presentes no efluente são realizadas pelo método gravimétrico de análise (utilizando-se balança analítica ou de precisão) e definem as frações de sólidos totais (ST), SF e voláteis (SV) presentes no efluente. As determinações dessas frações constituem em informação preliminar importante, mesmo representando apenas um quadro geral da distribuição das partículas no resíduo, não inferindo sobre o comportamento do resíduo analisado. No caso da VC, a mesma pode ser considerada

uma solução de sólidos orgânicos e minerais, característica essa que representa uma fonte de nutrientes, mas também uma fonte potencial de poluição para os recursos hídricos, podendo acarretar em grandes impactos ambientais se não gerenciada de forma adequada.

A fração orgânica, representada pelos SV, compreende os compostos de gorduras, proteínas, carboidratos e etc., ao passo que, os SF compreendem a matéria inorgânica ou mineral. Medeiros et al. (2006) afirmam que, a rigor, não é possível distinguir matéria inorgânica e orgânica por meio das determinações de SF e SV, pois a perda por ignição não se limita exclusivamente à MO, estendendo-se a decomposição de alguns elementos químicos voláteis como N e enxofre (S). Em função dessa observação, a melhor caracterização da concentração de MO pode ser realizada pela análise de carbono orgânico (CO) total. A determinação do carbono (C) em resíduos orgânicos é importante para subsidiar estudos da velocidade de decomposição dos resíduos no solo.

Outro ponto a ser ressaltado quando se trata de resíduos orgânicos é que não se deve utilizar fatores de conversão de CO para MO e vice-versa, como é comumente usado o fator de 1,72 em solos. Esse fator foi elaborado para solos em cultivo tradicionais e não deve ser utilizado para solos tratados com resíduos ou sob plantio direto, nem mesmo para resíduos, em função da natureza variável da MO de cada resíduo.

Na vinhaça, o teor de SF é altamente correlacionado com a concentração de potássio (K), além de outros elementos como, o cálcio (Ca), magnésio (Mg) e etc., estando presentes nas formas de sulfato, cloreto e carbonato ( $K_2SO_4$ , KCl,  $K_2CO_3$ ) e óxidos de cálcio e magnésio (CaO e MgO) (SILVA, 2012). Ressalta-se que a concentração de cinzas na vinhaça permite avaliar o comportamento geral dos sais minerais nesse resíduo. Contudo, não se recomenda a extrapolação dessas concentrações para expressar as concentrações de K. Recomenda-se, portanto, que para esse cátion seja realizada a determinação analítica como método mais confiável.

O N nos resíduos orgânicos pode aparecer sob várias formas e, entre elas, o N amoniacal ( $NH_3$  ou  $NH_4^+$ ), o N nítrico ( $NO_3^-$ ) e o N orgânico que compreende o N protéico, o amínico, amídico e outros, incluindo-se compostos heterocíclicos. A determinação de qualquer das formas de N envolve sempre como primeira etapa a transformação da forma nitrogenada presente no material em  $NH_4^+$  por meio de digestões com ácidos e ligas metálicas que impedem que o elemento se volatilize em

altas temperaturas. Essa transformação é feita em função da forma do N presente. Numa segunda etapa, se faz a transformação do  $\text{NH}_4^+$  em amônia gasosa ( $\text{NH}_3$ ), destilação e posterior titulação.

É estratégico em solos agriculturáveis que produtores se conscientizem acerca da importância da reutilização de nutrientes. No caso do fósforo (P), o emprego de resíduos animais (esterco), torta de filtro, por exemplo, como fertilizante é mais evidente do que a vinhaça que apresenta baixo teor e, assim como o N, necessita de complementação para atender as demandas nutricionais da maioria das plantas cultivadas. Quanto ao S, a vinhaça obtida principalmente a partir de mostos de melaço é rica nesse nutriente, podendo suprir a necessidade das plantas. Contudo, o S pode exercer papel antagônico se a vinhaça for tratada em biodigestor anaeróbio, pois o elemento é transformado em sulfetos pelas bactérias, alterando a concentração do biogás produzido (PRADA et al., 1998).

Segundo Rosseto (1987), quando a vinhaça é originada de mosto de melaço, apresenta maiores concentrações Ca e Mg. Já em relação ao sódio (Na), a concentração desse elemento na vinhaça de cana-de-açúcar é menor que na vinhaça de beterraba, porém sabe-se que elevados valores desse íon são sempre indesejáveis, podendo resultar em condições nocivas ao solo e às plantas (GEMTOS et al., 1999). No caso da VC, as concentrações de Na podem ser elevadas, dependendo da época de amostragem, devido às operações de limpeza dos concentradores com solução de hidróxido de sódio (NaOH).

Assim, o objetivo desse capítulo do trabalho foi, em um primeiro momento, promover a adequação das metodologias de análise da VIN e VC com vistas à elaboração e publicação futura de um boletim técnico de análise. Posteriormente, realizou-se a caracterização das VIN e VC da safra 2014 quanto aos principais parâmetros físico-químicos de interesse agrícola e ambiental para verificar possíveis influências do processo de concentração da vinhaça e orientar quanto aos volumes de aplicação.

## 2.2 Material e Métodos

### 2.2.1 Plano de amostragem

A coleta das amostras de VIN e VC foi realizada em uma usina sucroalcooleira localizada no interior do estado de São Paulo, a qual possui um concentrador de vinhaça com integração energética, ou seja, com essa unidade acoplada à destilaria, usando vapores alcoólicos como fonte de energia, porém sem interferência no sistema de destilação, pois a limpeza é independente (Figura 2.1). A capacidade da destilaria é  $350 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$  e a capacidade de redução do volume de vinhaça, resultante da utilização do vapor da destilaria que se evita diluir, é de  $650 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ .

Figura 2.1 - Fachada da planta concentradora de vinhaça



Fonte: POSSIGNOLO-VITTI, N.V.

O concentrador possui capacidade de redução no volume de vinhaça em 6 vezes, sem consumo adicional de vapor, e com capacidade de geração de água evaporada de  $103 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  que pode ser utilizada na lavagem dos colmos de cana-de-açúcar, na embebição do sistema de extração, no preparo do mosto e na diluição do fermento. Na entrada do sistema de concentração, a VIN apresenta 3,5% Brix ( $8 \text{ L L}^{-1}$  de etanol) e, na saída, a VC, possui Brix de até 25%.

Para a caracterização das vinhaças foram realizadas 11 coletas semanais de amostras de VIN e VC durante a safra de 2014 (04 de agosto a 22 de outubro). A coleta das amostras de VIN foi realizada por funcionário da usina em ponto de coleta na entrada do concentrador. Não foi possível obter informações sobre a origem da

matéria-prima das amostras de VIN (caldo, melaço ou mistura de ambos). A amostragem da VC foi realizada na central de armazenamento, não sendo possível a coleta exatamente na saída do concentrador. As amostras foram conservadas em isopor e levadas ao Laboratório de Solos, Tecidos Vegetais e Resíduos da APTA Polo Centro Sul, Piracicaba-SP (Figura 2.2), para determinação de demais parâmetros físico-químicos.

Figura 2.2 - Central de armazenamento e coleta das amostras de vinhaça concentrada



Fonte: POSSIGNOLO-VITTI, N.V.

As amostras de VIN e VC foram caracterizadas de acordo com Eaton et al. (2005) para os seguintes parâmetros: pH, condutividade elétrica (CE), ST, SF, SV, concentrações de N, P, K, Ca e Mg. As alíquotas e alguns procedimentos de preparo de amostras para análises de alguns desses parâmetros foram adaptados considerando as características intrínsecas da vinhaça e foram detalhados abaixo.

### 2.2.2 Determinações de pH, condutividade e temperatura

No momento da coleta foram determinados os valores da temperatura e pH das amostras de VIN e VC, por meio de sensor acoplado a um pHmetro digital Accumet portátil Mod. AP 110 (Figura 2.3a). Os valores da CE também foram obtidos diretamente nas amostras coletadas por meio de condutímetro Thermo Scientific Orion (Figura 2.3b), logo após a coleta das amostras. A medida de temperatura do efluente objetivou verificar a influência do referido parâmetro na VC na velocidade das reações químicas ocorridas durante a mistura com diferentes fontes de N, e detectar vantagens e/ou desvantagens da realização da mistura na saída do concentrador de

vinhaça ou posteriormente, após algum tempo de armazenamento, em condições de temperatura ambiente.

Figura 2.3 - Equipamentos utilizados para medição de temperatura e pH (a) e condutividade elétrica (b)



Fonte: POSSIGNOLO-VITTI, N.V.

### 2.2.3 Determinação da umidade

A umidade a 65°C, que representa a quantidade de solvente universal que circunda as partículas sólidas do material, foi determinada inicialmente em estufa de circulação forçada até peso constante, a partir da secagem de determinada massa da amostra ( $\pm 30$  g), anotando-se a tara da cápsula e o peso da amostra. Com esse procedimento convencional de secagem em estufa, foi constatada a formação de uma película na superfície da VC, que impedia a evaporação da água, o que resultou em valores de umidade (m/m) discrepantes em relação à umidade da VIN.

Assim, modificou-se esse procedimento padrão, realizando uma pré-secagem do excesso de líquido em banho-maria por aproximadamente 4 horas (Figura 2.4) para melhorar a homogeneização das amostras.

Figura 2.4 - Detalhes de secagem prévia das vinhaças em banho-maria



Fonte: POSSIGNOLO-VITTI, N.V.

Após essa etapa, procedeu-se a secagem em estufa sob circulação forçada a 65°C pelo período de 48 horas, conforme indicado por Eaton et al. (2005). Após a secagem, as cápsulas foram colocadas em dessecador, até temperatura ambiente, e em seguida, foi anotado o peso da cápsula + amostra e efetuado o cálculo da umidade conforme Equação 2.1.

$$\text{Umidade a } 65^{\circ}\text{C (\% m/m)} = 100 - \left[ \frac{(P_3 - P_1) \times 100}{P_2} \right] \quad (2.1)$$

Em que:

- P<sub>1</sub> – Tara da cápsula de porcelana (g);
- P<sub>2</sub> – Tara da amostra de vinhaça (g);
- P<sub>3</sub> – Tara da cápsula + vinhaça seca a 65°C (g).

A umidade higroscópica, ou seja, moléculas de água que envolvem com forças de atrações fracas as partículas sólidas, foi determinado a partir da secagem a 110°C por 3 horas da mesma amostra na qual foi determinada a umidade a 65°C em estufa sob circulação forçada. Após a secagem, as cápsulas foram colocadas em dessecador, até atingir temperatura ambiente, e em seguida, foi anotado o peso da cápsula + amostra e efetuado o cálculo do teor total de água conforme Equação 2.2. A umidade total das amostras constituiu a soma da umidade a 65°C com a umidade a 110°C.

$$\text{Umidade a } 110^{\circ}\text{C (\% m/m)} = 100 - \left[ \frac{(P_4 - P_1) \times 100}{P_2} \right] \quad (2.2)$$

Em que:

- P<sub>1</sub> – Tara da cápsula de porcelana (g);
- P<sub>2</sub> – Tara da amostra de vinhaça (g);
- P<sub>4</sub> – Tara da cápsula + vinhaça seca a 110°C (g).

### 2.2.4 Determinação da série de sólidos

Para a determinação do teor de ST (% m/m) procedeu-se o cálculo conforme a Equação 2.3.

$$\text{Sólidos Totais (\% m/m)} = 100 - \text{Umidade (110}^\circ\text{C)} \quad (2.3)$$

A concentração de SV (% m/m) ou MO foi determinada a partir da calcinação da amostra seca a 110°C em mufla até 550°C, mantendo inicialmente a porta entreaberta para proporcionar adequada aeração. Após cessar a geração de fumaça, a porta da mufla foi fechada e, a partir do momento que foi atingida a temperatura de calcinação, a amostra foi mantida nessas condições por 1 h. Após a calcinação (Figura 2.5), as cápsulas foram colocadas em dessecador, para término do resfriamento, e em seguida foi anotado o peso da cápsula + amostra e efetuado o cálculo a concentração de SV conforme Equação 2.4.

Figura 2.5 - Detalhes da amostra de VIN e VC após calcinação a 550°C



Fonte: POSSIGNOLO-VITTI, N.V.

$$\text{Sólidos Voláteis (\% m/m)} = \frac{(P_4 - P_5) \times (100 - \% \text{ Umidade } 110^\circ\text{C})}{(P_4 - P_1)} \quad (2.4)$$

Em que:

$P_1$  – Tara da cápsula de porcelana (g);

$P_4$  – Tara da cápsula + vinhaça seca a 110°C (g);

$P_5$  – Tara da cápsula + vinhaça seca a 550°C (g).

Para a determinação da concentração de SF (% m/m), procedeu-se com o cálculo expresso na Equação 2.5.

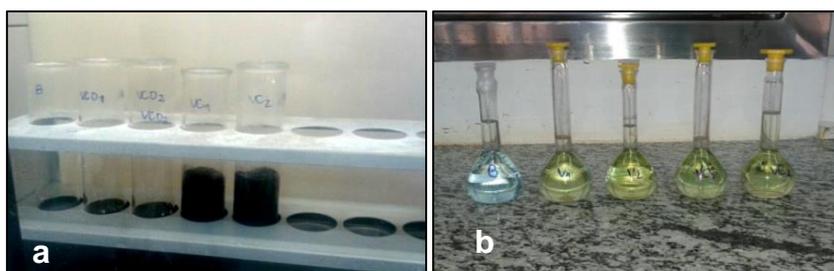
$$\text{Sólidos Fixos (\% m/m)} = \text{Sólidos Totais (\% m/m)} - \text{Sólidos Voláteis (\% m/m)} \quad (2.5)$$

### 2.2.5 Determinações dos compostos nitrogenados

Inicialmente, para determinação das concentrações de N Total Kjeldahl (NTK), composto pelas formas orgânicas e minerais, presentes no efluente, procedeu-se a digestão sulfúrica das amostras de vinhaça para ruptura das cadeias proteicas e conversão do N-orgânico à  $\text{N-NH}_4^+$  (mineral). Nessa etapa, adicionou-se em cada tubo de digestão 10 mL de VIN ou 10 mL de VC juntamente com 0,7 g de liga de Raney como catalisador e 15 mL de ácido sulfúrico concentrado (98% m/v). Após posicionar os tubos no bloco digestor, iniciou-se o processo de digestão sob a temperatura de 50°C por meia hora. Em seguida, aumentaram-se as temperaturas de 50°C em 50°C, até 350°C, mantendo sempre o intervalo de meia hora entre as temperaturas.

No decorrer na digestão, o processo não se mostrou eficiente para a VC, devido à formação de espumas (Figura 2.6a). Adotou-se, então, o método da digestão total para tecidos vegetais (SARRUGE; HAAG, 1974), verificando-se maior eficiência na digestão do material (Figura 2.6b), indicando que a composição do efluente se assemelha em muito a composição de tecidos vegetais, do qual é originado, ou seja, caldo extraído de colmos de cana-de-açúcar.

Figura 2.6 - Aspecto dos extratos sulfúricos obtidos a partir da digestão das vinhaças utilizando a liga de Raney (a) e mistura digestora para tecidos vegetais (b)



Fonte: POSSIGNOLO-VITTI, N.V.

Para o preparo da mistura digestora de plantas foram adicionados em um béquer de 400 mL, 175 mL de água destilada; 3,6 g de selenito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ); 4,0 g de sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ); 48,5g de sulfato de sódio decahidratado ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) (pode ser usado o sal anidro, usa-se, então, 21,4 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e 200 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. Utilizou-se alíquotas de 10 mL de VIN ou 2 mL de VC, adicionando-se 10 mL de mistura digestora, deixando em repouso por uma noite. No dia seguinte, procedeu-se a digestão das amostras conforme descrito

anteriormente, obtendo-se extratos límpidos, conforme ilustrado na Figura 2.6. Os extratos foram avolumados com água desionizada em balões volumétricos de 50 mL.

Os teores de NTK dos extratos sulfúricos foram determinados por meio da destilação alcalina do  $\text{NH}_3$  (20 mL NaOH 50%), recebido em 10 mL de ácido bórico 4% e 5 gotas de mistura de indicadores vermelho de metila e verde de bromocresol, e o tetraborato de amônio formado foi titulado com ácido sulfúrico 0,02N ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) padronizado. O cálculo para determinação do teor NTK foi realizado conforme a Equação 2.6.

$$\text{NTK (\%)} = \frac{(V_a - V_b) \times 14 \times N \times 100}{m} \quad (2.6)$$

Em que:

$V_a$  – Volume de ácido utilizado na titulação da amostra (mL);

$V_b$  – Volume de ácido utilizado na titulação do branco (mL);

$N$  – Normalidade padronizada do  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

$M$  – Massa da amostra (mg).

Para a determinação das concentrações de N-mineral ( $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$ ), em 5 mL de VIN ou 2 mL de VC, foi executada a extração com 50 mL de ácido tricloroacético 3% ( $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ) sob agitação por 30 minutos, filtrados em papel de filtro faixa branca (AOAC, 1984). Posteriormente, uma alíquota de 20 mL da solução filtrada, foi destilada em meio alcalino mediante a adição de 0,5 g de liga de Devarda. O destilado foi recolhido em ácido bórico e titulado com solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,02N ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ). O cálculo para determinação da concentração do N-mineral também foi realizado conforme a Equação 2.6.

### 2.2.6 Determinação do carbono orgânico

As concentrações de CO foram obtidas mediante a oxidação, por via úmida, de alíquotas de 5 mL de VIN e 1 mL de VC, com 50 mL dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) 1,25 N ( $0,625 \text{ mol L}^{-1}$ ) em meio ácido (50 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado), a quente, sob refluxo (WALKLEY, BLACK, 1934). O  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  excedente, após a oxidação do C, foi determinado por titulação com solução de sulfato ferroso amoniacal padronizada 0,1 N [ $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] em presença de indicador difenilamina sulfonato de bário 0,32% [ $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ ]. O cálculo para determinação da concentração do CO foi realizado conforme a Equação 2.7.

$$\text{CO (\%)} = \left[ \frac{(V_b - V_a) \times N}{m} \right] \times 7,5 \quad (2.7)$$

Em que:

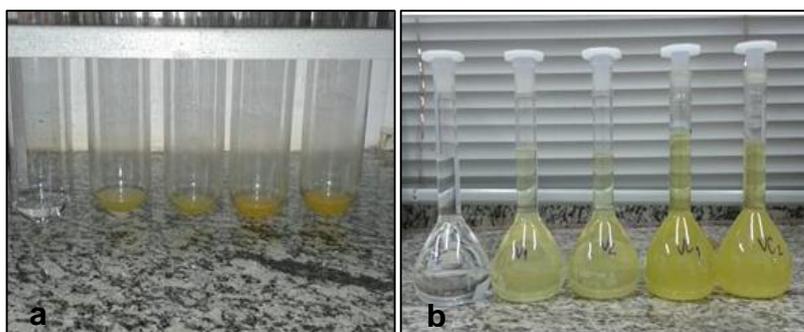
V<sub>b</sub> – Volume de sulfato ferroso amoniacal gasto no branco (mL);  
 V<sub>a</sub> – Volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na amostra (mL);  
 N – Normalidade padronizada do sulfato ferroso amoniacal;  
 m – Massa da amostra (g).

## 2.2.7 Concentrações de sódio (Na), potássio (K), cálcio (Ca), fósforo (P) e enxofre (S)

### 2.2.7.1 Digestão nítrica – concentrações semi totais

Para digestão das amostras de vinhaça, alíquotas de 10 mL de VIN ou VC foram pré-digeridas com 10 mL de ácido nítrico concentrado (HNO<sub>3</sub>) em temperatura ambiente por 3 horas, em sistema aberto. Após essa etapa, as amostras foram digeridas em bloco digestor durante 2 horas, aumentando-se a temperatura aos poucos até 130°C, até a obtenção do extrato límpido (Figuras 2.7a e 2.7b). Os extratos foram diluídos até o volume de 100 mL.

Figura 2.7 - Digestão nítrica das vinhaças sendo: a) os extratos nítricos recém-digeridos; b) os mesmos extratos avolumados em balões volumétricos de 100mL



Fonte: POSSIGNOLO-VITTI, N.V.

Nas digestões nítricas não foi empregado o ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>), por se tratar de um forte agente oxidante para a MO, o que potencializa o risco de explosão, devido à formação de percloratos instáveis (NOGUEIRA, 2003). A digestão nítrica comparada aos métodos convencionais, empregando extrações nítrico-perclóricas apresentou resultados semelhantes e extraiu de 80 a 87% dos nutrientes ligados ao material orgânico (ABREU et al., 1996).

### 2.2.7.2 Determinações de potássio (K), sódio (Na), cálcio (Ca) e magnésio (Mg)

De forma a conduzir um método analítico menos complexo para determinação de K na vinhaça, a maioria dos laboratórios de rotina realizam a sua determinação por leitura direta nos efluentes, por meio de fotometria de chama, usando como argumentos sua simplicidade e velocidade, tornando-o acessível para a maioria dos laboratórios de usinas (GLÓRIA; RODELLA, 1972). No entanto, essa determinação poderia superestimar a taxa de aplicação da vinhaça nos solos, pois não considera uma possível concentração de K não solúvel oculta na determinação direta, o que poderia resultar em contaminação do sistema solo-água.

De modo a confrontar as concentrações de K solúveis e semi totais e, verificar possíveis resultados analíticos diferenciados em relação ao K, foram determinadas as concentrações solúveis, por meio da leitura direta nas amostras das vinhaças e, as concentrações semi totais, realizando-se a leitura nos extratos nítricos obtidos em sistema aberto. Ressalta-se que, a título de comparação, também foram considerados os resultados analíticos do K semi total emitidos por um laboratório terceirizado. A variabilidade desses dados foi determinada por meio do desvio padrão, da variância e do coeficiente de variação (%).

As concentrações de Ca e Na foram analisadas somente nos extratos nítricos. As concentrações de K, Ca e Na foram determinadas por meio do princípio da fotometria de chama em fotômetro Digimed DM-62 (Figura 2.8), com curva de trabalho previamente linearizada e calibrada. Para a leitura direta, as amostras foram diluídas com água desionizada em balão volumétrico. O mesmo procedimento foi realizado para leitura nos extratos nítricos, porém com diluições menores, uma vez que os mesmos já haviam recebido uma pré-diluição no momento da avolumação dos extratos digeridos em balões volumétricos. As análises de Mg e Cu nas amostras dos extratos nítricos foram determinadas por ICP-MS e Absorção Atômica, em laboratório externo, conforme Eaton et al. (2005).

Figura 2.8 - Fotômetro de chama Digimed DM-62



Fonte: POSSIGNOLO-VITTI, N.V.

### 2.2.7.3 Determinação de fósforo (P)

As concentrações semi totais de P na VIN e VC foram determinadas nos extratos nítricos utilizando o método colorimétrico do amarelo de molibdênio (MATTIAZZO-PREZOTTO; GLÓRIA, 1990), sendo a leitura realizada em espectrofotômetro FEMTO 600 Plus (Figura 2.9), no comprimento de onda de 420 nm usando cubeta de 1,0 cm de caminho óptico.

Figura 2.9 - Espectrofotômetro FEMTO 600 Plus



Fonte: POSSIGNOLO-VITTI, N.V.

Esse método colorimétrico fundamenta-se na reação entre os íons ortofosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), molibdato e vanadato, em meio ácido com formação do ácido, molibdovanadofosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{VO}_3 \cdot 16\text{MoO}_3$ ). Utiliza como reagentes molibdato de amônio 10% [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] e solução nítrica de metavanadato de amônio 0,25% ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ), considerando 50 mL o volume final da amostra, nas devidas diluições. Os tubos com a mistura amostra + reagentes foram mantidos em temperatura ambiente por 15 minutos para o desenvolvimento da cor amarela. As curvas de referência foram preparadas a partir de uma solução padrão de 100,0 mg L<sup>-1</sup> de P, utilizando como reagente o fosfato de K monobásico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ).

#### 2.2.7.4 Determinação de enxofre (S)

Para a determinação de S foi empregado o método gravimétrico do sulfato de bário (BRASIL, 2014) o qual consistiu na remoção do elemento presente na composição das amostras de vinhaça na forma de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), por digestão nítrica, precipitação como sulfato de bário e, posterior pesagem do precipitado. Uma etapa fundamental nessa análise gravimétrica é a formação dos cristais, que ocorre em duas etapas: a nucleação e o crescimento da partícula. Se a amostra apresentar alta concentração de S, a solução pode ficar saturada e então, a nucleação irá ocorrer mais rápido do que o crescimento dos cristais. Assim, o método indica que para a adição de 50 mL do extrato nítrico, seja adicionada também uma alíquota de igual volume de água desionizada.

Em seguida, adicionou-se 5 mL de ácido clorídrico 1:1 (HCl) e promoveu-se o aquecimento da amostra em bloco digestor com refluxo (Figura 2.10). A adição do HCl se faz necessária uma vez que, se tratando de um eletrólito forte, o  $\text{Cl}^-$  irá competir com o  $\text{Ba}^{2+}$  na adsorção no núcleo, diminuindo assim a atração de íons negativos. Posteriormente, adicionou-se uma alíquota de 10 mL de solução de cloreto de bário 10% ( $\text{BaCl}_2$ ) e as amostras foram digeridas em banho-maria durante 1 h. O aquecimento é necessário para que haja uma maior energia cinética, e maior probabilidade de choques, além da temperatura fazer com que a solubilidade do composto aumente.

Figura 2.10 - Aquecimento amostras sob refluxo para determinação de S



Fonte: POSSIGNOLO-VITTI, N.V.

Após o processo de sedimentação (15-20 minutos), a solução foi filtrada em papel de filtro faixa azul e, foram executadas 10 lavagens com água desionizada quente (80-90°C). Em seguida, os papéis de filtro foram colocados em cadinhos, com seu peso devidamente anotado, e foram secos em estufa a 100°C por

10 minutos. Os cadinhos foram transferidos para mufla elevando-se a temperatura a 800°C, durante 1 hora, para calcinação dos filtros, restando apenas o material mineral nos mesmos. Após a calcinação (Figura 2.11), os cadinhos foram colocados em dessecador para término do resfriamento e, em seguida, foi anotado o peso do cadinho + precipitado e efetuado o cálculo da concentração de S conforme Equação 2.8.

Figura 2.11 - Precipitados de sulfato de bário após processo de calcinação a 800°C



Fonte: POSSIGNOLO-VITTI, N.V.

$$S \text{ (g L}^{-1}\text{)} = \frac{(P_1 - P_2) \times 0,1374}{V_1} \quad (2.8)$$

Em que:

$P_1$  – Tara do cadinho + precipitado  $\text{BaSO}_4$ (g);  
 $P_2$  – Tara do cadinho (g);  
 $V_1$  – Volume da amostra (L).

A origem da amostra para a determinação do S é a alíquota de vinhaça utilizada na digestão nítrica (10 mL), cujo extrato obtido após a digestão foi avolumado em 100 mL. Contudo, como o extrato nítrico é empregado para a análise de outros parâmetros, nessa determinação do S foi utilizado apenas metade do volume do extrato nítrico (50 mL), que na alíquota de vinhaça, representou 5 mL.

## 2.3 Resultados e Discussão

### 2.3.1 Vinhaça *in natura*

A Tabela 2.1 apresenta os valores dos parâmetros físico-químicos estudados ao longo das 11 amostragens de VIN realizadas entre agosto e outubro da safra de 2014. A temperatura variou de valores próximos a 51°C até 72°C (Tabela 2.1). Esta condição que permite que a vinhaça seja praticamente isenta de microrganismos

decompositores e até mesmo patógenos. Um dos efeitos práticos da temperatura de saída da vinhaça do processo de destilação é a necessidade de introdução de uma semente para a determinação da DBO, ou seja, a adição de outro resíduo com quantidade elevada de microrganismos para que se inicie a decomposição do material orgânico da vinhaça. Já no solo, a presença de microbiota decompositora nativa é fundamental para que haja a degradação desse material orgânico.

Tabela 2.1 - Valores dos principais parâmetros físico-químicos de 11 amostras de VIN coletadas entre agosto e outubro da safra de 2014

<b>Parâmetros</b>	<b>Valor mínimo</b>	<b>Valor máximo</b>
Temperatura (°C)	50,8	72,4
pH	4,5	4,7
Condutividade Elétrica (mS cm <sup>-1</sup> )	14,3	18,9
Umidade a 65°C (% m/m)	93,7	94,9
Umidade a 110°C (% m/m)	94,2	95,4
Sólidos Totais (% m/m)	4,6	5,8
Sólidos Voláteis (% m/m)	3,3	4,1
Sólidos Fixos (% m/m)	1,2	1,8
Sulfato (kg m <sup>-3</sup> )	1,8	6,4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (kg m <sup>-3</sup> )	0,3	0,5
NTK (kg m <sup>-3</sup> )	0,8	1,2
N-mineral (kg m <sup>-3</sup> )	0,1	0,3
Carbono Orgânico (kg m <sup>-3</sup> )	15,1	21,7
Relação C/N	15/1	23/1
Sódio (kg m <sup>-3</sup> )	0,01	0,37
Cálcio (kg m <sup>-3</sup> )	0,2	1,0
Magnésio (kg m <sup>-3</sup> )	0,7	1,1
Cobre (mg L <sup>-1</sup> )	1,3	3,9
Zinco (mg L <sup>-1</sup> )	1,4	3,8

Os valores de pH e CE praticamente mantiveram-se constantes, ao redor de 4,6 e 17 mS cm<sup>-1</sup>, respectivamente (Tabela 2.1), enquanto que Godoy et al. (2014) encontraram valores de pH e CE de 4,1 e 5,4 mS cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Na Norma Técnica P4.231 da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo que regulamenta o uso de vinhaça em solos agrícolas, não há limite para valores de CE (CETESB, 2015). Contudo, na norma que disciplina o uso de efluente de citricultura no solo esse valor limite é de 2,9 mS cm<sup>-1</sup> (CETESB, 2010). Conforme a Tabela 2.1, os valores encontrados para as amostras de VIN estiveram acima desse valor.

Quanto à umidade, verifica-se na Tabela 2.1 que a água livre na VIN representou, em média, 94,3% (m/m), valor esse que tem implicações nos custos de transporte, e também, na determinação do raio econômico de aplicação, uma vez que, basicamente, transporta-se água. Prezotto (2009) encontrou o valor de 97,2% de água em vinhaça originada de mosto misto. A água não essencial na VIN representou, em média, apenas 0,5% (m/m), caracterizando que praticamente toda a água na VIN encontra-se na forma de solvente. Em relação aos ST, a VIN apresentou concentração média de 5,2% (m/m). Saliencia-se que essa determinação provê uma informação do quadro geral da distribuição das partículas nas amostras de VIN analisadas.

A VIN apresentou concentração média de SV em torno de 3,7% (m/m) e concentrações de C em torno de 1,8%, com relação MO/C de 2,0 (Tabela 2.1). Lopes et al. (2011) e Ueno et al. (2013) encontraram valores de SV de 6,3 e 2,7%, respectivamente. Prezotto (2009) encontrou o valor de 0,8% ( $8 \text{ kg m}^{-3}$ ) de C em uma vinhaça de mosto misto. Ueno et al. (2013) e Lopes et al. (2011) observaram valores de C igual a 1,9 e 1,5%, respectivamente ( $19,2$  e  $14,7 \text{ kg m}^{-3}$ ).

É importante mencionar que, embora a concentração de SV esteja associada à presença de compostos orgânicos no resíduo, o seu valor não fundamenta qualquer informação sobre a natureza específica das diferentes moléculas orgânicas. Alguns compostos orgânicos podem iniciar o processo de volatilização em temperaturas diferentes da temperatura de referência ( $550^\circ\text{C}$ ). Vale ressaltar que determinados compostos orgânicos volatilizam-se em temperaturas superiores a  $1000^\circ\text{C}$  (CETESB, 2016).

As concentrações de SF estiveram em torno de 1,5% (m/m) (Tabela 2.1). Conforme já mencionado, na vinhaça, a concentração de SF é altamente correlacionada com a concentração de K, no entanto não se recomenda a extrapolação desses valores para as concentrações desse elemento, uma vez que, os SF também são representados por outros elementos nas formas de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  e carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) (SILVA, 2012).

Em relação ao N, observa-se que o elemento se encontra preferencialmente na forma orgânica (Tabela 2.1) quando se compara com os valores obtidos na forma mineral ( $\text{N-NO}_3^- + \text{N-NH}_4^+$ ). Para tornar-se disponível as plantas, o N-orgânico precisa ser mineralizado no solo. As concentrações de NTK (N-orgânico +  $\text{N-NH}_4^+$ ) estiveram próximas a  $1,0 \text{ kg m}^{-3}$  nas VIN, e de  $\text{N-NO}_3^- + \text{N-NH}_4^+$  em torno de  $0,2 \text{ kg m}^{-3}$  (Tabela 2.1). Para áreas com maior potencial produtivo, a recomendação

de dose de aplicação de N está entre 100 a 120 kg ha<sup>-1</sup>. Considerando o volume usual de aplicação de VIN de 100 m<sup>3</sup>, as necessidades nutricionais quanto a esse elemento seriam atendidas. Entretanto, ao definir um menor volume de aplicação em função do K (CETESB, 2015) haveria a necessidade de complementação com uma fonte mineral.

Na literatura, são encontrados valores de concentração de N que variaram de 0,4 a 2,4 kg m<sup>-3</sup> (LOPES et al., 2011; UENO et al., 2013; GODOY et al., 2014). Elia Neto e Nakahondo (1995) encontraram valores de N-orgânico + N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> variando de 0,09 a 0,9 kgm<sup>-3</sup> em VIN coletada em 28 usinas do estado de São Paulo. Vitti et al. (2011) encontraram valores médios de 0,4 kg m<sup>-3</sup> de N-total em VIN coletadas nas Usinas Santa Elisa e Cerradinho nos anos de 2009 e 2011. Prezotto (2009) encontrou o valor de 0,8 kg m<sup>-3</sup> de N-orgânico + NH<sub>4</sub><sup>+</sup> em VIN originada de mosto misto.

Para esse estudo, as concentrações de S, na forma de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, foram em média de 4,1 kg m<sup>-3</sup>. Lopes et al. (2011) observaram concentrações de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> de 6,4 kg m<sup>-3</sup> para VIN de mosto de melaço. Elia Neto e Nakahondo (1995) encontraram valores de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> variando de 0,8 a 2,8 kg m<sup>-3</sup>. Vitti et al. (2011) encontraram valores médios de 1,3 kg m<sup>-3</sup> de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>.

Franco et al. (2008) determinaram que a extração de S pela cana-de-açúcar foi de 27 kg por 100 t de colmo, equivalente à 81 kg de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> por 100 t de colmo. A partir desse dado, da concentração média de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> e empregando o volume usual de aplicação de VIN (100 m<sup>3</sup>), a quantidade fornecida de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> (410 kg ha<sup>-1</sup>) estaria muito acima da capacidade de extração pela planta. Entretanto, considerando o volume de aplicação em função do K da vinhaça e da palha, as necessidades de S seriam atendidas sem grandes excedentes para o solo.

Gloeden (1994) avaliou a influência da aplicação de VIN em solo arenoso ocupado por plantação com cana-de-açúcar, monitorando as zonas saturadas e não saturadas em região de afloramento do aquífero Guarani. O autor identificou elevadas concentrações de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> nas águas subterrâneas após a aplicação de VIN, principalmente na dose de 150 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>, atribuindo essa presença ao elemento que não foi absorvido pela cana-de-açúcar, estando sujeito à lixiviação. A aplicação de VIN promove o aumento do pH o que reduz a adsorção de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> (COSTA, 1980; CASARINI, 1989).

A concentração média de pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ) foi de  $0,4 \text{ kg m}^{-3}$  sendo que um volume de  $100 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$  de VIN forneceria  $40 \text{ kg}$  de  $P_2O_5$ , podendo suprir a necessidade da cana soca. Para volumes definidos de acordo com o K, haveria necessidade de complementação. A recomendação de adubação para soqueiras de cana-de-açúcar, de acordo com o Boletim 100 (VAN RAIJ et al., 1997) é de  $30 \text{ kg ha}^{-1}$  de  $P_2O_5$ , quando os níveis de P no solo estiverem inferiores a  $15 \text{ mg dm}^{-3}$  de P. Vitti et al. (2011) encontraram o valor de  $0,15 \text{ kg m}^{-3}$  de  $P_2O_5$  em vinhaça das Usinas Cerradinho e Santa Elisa, enquanto que Elia Neto e Nakahondo (1995) encontraram valores na faixa de  $0,02$  a  $0,2 \text{ kg m}^{-3}$  de  $P_2O_5$  na VIN. Ueno et al. (2013) também encontraram valor de  $P_2O_5$  de  $0,1 \text{ kg m}^{-3}$ .

As concentrações de Na nas VIN variaram de  $0,01$  a  $0,37 \text{ kg m}^{-3}$ , assim como, as concentrações de Ca variaram de  $0,2$  a  $1,0 \text{ kg m}^{-3}$  (Tabela 2.1). Ueno et al. (2013) encontraram valor de Ca de  $2,0 \text{ kg m}^{-3}$ , ao passo que Godoy et al. (2014) observaram valor de  $0,4 \text{ kg m}^{-3}$ . Elia Neto e Nakahondo (1995) encontraram concentrações de Na e Ca nas faixas de  $0,08$  a  $0,22 \text{ kg m}^{-3}$  e  $0,05$  a  $0,8 \text{ kg m}^{-3}$ , respectivamente. Ressalta-se que os valores máximos de Na permitidos para uso de efluente de indústria cítrica em solos paulistas é de  $69 \text{ mg L}^{-1}$  (CETESB, 2010), sendo o valor médio encontrado para essas vinhaças em torno de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , bem acima daquele preconizado pela norma supracitada. Verifica-se grande variabilidade nos valores encontrados de Na e Ca nas diversas coletadas realizadas. Esta variabilidade, talvez reflita descartes esporádicos de efluentes de lavagem de equipamentos junto à vinhaça.

Em relação ao Mg, a concentração média encontrada foi de  $0,9 \text{ kg m}^{-3}$ , sendo que Lopes et al. (2011) e Ueno et al. (2013) encontraram valores muito próximos, em torno de  $1,0$  e  $0,96 \text{ kg m}^{-3}$ , respectivamente. Franco et al. (2008) determinaram que a extração de Ca, Mg, cobre (Cu) e zinco (Zn) pela cana-de-açúcar foi de  $60$ ,  $26$ ,  $0,3$  e  $0,6 \text{ kg}$  por  $100 \text{ t}$  de colmo, respectivamente. Empregando-se o volume usual de aplicação de VIN de  $100 \text{ m}^3$ , as quantidades fornecidas de Ca, Mg e Cu atenderiam as necessidades de extração da cana-de-açúcar, sendo que para o Zn, seria necessária a complementação. Para volumes menores, definidos pela concentração de K, nenhum desses elementos poderia suprir as necessidades da cultura da cana-de-açúcar, exceto pelo Mg.

A Tabela 2.2 apresenta as concentrações solúveis e semi totais de  $K_2O$  nas amostras de VIN. Verifica-se, em todas as amostras analisadas, que as concentrações semi totais de  $K_2O$  foram superiores aos valores solúveis. Em média,  $1,0 \text{ m}^3$  de VIN

forneceria  $4,1 \pm 1,2$  kg de  $K_2O$ , concentração solúvel, imediatamente ao sistema solo-planta, e ao longo do tempo, em torno de  $6,7 \pm 1,5$  kg de  $K_2O$ , concentração semi total.

Tabela 2.2 - Concentrações solúveis e semi totais de  $K_2O$  em 11 amostras de VIN coletadas entre agosto e outubro da safra de 2014

Amostra	K <sub>2</sub> O solúvel <sup>(1)</sup>	K <sub>2</sub> O semi total <sup>(2)</sup>	Variância kg <sup>2</sup> m <sup>-6</sup>
	----- kg m <sup>-3</sup> -----		
1	4,9	6,7	1,6
2	4,6	6,5	1,8
3	4,6	6,7	2,2
4	5,0	10,7	16,2
5	4,3	5,5	0,7
6	5,3	6,5	0,7
7	5,3	7,6	2,6
8	2,6	6,2	6,5
9	3,3	4,7	1,0
10	2,6	6,2	6,5
11	2,1	6,7	10,6
<b>Média e Desvio Padrão</b>	<b>4,1 ± 1,2</b>	<b>6,7 ± 1,5</b>	-
Variância	1,4	2,3	-
CV (%)	29,2	22,5	-

<sup>(1)</sup> Concentração de  $K_2O$ , determinado no laboratório da APTA e obtido por leitura direta em fotômetro de chama proveniente de amostra previamente diluída;

<sup>(2)</sup> Concentração de  $K_2O$  obtido por leitura em fotômetro de chama, determinado no laboratório da APTA, proveniente de amostra previamente digerida com ácido nítrico em sistema aberto.

A Tabela 2.2 apresenta também a variância e o coeficiente de variação existentes entre as concentrações de  $K_2O$  solúvel e semi total. Quanto maior for a variância, mais distantes da média estão os valores e vice versa. Observa-se que as amostras 5, 6 e 9 apresentam menores valores de variância, demonstrando que as concentrações de  $K_2O$  solúveis e semi totais são mais uniformes. Entretanto, os valores de variância são maiores para as demais amostras, principalmente para as amostras 4 e 11. Entendendo-se que a variância demonstra a dispersão dos dados em relação à média para a mesma amostra, verificou-se, para todas as amostras, uma tendência de aumento na concentração de  $K_2O$  semi total em relação à sua concentração solúvel.

Os coeficientes de variação foram de 29% e 22% para as concentrações solúveis e semi totais de  $K_2O$ , respectivamente, demonstrando a heterogeneidade dos dados. Ressalta-se que essa heterogeneidade nas concentrações entre as amostras

pode ocorrer por influência dos diferentes tipos de solos e como eles são fertilizados, em função da época de colheita, entre outros fatores, uma vez que, a VIN é proveniente do caldo extraído dos colmos.

A Tabela 2.3 apresenta o comparativo entre as concentrações de K<sub>2</sub>O semi totais determinadas pelo laboratório da APTA Polo Centro Sul e o laboratório terceirizado. Além da baixa variância obtida entre as concentrações de K<sub>2</sub>O para a mesma amostra, observa-se que a média e desvio padrão do conjunto amostral foram praticamente iguais, demonstrando a conformidade dos dados obtidos pelo laboratório da APTA Polo Centro Sul.

Tabela 2.3 - Concentrações semi totais de K<sub>2</sub>O determinados pelos laboratórios da APTA e o terceirizado em 11 amostras de VIN coletadas entre agosto e outubro da safra de 2014

Amostra	K <sub>2</sub> O semi total <sup>(1)</sup>	K <sub>2</sub> O semi total <sup>(2)</sup>	Variância kg <sup>2</sup> m <sup>-6</sup>
	----- kg m <sup>-3</sup> -----		
1	6,7	6,6	0,01
2	6,5	6,0	0,1
3	6,7	6,2	0,1
4	10,7	11,0	0,04
5	5,5	5,8	0,04
6	6,5	6,6	0,005
7	7,6	7,4	0,02
8	6,2	6,2	0,0
9	4,7	7,0	2,6
10	6,2	6,2	0,0
11	6,7	6,2	0,1
<b>Média e Desvio Padrão</b>	<b>6,7 ± 1,5</b>	<b>6,8 ± 1,5</b>	-
Variância	2,3	2,1	-
CV (%)	22,5	21,3	-

<sup>(1)</sup> Concentração de K<sub>2</sub>O, determinado no laboratório da APTA, obtido por leitura em fotômetro de chama e, proveniente de amostra previamente digerida com ácido nítrico em sistema aberto;

<sup>(2)</sup> Concentração de K<sub>2</sub>O, determinado em laboratório terceirizado, obtido por leitura em fotômetro de chama e, proveniente de amostra previamente digerida com ácido nítrico em sistema aberto.

Para o fornecimento de 185 kg ha<sup>-1</sup> de K<sub>2</sub>O, valor máximo permitido pela Norma P4.231 (CETESB, 2015), seria necessário um volume de 45 e 28 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>, considerando a concentração solúvel e semi total de K, respectivamente (Tabela 2.2). Portanto, seria utilizado um volume de aplicação 1,6 vezes menor que aquele

necessário para suprir a necessidade da cana-de-açúcar em um ciclo e preconizado pela CETESB, ao se considerar a concentração semi total de  $K_2O$  na VIN.

Considerando o volume de aplicação usual de  $100\text{ m}^3$  de VIN para as concentrações de K encontradas nesse estudo, o mesmo forneceria  $410$  e  $670\text{ kg ha}^{-1}$  de  $K_2O$  (Tabela 2.2), para concentrações solúveis e semi totais, respectivamente, valores estes muito maiores do que é preconizado na Norma P4.231 (CETESB, 2015). Na literatura, não existe distinção entre as concentrações solúveis e semi totais, mesmo porque a digestão das amostras de vinhaça para determinação das concentrações de K não é realizada pelos laboratórios de rotina. Dessa forma, Elia Neto e Nakahondo (1995) encontraram valores de  $0,8$  a  $3,9\text{ kg m}^{-3}$  de  $K_2O$  em vinhaças coletadas em 28 usinas do estado de São Paulo. Prezotto (2009) obteve o valor de  $2,3\text{ kg m}^{-3}$  de  $K_2O$  em uma vinhaça de mosto misto. Ueno et al. (2013) e Godoy et al. (2014) observaram valores de  $3,9$  e  $4,8\text{ kg m}^{-3}$  de  $K_2O$ , indicando a variabilidade das concentrações de K nas vinhaças em função de sua origem e sazonalidade de geração do efluente.

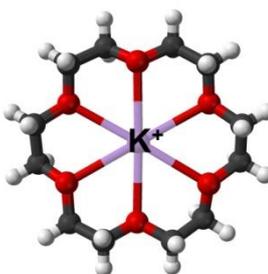
Na Tabela 2.2 observa-se considerável variação nos valores de  $K_2O$  solúvel ( $2,1$  a  $5,3\text{ kg m}^{-3}$ ) e  $K_2O$  semi total ( $4,7$  a  $10,7\text{ kg m}^{-3}$ ) entre as amostras de VIN. Essa variabilidade de K pode ser explicada pelos diferentes componentes no preparo do mosto (caldo da cana-de-açúcar, melaço ou a mistura de ambos), e também na sazonalidade na geração do efluente (início, meio ou final de safra). Dessa forma, pode-se inferir que, a matéria-prima utilizada no preparo do mosto foi diferente entre as semanas em que foram realizadas as coletas, o que explicaria a variabilidade no aumento das concentrações de  $K_2O$  total em relação ao solúvel.

Sabe-se que o K não é um elemento que tenha função estrutural nos compostos orgânicos, ou seja, esse nutriente não faz parte da matriz orgânica dos resíduos (TAIZ; ZEIGER, 2006; VAN RAIJ, 1991). Dessa forma, apresenta-se prontamente disponível e, de acordo com Braz et al. (2004), sua liberação não depende de atividades microbiológicas para conversão para formas inorgânicas. Assim, pelo fato do K não estar presente na forma orgânica nos resíduos, o termo mineralização não se enquadra. Portanto, se o mesmo não faz parte da estrutura da MO das vinhaças, é possível que a concentração semi total observada nas análises químicas esteja representada pelo elemento na forma complexada, que pode estar ligado a MO da vinhaça.

Ressalta-se que é essencial tecer uma contextualização envolvendo os mecanismos de complexação dos metais alcalinos e quais agentes complexantes são representativos para o elemento K. Ainda, faz-se necessário estabelecer uma correlação desses agentes complexantes com o processo produtivo do etanol e, principalmente, com o processo de geração da vinhaça, no caso a destilação do vinho de levedurado. Essa contextualização torna-se válida na tentativa de permear sobre possíveis respostas sobre as concentrações semi totais de K observadas nas vinhaças.

Éteres coroa são compostos químicos cíclicos que contêm de 3 a 20 átomos de oxigênio, separados entre si por dois ou mais átomos de C, que tem a habilidade de complexar pequenos cátions, principalmente metais alcalinos. Esses poliéteres complexantes foram denominados ionóforos, ou transportadores de íons, por apresentarem capacidade de transferir íons de um meio aquoso para uma fase hidrofóbica (LIN; BRITO NETO, 1998). Ainda segundo os mesmos autores, os íons que possuem carga positiva são atraídos pelos pares eletrônicos livres, dispostos simetricamente em relação à cavidade, ligando-se ao composto por ação de forças eletrostáticas, ocorrendo a formação, por exemplo, do complexo do íon K com dibenzo-18-coroa-6 (Figura 2.12).

Figura 2.12 -18-Coroa-6 coordenando um íon potássio



Fonte: Adaptado de Kotlyar et al. (2005).

Os ionóforos são divididos em três classes, de acordo com seu modo de transporte: neutros, formadores de canal e carboxílicos. Os ionóforos carboxílicos são potentes antibióticos devido a sua propriedade de formar complexos com íons metálicos e, usualmente são produzidos pela fermentação de várias espécies de *Streptomyces spp* e *Actinomadura spp* (SOAVE, 2011). A Nigericina, Salinomicina e Valinomicina são ionóforos representativos com mecanismos de ação sobre o K.

Segundo Nobre et al. (2007), o crescimento de microrganismos contaminantes é um dos fatores que pode afetar a fermentação alcoólica. Assim, o controle microbiológico desses contaminantes nas dornas de fermentação é fundamental para a melhoria na eficiência e no rendimento da produção de etanol. Os três ionóforos citados acima são empregados como antibióticos no controle microbiológico nas dornas de fermentação para a produção do etanol (VENTURA, 2007; PONTES; BAPTISTA NETO, 2017; SILVA, 2017).

Após o processo de fermentação nas dornas, ocorre a separação do vinho levedurado do vinho delevedurado por centrifugação. Se o vinho delevedurado for submetido à destilação simples, serão obtidas duas frações: a flegma (constituída de água e os componentes voláteis do vinho, dentre eles o etanol) e a vinhaça (parte não volátil do vinho) (CHIEPPE JÚNIOR, 2012). De acordo com Rizzon e Menequzzo (2005), o princípio da destilação se baseia na diferença entre o ponto de ebulição (PE) da água (100°C) e do etanol (78,4°C). No que se refere à mistura hidroalcoólica, o PE é variável em função do grau alcoólico e será tanto mais próximo do PE do etanol quanto maior for o grau alcoólico. Nessa linha de raciocínio, há que se inferir se a molécula do antibiótico poderia ou não sofrer decomposição térmica durante a destilação do vinho delevedurado. Em caso afirmativo, a hipótese das concentrações semi totais de K nas vinhaças serem explicadas pelo elemento estar complexado nas moléculas dos antibióticos não poderia ser verdadeira.

Sabe-se que alguns antibióticos possuem sua eficiência reduzida de acordo com a temperatura em que se encontram, e que a mesma pode ser até um pouco maior que a temperatura ambiente. No entanto, nesse caso, devem-se considerar as temperaturas de decomposição das moléculas. Não foram encontrados trabalhos publicados na literatura sobre a temperatura de decomposição das moléculas da Nigericina, Valinomicina e Salinomicina. Entretanto, realizando uma consulta em trabalhos científicos que estudaram a degradação térmica de diferentes moléculas de antibióticos, observou-se que pesquisadores têm empregado temperaturas entre 150 e 220°C para obter decomposição efetiva (>90%) das moléculas dos antibióticos estudados. Portanto, teoricamente na destilação para separação do etanol, a temperatura empregada, próxima de 90°C, não seria suficiente para decompor de forma efetiva a molécula do complexo com o íon K.

Enfim, permite-se inferir que a hipótese sobre a influência dos ionóforos nas concentrações semi totais do K nas vinhaças encontra respaldo científico. No entanto, são necessários estudos específicos com esses antibióticos em relação às suas temperaturas de decomposição. Outro aspecto importante que deve ser melhor compreendido diz respeito à influência da dosagem desses antibióticos nas dornas de fermentação no processo de complexação do K, uma vez que a dose nas dornas é baixa. Segundo Bregagnoli (2006), existe a possibilidade de ocorrer resíduos de antibióticos nos efluentes destilados, embora atualmente sejam empregadas dosagens menores.

### **2.3.2 Vinhaça concentrada**

A Tabela 2.4 apresenta os valores dos parâmetros físico-químicos estudados ao longo das 11 amostragens de VC realizadas entre agosto e outubro da safra de 2014. A temperatura das amostras de VC variou de 38,1 a 42,7°C, cerca de 20°C a menos em relação à média da temperatura obtida para as amostras de VIN (Tabela 2.4). Este valor cai rapidamente para valores próximos a temperatura ambiente, em função do pequeno volume coletado. Contudo, em condições de usina, na qual o volume gerado é maior, a queda de temperatura é menos brusca.

Tabela 2.4 -Valores dos principais parâmetros físico-químicos de 11 amostras de VC coletadas entre agosto e outubro da safra de 2014

<b>Parâmetros</b>	<b>Valor mínimo</b>	<b>Valor máximo</b>
Temperatura (°C)	38,1	42,7
pH	4,5	4,9
Condutividade Elétrica (mS cm <sup>-1</sup> )	32,8	44,0
Umidade a 65°C (% m/m)	77,5	83,3
Umidade a 110°C (% m/m)	79,6	84,6
Sólidos Totais (% m/m)	15,4	20,4
Sólidos Voláteis (% m/m)	11,2	14,8
Sólidos Fixos (% m/m)	4,0	5,8
Sulfato (kg m <sup>-3</sup> )	5,9	13,7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (kg m <sup>-3</sup> )	0,9	1,7
NTK (kg m <sup>-3</sup> )	2,6	4,0
N-mineral (kg m <sup>-3</sup> )	0,2	0,6
Carbono Orgânico (kg m <sup>-3</sup> )	59,3	81,5
Relação C/N	17/1	29/1
Sódio (kg m <sup>-3</sup> )	0,2	0,4
Cálcio (kg m <sup>-3</sup> )	1,0	2,8
Magnésio (kg m <sup>-3</sup> )	1,8	2,4
Cobre (mg L <sup>-1</sup> )	2,3	5,7
Zinco (mg L <sup>-1</sup> )	3,0	6,8

Houve pouca variação nos valores de pH das VCs, praticamente o mesmo obtido para as VIN (Tabelas 2.1 e 2.4). O valor médio da CE foi de 38,4 mS cm<sup>-1</sup>, cerca de 2,5 vezes maior que aquele obtido para as amostras de VIN (Tabelas 2.1 e 2.4), acompanhando a elevação já verificada na concentração de sólidos. Salienta-se que esse valor está acima do que preconiza a Norma da CETESB (2010) para a indústria cítrica. Os resultados da série de sólidos indicam que houve uma redução de 14,7% no valor da umidade a 65°C da VC em relação à VIN. Ao mesmo tempo, houve uma concentração média de 3,4 vezes nas concentrações de SF, SV e ST após o processo de concentração da vinhaça refletindo a maior remoção de água supracitada.

Os aumentos de 1,7% na concentração de água não essencial e de ST na VC podem indicar mudança de natureza do material após o processo de concentração (Tabela 2.4). Desse modo, a natureza do material resultante do processo de concentração seria uma interface entre um efluente e um lodo passível de ser desaguado por meio de centrífugas e/ou filtros prensas, constituindo um material com umidade em torno de 70-75% e concentração de sólidos em torno de 30-25%, muito semelhante em natureza e uso de uma torta de filtro ou a um lodo de esgoto.

O processo de concentração, apesar de elevar a temperatura do resíduo, não propiciou perdas de MO, pelo contrário, verificou-se uma concentração de 3,5 vezes na concentração de SV quando comparada com o material *in natura*, indicando a preservação e aumento na concentração de MO tão desejável no uso de resíduos sob condições tropicais.

A concentração média de C foi de 70,4 kg m<sup>-3</sup> para as VCs, em torno de 3,8 vezes maior que para as VIN (Tabelas 2.1 e 2.4). Prezotto (2009) encontrou o valor de 121 kg m<sup>-3</sup> de C em uma VC. Já Otto et al. (2017) observaram concentração de C na VC equivalente à 97,7 kg m<sup>-3</sup>, valor esse intermediário entre a concentração observada pelo presente estudo e o valor obtido por Prezotto (2009).

As concentrações médias de NTK e N-mineral na VC estiveram em torno de 3,3 e 0,4 kg m<sup>-3</sup>, respectivamente (Tabela 2.4). Ambas as frações nitrogenadas tiveram sua concentração aumentada com o processo de concentração, sendo a elevação de 3,3 vezes para o N-orgânico + NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e de 2,0 vezes ou para o N-mineral, indicando novamente que o processo de concentração é brando, e não ocasiona perdas de elementos voláteis como o N, confirmando os resultados obtidos para as concentrações de MO supracitadas. Prezotto (2009) encontrou concentração de 5,4 kg m<sup>-3</sup> e Otto et al. (2017) observaram valor de 8 kg m<sup>-3</sup>. Um volume de 6,5 m<sup>3</sup> de VC forneceria em torno de 22 kg ha<sup>-1</sup> de N, não atendendo a necessidade da cultura quanto ao elemento, obrigando sua complementação via adubação mineral nitrogenada.

A concentração média de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> na VC foi de 9,8 kg m<sup>-3</sup> (Tabela 2.4), representando uma concentração 2,4 vezes maior que o valor obtido para a VIN. Otto et al. (2017) observaram valor de 12,9 kg m<sup>-3</sup> de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>. Vitti et al. (2011) encontraram valores médios de 11,3 kg m<sup>-3</sup> de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> em amostras de VC coletadas nas Usinas Santa Elisa e Cerradinho nos anos de 2009 e 2011. Franco et al. (2008) determinaram que a extração de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> pela cana-de-açúcar foi de 81 kg a cada 100 t de colmo.

A partir desse dado, da concentração média de  $\text{SO}_4^{2-}$  e empregando o volume usual de aplicação de VC de  $6,5 \text{ m}^3$ , a quantidade fornecida de  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $63,7 \text{ kg ha}^{-1}$ ) estaria próxima da necessidade nutricional da planta.

Em relação à concentração de P, o valor médio foi de  $1,3 \text{ kg m}^3$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Tabela 2.4), em torno de 3,3 vezes maior que aquele encontrado para as VIN. Otto et al. (2017) observaram valor de  $1,6 \text{ kg m}^{-3}$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Vitti et al. (2011) encontraram valores médios de  $2,6 \text{ kg m}^{-3}$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$  em amostras de VC. Um volume de  $6,5 \text{ m}^3$  de VC forneceria em torno de  $8,5 \text{ kg ha}^{-1}$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Tais valores são inferiores àquele de  $30 \text{ kg ha}^{-1}$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , recomendado pelo Boletim 100 (VAN RAIJ et al., 1997) para cana soca, quando os níveis de P no solo forem inferiores a  $15 \text{ mg dm}^{-3}$ . Seria necessário um volume de  $23 \text{ m}^3$  de VC para fornecer essa quantidade de P para a cana soca.

As concentrações de Na nas VC variaram de  $0,2$  a  $0,4 \text{ kg m}^{-3}$ , enquanto as concentrações de Ca variaram de  $1,0$  a  $2,8 \text{ kg m}^{-3}$  (Tabela 2.4). Otto et al. (2017) observaram valor de  $4,3 \text{ kg m}^{-3}$  de Ca. Vitti et al. (2011) encontraram valores médios de  $0,13$  e  $2,7 \text{ kg m}^{-3}$  de Na e Ca em amostras de VC, respectivamente. Por fim, em relação ao Mg, a concentração média foi de  $2,1 \text{ kg m}^{-3}$ , sendo que Otto et al. (2017) encontraram valor de  $2,9 \text{ kg m}^{-3}$ .

Franco et al. (2008) determinaram que a extração de Ca, Mg, Cu e Zn pela cana-de-açúcar foi de  $60$ ,  $26$ ,  $0,3$  e  $0,6 \text{ kg}$  a cada  $100 \text{ t}$  de colmo, respectivamente. Considerando-se o volume de aplicação de VC empregado nesse estudo ( $6,5 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ ), as quantidades fornecidas dos macronutrientes secundários e micronutrientes não atenderiam as necessidades de extração da cana-de-açúcar, sendo necessária, portanto, a complementação.

A Tabela 2.5 apresenta as concentrações solúveis e semi totais de  $\text{K}_2\text{O}$  nas amostras de VC. Observam-se concentrações de  $\text{K}_2\text{O}$  solúveis e semi totais de  $13,9 \pm 3,0$  e  $17,4 \pm 3,8 \text{ kg m}^{-3}$  e, verifica-se, em todas as amostras analisadas, que as concentrações semi totais de  $\text{K}_2\text{O}$  foram superiores aos valores solúveis. Otto et al. (2017) observaram valor de  $22,5 \text{ kg m}^{-3}$  de  $\text{K}_2\text{O}$ . Prezotto (2009) encontrou o valor de  $24,6 \text{ kg m}^{-3}$  de  $\text{K}_2\text{O}$  na VC, portanto, pouco acima dos valores encontrados neste estudo.

Tabela 2.5 - Concentrações solúveis e semi totais de K<sub>2</sub>O em 11 amostras de VC coletadas entre agosto e outubro da safra de 2014

Amostra	K <sub>2</sub> O solúvel <sup>(1)</sup>	K <sub>2</sub> O semi total <sup>(2)</sup>	Variância
	----- kg m <sup>-3</sup> -----		kg <sup>2</sup> m <sup>-6</sup>
1	16,3	19,7	5,8
2	12,8	15,6	3,9
3	13,3	17,3	8,0
4	13,8	16,6	3,9
5	13,7	17,0	5,4
6	16,5	20,3	7,2
7	15,2	18,7	6,1
8	8,2	10,3	2,2
9	9,4	12,4	4,5
10	15,8	24,0	33,6
11	18,0	20,0	2,0
<b>Média e Desvio Padrão</b>	<b>13,9 ± 3,0</b>	<b>17,4 ± 3,8</b>	-
Variância	8,9	14,5	-
CV (%)	21,4	21,8	-

<sup>(1)</sup> Concentração de K<sub>2</sub>O, determinado no laboratório da APTA e obtido por leitura direta em fotômetro de chama proveniente de amostra previamente diluída;

<sup>(2)</sup> Concentração de K<sub>2</sub>O obtido por leitura em fotômetro de chama, determinado no laboratório da APTA, proveniente de amostra previamente digerida com ácido nítrico em sistema aberto.

A Tabela 2.5 apresenta também a variância e o coeficiente de variação existentes entre os dados de K<sub>2</sub>O solúvel e semi total. Considerando os valores de variância, verifica-se, para todas as amostras, uma tendência de aumento na concentração de K<sub>2</sub>O semi total em relação à sua concentração solúvel. Os coeficientes de variação foram próximos de 22% para as concentrações de K<sub>2</sub>O solúveis e semi totais, demonstrando a heterogeneidade dos dados.

A Tabela 2.6 apresenta o comparativo entre as concentrações de K<sub>2</sub>O semi totais determinadas pelo laboratório da APTA Polo Centro Sul e o laboratório terceirizado para a VC. Observa-se que a média e desvio padrão do conjunto amostral foram semelhantes.

Tabela 2.6 - Concentrações semi totais de K<sub>2</sub>O determinados pelos laboratórios da APTA e o terceirizado em 11 amostras de VC coletadas entre agosto e outubro da safra de 2014

Amostra	K <sub>2</sub> O semi total <sup>(1)</sup>	K <sub>2</sub> O semi total <sup>(2)</sup>	Variância
	----- kg m <sup>-3</sup> -----		kg <sup>2</sup> m <sup>-6</sup>
1	19,7	21,4	1,4
2	15,6	19,4	7,2
3	17,3	19,6	2,6
4	16,6	16,5	0,01
5	17,0	18,9	1,8
6	20,3	20,6	0,0
7	18,7	19,8	0,6
8	10,3	13,1	3,9
9	12,4	13,6	0,7
10	24,0	19,6	9,7
11	20,0	18,1	1,8
<b>Média e Desvio Padrão</b>	<b>17,4 ± 3,8</b>	<b>18,2 ± 2,7</b>	-
Variância	14,5	7,4	-
CV (%)	21,8	15,0	-

<sup>(1)</sup>Concentração de K<sub>2</sub>O, determinado no laboratório da APTA, obtido por leitura em fotômetro de chama e, proveniente de amostra previamente digerida em ácido nítrico;

<sup>(2)</sup>Concentração de K<sub>2</sub>O, determinado em laboratório terceirizado, obtido por leitura em fotômetro de chama e, proveniente de amostra previamente digerida em ácido nítrico.

Para o fornecimento de 185 kg de K<sub>2</sub>O ha<sup>-1</sup> (CETESB, 2015) seria necessário um volume de 13 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> de VC, a partir da concentração de K<sub>2</sub>O solúvel (Tabela 2.5). Considerando a liberação do nutriente após o processo de decomposição do material orgânico no solo, um volume de 11 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> seria suficiente. Portanto, no caso das concentrações semi totais de K da VC, seria necessário um volume 2,5 vezes menor que o volume da VIN, valor este próximo ao fator de concentração obtido para a vinhaça durante a safra de 2014.

Estabelecendo um comparativo entre VIN e VC, considerando a caracterização físico-química, observou-se que para os sólidos, macro e micronutrientes houve uma concentração média de 3 vezes, taxa essa considerada branda, uma vez que a vinhaça pode ser concentrada em até 10 vezes (ELIA NETO, 2016). A possibilidade de reduzir custos com o transporte da VC tornou-se um dos principais atrativos para sua aplicação em solos agrícolas.

Para o conjunto amostral em estudo, verificou-se que houve remoção de água em torno de 13% com a concentração da VIN, e conseqüente redução do seu volume, sem perda de sólidos, macro e micronutrientes. Esses aspectos sinalizam possível

viabilização da aplicação da VC estudada para áreas mais distantes, com aplicação realizada na linha de plantio, diferentemente da VIN, aplicada em área total, o que pode resultar em desperdício e saturação do solo.

De acordo com Freire e Cortez (2000), 41 km seria uma distância economicamente viável para transporte da VIN, sendo esta aplicação restrita para áreas mais próximas das usinas. Entretanto, essa distância pode variar de acordo com o custo da adubação mineral. Na teoria, com a concentração da vinhaça, o menor volume de aplicação, resultaria na redução do custo de transporte, com consequente aumento das distâncias de aplicação. Ressalta-se, no entanto que, a tomada de decisão em relação à aplicação da VC em solos agrícolas deve também estar alinhada ao seu custo de concentração, o qual depende da situação de cada usina e destilaria (ELIA NETO, 2016). Uma alternativa que tem sido colocada em prática pelas usinas é a aplicação da VIN na linha de plantio, com volumes próximos a  $20 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ .

## **2.4 Conclusões**

De acordo com os resultados de caracterização das vinhaças, concluiu-se que o processo de concentração ao longo do período estudado foi brando, demonstrando preservação e aumento na concentração de MO tão desejável no uso de resíduos em solos sob condições tropicais.

Com o intuito de avaliar o poder fertilizante da VC, considerando o volume de aplicação conforme a concentração de K observada nesse estudo, o efluente apresentou concentrações de macronutrientes primários (N e P), secundários (S, Ca e Mg) e micronutrientes (Cu e Zn) insuficientes para atender as necessidades da cana soca, necessitando, portanto, de complementação mineral considerando o volume de aplicação estudado.

O comparativo dos dados de determinação de K solúvel e semi total nas vinhaças demonstrou tendência de aumento não homogêneo nas concentrações, indicando que os volumes que estão sendo aplicados no campo podem estar superestimados, pois as usinas, assim como os laboratórios de rotina, que dão suporte a atividade sucroalcooleira, determinam esse volume por meio da análise direta em fotômetro de chama, sem digestão da amostra.

As metodologias de análise utilizadas para a caracterização físico-química das vinhaças, usualmente empregadas para análise de fertilizantes, materiais vegetais e resíduos em geral, permitiram a obtenção de resultados semelhantes aos encontrados na literatura. Salienta-se que neste estudo houve a modificação de algumas metodologias atingindo resultados próximos a composição real dos efluentes, podendo fomentar a publicação de um boletim técnico voltado à análise de VIN e VC com a finalidade de orientação do público envolvido.

## REFERÊNCIAS

ABREU, M. F.; BERTON, R. S.; ANDRADE, J. C. Comparison of methods to evaluate heavy metals in organic wastes. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 27, n. 5-8, p. 1125-1135, 1996.

AOAC INTERNATIONAL. **Official Methods of Analysis**.14. ed. Gaithersburg, MD: AOAC, 1984.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos**. Brasília, DF: MAPA, 2014. 220 p.

BRAZ, A. J. B. P.; SILBEIRA, P. M.; KLIEMANN, H. J.; ZIMMERMANN, F. J. P. Acumulação de nutrientes em folhas de milho e dos capins braquiária e mombaça. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 34, n. 2, p. 83-87, 2004.

BREGAGNOLI, F. C. R. **Comportamento fisiológico de microrganismos submetidos a biocidas convencional e natural na produção de cachaça orgânica**. 2006. 80 f. Tese (Doutorado em Microbiologia) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Jaboticabal, 2006.

CARDOZO, R. B.; ARAÚJO, F. F. Multiplicação de *Bacillus subtilis* em vinhaça e viabilidade no controle da meloidoginose, em cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.15, n.12, p.1283-1288, 2011.

CASARINI, D. C. P. **Efeito da fertirrigação com vinhaça nas propriedades químicas e microbiológicas do solo em um sistema de disposição de efluente industrial**. 1989. 180 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Norma Técnica P4.002**: Efluentes e lodos fluídos da indústria cítrica – critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola, 1. ed. São Paulo: CETESB, 2010. 20p.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Norma Técnica P4.231**: Vinhaça – Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola. 3. ed. 2ª. versão. São Paulo: CETESB, 2015. 15p.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2015**: Apêndice D - Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade. São Paulo: CETESB, 2016. 48p.

CHIEPPE JÚNIOR, J. B. **Tecnologia e fabricação do álcool**. Inhumas: IFG; Santa Maria: Universidade Federal de Santa Maria, 2012. 74 p.

COSTA, C. A. S. **Mineralização de enxofre orgânico e adsorção de sulfatos em solos**. 1980. 65 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1980.

DINIZ, K. **Subsídios para a gestão dos planos de aplicação de vinhaça (PAV)**: um estudo de caso da região de Piracicaba. 2010. 102 f. Dissertação (Mestrado Profissional) – Escola de Economia de São Paulo, Fundação Getúlio Vargas, São Paulo, 2010.

EATON, A. D.; LEONORE, S.; CLESCERI, E. W. R.; ARNOL, E. A. **Standard methods for the examination of the water and wastewater**. Washington, DC: APHA; AWWA; WEF, 2005. 1220p.

ELIA NETO, A. Estado da Arte da Vinhaça. In: WORKSHOP "RESÍDUOS URBANOS E AGRÍCOLAS: ENERGIA, RECICLAGEM DE NUTRIENTES E PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES", 2., 2016, Campinas, **Anais...** Campinas: IAC, 2016.

ELIA NETO, A.; NAKAHONDO, T. **Caracterização físico-química da vinhaça**: Projeto nº 9500278. Relatório Técnico da Seção de Tecnologia de Tratamento de Águas do Centro de Tecnologia Copersucar. Piracicaba:CTC, 1995. 26p.

FITZGIBBON, F.; SINGH, D.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R. The effect of phenolic acids and molasses spent wash concentration on distillery wastewater remediation by fungi. **Process Biochemistry**, Barking, v. 33, n. 8, p. 799-803, 1998.

FRANCO, H. C. J.; TRIVELIN, P. C. O.; VITTI, A. C.; OTTO, R.; FARONI, C. E.; SARTORI, R. H.; TRIVELIN, M. O. Acúmulo de nutrientes pela cana-planta. **STAB. Açúcar, Álcool e Subprodutos**, Piracicaba, v. 26, p. 41-45, 2008.

FREIRE, W. J.; CORTEZ, L. A. B. **Vinhaça de cana-de-açúcar**. Guaíba: Agropecuária, 2000. 203p.

GEMTOS, T. A.; CHOULIARAS, N.; MARAKIS, S. Vinasse rate, time of application and compaction effect on soil properties and durum wheat crop. **Journal of Agricultural Engineering Research**, Amsterdam, v. 73, n. 3, p. 283-296, 1999.

GLOEDEN, E. **Monitoramento da qualidade da água das zonas não saturada e saturada em área de fertirrigação com vinhaça**. 1994. 164 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

GLÓRIA, N. A.; RODELLA, A. A. Métodos de análise quantitativa inorgânica em caldo de cana de açúcar; vinhaça e melaço: I. Determinação de cálcio, magnésio, potássio, enxofre e fósforo em um mesmo extrato. **Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**, Piracicaba, v. 29, p. 5-17, 1972.

GODOY, F. K.; SARTORIO, S. D.; SOARES, M. R.; CASAGRANDE, J. C. Monitoramento do lixiviado de colunas de solo após aplicação de vinhaça *in natura* e concentrada. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, Aracaju, v. 5, n. 2, p. 60-72, 2014.

GORNI, M.; BERTO, D. A.; MOURA, M. P.; CAMARGO, J. C. M. Utilização da vinhaça concentrada na alimentação de suínos em crescimento e terminação. **Boletim da Indústria Animal**, Nova Odessa, v. 44, n. 2, p. 271-279, 1987.

KOTLYAR, S. A.; ZUBATYUK, R. I.; SHISHKIN, O. V.; CHUPRIN, G. N.; KIRIYAK, A. V.; KAMALOV, G. L. (18-Crown-6) potassium chlorochromate. **Acta Crystallographica**, Chester, UK, E61, m293-m295, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1107/S1600536805000085>.

LIN, W. O.; BRITO NETO, J. T. X. Agentes complexantes: podante, coronante e criptante classificação e nomenclatura. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 5, p. 630-634, 1998.

LOPES, C. H.; GABRIEL, A. V. M. D.; BORGES, M. T. M. R. **Produção de etanol a partir da cana-de-açúcar**: tecnologia de produção de etanol. São Carlos: EDUFSCar, 2011. 129p.

MATTIAZZO-PREZOTTO, M. E.; GLÓRIA, N. A. Determinação das várias formas de fósforo em tortas de filtro rotativo. **Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**, Piracicaba, v. 47, p. 147-161, 1990.

MEDEIROS, M. A. C.; VENDEMIATTI, J. A. S.; SOBRINHO, G. D.; ALBUQUERQUE, A. F. **Apostila de laboratório da disciplina de Química Sanitária e Laboratório de Saneamento II**. Limeira, SP: Centro Superior de Educação Tecnológica, UNICAMP, 2006. Disponível em: [www.ebah.com.br/content/ABAAABjwIAB/apostila-dqo-dbo](http://www.ebah.com.br/content/ABAAABjwIAB/apostila-dqo-dbo). Acesso em: 09 mar. 2018.

NOBRE, T. P.; HORII, J.; ALCARDE, A. R. Viabilidade celular de *Saccharomyces cerevisiae* cultivada em associação com bactérias contaminantes da fermentação alcoólica. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 1, p. 20-25, 2007.

NOGUEIRA, A. R. A. Preparo de amostras. In: ENCONTRO NACIONAL SOBRE MÉTODOS DOS LABORATÓRIOS DA EMBRAPA, 8., 2003, Jaguariúna. **Anais...** Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2003.

OTTO, R.; JÚNIOR, J. C. M. F.; ZAVASCHI, E.; FARIA, I. K. P.; PAIVA, L. A.; BAZANI, J. H.; MIRA, A. B.; KAMOGAWA, M. Y. Combined application of concentrated vinasse and nitrogen fertilizers in sugarcane: strategies to reduce ammonia volatilization losses. **Sugar Tech**, New Delhi, India, v. 19, n. 3, p. 248-257, 2017.

PARNAUDEAU V.; CONDOM N.; OLIVER R.; CAZEVIEILLE P.; RECOUS S. Vinasse organic matter quality and mineralization potential, as influenced by raw material, fermentation and concentration processes. **Bioresource Technology**, Barking, v. 99, n. 6, p. 1553-1562, 2008.

PONTES, F. B. D.; BAPTISTA NETO, A. Desenvolvimento do Processo de Produção de Valinomicina por *Streptomyces carpaticus*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 12., 2017, São Carlos. **Anais...** São Carlos, SP: UFSCar, 2017.

PRADA, S. M.; GUEKEZIAN, M.; SUÁREZ-IHA, M. E. V. Metodologia analítica para a determinação de sulfato em vinhoto. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 3, p. 249-252, 1998.

PREZOTTO, P. **Biodegradação do carbono, mineralização do nitrogênio e alterações químicas em solos tratados com vinhaça**. 2009. 54 f. Dissertação (Mestrado em Gestão de Recursos Agroambientais) – Instituto Agrônomo de Campinas, Campinas, 2009.

RIZZON, L. A.; MENEGUZZO, J. Destilado de vinho. In: VENTURINI FILHO, W. G. (Org.). **Tecnologia de bebidas**: matéria-prima, processamento, BPF/APPCC, legislação e mercado. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2005.p. 453-469.

ROLIM, M. M.; FREIRE, W. J. Tijolos de solo-vinhaça concentrada: vantagens e limitações. In: ENCONTRO NACIONAL SOBRE EDIFICAÇÕES E COMUNIDADES SUSTENTÁVEIS, 1., 1997, Canela. **Anais...** Canela: ANTAC, 1997.

ROSSETTO, A. J. Utilização agrônômica dos subprodutos e resíduos da indústria açucareira e alcooleira. In: PARANHOS, S. B. (Ed.). **Cana-de-açúcar**: cultivo e utilização. Campinas: Fundação Cargill, 1987. v. 2, p. 435-504.

ROSSETTO, R.; DIAS, F. L. F.; VITTI, A. C. Fertilidade do solo, nutrição e adubação. In: DINARDO-MIRANDA, L. L.; VASCONCELOS, A. C. M.; LANDELL, M. G. A. **Cana-de-açúcar**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2008. v.1, p. 221-238.

SARRUGE, J. R.; HAAG, H. P. **Análise química em plantas**. Piracicaba: ESALQ, Departamento de Química, 1974. 56 p.

SILVA, A. **Vinhaça concentrada de cana-de-açúcar: monitoramento das propriedades químicas do solo, lixiviação de íons e mineralização do nitrogênio**. 2012. 107 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

SILVA, M. C. S. **Aplicação do antibiótico nigericina para controle microbiológico no setor agroindustrial**. (PIPE - Processo: 16/15452-2). São Paulo: FAPESP, 2017.

SOAVE, G. L. Anticoccidianos em rações. **Nutritine**, Florianópolis, v. 8, n. 1, p. 1401-1417, 2011.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. 3.ed. Porto Alegre: Artmed, 2006. 719p.

UENO, C. R. J.; FRARE, L. M.; GIMENES, M. L.; ZANIN, G. M. Influência da adição fracionada de vinhaça na produção de biogás. **Revista Brasileira de Biociências**, Porto Alegre, v. 11, n. 1, p. 115-118, 2013.

VAN RAIJ, B. **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba: Ceres, Potafos, 1991. 343p.

VAN RAIJ, B.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. **Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo**. 2.ed. Campinas: Instituto Agrônomo, 1997. 285p.

VENTURA, R. **Quantificação do ácido láctico na fermentação etanólica como parâmetro de monitoramento do processo**. 2007. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) – Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2007.

VITTI, A. C.; BERTONCINI, E. I.; ROSSETTO, R.; NAJM M. H.; DIAS, F. L. F.; PIEMONTE, M. Use of concentrated vinasse and different sources of nitrogen on fertilization of sugarcane harvested without burning. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON AGRICULTURAL AND AGROINDUSTRIAL WASTE MANAGEMENT, 2., 2011, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: SBERA, 2011.

### 3. DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ TITULÁVEL EM AMOSTRAS DE VINHAÇA *IN NATURA* E CONCENTRADA

#### Resumo

A acidez titulável (AT) é um parâmetro que pode ser empregado para aferir o fornecimento de íons  $H_3O^+$  em decorrência do processo de fermentação da matéria orgânica de resíduos. O estudo desse parâmetro tem aplicabilidade para resíduos que necessitam da complementação do seu poder fertilizante mediante a adição de fontes nitrogenadas amídicas ou amoniacais (amônia aquosa). No caso da vinhaça, deve-se verificar se a taxa de concentração da vinhaça e o seu período de armazenamento podem influenciar na quantidade de nitrogênio (N) passível de ser retida pelos ácidos. O objetivo desse estudo foi avaliar a reserva de AT das vinhaças *in natura* (VIN) e concentrada (VC), em coletas semanais ao longo da safra de 2014 (julho a setembro). A análise consistiu na adição, com o auxílio de uma bureta automática, de alíquotas de uma solução de hidróxido de sódio padronizada em 50 mL de amostra de vinhaça. Essas análises foram realizadas imediatamente após a coleta das amostras, e após três e sete dias de armazenamento em condições ambiente. Foram considerados os volumes de aplicação de 6,5 m<sup>3</sup> e 25 m<sup>3</sup> para as VC e VIN, respectivamente. Para os tratamentos com os fertilizantes ureia e solução de ureia e nitrato de amônio (URAN) foram estudadas as doses 60 e 120 kg ha<sup>-1</sup> de N. A reserva de AT não aumentou proporcionalmente com a taxa de concentração da vinhaça, mas foi verificada a tendência de aumento nas reservas de AT entre os períodos de armazenamento. Para os volumes de aplicação considerados, as vinhaças apresentaram capacidade de retenção de N, em pH 7,0, que oscilaram entre os meses de coleta. As maiores reservas de AT foram verificadas para o mês de setembro, sendo que a VIN apresentou retenção de 16,9 a 30,8 kg de N entre a amostra recém coletada e com 7 dias de armazenamento, respectivamente. Para a VC, a reserva de AT para o mesmo mês variou de 15 a 23,4 kg de N, entre 0 e 7 dias de armazenamento, respectivamente. Não foi verificado consumo imediato da acidez na VC a partir da mistura com as fontes URAN e ureia. A quantidade de N passível de ser retida nas formas amídicas e amoniacais pela acidez das vinhaças é insuficiente. Portanto, é necessária a complementação com fontes nitrogenadas amídicas e amoniacais, preferencialmente, com inibidor de urease, a qual diminui as perdas de N, ou com fontes na forma nítrica.

Palavras-chave: Efluente Sucroalcooleiro. Fermentação. Nitrogênio amoniacal.

### 3. TITRABLE ACIDITY DETERMINATION OF NATURAL AND CONCENTRATED VINASSE SAMPLES

#### Abstract

The titratable acidity (TA) is a parameter that can be used to monitor the  $H_3O^+$  supply during the organic matter fermentation of residues. The study of this parameter has applicability for residues that need the complementation of its fertilizing power through the addition of amidic or ammoniacal (aqueous ammonia) nitrogen (N) sources. In the case of vinasse, the concentration rate and its storage period which influence the amount of N that can be retained by the acids must be verified. This study aimed to evaluate the AT reserve of natural (NV) and concentrated vinasses (CV), in weekly collections throughout the 2014 harvest (July to September). The analysis consisted in the aliquots addition of a standard sodium hydroxide solution in 50 mL of vinasse sample with the aid of an automatic burette. These analyzes were performed immediately after the sampling, and after three and seven days storage at ambient conditions. The application volumes of  $6.5 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$  and  $25 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$  for CV and NV were considered, respectively. For treatments with urea and a solution of urea and ammonium nitrate (UAN), doses 60 and  $120 \text{ kg ha}^{-1}$  of N were studied. The TA reserve did not proportionally increase with the vinasse concentration rate, but an increasing trend in TA reserves between storage periods was verified. For the considered application volumes, the vinasses presented N retention capacity, at pH 7.0, which oscillated between the months of collection. The highest reserves of TA were verified for September, and the NV presented retention of 16.9 to 30.8 kg of N between the newly collected sample and 7 days of storage, respectively. For CV, the TA reserve for the same month ranged from 15 to 23.4 kg of N, between 0 and 7 days of storage, respectively. No immediate consumption of acidity in CV was observed from UAN and urea combinations. The amount of N that can be retained in the amidic and ammoniacal forms by the vinasses acidity is insufficient. Therefore, the complementation with amidic and ammoniacal fertilizers, preferably with urease inhibitor, which reduces N losses or with N sources in the nitric form is necessary.

Keywords: Sugarcane effluent. Fermentation. Ammoniacal nitrogen.

### 3.1 Introdução

O parâmetro acidez titulável (AT) é comumente empregado para avaliar a qualidade de produtos alimentícios tanto de origem vegetal quanto de origem animal, no que diz respeito ao seu estado de conservação. Por meio dele é possível monitorar o progresso das fermentações que ocorrem nos alimentos, uma vez que o crescimento microbiano resulta na produção de ácidos orgânicos que alteram a concentração de íons hidrônio ( $H_3O^+$ ) (SOUZA et al., 2010). Sadler e Murphy (2010) relataram que o parâmetro AT tem grande impacto na avaliação do sabor dos alimentos.

A determinação da AT em produtos alimentícios está baseada na neutralização da acidez, provocada pelos íons  $H_3O^+$ , mediante a adição de certo volume de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração padronizada, em presença de indicador fenolftaleína até o ponto de equivalência. Conforme Souza et al. (2010), em amostras coloridas existe a dificuldade de visualização desse ponto de equivalência.

Esse conceito da AT também pode ser aplicado para a área dos resíduos com composição orgânica predominante. Atualmente, indústrias alimentícias e agroindustriais têm buscado propor um correto gerenciamento dos seus resíduos orgânicos visando à formulação de fertilizantes organominerais para uso em solos agrícolas. Contudo, ocorre que muitas vezes é necessária a complementação nutricional mediante a adição de outros elementos químicos, como por exemplo, o nitrogênio (N), exigido em altas doses para as plantas cultivadas.

Dependendo das características do resíduo e da fonte nitrogenada, a complementação pode alterar de forma significativa o valor de pH do efluente, podendo resultar em desprendimento de amônia ( $NH_3$ ) e, por consequência, perdas de N por volatilização. Nesse caso, os valores de AT auxiliam a indicar a quantidade de íon  $H_3O^+$  presentes no resíduo, que poderão transformar  $N-NH_3$ , volátil, em amônio ( $NH_4^+$ ), molécula mais estável e, por consequência, a determinar a quantidade de N mineral que poderá ser adicionada aos resíduos, sem que ocorram perdas de N por volatilização.

O produto *Ajifer* é caracterizado como um resíduo líquido resultante do processo de fermentação glutâmica (COSTA et al., 2003). Pereira (2008) determinou que a AT a pH 7,0 desse resíduo *in natura*, cujo pH médio está em torno de 3,2,

foi de  $0,48 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Rodella e Ferrari (1977) avaliaram a AT a pH 7,0 da vinhaça *in natura* (VIN) e encontraram valores entre 0,03 a  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Portanto, esses resíduos podem ser caracterizados como doadores de prótons em uma possível mistura com fontes nitrogenadas amídicas ou amoniacais.

Durante a hidrólise do componente amídico dos fertilizantes nitrogenados, além da formação do íon  $\text{NH}_4^+$  também são produzidos íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), que elevam o valor do pH do sistema. Nesse caso, a AT da vinhaça, proporcionada pelos ácidos fracos, garante a retenção de certa quantidade do  $\text{NH}_4^+$  adicionado à vinhaça, sem incorrer em perdas de N por volatilização, uma vez que, a forma como o N está no sistema (gasosa ou dissolvida) é dependente do valor de pH. Na Equação 3.1, o  $\text{NH}_3$  funciona como uma base de *Brønsted-Lowry*, liberando hidroxilas em meio aquoso e, na Equação 3.2, o  $\text{NH}_4^+$  funciona como um ácido de *Brønsted-Lowry*, liberando íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ .



O equilíbrio da reação deve ser mantido para preservar a forma  $\text{NH}_4^+$  ou iônica, conforme Equação 3.2, e para tanto é necessário a presença de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  no meio, os quais serão fornecidos pelos ácidos orgânicos (lático, acético e succínico) presentes na vinhaça concentrada (VC), cujos valores de pH encontram-se na faixa de 4,5 a 5,0 (VAZOLLER, 1997). Quanto maior a concentração de ácidos fracos na vinhaça, maior será a retenção de N na forma de  $\text{NH}_4^+$ , e maior a estabilidade das misturas da vinhaça com as fontes nitrogenadas contendo  $\text{NH}_3$ .

Considerando o exposto, o objetivo do estudo desse capítulo foi avaliar o parâmetro AT da vinhaça *in natura* (VIN) e VC, de modo a verificar se a taxa de concentração da vinhaça e o seu período de armazenamento em condições ambiente podem afetar na concentração do íon  $\text{H}_3\text{O}^+$  e influenciar na quantidade de N passível de ser retida pelos efluentes.

### 3.2 Material e Métodos

Para a avaliação do parâmetro AT foram realizadas coletas semanais de amostras de VIN e VC ao longo da safra de 2014 (julho a setembro). A Figura 3.1 demonstra as diferenças na coloração da VC (mais escura) comparada à VIN, devido

à remoção de água, e concentração de sólidos, especialmente, dos componentes orgânicos.

Figura 3.1 - Aspectos das vinhaças *in natura* e concentrada



Fonte: POSSIGNOLO-VITTI, N.V.

As análises de AT foram realizadas imediatamente após a coleta das amostras e após os períodos de armazenamento, em condições ambiente, de três e sete dias, simulando a necessidade de armazenamento do resíduo por questões logísticas de transporte. Esses períodos de armazenamento foram estudados com a finalidade de avaliar a variação da AT após períodos nos quais a vinhaça passaria por processos de transformação do material orgânico, caracterizados por fermentação e decomposição.

Sabe-se que a vinhaça é praticamente desprovida de oxigênio dissolvido, caracterizando ambiente anaeróbico, predominando assim processos fermentativos do material orgânico, e conseqüentemente liberação de compostos de natureza ácida, o que teoricamente incrementaria os valores de AT e justificaria o estudo de diferentes períodos de armazenamento, em condições de temperatura ambiente.

A análise da AT consistiu na adição, com o auxílio de uma bureta automática (Figura 3.2), de alíquotas de uma solução de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , padronizada com biftalato de potássio, em 50 mL de amostra de vinhaça, em agitação constante. A análise foi realizada em triplicata. As determinações foram acompanhadas pela leitura de valor de pH e volume gasto de NaOH. O volume gasto dessa solução foi avaliado em intervalos de 0,5 unidade de pH até o valor de pH 7,0, encontrando assim, a quantidade de equivalentes de  $\text{OH}^-$  necessária para neutralizar a acidez do efluente, simulando o fornecimento de  $\text{OH}^-$  na ocasião da hidrólise do componente amídico da fonte nitrogenada após aplicação no campo.

Figura 3.2 - Análise titulométrica com solução de hidróxido de sódio padronizada



Fonte: POSSIGNOLO-VITTI, N.V.

Para a determinação da quantidade de N-NH<sub>3</sub> passível de ser retida pela acidez original das vinhaças, a cada 0,5 unidade de pH, procederam-se os cálculos estequiométricos do equivalente-grama de NaOH, de acordo com a normalidade da solução utilizada, e da massa de N (g) em um litro da mistura (Equação 3.3). Foram considerados os volumes de aplicação de 6,5 m<sup>3</sup> para VC e 25 m<sup>3</sup> para VIN. Considerando que a VC foi 3,5 vezes mais concentrada do que a VIN, o volume de aplicação da VIN correspondeu a essa taxa de concentração, que não é utilizada em práticas agrícolas, mas que é proporcional a VC, uma vez que objetivou-se avaliar se existe relação na reserva de AT de acordo com a concentração da vinhaça.

$$M = \frac{V \times N \times 14 \times L \times 0,001}{v} \quad (3.3)$$

Em que:

M – massa de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> passível de ser retida (kg);  
 V – volume de hidróxido de sódio titulado (L);  
 N – normalidade padronizada do hidróxido de sódio;  
 L – volume de aplicação da vinhaça (L);  
 v – volume da amostra de vinhaça utilizado na titulação (L).

Após o estudo do efeito do período de armazenamento das vinhaças e da taxa de concentração na variação da reserva de AT, foi realizado um teste para avaliar o comportamento da AT após a mistura com fontes nitrogenadas. Foram empregados os fertilizantes solução de ureia e nitrato de amônio (URAN), ureia líquida e ureia sólida nas doses 60 e 120 kg ha<sup>-1</sup>, misturadas em um volume de aplicação

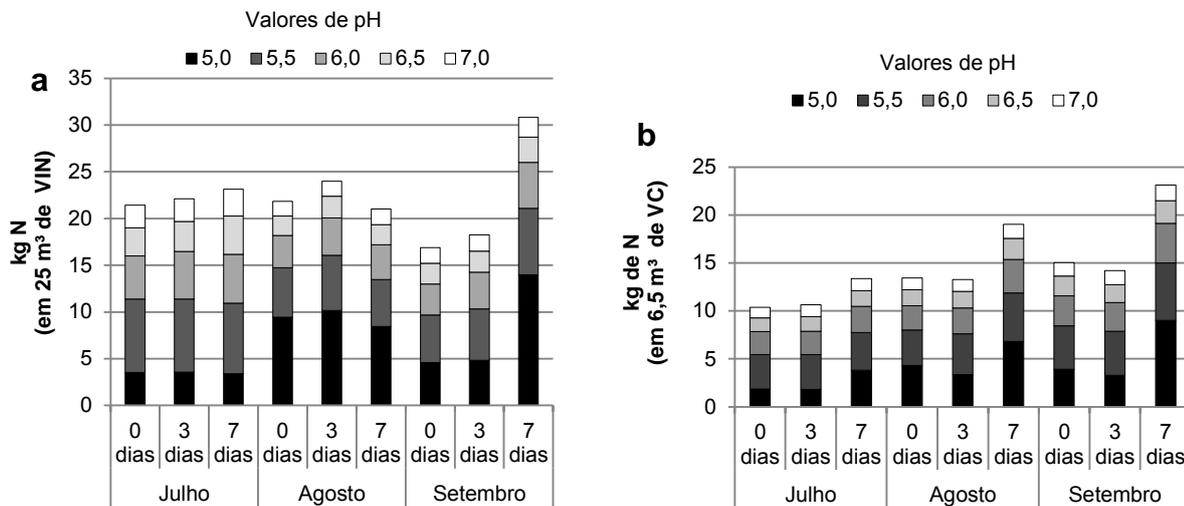
6,5 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> de VC coletada no dia 23/09/2014. Nesse teste, a análise de AT foi realizada imediatamente após a coleta, ou seja, nesse caso, os períodos de armazenamento não foram estudados.

Os valores do parâmetro AT em pH 7,0 para cinco amostras coletas em julho, agosto e setembro foram submetidos a análise de variância (ANOVA) e Teste F e, em caso de significância, as médias foram comparadas utilizando o teste de Tukey (5%). Para a análise estatística foi testada a existência de diferença significativa na reserva de AT entre os períodos de armazenamento para o mesmo tipo de vinhaça e entre vinhaças. Esses procedimentos foram realizados utilizando o pacote ExpDes versão 1.1.2 (FERREIRA; CAVALCANTI; NOGUEIRA, 2013) no software do programa R versão 2.15.1 (R CORE TEAM, 2012). Além disso, as médias determinadas das cinco amostras foram ajustadas por meio de regressão polinomial quadrática realizada em planilha do Excel.

### **3.3 Resultados e Discussão**

As Figuras 3.3a e 3.3b demonstram as quantidades de N-NH<sub>3</sub> passíveis de serem retidas pela acidez original das VIN e VC em volumes de aplicação proporcionais, e os incrementos nessas quantidades a cada 0,5 unidade de pH. Para a VC, observou-se tendência de elevação na reserva de AT comparando-se as amostras recém coletadas e com 7 dias de armazenamento em todas as faixas de pH, devido à fermentação do material orgânico, e liberação de compostos de natureza ácida, incrementando os valores de AT (Figura 3.3b). O aumento nos incrementos de AT ao longo das faixas de pH foi maior para os valores de pH na faixa de 5,0 – 5,5 para VIN e VC, decrescendo para as demais faixas de pH, sendo menos pronunciados em pH 7,0.

Figura 3.3 – Variação temporal na retenção de N e reservas de AT para os valores de pH de 5,0 a 7,0 para a VIN (a) e VC (b)



Martin (1953) relatou que o ácido trans-aconítico representa um importante constituinte do poder tampão do caldo de cana. Por outro lado, Parnaudeau et al. (2008) relataram a presença desse composto na composição da VIN, sendo que, na VC, esse ácido apresentou-se em maior concentração. Portanto, possivelmente, a presença do ácido trans-aconítico, e também, outros ácidos orgânicos na VC, produziram um efeito tampão visualizado para os valores iniciais de pH durante a análise da AT. Após a adição da base  $\text{OH}^-$ , a mesma foi consumida pela alta concentração dos ácidos orgânicos, por exemplo, o ácido trans-aconítico, formando  $\text{NH}_3$ , uma base fraca. Desta forma, a concentração do  $\text{OH}^-$  variou muito pouco e o pH não apresentou aumentos importantes nas adições iniciais de NaOH.

Quando as reservas de AT foram comparadas entre 0 e 3 dias de armazenamento para a VC, foi observado um comportamento oposto para o valor de pH de 5,0 (Figura 3.3b). Para o mês de agosto, por exemplo, verificou-se uma redução de 22,5% na reserva de AT, ao passo que para os meses de julho e setembro, as reduções foram de 3% e 15,9%, respectivamente. Em relação aos demais valores de pH, as reduções foram menos pronunciadas, variando de 0,8 a 6,6% (Figura 3.3b). Esses resultados indicam que na possivelmente, os compostos de natureza ácida provenientes dos processos fermentativos ocorridos no material orgânico da VC tenham efeito positivo na reserva de AT a partir do 4º dia de armazenamento.

Para a VIN, observou-se nos dois meses iniciais do estudo (julho e agosto) que a reserva de acidez diminuiu, em média, 7,5% na faixa de pH 5,0, comparando-se as amostras recém coletadas e com 7 dias de armazenamento (Figura 3.3a). Entretanto, no mês de setembro, a reserva de acidez apresentou expressiva elevação ao final do período de armazenamento, chegando a 205% no valor de pH 5,0 e em média 97% nas demais faixas de pH (5,5 a 7,0), respectivamente. Esses números refletem a composição diversa do material entre as épocas de coleta, e necessidade de monitoramento constante do parâmetro AT, para assegurar-se que as perdas por volatilização de N sejam mínimas, após a aplicação no campo. Suspeita-se também que, em função de logística de distribuição das vinhaças na usina, tenha ocorrido a mistura entre a VIN e a VC, que se confirma pelo aumento na concentração de sólidos da VIN e, portanto, o aumento da AT deva-se a presença de material passível de liberação de ácidos presentes na VC.

A partir dos diferentes volumes de aplicação adotados para a VIN e VC, e por meio da Equação 3.3, foram determinados os valores de N passíveis de serem retidos nas faixas de pH consideradas. Considerando-se as faixas de pH, como já era esperado, as maiores reservas de AT concentraram-se até o pH 6,0 para ambas as vinhaças e em todos os tempos de armazenamento, devido ao efeito tampão promovido pelos ácidos orgânicos (Figuras 3.3 a e 3.3 b). Para o mês de setembro considerando 7 dias de armazenamento, a VIN apresentou capacidade de retenção de 30,8 kg de N em pH 7,0 (Figura 3.3a). Trivelin et al. (1998) encontraram valores similares de AT para a VIN, conseguindo a retenção de 120 kg de N-NH<sub>3</sub> em 100 m<sup>3</sup> de VIN, que seria equivalente a 30 kg de N em um volume de 25 m<sup>3</sup> de VIN. Entretanto, considerando o mesmo mês e período de armazenamento para a VC, o efluente apresentou capacidade de retenção de N de 23,2 kg em pH 7,0 (Figura 3.3b). Esse mesmo comportamento foi observado para todos os demais períodos de armazenamento em pH 7,0.

Considerando os volumes de aplicação em função da taxa de concentração, não foram verificados aumentos correspondentes na reserva de AT, ou seja, esperava-se que a reserva de AT na VC fosse proporcional a VIN quando o volume de aplicação do efluente *in natura* fosse definido respeitando-se a taxa de concentração da VC, originada a partir da evaporação parcial da umidade da VIN. A proporcionalidade apresentou oscilações considerando os meses de coleta e períodos de armazenamento, variando de 53 a 96% (Figura 3.3a e 3.3b).

A Tabela 3.1 apresenta a estatística dos dados referentes às reservas de AT em pH 7,0 obtidos para 5 amostras coletadas nos meses de julho, agosto e setembro. De acordo com essa tabela, verificou-se diferença estatística significativa entre as reservas de AT comparando-se a VIN e VC. Essa análise demonstrou que, para as amostras estudadas, esperava-se que não fosse verificada diferença estatística, uma vez que as reservas de AT para a VIN foram calculadas em função de um volume de aplicação definido proporcionalmente a sua taxa de concentração.

Os valores de AT em pH 7,0, apresentaram-se, de forma geral, maiores para a VIN (Tabela 3.1). Esses resultados indicam que possivelmente, os compostos de natureza ácida presentes na VIN são decompostos no processo de concentração, reduzindo assim, a reserva de AT na VC. Parnaudeau et al. (2008) relatou uma ligeira diminuição da fração lábil da VC, sendo que o efeito do processo de concentração variou de acordo com a natureza da matéria-prima que originou a vinhaça.

Tabela 3.1 – Quantidade de N passível de ser retida em valor de pH 7,0 para as amostras 1 a 5 de VIN e VC coletadas nos dias 21/07/14, 28/07/14, 12/08/14, 19/08/14 e 09/09/14, respectivamente (n = 3)

<b>Vinhaça <i>in natura</i></b>																
<b>Valor de pH</b>	<b>Amostra 1</b>			<b>Amostra 2</b>			<b>Amostra 3</b>			<b>Amostra 4</b>			<b>Amostra 5</b>			
	<b>0 dia</b>	<b>3 dias</b>	<b>7 dias</b>	<b>0 dias</b>	<b>3 dias</b>	<b>7 dias</b>	<b>0 dia</b>	<b>3 dias</b>	<b>7 dias</b>	<b>0 dia</b>	<b>3 dias</b>	<b>7 dias</b>	<b>0 dia</b>	<b>3 dias</b>	<b>7 dias</b>	
7,0	14,9Aa	14,8Aa	16,0Ba	27,7Aa	29,2Ba	30,3Ca	24,3Aa	23,5Ba	30,3Ca	16,3Aa	16,0Ba	16,5Aa	16,5Aa	15,7Ba	23,9Ca	
<b>Vinhaça concentrada</b>																
<b>Valor de pH</b>	<b>Amostra 1</b>			<b>Amostra 2</b>			<b>Amostra 3</b>			<b>Amostra 4</b>			<b>Amostra 5</b>			
	<b>0 dia</b>	<b>3 dias</b>	<b>7 dias</b>	<b>0 dia</b>	<b>3 dias</b>	<b>7 dias</b>	<b>0 dia</b>	<b>3 dias</b>	<b>7 dias</b>	<b>0 dia</b>	<b>3 dias</b>	<b>7 dias</b>	<b>0 dia</b>	<b>3 dias</b>	<b>7 dias</b>	
7,0	11,1Ab	10,9Ab	12,7Bb	9,7Ab	10,3Ab	13,8Bb	16,1Ab	15,8Bb	17,1Cb	13,9Ab	14,0Ab	20,7Bb	15,8Ab	14,8Bb	22,7Cb	
<b>CV (%)</b>	<b>1,1</b>			<b>1,7</b>			<b>0,7</b>			<b>0,7</b>			<b>0,7</b>			
F-dias	220,4***			158,2***			1.331,5***			1.762,4***			7.445,3***			
F-vinhaça	2.918,1***			12.784,0***			20.102,0***			4,7*			240,1***			
F-dias x vinhaça	8,6**			21,4***			652,5***			1.436,8***			7,0**			

\*\*\* significativo a < 0,1%; \*\* significativo a 0,1%; \*significativo a 5%.

Letras maiúsculas distintas na linha diferem entre si para os períodos de armazenamento considerando a mesma amostra.

Letras minúsculas distintas na coluna diferem entre si para os tipos de vinhaça considerando a mesma amostra e mesmo período de armazenamento.

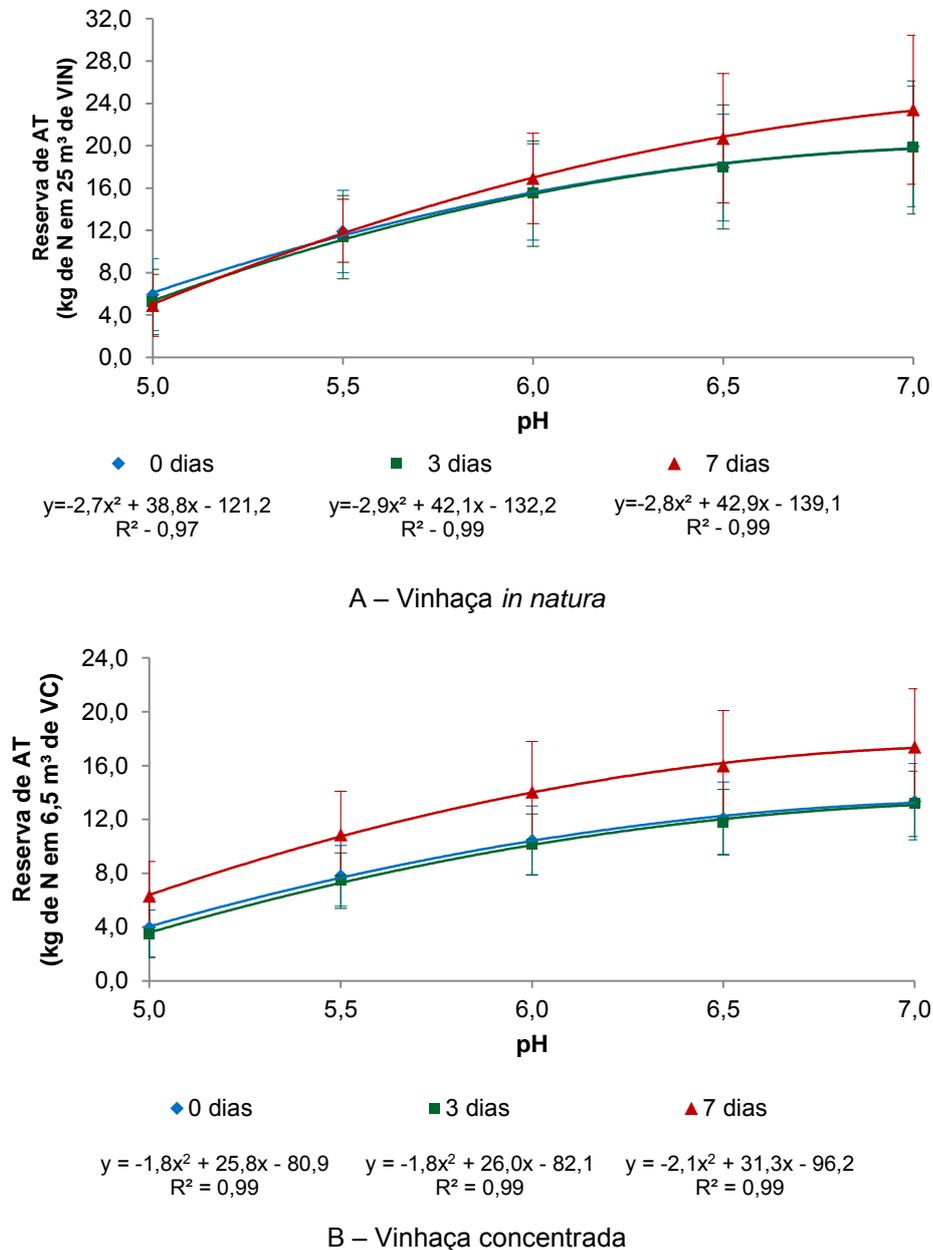
Em relação aos períodos de armazenamento para a VIN, verificou-se diferença estatística significativa para as amostras 2, 3 e 5, ou seja, o período em que o resíduo ficará armazenado aguardando a sua aplicação no campo, influenciará na quantidade de N passível de ser retida na ocasião da mistura com o fertilizante nitrogenado (Tabela 3.1). De forma geral, as reservas tenderam a aumentar ao longo dos períodos de armazenamento. Para as amostras restantes, verificou-se que não houve diferença estatística para as reservas de AT entre 0 e 3 dias (amostra 1) e 0 e 7 dias (amostra 4) (Tabela 3.1) .

As oscilações nas reservas de AT podem estar relacionadas com a temperatura de armazenamento e com as diferentes matérias primas que originaram as amostras consideradas. Em relação à temperatura, as amostras foram mantidas em condições ambiente, conforme ocorre nas usinas. A temperatura ambiente mais baixa ou mais alta pode influenciar na velocidade das reações de fermentação do material orgânico da vinhaça, resultando em maiores ou menores concentrações de  $H_3O^+$  no meio. Essas oscilações podem encontrar resposta também nas diferentes matérias-primas (cultivar, ponto de maturação na ocasião da colheita, fertilidade do solo) e natureza das vinhaças (fermentação de caldo, mosto de melaço ou misto). Essas oscilações reforçam então a importância de determinar a AT toda vez em que for realizada a mistura da vinhaça com os fertilizantes nitrogenados.

Em relação à VC, as amostras 1, 2 e 4 não apresentaram diferença estatística significativa para as reservas de AT entre 0 e 3 dias (Tabela 3.1). Entretanto, as amostras 3 e 5 apresentaram diferença estatística para esses períodos de armazenamento. As oscilações nas reservas de AT na VC também podem estar relacionadas com as temperaturas ambiente, e também, com a sua taxa de concentração, a qual pode influenciar na presença de compostos mais resistentes aos processos fermentativos.

Com vistas a delimitar um quadro geral sobre o comportamento das reservas de AT ao longo dos períodos de armazenamento e valores de pH, sem considerar para tanto, as oscilações entre as amostras, as Figuras 3.4a e 3.4b apresentam esses valores médios para a VIN e VC, respectivamente. Observa-se que para ambas as vinhaças, o modelo com polinômio quadrático ajustou-se aos dados determinados, mediante os valores dos coeficientes de determinação, que variaram de 0,97 a 0,99.

Figura 3.4 - Quantidades de N passíveis de ser retida nos valores de pH de 5,0 a 7,0 de acordo com o período de armazenamento obtidas pela média das amostras 1 a 5 de VIN (A) e VC (B) coletadas nos dias 21/07/14, 28/07/14, 12/08/14, 19/08/14 e 09/09/14, respectivamente. Pontos representam os valores determinados e linhas representam os valores estimados



Em ambas as figuras, observou-se que ocorreu estreitamento entre as curvas representativas das reservas de AT entre as amostras recém coletadas e armazenadas com 3 dias, enquanto que para as curvas representativas dos 7 dias, observou-se tendência de distanciamento (Figuras 3.4a e 3.4b). Para a VIN, as reservas de AT aos 7 dias mostraram-se diferenciadas dos demais períodos de armazenamento a partir do pH 5,5 (Figura 3.4a), enquanto que, para a VC,

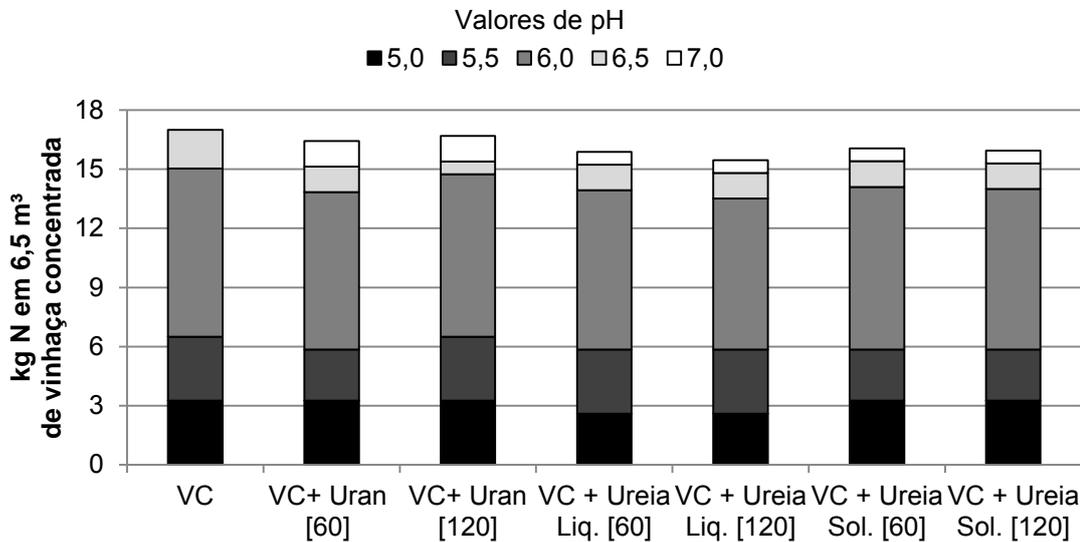
já no pH inicial (5,0), a referida curva já mostrou-se com valor diferenciado de reserva de AT em relação às demais curvas (Figura 3.4b).

Ressalta-se, entretanto que, ao refinar as observações acima, considerando as representações gráficas da variabilidade dos dados expressos nas Figuras 3.4a e 3.4b, verificou-se que ao longo dos valores de pH, as curvas tendem a proximidade ou até mesmo, a igualdade. Nesse caso, as oscilações nas reservas de AT, possivelmente resultantes da variação da matéria-prima originária da VIN, temperatura ambiente, entre outros fatores, prejudicaram a definição de um cenário específico quanto às diferenças nas reservas de AT em relação aos dias de armazenamento.

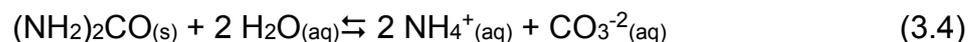
Dependendo da produtividade em que se deseja alcançar, em média, recomenda-se a aplicação de  $100 \text{ kg ha}^{-1}$  de N para suprir a necessidade nutricional da cana-de-açúcar, a reserva de acidez potencial das vinhaças não seria suficiente para reter todo esse N adicionado na forma amídica ou amoniacal (amônia aquosa). Dessa forma, recomenda-se que a complementação do N na vinhaça seja realizada com fontes amídicas ou amoniacais protegidas com inibidores de urease e, ainda, que seja suprida com outra fonte de N na forma nítrica, por exemplo.

A Figura 3.5 apresenta o resultado do teste realizado com a mistura de VC com diversas fontes de N, de modo a verificar o consumo íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ou a reserva de acidez ainda restante após as misturas. A amostra VC apresentou o potencial de reter  $17,0 \text{ kg ha}^{-1}$  de  $\text{N-NH}_3$ , e nota-se, que as fontes líquidas na maior dose ( $120 \text{ kg ha}^{-1}$ ) consomem um pouco mais de acidez potencial da VC que suas respectivas fontes sólidas. Nota-se também que a maioria das fontes utilizadas não necessitou consumir esta reserva, mantendo praticamente o valor original, indicando a estabilidade destas misturas.

Figura 3.5 - Reserva de AT restante nas misturas de VC + fontes nitrogenadas nas doses 60 e 120 kg ha<sup>-1</sup>, no momento da mistura (0 dias de armazenamento e pH 4,6) nos valores de pH de 5,0 a 7,0. Coleta do dia 23/09/2014

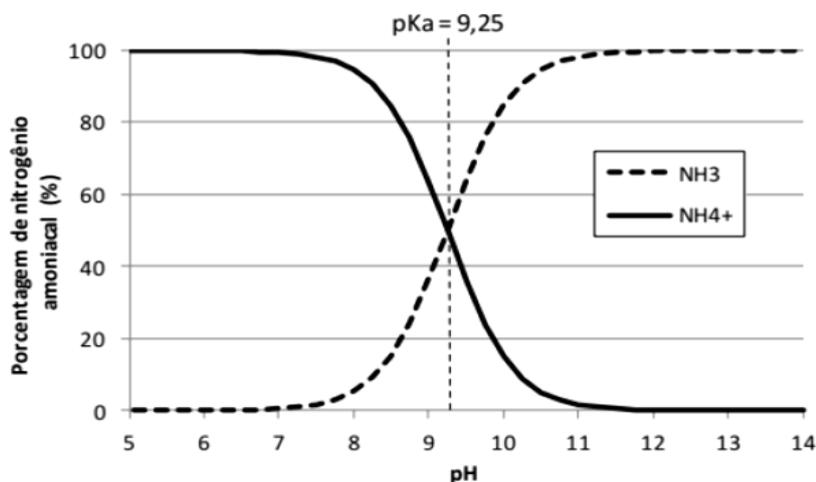


A ureia líquida, na dose de 120 kg ha<sup>-1</sup> de N, consumiu 1,4 kg ha<sup>-1</sup> de N-NH<sub>3</sub>, em pH 7,0. No processo de produção da ureia líquida, a ureia sólida dissolve e reage com a água em uma reação endotérmica conforme a equação 3.4. O íon carbonato confere características alcalinas à solução. Dessa forma, a ureia líquida é um produto que apresenta pH alcalino (entre 8,5 a 10,0 dependendo da concentração de N – 20% a 32%). A forma como o N encontra-se na solução é dependente do pH. Já o URAN é um fertilizante que apresenta pH entre 7,0 e 8,0.



Verifica-se na Figura 3.6 que a partir do pH 7,5 parte do N na solução já se encontra na forma NH<sub>3</sub> e, no pH 9,25, 50% desse N já se encontra na forma amoniacal. No caso do teste com a ureia líquida que se encontrava em pH próximo a 8,5, foi verificado então o consumo imediato dos íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> livres presentes na vinhaça, justificado pelo caráter básico da solução. Contudo, ao nível laboratorial, esse consumo não representou perdas de N por volatilização, pois restou ainda no volume de vinhaça, grande potencial de acidez.

Figura 3.6 - Equilíbrio físico-químico do par conjugado  $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$  em água e sua constante pKa



Fonte: SAAE Aimorés - MG (2016)<sup>1</sup>.

Ressalta-se que para que ocorra o consumo de  $\text{H}_3\text{O}^+$  por meio da complementação com fontes nitrogenadas amídicas, o que reduziria a reserva de AT, o N deve estar na forma amoniacal (amônia aquosa) e não amídica. Essa conversão das formas de N na ureia é caracterizada por hidrólise da sua molécula por meio da enzima urease, que é produzida por bactérias e fungos presentes no solo e resíduos culturais.

Considera-se que a VC não apresente em sua composição a enzima urease e, que a pequena quantidade consumida de  $\text{H}_3\text{O}^+$  apresentada acima seja resultado de sua diluição. Mohamed et al. (1999) monitorando o comportamento da enzima urease por 30 minutos sob temperatura de  $40^\circ\text{C}$  em pH 7,5, verificaram que não houve perda significativa de sua atividade enzimática. Entretanto, quando submetida a  $60^\circ\text{C}$ , houve perda de 20%, sendo que sua atividade enzimática foi gradualmente reduzida conforme o aumento de temperatura até obter 100% de perda em  $90^\circ\text{C}$ . Freire e Cortez (2000) relataram que, após o processo de destilação, a VIN pode apresentar à temperatura de aproximadamente  $107^\circ\text{C}$ , temperatura essa que resultaria na completa desnaturação da enzima urease.

<sup>1</sup> Figura retirada do Caderno de Provas do Concurso Público nº 01/2016 do Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE) da cidade de Aimorés (MG) para o cargo de controlador de qualidade de água/esgoto. Disponível em: [https://www.qconcursos.com/arquivos/prova/arquivo\\_prova/51341/mxima-2016-saae-de-aimores-mg-controlador-de-qualidade-de-agua-esgoto-prova.pdf](https://www.qconcursos.com/arquivos/prova/arquivo_prova/51341/mxima-2016-saae-de-aimores-mg-controlador-de-qualidade-de-agua-esgoto-prova.pdf). Acesso em: 27 de fev. 2018.

Dessa forma, verificou-se que a acidez da VC exercerá o seu papel de retenção do N na ocasião da ocorrência da hidrólise do componente amídico misturado à VC, em condições de campo, com presença de resíduos culturais da cana-de-açúcar e demais fatores que favorecem a reação de hidrólise.

### 3.4 Conclusões

O parâmetro AT apresentou oscilação de acordo com as épocas de coleta e, tendência de aumento na reserva de AT no decorrer do período de armazenamento. Assim, esse estudo demonstrou que, se necessário, por questões de logística, é possível e desejável armazenar a vinhaça para realizar adição da fonte nitrogenada. Vale ressaltar que a AT da vinhaça varia de acordo com a época de produção e com os processos envolvidos na indústria, recomendando-se que esse parâmetro seja monitorado constantemente a cada adição da fonte nitrogenada à vinhaça.

Não foi verificado aumento proporcional à taxa de concentração da VC e a definição do volume de aplicação da VIN, ou seja, o processo de concentração da vinhaça não promove um aumento proporcional na reserva de AT da VIN.

A partir da mistura da VC com as fontes nitrogenadas URAN e ureia líquida e sólida não houve consumo imediato da acidez potencial da VC, o que em nível laboratorial não implicou em perdas de  $\text{NH}_3$ . O estudo do parâmetro AT demonstrou que a quantidade de N passível de ser retida nas formas amídicas e amoniacais (amônia aquosa), tanto pela VIN quanto para a VC, é insuficiente para as doses de complementares de N que se aplicam, principalmente nos canaviais com altas produtividades. Portanto, é necessária a complementação com outra fonte nitrogenada que não seja passível de volatilização, como a nítrica, ou apresente menores taxas de perdas de N, nesse caso, a amídica associada com inibidor de urease.

### REFERÊNCIAS

COSTA, M. C. G.; VITTI, G. C.; CANTARELLA, H. Volatilização de  $\text{N-NH}_3$  de fontes nitrogenadas em cana-de-açúcar colhida sem despalha a fogo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 631-637, 2003.

FERREIRA, E. B.; CAVALCANTI, P. P.; NOGUEIRA, D. A. **ExpDes**: Experimental designs package. R package version 1.1.2. Vienna: R CRAN, 2013.

FREIRE, W. J.; CORTEZ, L. A. B. **Vinhaça de cana-de-açúcar**. Guaíba: Agropecuária, 2000. 203p.

MARTIN, L. F. The non-nitrogenous organic acids of sugarcane. In: HONIC, P. (Ed.). **Principles of sugar technology**. Amsterdam: Elsevier, 1953. p.128-56.

MOHAMED, T. M.; MOHAMED, M. A.; MOHAMED, S. A.; FAHMY, A. S. Purification of urease from water melon seeds for clinical diagnostic kits. **Bioresource Technology**, Barking, v. 68, p. 215-223, 1999.

PARNAUDEAU, V.; CONDOM, N.; OLIVER, R.; CAZEVIEILLE, P.; RECOUS, S. Vinasse organic matter quality and mineralization potential, the influenced by raw material, fermentation and concentration processes. **Bioresource Technology**, Barking, v. 99, p. 1553-1562, 2008.

PEREIRA, L. R. **Dinâmica do nitrogênio amídico (15N-uréia) ou amoniaco (15N-aquamônia) no solo aplicado conjuntamente com o co-produto da produção do ácido glutâmico (Ajifer)**. 2008. 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

R CORE TEAM. **R: A language and environment for statistical computing**. Vienna: R Foundation for Statistical Computing, 2012. Disponível em: <http://cran.r-project.org/src/base/R-2/R-2.15.1.tar.gz>. Acesso em: 03 fev. 2016.

RODELLA, A. A.; FERRARI, S. R. A. A composição da vinhaça e efeitos de sua aplicação como fertilização na cana-de-açúcar. **Brasil Açucareiro**, Rio de Janeiro, v. 90, n. 1, p. 380-387, 1977.

SADLER, G. D.; MURPHY, P. A. Ph and titratable acidity. In: NIELSEN, S. S. **Food analysis**. 4. ed. New York: Springer, 2010. cap.13, p.219-238.

SOUZA, L. M.; CORREIA, K. C.; SANTOS, A. M. G.; BARRETO, L. P.; NETO, E. B. Comparação de metodologias de análise de pH e acidez titulável em polpa de melão. In: JORNADA DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO, 10., 2010, Recife. **Anais...** Recife: UFRPE, 2010.

TRIVELIN, P. C. O.; BENDASSOLLI, J. A.; OLIVEIRA, M. W.; MURAOKA, T. Potencialidade da mistura de aquamônia com vinhaça na fertilização de canaviais colhidos sem despalha a fogo. Parte II: Perdas por volatilização de amônia e recuperação do <sup>15</sup>N aplicado ao solo. **STAB. Açúcar, Álcool e Subprodutos**, Piracicaba, v. 16, p. 23-29, 1998.

VAZOLLER, R. F. Microbial aspects of thermophilic anaerobic biodigestion of vinasse. IN: PROGRESS IN MICROBIAL ECOLOGY, INTERNATIONAL SOCIETY FOR MICROBIAL ECOLOGY, ISME, 7., 1997, Santos. **Proceedings...** Santos.: ICOME; CETESB, 1997. p. 527-532.

#### 4. DECOMPOSIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DAS VINHAÇAS *IN NATURA* E CONCENTRADA APLICADAS EM SOLO ARENOSO E ARGILOSO

##### Resumo

A vinhaça tem sido usada como fertilizante pelos produtores de cana-de-açúcar, devido ao seu potencial para substituir completamente os fertilizantes potássicos. Contudo, deve-se preconizar o seu uso racional para não resultar em contaminação ambiental. A preocupação com essa questão motivou a realização deste estudo, no qual foi utilizado um teste respirométrico para avaliar a decomposição da matéria orgânica (MO) presente nas vinhaças *in natura* (VIN) e concentrada (VC), com ou sem adição de ureia. O ensaio foi realizado em delineamento inteiramente casualizado, constituído de 2 solos (arenoso e argiloso) x 2 resíduos (VIN e VC) x 2 doses (0 e 100 kg ha<sup>-1</sup> de K<sub>2</sub>O, correspondente aos volumes de aplicação de 20 e 6,5 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> para VIN e VC, respectivamente) x 3 repetições, totalizando 24 parcelas. Também, foi considerado um tratamento adicional com a combinação VC + ureia (75 kg ha<sup>-1</sup> de N). A caracterização química das vinhaças mostrou concentração de potássio (K) semi total em ambos os tratamentos, os quais não são considerados nos volumes de aplicação. Taxas de decomposição acima de 90% e entre 70 e 80% foram obtidas para solos arenosos e argilosos, respectivamente, durante um breve período (41 dias), indicando rápida decomposição da MO. O efeito *priming* foi observado para os tratamentos VC e VC + ureia em solo arenoso. Não foi possível confirmar os teores do K semi totais integrais nos solos tratados com vinhaça por questões relacionadas ao tempo de incubação e/ou limitação do método de extração para o K não trocável. Entretanto, para alguns tratamentos, foi observada liberação parcial do K semi total, indicando a possibilidade de superestimação nos volumes de aplicação das vinhaças. Portanto, valores semi totais de K devem ser considerados no cálculo dos volumes de aplicação de vinhaça, ainda que estudos envolvendo a mobilidade de K no solo sejam necessários para validar esta hipótese.

Palavras-chave: Carbono orgânico. Potássio. Respirometria.

#### 4. DECOMPOSITION OF THE ORGANIC MATTER OF NATURAL AND CONCENTRATED VINASSE APPLIED IN SANDY AND CLAYEY SOILS

##### Abstract

Vinasse has been used as fertilizer by sugarcane growers because of its potential to completely replace potassium (K) fertilizers. However, its rational use should be encouraged, in contrary, environmental contamination may occurs. This concern led this study, in which a respirometric test was used to evaluate the organic matter (OM) decomposition present in natural (NV) and concentrated vinasse (CV), with or without urea addition. The experiment was carried out in a completely randomized design consisting of 2 soils (sandy and clayey) x 2 residues (NV and CV) x 2 doses (0 and 100 kg ha<sup>-1</sup> of K<sub>2</sub>O, corresponding to 20 and 6.5 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> of NV and CV, respectively) x 3 replications, totaling 24 plots. An additional treatment was set up with the CV + urea (75 kg ha<sup>-1</sup>). The vinasses chemical characterization showed a concentration of semi total K in both treatments, which are not considered in the application volumes. Decomposition rates above 90% and between 70 and 80% were obtained for sandy and clayey soils, respectively, for a 41 day-period, indicating rapid OM decomposition. The priming effect was observed for CV and CV + urea treatments in sandy soil. The semi total K contents were not confirmed in soils treated with vinasses maybe for reasons related to the incubation time and/or limitation of the extraction method for non-exchangeable K. However, for some treatments, partial release of K was observed, indicating the possibility of overestimation in the vinasse application volumes. Therefore, semi total K values should be considered in the calculation of vinasse application volumes, although studies involving soil K mobility are necessary to validate this hypothesis.

Keywords: Organic carbon. Potassium. Respirometric test.

## 4.1 Introdução

A degradação de resíduos orgânicos no solo depende principalmente do seu tipo e da microbiota existente. As propriedades do solo, como teores de argila e matéria orgânica (MO), pH e porosidade, atuam como fatores intrínsecos no processo de decomposição. A degradabilidade dos resíduos também está diretamente relacionada a natureza do seu material orgânico, tais como ácidos orgânicos, que são facilmente assimiláveis, amidos moderadamente assimiláveis e lignina com assimilação lenta (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006). A fração composta de substratos lábeis se transforma rapidamente em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e biomassa.

O nitrogênio (N) é essencial para o crescimento dos microrganismos do solo, que podem usar uma ampla gama de compostos de N. De acordo com Geisseler et al. (2009), quando as fontes orgânicas de N são degradadas, os microrganismos podem assimilar diretamente moléculas orgânicas simples (rota direta), ou o N orgânico pode ser inicialmente mineralizado e posteriormente, absorvido sob a forma de N mineral (mineralização-imobilização).

No solo, os resultados de Gibbs e Barraclough (1998), indicam que a rota direta pode ser importante. Geisseler et al. (2009) afirmaram que pouco se sabe sobre os fatores que determinam a importância relativa das duas rotas. A relação C/N tem influência nesse processo, uma vez que os microrganismos podem absorver o N proveniente das moléculas orgânicas não somente para atenderem as suas necessidades, mas também para atender aos requisitos de carbono (C) e energia (KIEHL, 2002).

A contribuição de materiais orgânicos para o solo em condições de equilíbrio, estimula o aumento da população microbiana em função da quantidade de C oxidável e aumenta o consumo de nutrientes pela microbiota em decomposição. Pereira Neto (1989) considera como ideal a relação C/N de 30/1 para o sucesso da decomposição, pois os microrganismos absorvem 30 partes de C para uma parte de N, para seus processos metabólicos e reprodução.

De acordo com Moreira e Siqueira (2006), quando a relação C/N do resíduo é entre 20 e 30, um equilíbrio é alcançado entre imobilização e mineralização. Para Lorenz e Lal (2009), a mineralização é favorecida quando os resíduos orgânicos apresentarem relação C/N próxima de 20:1. Ainda, Doulgas et al. (1980) esclarecem que a mineralização ocorre por intermédio de microrganismos que reduzem a relação

C/N para valores entre 10/1 e 12/1, os quais são muito próximos a relação C/N da matéria orgânica (MO) nativa dos solos.

Apesar de todos os benefícios associados à fertilização orgânica e à utilização da vinhaça em solos agrícolas, as características desse resíduo combinadas com o manejo inadequado, podem resultar em desequilíbrios no solo, particularmente em N ou C. De acordo com Hamer et al. (2009), os microrganismos do solo podem ser ativados pelo fornecimento de substratos orgânicos facilmente decomponíveis, aumentando a mineralização da MO nativa do solo (efeito *priming*), especialmente em combinação com a fertilização nitrogenada. Esse efeito representa uma condição indesejada para os solos tropicais que são pobres em MO, aspecto esse não considerado na legislação ambiental brasileira.

A microbiota de solos tratados com vinhaça parece ser afetada por períodos de anaerobiose e aerobiose que seguem a sua aplicação, e pelos teores de N adicionados ao solo. Casarini et al. (1987) estudando Latossolo Vermelho Amarelo, tratado com doses de 150 e 600 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> de vinhaça, observaram significativo aumento na população dos fungos na camada 0,15 m, até 20 dias após sua aplicação. Bactérias amonificantes foram afetadas apenas com a maior dose do resíduo, e as nitrificantes mostraram-se pouco significativas no processo, indicando processo de nitrificação quase inexistente. Houve inibição dos actinomicetos até 40 dias após aplicação, com população voltando ao normal após 70 dias, final do processo de decomposição. Microrganismos celulolíticos anaeróbios predominaram no sistema até 16 dias após a aplicação. Quanto à fixação simbiótica de N<sub>2</sub> atmosférico, Neves et al. (1983) observaram inibição das bactérias fixadoras de vida livre como a *Beijerenckia*, até 16 dias após a aplicação de 600 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> de vinhaça em solo cultivado com cana-de-açúcar.

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) definiu um mínimo de 30% de degradação do C-orgânico dos resíduos em um prazo de 80 dias, a fim de evitar a acumulação de material orgânico recalcitrante no solo agrícola (CETESB, 1999). Contudo, materiais que degradam acima de 100% do teor de C adicionado são considerados pela norma em questão, passíveis de uso no solo, e na verdade, são tão ou mais prejudiciais a solos quanto aos materiais que não apresentam taxa de decomposição do material orgânico de até 30%, conforme supracitado, o que consiste em incongruência da norma ambiental.

Para avaliar o processo de biodegradação de resíduos orgânicos incorporados aos solos pela atuação da microbiota, a técnica da respirometria consiste de uma das melhores ferramentas para avaliar a respiração microbiana por meio do monitoramento do CO<sub>2</sub> liberado nas reações de decomposição do material orgânico. Portanto, o CO<sub>2</sub> trata-se de um parâmetro bioquímico indicador da atividade no solo. O princípio da técnica baseia-se na adição de quantidade de MO biodegradável a um determinado solo. A presença de material orgânico fresco estimula o crescimento da população microbiana nativa do solo e a decomposição deste substrato, com consequente aumento no consumo de oxigênio (O<sub>2</sub>) e geração de CO<sub>2</sub>. Essa técnica tem se mostrado bastante versátil nos estudos de degradação tanto de compostos biodegradáveis como daqueles recalcitrantes incluindo óleos, compostos orgânicos voláteis de alta e baixa solubilidade, compostos fenólicos e tóxicos (HAINES et al., 1996).

A vinhaça é composta predominante de açúcares, ácidos fracos e gliceróis, materiais de fácil decomposição, e presume-se, assim, que esse processo seja total em solos cultivados, ocorrendo a liberação rápida de nutrientes presentes na estrutura orgânica do resíduo, que contribuem com a fertilização da cultura agrícola. Assim, as concentrações dos nutrientes presentes na vinhaça a serem consideradas seriam as totais e semi totais, ao invés das concentrações solúveis, como aquelas que estão sendo adotadas, atualmente, nos planos de fertilização.

Valendo-se da versatilidade do método respirométrico, o objetivo do trabalho desse capítulo foi avaliar a taxa de decomposição da MO presente nas VIN e VC, com ou sem adição de ureia, em solo argiloso e arenoso utilizando-se um ensaio de respirometria. A hipótese testada foi a decomposição das vinhaças nos solos ser rápida, liberando praticamente a totalidade dos nutrientes presentes na sua estrutura orgânica, de modo que, os teores de nutrientes a serem considerados em planos de fertilização devam ser as concentrações semi totais e não as concentrações solúveis.

## 4.2 Material e Métodos

### 4.2.1 Teste respirométrico

O teste de respirometria, modificado por Bartha (CETESB, 1990), foi realizado em frascos de vidro selados contendo 500g de um Argissolo vermelho-amarelo distrófico, textura média-arenosa, com 12% de areia total, retirado da camada 0-0,20m, e de um Latossolo vermelho eutrófico com textura muito argilosa, contendo 63% de argila, também retirado da camada 0-0,20 m. As amostras do solo arenoso foram coletadas em uma área anteriormente cultivada com cana-de-açúcar, enquanto que, as amostras do solo argiloso foram coletadas em área de pousio com gramínea. As áreas de coleta dos solos estão localizadas na cidade de Piracicaba, São Paulo. Os solos foram colocados nos respirômetros e umedecidos com água desionizada para atingir 70% da capacidade do campo, subtraindo o volume de líquido do volume de aplicação das vinhaças. O peso dos frascos foi anotado para permitir que o conteúdo de água fosse mantido constante.

O teste de respirometria foi realizado utilizando um delineamento inteiramente casualizado, composto por dois tipos de solos (arenoso e argiloso), dois tipos de resíduos (VIN e VC) e duas taxas de aplicação de vinhaça (0 e 100 kg ha<sup>-1</sup> de K<sub>2</sub>O, correspondente aos volumes de aplicação de 20 e 6,5 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> para VIN e VC, respectivamente), com três repetições para cada tratamento, totalizando 24 parcelas. Foi realizado um tratamento adicional composto de VC + ureia na dose 75 kg ha<sup>-1</sup> de N-ureia, com a finalidade de estudar a alteração na decomposição de resíduos na presença de uma concentração de N apropriada para o ciclo da cana-de-açúcar.

Ressalta-se que o volume de aplicação das vinhaças foi definido em função das quantidades de K<sub>2</sub>O fornecidas pela vinhaças, e não em função da quantidade de C, uma vez que, a legislação ambiental do estado de São Paulo estabelece essa condição. Dessa forma, foram aplicados 145,6 e 189 mg de C em 500g de solo para a VIN e VC, respectivamente.

Considerando que a VC foi três vezes mais concentrada do que o VIN, o volume de aplicação da VIN correspondeu a essa taxa de concentração. Ressalta-se que volumes reduzidos de VIN têm sido aplicados também nas linhas de plantio da cana-de-açúcar. Entretanto, o volume usual de VIN empregado nas práticas agrícolas é em

torno de 100 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>. Os volumes praticados não devem extrapolar a dose de 185 kg ha<sup>-1</sup> de K<sub>2</sub>O determinados pela Norma CETESB (2015).

Os frascos foram incubados em uma incubadora Bioquímica de Demanda de Oxigênio (BOD) a 25 ± 2°C, e a quantidade de CO<sub>2</sub> liberada da decomposição da vinhaça, assim como da MO nativa do solo, foi quantificada pela medição da condutividade elétrica (CE) de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,5 mol L<sup>-1</sup> contida em um recipiente plástico interno, para captura de CO<sub>2</sub>, de acordo com Rodella e Saboya (1999). As medidas foram realizadas até que os valores da CE na solução de NaOH se estabilizassem ao longo de três medidas consecutivas. Após o teste, os solos foram removidos dos respirômetros e as amostras das repetições do mesmo tratamento foram homogeneizadas para realizar a análise dos parâmetros de fertilidade.

#### 4.2.2 Análises físico-químicas dos solos e das vinhaças

As análises físico-químicas da vinhaça incluíram a determinação de pH, CE, umidade (% m/m), C orgânico (CO) (WALKLEY; BLACK, 1934), N orgânico (método Kjeldahl), N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (AOAC, 1984) e concentrações solúveis e semi totais de potássio (K) e fósforo (P) (MATTIAZZO-PREZOTTO; GLÓRIA, 1990).

Os parâmetros de fertilidade dos solos foram analisados de acordo com os métodos de análise de fertilidade desenvolvidos pelo Instituto Agrônomo de Campinas (VAN RAIJ et al., 2001).

#### 4.2.3 Análise estatística

Os resultados para os teores de CO<sub>2</sub> acumulados ao longo do período de incubação foram ajustados usando a equação de cinética química de primeira ordem, seguindo a metodologia de Latham (1974) para obtenção da velocidade de decomposição da MO, a quantidade potencial de C degradada e o tempo de meia-vida dos resíduos orgânicos (Equação 4.1). Os resultados ajustados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e Teste F e, em caso de significância, as médias foram comparadas utilizando o Teste de Tukey ao nível de significância de 5%, empregando-se o pacote ExpDes versão 1.1.2 (FERREIRA; CAVALCANTI; NOGUEIRA, 2013) no software do programa R versão 2.15.1 (R CORE TEAM, 2012).

$$C_{\text{degradado}} = C_0 \cdot (1 - e^{-kt}) \quad (4.1)$$

Em que:

$C_{\text{degradado}}$  = quantidade de C (mg em 500 g de solo) liberada na forma de  $\text{CO}_2$  no tempo de realização do teste.

$C_0$  = C potencialmente mineralizável (mg em 500 g de solo), liberada na forma de  $\text{CO}_2$ , no tempo de realização do teste.

$k$  = constante de velocidade de reação de degradação do  $\text{CO}_2$  ( $\text{dia}^{-1}$ ).

$t$  = período de tempo experimental (dias).

A Equação 4.1 estima a quantidade de C liberada como  $\text{CO}_2$  derivada da atividade de decomposição da MO presente no solo em cada tratamento. Além disso, foram estimados os valores potencialmente degradados de C como  $\text{CO}_2$  ( $C_0$ ), o que representou a quantidade potencial de  $\text{CO}_2$  liberada da decomposição da MO, e a velocidade de decomposição para cada tratamento ( $k$ ). A partir desses parâmetros, foi estimado o tempo de meia-vida ( $t$ ), que representou o período (em dias) necessário para que 50% do valor de  $C_0$  fosse liberado da decomposição da MO presente em cada tratamento.

### **4.3 Resultados e Discussão**

#### **4.3.1 Caracterização físico-química dos solos e das vinhaças**

A Tabela 4.1 mostra os resultados analíticos para os solos utilizados no ensaio de respirometria. Observa-se uma unidade de pH acima para o solo arenoso quando comparado ao solo argiloso, em virtude do mesmo estar sendo cultivado há muitos anos, com correção da acidez com calcário. O maior teor de cálcio e magnésio semelhante no solo arenoso quando confrontado ao argiloso refletem o cultivo e calagens frequentes do solo. Os maiores teores de MO, P, K, e capacidade de troca catiônica (CTC) no solo argiloso também refletem sua maior fertilidade quando comparado ao solo arenoso.

Tabela 4.1 - Parâmetros físico-químicos dos solos controle anteriormente à aplicação das vinhaças

Parâmetros	Textura dos solos	
	Arenosa	Argilosa
pH	5,4	4,4
Condutividade Elétrica ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	89,0	205,0
Carbono Orgânico (MG em 500 g de solo)	700,0	4.450,0
Matéria Orgânica (%)	1,6	1,8
Ca ( $\text{kg ha}^{-1}$ )	812,0	653,0
Mg ( $\text{kg ha}^{-1}$ )	216,0	216,0
S-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( $\text{kg ha}^{-1}$ )	10,0	4,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ( $\text{kg ha}^{-1}$ )	27,5	142,1
K <sub>2</sub> O ( $\text{kg ha}^{-1}$ )	18,0	83,0
H+Al ( $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$ )	15,0	42,0
Al ( $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$ )	0,0	4,0
Saturação por Bases ( $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$ )	34,0	28,0
CTC ( $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$ )	49,0	70,0
V(%)	69,0	40,0

A Tabela 4.2 apresenta os resultados analíticos das vinhaças utilizadas no ensaio. O processo de concentração resultou em uma redução de 16% na umidade, não promoveu alteração no seu valor de pH, e aumentou os valores de CE em 130%. Os parâmetros químicos foram concentrados, em média, quatro vezes. As concentrações semi totais de K<sub>2</sub>O foram 138 e 52% maiores que as concentrações solúveis para as VIN e VC, respectivamente.

Tabela 4.2 - Caracterização físico-química das vinhaças *in natura* e concentrada

Parâmetros	Tipos de vinhaça	
	<i>In natura</i>	Concentrada
Umidade a 65°C (% m/m)	94,2	79,4
pH	4,7	4,7
Condutividade Elétrica ( $\text{mS cm}^{-1}$ )	19,7	45,3
N-Total (%)	0,09	0,27
Carbono Orgânico (%)	1,8	7,0
C/N	20/1	26/1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ( $\text{kg m}^{-3}$ )	0,1	0,5
K <sub>2</sub> O Solúvel ( $\text{kg m}^{-3}$ )	2,6	15,8
K <sub>2</sub> O Semi total ( $\text{kg m}^{-3}$ )	6,2	24,0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ( $\text{kg m}^{-3}$ )	2,8	14,0

De acordo com a Tabela 4.2, para o presente ensaio, foi aplicada uma dose de 52 e 124 kg de  $K_2O$  em 20 m<sup>3</sup> de VIN, considerando as concentrações solúveis e semi totais, respectivamente. Para a VC, a dose aplicada foi de 103 e 156 kg de  $K_2O$  em 6,5 m<sup>3</sup>, considerando as concentrações solúveis e semi totais, respectivamente.

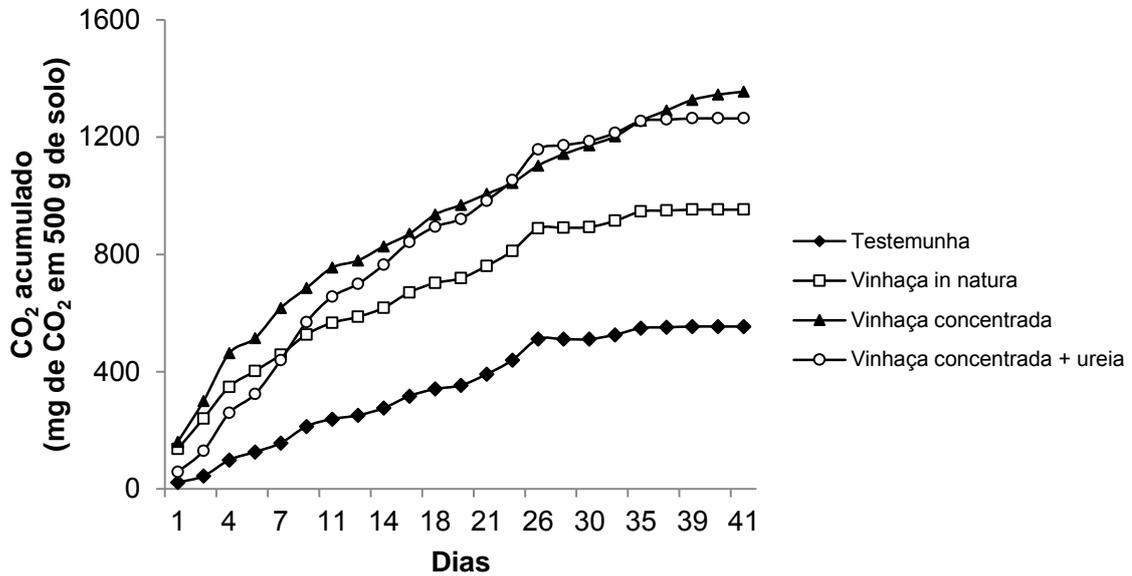
Existem alguns artigos publicados na literatura sobre a caracterização físico-química da vinhaça para diversas aplicações. Dalri et al. (2014) reportou a composição da VC para viabilizar a sua aplicação como biofertilizante na cultura do alface, enquanto que, Ueno et al. (2013) caracterizou a composição das VIN e VC para estudar a composição do biogás produzido por meio da biodigestão anaeróbia de ambas as vinhaça.

Otto et al. (2017), em estudo de caracterização físico-química da VC para determinar a sua estabilidade na combinação com fertilizantes nitrogenados, bem como avaliar as perdas de N por volatilização, determinou concentração de N superior em 96% em relação ao presente estudo. Essa diferença pode estar relacionada à composição da vinhaça, relacionada a fatores nutricionais e maturação da cana, assim como, a origem da vinhaça, se resultante da destilação do caldo da cana, do melaço ou do mosto misto (ROSSETTO et al., 2008).

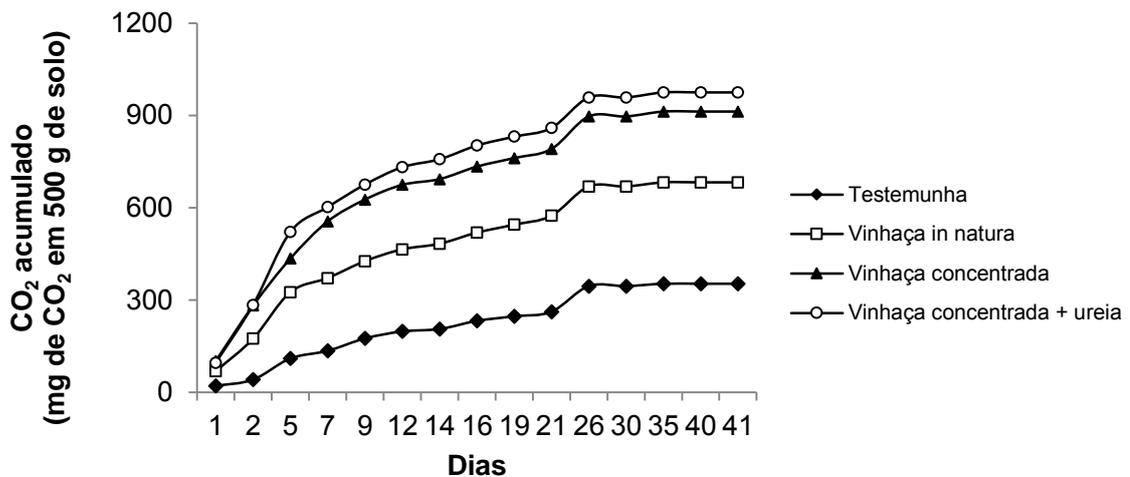
#### **4.3.2 Decomposição da matéria orgânica**

As Figuras 4.1A e 4.1B ilustram as quantidades de  $CO_2$  evoluído a partir dos solos arenoso e argiloso tratados com VIN ou VC, com ou sem ureia, respectivamente. Observa-se que na fase inicial das incubações, houve maior liberação de  $CO_2$  e, após 30 dias, houve estabilização do  $CO_2$  evoluído, porém o experimento foi conduzido por até 41 dias para confirmar os resultados. As mesmas tendências foram observadas entre as curvas das vinhaças que diferiram apenas nas quantidades de  $CO_2$  evoluídas.

Figura 4.1 - Quantidade de CO<sub>2</sub> (mg em 500 g de solo) acumulada dos solos arenoso (A) e argiloso (B) tratados com vinhaças



A – Solo Arenoso



B - Solo Argiloso

A Tabela 4.3 apresenta alguns parâmetros estatísticos do ensaio, bem como a quantidade de C que evoluiu de cada tratamento e a taxa de decomposição, a qual foi calculada a partir da relação entre as quantidades de C evoluídas e aquelas adicionadas via vinhaças. O modelo matemático de primeira ordem mostrou confiabilidade de dados, pois os valores dos coeficientes de variação variaram de 1,1 a 7,4% para os vários parâmetros e os coeficientes de correlação foram próximos de 1,0 (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 - Parâmetros da equação de cinética de primeira ordem ajustados aos dados de liberação de CO<sub>2</sub> dos resíduos observados no ensaio de respirometria e fração de degradação. Média de três repetições

Tratamentos	R <sup>2</sup>	k dia <sup>-1</sup>	t <sub>1/2</sub> <sup>(1)</sup> dia	C <sub>0</sub> <sup>(2)</sup> ----- mg em 500 g de solo -----	C-acumulado <sup>(3)</sup> -----	C-degradado <sup>(4)</sup> (%)
<b>Arenoso</b>						
<b>Solo controle</b>	0,99	0,035Ca	19,7Aa	206,0Ca	151,0Ba	21,6Ca*
<b>Vinhaça <i>in natura</i></b>	0,97	0,083Aa	8,4Da	265,2Ba	109,0Ca	74,8Ba
<b>Vinhaça concentrada</b>	0,97	0,070Aa	9,9Ca	376,1Aa	212,0Aa	112,2Aa
<b>Vinhaça concentrada + ureia</b>	1,00	0,054Ba	12,8Ba	397,5Aa	193,9Aa	102,6Aa
<b>Argiloso</b>						
<b>Solo Controle</b>	0,98	0,056Ab	12,3Ab	109,9Cb	96,1Bb	2,2Cb*
<b>Vinhaça <i>in natura</i></b>	0,97	0,102Bb	6,8Bb	186,8Bb	89,9Bb	61,7Bb
<b>Vinhaça concentrada</b>	0,98	0,124Ab	5,6BCb	245,4Ab	152,9Ab	80,9Ab
<b>Vinhaça concentrada + ureia</b>	0,98	0,131Ab	5,3Cb	261,4Ab	169,7Ab	89,8Ab
<b>Coefficiente de Variação (%)</b>		<b>7,4</b>	<b>5,8</b>	<b>4,4</b>	<b>1,1</b>	<b>6,5</b>

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula não diferem entre si nos tratamentos, e médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem entre si entre os tipos de solos (Tukey 5%); <sup>(1)</sup> t<sub>1/2</sub> = tempo de meia vida. <sup>(2)</sup> C<sub>0</sub> = C potencialmente mineralizável; <sup>(3)</sup> valores de C-acumulado nos tratamentos com vinhaça descontando-se os respectivos valores dos solos controle. <sup>(4)</sup> valores de C-degradado nos tratamentos com vinhaça considerando-se o C orgânico dos resíduos. \* Em relação ao C orgânico do solo.

#### 4.3.2.1 Velocidade de degradação e tempos de meia-vida

A velocidade de degradação (k) foi significativamente maior no solo argiloso em comparação com o solo arenoso para os tratamentos controle, o que resultou em tempo de meia-vida menor no solo argiloso (Tabela 4.3). Sabe-se que a adsorção de compostos orgânicos às partículas de argila é um importante determinante da estabilidade da MO nos solos, pois a protege contra o seu rápido decaimento (HASSINK, 1997). No entanto, foi observado o oposto. Provavelmente, esse comportamento de ambos os solos esteja relacionado com as práticas de manejo realizadas anteriormente à coleta dos solos.

O mesmo comportamento foi observado por Moretti (2017), ao comparar os valores de k e tempos de meia-vida em solos controle, os quais também apresentaram gradientes texturais diferenciados. Moretti (2017) atribuiu esse comportamento ao fato do solo argiloso, anteriormente a instalação do ensaio, ter estado em pousio, apenas com gramínea em sua superfície. Fato esse que contribui para o acúmulo de MO proveniente da palhada da gramínea e de seu sistema radicular fasciculado e abundante em superfície e em profundidade. Ao adicionar água desionizada aos

frascos, promoveu-se o início do processo de decomposição da MO acumulada ao longo dos anos. O solo argiloso do presente ensaio também foi coletado nas mesmas condições de cobertura.

Em relação ao solo arenoso controle, como o mesmo havia sido cultivado ao longo dos anos com cana-de-açúcar, permitindo que a MO estivesse em constante processo de mineralização, o mesmo pode apresentar uma maior quantidade de MO recalcitrante, o que resultaria em maiores tempos de meia vida para os tratamentos estudados no solo arenoso (MORETTI, 2017). O solo arenoso do presente ensaio foi coletado em área de plantio de cana-de-açúcar, sendo realizado todo o processo de melhoria em sua fertilidade.

A velocidade de degradação da MO também pode estar associada a estrutura das comunidades microbianas, as quais são função da fração granulométrica na qual os microrganismos estão associados (LAMBAIS et al., 2005). Populações de microrganismos mais diferenciadas e abundantes foram observadas em associação às pequenas partículas do solo. Bactérias da divisão *Halophaga/Acidobacteria* e *Prostheco bacter* foram verificadas em associação as partículas de silte e argila, enquanto que, nas partículas maiores de areia, foi verificada menor diversidade de bactérias da divisão *Halophaga/Acidobacteria*, ocorrendo predominância da *Proteobacteria* subclasse  $\alpha$  (TORSVIK et al., 1998). Esses autores ainda informam que as práticas de manejo conduzidas nos solos investigados podem resultar em profundas mudanças na estrutura da comunidade, reduzindo assim, a diversidade bacteriana.

Para os tratamentos com aplicação de vinhaça no solo arenoso, foi observada diferença significativa para  $t_{1/2}$  para os tratamentos VIN e VC, indicando talvez maior recalcitrância do material orgânico que passou pelo processo de concentração (Tabela 4.3). Pode-se inferir também sobre a possibilidade de ter ocorrido adaptação da microbiota do solo com a aplicação da VC, tornando o processo de decomposição mais lento, uma vez que a relação C/N na VC é maior (Tabela 4.2). No caso da VIN, como o efluente apresenta uma relação C/N mais próxima dos valores encontrados na MO nativa dos solos, em torno de 10/1 a 12/1, o seu material orgânico foi mais facilmente adaptável à decomposição pela microbiota do solo, resultado em menor tempo de meia vida (DOUGLAS et al., 1980).

Ressalta-se ainda que, a velocidade de degradação da MO, em decorrência da presença de compostos recalcitrantes na VC foi ainda menor mesmo com a adição de ureia e melhoria na relação C/N do efluente, uma vez que foi verificada diferença significativa entre os tratamentos VC e VC+ureia (Tabela 4.3).

No solo argiloso, foi verificada diferença estatística para os tempos de meia vida provenientes dos tratamentos VIN e VC+ureia (Tabela 4.3). Nesse caso, diferentemente do solo arenoso, a adição de ureia, que proporcionou melhoria na relação C/N do efluente, facilitou a adaptação da microbiota do solo, refletindo em menor tempo de meia-vida. Na comparação dos tratamentos com VIN e VC, não foi verificada diferença estatística nos tempos de meia vida (Tabela 4.3), o que indica uma maior influência do poder tampão do solo argiloso, padronizando a resposta dos tratamentos com aplicação de VIN e VC e, por consequência, menor da influência da MO dessas vinhaças.

Reis e Rodella (2002), estudando a cinética de degradação da VIN em solo com textura argilosa na temperatura de 30°C por 38 dias, observaram valores diferenciados de  $k$  e  $t^{1/2}$  de 0,131 e 5,3 dias, respectivamente. Ressalta-se, no entanto, que a VIN utilizada no estudo desses autores apresentou relação C/N de 11/1, valor esse, menor do que no presente ensaio. Relações C/N menores tendem a liberar o N para o meio, resultando em maior velocidade de decomposição, o que explicaria o maior tempo de meia vida observado para o tratamento VIN, resultante da maior relação C/N (20/1).

Prezotto (2009) avaliaram a degradação do C orgânico presente na VIN e VC em solos arenosos e argilosos em taxas correspondentes a 200 kg ha<sup>-1</sup> de K<sub>2</sub>O. No solo arenoso, os tempos de meia vida foram de 2 e 6 dias para a VIN e VC, respectivamente. Assim como no presente estudo, a VC apresentou maior tempo de meia vida, provavelmente devido à presença de compostos recalcitrantes. Entretanto, foram observadas maiores velocidades de decomposição para ambas as vinhaças no estudo de Prezotto (2009). Provavelmente, esses valores estão relacionados às relações C/N menores, uma vez que as VIN e VC apresentaram relações C/N de 11/1 e 22/1.

#### 4.3.2.2 Evoluções de carbono acumuladas

Os solos controle arenoso e argiloso evoluíram 151 e 96,1 mg de C ao longo do período de incubação (Tabela 4.3). A maior aeração presente nos solos arenosos favorece os processos aeróbios de decomposição. Além disso, a menor quantidade de minerais com carga variáveis como a caulinita e os óxidos de ferro e gibbsita, abundantes em solos argilosos, sob condições tropicais, protegem a MO do rápido decaimento (ZECH et al., 1997; BAYER et al., 2002; BERTONCINI et al., 2008), o que explicaria uma menor evolução de C no solo argiloso. Reis e Rodella (2002) observaram evolução de C de 104,7 mg de C em solo de textura argilosa com 38 dias de incubação, valor muito próximo ao encontrado no presente estudo. Moretti et al. (2015) encontraram valor de C liberado em solo testemunha argiloso no valor de 150 mg em mesmo período de incubação.

Ressalta-se ainda que, no mecanismo de proteção da MO a partir da presença de partículas minerais, ocorre a concentração de estruturas recalcitrantes durante a decomposição, uma vez que os componentes lábeis são preferencialmente utilizados (BALDOCK; SKJEMSTAD, 2000). Esse mecanismo explica a maior velocidade de degradação da MO lábil presente no solo argiloso após a adição de água no início do processo de decomposição e, também a menor liberação de C no final do período de incubação, em decorrência da concentração de estruturas recalcitrantes.

Considerando os tratamentos com vinhaça no solo arenoso, observa-se diferença estatística entre os tratamentos VIN e VC (Tabela 4.3), com maior evolução de C para o efluente concentrado, uma vez que a quantidade de C aplicada por meio desse efluente foi 30% maior. Pode-se especular também que, a evolução de C no tratamento com VC poderia ser até maior, se a concentração das estruturas recalcitrantes fosse menor. Diante disso, verifica-se o maior efeito da presença dessas estruturas na decomposição da MO da VC, uma vez que, mesmo com a melhoria na relação C/N proveniente da adição de ureia a VC, não foi verificada diferença estatística para evolução de C entre esses tratamentos.

Durante o processo de concentração da VIN, que pode atingir temperaturas acima de 80°C, é possível que ocorra liberação de álcoois e que os mesmos possam formar moléculas aromáticas complexas (ácidos orgânicos insolúveis e fenóis), mudando assim, a estrutura da MO presente na VC (PARNAUDEAU et al., 2008).

Segundo Espanã-Gamboa et al. (2011), a intensa coloração marron escura está relacionada à presença de compostos fenólicos como, as melanoidinas e os ácidos tânico e húmico, os quais são provenientes da reação de Maillard. Essa reação se processa entre os carboidratos e os agrupamentos amino de proteínas, caramelos e açúcar superaquecidos e furfural proveniente da hidrólise ácida. São esses os compostos com natureza altamente recalcitrante.

Para o solo argiloso, o mesmo comportamento de liberação de C foi verificado para os tratamentos VIN, VC e VC+ureia, contudo os valores de C evoluídos foram menores em comparação com o solo arenoso (Tabela 4.3). Nesse caso, os óxidos de ferro e alumínio presentes em solos argilosos sob condições tropicais e minerais de argila protegem a MO do rápido decaimento, o que explica as menores evoluções de C ao final do período de incubação (BERTONCINI et al., 2008).

Prezotto (2009) observaram valores discrepantes de C em relação aos valores encontrados nesse estudo com período de incubação de 34 dias (502,5 e 1.296,3 mg de C em 500 g de solo para VIN e VC em solo arenoso, respectivamente e, 580,8 e 1.453,5 mg de C em 500 g de solo para VIN e VC em solo argiloso, respectivamente). No estudo de Prezotto (2009), foram aplicadas quantidades de C 5 vezes e 13 vezes maiores para VIN e VC, respectivamente. Quando se comparam esses valores de C evoluído com os valores do presente estudo, aplicando-se a mesma dose de C, as quantidades evoluídas em ambos os estudos ficam muito próximas (Tabelas 4.1 a 4.3).

Minhoni e Cerri (1987) avaliaram a decomposição da vinhaça sob diferentes níveis de umidade do solo (40, 60 e 80% da capacidade de retenção de água do solo). Esses autores concluíram que, apesar das diferenças iniciais nas taxas médias diárias de liberação de C, no final do período de incubação, a quantidade total de C liberada foi similar.

Reis e Rodella (2002) também observaram evoluções de C superiores para a VIN em solo de textura argilosa. Entretanto, mais uma vez verificou-se que a evolução foi proporcional a quantidade de C aplicada. No ensaio de Reis e Rodella (2002), foi aplicada uma quantidade 6,9 vezes maior de C para a VIN, o que resultou em uma evolução de 627 mg de C, valor esse 6,9 vezes maior que os 89,9 mg de C encontrado no presente ensaio.

### 4.3.2.3 Taxas de decomposição

As maiores taxas de decomposição foram observadas para o solo arenoso para todos os tratamentos (Tabela 4.3). Além disso, taxas de decomposição de MO adicionais foram observadas para os tratamentos VC+ureia e VC, respectivamente (Tabela 4.3) que, contudo, não diferiram significativamente entre si. Em solo arenoso, as taxas de decomposição superiores a 100% refletiram a decomposição completa da carga orgânica da VC e a decomposição da MO adicional do solo em comparação com o solo controle, promovendo o efeito *priming*, isto é, houve depleção no teor de MO do solo.

A decomposição MO do solo arenoso foi mais acentuada do que no solo argiloso, mesmo quando a MO nativa do solo foi considerada, já que a taxa de decomposição foi de 10% no mesmo período e sob a mesma umidade e temperatura (Tabela 4.3). O aumento da aeração em solos arenosos favorece os processos aeróbios. De acordo com Six et al. (2002), a dinâmica do C no solo está fortemente relacionada com a estrutura do solo e sua capacidade em estabilizar a MO.

Em solo argiloso, o maior percentual do C degradado foi proveniente da adição dos resíduos, o que resultou em maior preservação da MO nativa do solo, que foi degradada em 2,2%, no tratamento controle, devido à maior recalcitância (Tabela 4.3). Nesse solo, a preservação da MO nativa e a incorporação de novos compostos orgânicos resultaram em um aumento no *pool* de MO, fator importante para a manutenção da fertilidade do solo.

Os tratamentos VC e VC+ureia promoveram as taxas de decomposição mais altas e não diferiram entre si considerando a mesma textura do solo (Tabela 4.3). Em ambos os solos, esperava-se verificar diferença significativa entre os percentuais de decomposição com a adição de ureia, resultante da redução da relação C/N da mistura. Ernani et al. (2002) observaram que a aplicação de 100 kg ha<sup>-1</sup> de N em palha de aveia promoveu um aumento de 69% em sua decomposição em relação ao tratamento sem adição de N. Entretanto, observa-se que o efeito da presença de estruturas recalcitrantes na VC foi determinante nas taxas de decomposição em ambos os solos, exercendo maior influência do que a relação C/N.

A VC apresentou a maior quantidade de C potencialmente mineralizável e as taxas de decomposição mais altas (Tabela 4.3). Em solo arenoso, a adição de VC

promoveu maiores taxas de decomposição do C mineralizável, aumentando a mineralização da MO nativa do solo (efeito *priming*).

O efeito *priming* caracteriza-se pela decomposição da MO nativa do solo. De acordo com Kuzyakov et al. (2000), os mecanismos mais importantes para este processo são a aceleração ou atraso na transformação da MO nativa do solo devido ao aumento da atividade ou quantidade de biomassa microbiana. Para as substâncias orgânicas facilmente disponíveis, as possíveis causas do efeito *priming* são o aumento da atividade dos microrganismos e a aceleração da mineralização MO nativa do solo (KUZYAKOV et al., 2000). A vinhaça apresenta uma alta proporção de seus constituintes orgânicos na forma solúvel, como o glicerol e os ácidos orgânicos, que apresentam degradação imediata no solo (CALDEIRA, 1997).

Existem poucos estudos relacionados ao efeito *priming* na decomposição da vinhaça. Grigatti et al. (2010) observaram para diferentes taxas de aplicação da vinhaça uma mineralização de até 100%. Prezotto (2009) avaliando a degradação do C orgânico em dois tipos de vinhaça aplicada em diferentes tipos de solo determinaram que a taxa média de degradação do C foi de 61,4% para a VIN e 56,8% para a VC. Esses autores não verificaram o efeito *priming* para a decomposição da VC em solo arenoso. É importante mencionar que, em relação ao efeito *priming*, os resultados dependem fortemente das condições experimentais, especialmente considerando os tipos de substâncias que foram adicionadas ao solo (KUZYAKOV et al., 2000).

Potrich et al. (2014) avaliaram o efeito da aplicação de diferentes doses de N em palhada da cana-de-açúcar e o efeito *priming* foi verificado em todas as doses de N testadas. Hamer et al. (2009) acompanharam os efeitos da fertilização com ureia na MO do solo em locais com pastagem ativa e abandonadas. Esses autores observaram que a adubação com ureia induziu o efeito *priming* e promoveu uma alteração na estrutura da comunidade microbiana a favor dos fungos. Nesse caso, a adição de ureia melhorou a relação C/N, induzindo maior atividade microbiana e maior decomposição da MO.

Parnaudeau et al. (2008) conduziram um importante estudo, avaliando, dentre outros aspectos, a decomposição do material orgânico presente em VIN e VC em solo com textura média. Esse estudo obteve resultados opostos aos relatados no presente trabalho (Tabela 4.3), uma vez que a VC apresentou menor taxa de degradação em comparação com a VIN (35% e 60%), sendo esse valor atribuído a maior recalcitrância

da VC adquirida após o processo de concentração. Ressalta-se que ambos os estudos empregaram vinhaças e procedimentos experimentais diferentes.

Parnaudeau et al. (2008) utilizaram VC obtida em condições mais energéticas que favoreceram a transformação de C orgânico em outros compostos, uma vez que a concentração de C orgânico na VIN (entrada do concentrador) foi de 346 g kg<sup>-1</sup> e na VC (saída do concentrador) foi de 300,5 g kg<sup>-1</sup>. Portanto, a VC empregada por Parnaudeau e colaboradores (2008) possivelmente apresentava maior concentração de compostos recalcitrantes.

Outro aspecto que deve ser considerado foi que Parnaudeau et al. (2008) definiram o volume de aplicação da vinhaça em função do teor de C e da quantidade de solo de modo a fornecer 1 g de C em 500 g de solo. Enquanto que no presente ensaio, o volume de aplicação foi definido em função da concentração de K nas vinhaças, conforme a norma ambiental estabelece (CETESB, 2015). No presente estudo, nos tratamentos com VIN e VC foram aplicadas quantidades de C 6,9 e 5,3 vezes menores, respectivamente (Tabela 4.2).

Por fim, outros dois aspectos que justificam a maior taxa de decomposição encontrada nesse estudo estão relacionados ao processo de incubação, no qual foi utilizada uma quantidade superior de solo (500 g) e não houve diluição da VC. Já Parnaudeau et al. (2008) informaram que como a VC estava muito viscosa, foi necessária a diluição, o que permite inferir quanto à proporcionalidade entre o fator de diluição e a taxa de degradação. Ainda, Parnaudeau et al. (2008) empregou uma amostra de apenas 50 g de solo. Rodella e Saboya (1999) entendem que essa pequena massa de solo não pode representar os processos de decomposição da MO que ocorrem no campo, recomendando então, uma quantidade de solo 10 vezes maior.

Reis e Rodella (2002) encontraram taxa de decomposição da MO da VIN muito próxima do valor observado no presente estudo. Os autores encontraram porcentagem de C degradado na VIN de 65%, enquanto que no presente ensaio foi encontrado valor de 61,7% (Tabela 4.3). Ambos os ensaios foram realizados em solos com textura argilosa e tempos de incubação muito próximos.

Prezotto (2009) encontrou taxas de decomposição maiores para a MO da VIN do que para a VC. No solo arenoso, as VIN e VC apresentaram decomposição de seu material orgânico de 65,1 e 50,8%, respectivamente. Para o solo argiloso, as taxas foram maiores (75 e 57%, respectivamente). Observa-se que no estudo de Prezotto

(2009), que mesmo a VC sendo aplicada em uma dose de C 3,2 vezes maior que a VIN, a presença de compostos recalitrantes na VC foi determinante em obter uma menor taxa de decomposição em ambos os solos.

#### 4.3.3 Análise da fertilidade nos solos utilizados no ensaio de respirometria

A Tabela 4.4 apresenta os resultados analíticos de alguns parâmetros de fertilidade dos solos controle e dos solos tratados após o ensaio de respirometria para determinar quaisquer alterações após a incubação dos solos com volumes equivalentes de VIN ou VC.

Tabela 4.4 - Caracterização físico-química dos solos controle e tratados com VIN e VC após o ensaio de respirometria

Tratamentos	pH	CE	MO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Ca	Mg	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H+Al	Al	SB	CTC	V
	CaCl <sub>2</sub>	μS cm <sup>-1</sup>	%	(resina)	(M1)	kg ha <sup>-1</sup> -----			-----mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> -----			%	
<b>SOLO ARENOSO</b>													
Controle	5,4	89	1,6	27,5	18	812	216	10	15	0	34	49	69
VIN	5,9	117	1,8	32,1*	59*	842	219	16*	16	0	33	49	67
VC	6,1	203	1,5	36,7*	77*	898	240	32*	13	0	35	48	73
VC + ureia	6,2	415	1,4	32,1*	99*	842	243	54*	15	0	39	54	72
<b>SOLO ARGILOSO</b>													
Controle	4,4	295	1,8	142,1	83	653	216	4	42	4	28	70	40
VIN	4,5	314	2,3	32,1*	59*	681	316	74*	52	1	35	87	40
VC	4,5	376	2,1	41,2*	111*	681	316	76*	52	2	37	89	41
VC + ureia	4,3	327	2,1	45,8*	103*	762	316	90*	52	2	38	90	42

\* Aporte do elemento nos solos, descontando o valor obtido no solo controle.

##### 4.3.3.1 Potássio

Em relação ao K<sub>2</sub>O, a quantidade fornecida aos solos foi de 52 e 124 kg ha<sup>-1</sup> de K<sub>2</sub>O para as concentrações solúveis e semi totais para os tratamentos com VIN, respectivamente, e 102,7 e 156,0 kg ha<sup>-1</sup> de K<sub>2</sub>O para os tratamentos com VC, respectivamente. Houve uma incorporação média de 17,8 kg ha<sup>-1</sup> de N proveniente das VIN e VC.

De acordo com a Tabela 4.4, em ambos os solos, as adições de VIN e VC proporcionaram uma quantidade adicional de K<sub>2</sub>O para os solos controle. Esse comportamento já era esperado, uma vez que, mesmo o K não fazendo parte da matriz orgânica da vinhaça, em termos da estrutura de seus compostos, a qual foi decomposta em elevadas taxas (Tabela 4.3), esse elemento, em sua forma solúvel e

semi total, estava ligado a essa MO ou livre nos efluentes (TAIZ; ZEIGER, 2006). Entretanto, convem salientar que esses resultados de liberação de K são preocupantes, pois para ambos os efluentes e solos houve alta liberação do elemento em apenas 41 dias.

O valor de  $K_2O$  estabelecido pela CETESB (2015) considera as necessidades da planta para um ciclo agrícola. Especula-se sobre a capacidade da cana-de-açúcar, no estágio de 41 dias, de absorver todo esse K liberado, ou ainda, se o mesmo ficaria na solução do solo sujeito a lixiviação e contaminação do lençol freático. Nesse caso, pontua-se que o ensaio poderia ter prosseguido por mais tempo, não estabelecendo como premissa a estabilização das evoluções de  $CO_2$ , mas sim, o ciclo da cana-de-açúcar, especialmente para o solo argiloso.

A textura do solo não influenciou na contribuição líquida de  $K_2O$  ( $59 \text{ kg ha}^{-1}$ ) proveniente da VIN (Tabela 4.3). Esse valor foi 13% maior do que a quantidade aportada pela concentração solúvel da VIN ( $52 \text{ kg ha}^{-1}$ ) e, representando a total liberação do  $K_2O$  solúvel e de 9,7% da concentração de  $K_2O$  semi total. Além disso, para a VC no solo argiloso, também foi verificada a liberação total da concentração de  $K_2O$  solúvel e de 15,6% da concentração de  $K_2O$  semi total.

No solo arenoso, nos tratamentos VC e VC+ureia foi verificada a liberação de 75 e 96% das concentrações de  $K_2O$  solúveis, respectivamente. Já no solo argiloso, o tratamento VC+ureia liberou 100% da concentração de  $K_2O$  solúvel. O ensaio de respirometria demonstrou que praticamente houve decomposição total da MO das vinhaças em ambos os solos, ocorrendo portanto, liberação integral de todo o K solúvel e semi total. Entretanto, as análises de  $K_2O$  extraído pelo método Mehlich-1 não indicaram os valores integrais de K aportados pelas vinhaças, uma vez que esse método não quantifica concentrações de K não trocáveis. Como mencionado acima, possivelmente o tempo de 41 dias não foi suficiente para avaliar a liberação do K semi total.

No Brasil, o Mehlich-1 é um dos métodos utilizados nos laboratórios de rotina de análises químicas de solos para extrair o K trocável e em solução, além dos métodos que empregam a solução de acetato de amônio ou resina de troca iônica (MEDEIROS et al., 2010; VAN RAIJ et al., 1991; SILVA et al., 1998). Entretanto, é de se esperar que esse extrator não seja eficiente para quantificar corretamente o K disponível em solos com maior teor de argila e maior proporção de minerais do tipo 2:1, que possivelmente apresentam maiores concentrações de K não-trocável

(MEDEIROS et al., 2010). Portanto, recomenda-se que para expressar toda a liberação de K ao longo do ciclo agrícola proveniente da aplicação de VIN e VC, deva-se proceder com um método de digestão e, não extração, com ácidos mais fortes como o ácido nítrico + ácido perclórico.

É importante mencionar ainda que as análises foram realizadas nas amostras de solo homogeneizadas de cada tratamento, após o período de incubação, o que pode refletir em uma condição de diluição dos elementos mineralizados nessa massa de solo. O processo de decomposição ocorreu na camada atingida pela aplicação do resíduo e, a análise de solo foi realizada na massa de 500 g contida em cada respirômetro. Em condições de campo, é possível que tais processos ocorram de forma localizada, em apenas alguns centímetros de solo.

#### **4.3.3.2 Fósforo**

Em relação ao P, a concentração fornecida pela VIN adicionou 2 kg ha<sup>-1</sup> de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para as reservas naturais dos solos arenoso e argiloso (Tabela 4.2). Para os solos tratados com 6,5 m<sup>3</sup> de VC, foram fornecidos 3,2 kg ha<sup>-1</sup> de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para os solos arenoso e argiloso (Tabela 4.2). Entretanto, conforme a Tabela 4.4, a contribuição líquida de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para os solos após a aplicação das vinhaças e período de 41 dias de incubação, foi maior do que a quantidade aportada pelos efluentes. Esses valores indicam que o maior aporte de P foi proveniente da MO dos solos e não da vinhaça. A mineralização do P é regulada pela relação C/P, na qual, valores maiores ou iguais a 300, tendem à imobilização e menores que 200 favorecem a mineralização (MALUF et al., 2015). As relações C/P da VIN e VC foram de 90/1 e 88/1, respectivamente, valores esses inferiores a 200, o que favoreceram a mineralização do P dos efluentes e, total liberação do elemento para os solos.

Conforme observado nas concentrações de K<sub>2</sub>O para tratamentos de VIN, ambos os solos apresentaram 32,1 kg ha<sup>-1</sup> de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, indicando a decomposição da MO do solo e liberação de P. No caso do solo argiloso, embora o mesmo tenha maior reserva de P, a maior taxa de decomposição da MO do solo arenoso (Tabela 4.3) igualou o aporte de P nos dois solos. O valor de 32,1 kg ha<sup>-1</sup> de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aportado aos dois solos pela VIN supriria a necessidade da cana soca de 30 kg ha<sup>-1</sup> de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ORLANDO FILHO; 1993; VAN RAIJ et al., 1997).

Em relação à VC, a liberação de P no sistema foi de 133% e 29% para os solos arenoso e argiloso, respectivamente, o que refletiu as altas taxas de decomposição da MO em solo arenoso (112,2%) e solo argiloso (80,9%), como mostrado na Tabela 4.3. No entanto, neste caso, a concentração de P ainda seria 12% maior no solo argiloso em comparação com o solo arenoso, devido à sua reserva, indicando que o uso de VC permitiu maior disponibilidade de P, o que é benéfico para a fertilidade do solo, especialmente sob condições tropicais, nas quais o P encontra-se complexado aos minerais de argila e óxidos de ferro e alumínio. A mesma tendência foi observada para o tratamento com adição de N. A quantidade de P em solo argiloso foi 43% maior do que em solo arenoso, devido à sua reserva natural. Nos tratamentos com VC com e sem ureia, as necessidades da cana-de-açúcar foram atendidas.

Pesquisas relacionadas aos efeitos da adição de C na solubilização de fosfatos podem apresentar resultados variados, dependentes das condições experimentais, do tipo de microrganismo e da fonte de C adicionada. Silva Filho e Vidor (2000) avaliaram a solubilização de diferentes tipos de fosfatos e fontes de C realizada por meio de microrganismos solubilizadores isolados. Os autores verificaram que a solubilização realizada pelos microrganismos foi maior para o fosfato de cálcio em comparação com o fosfato de ferro e de alumínio. Adicionalmente, a atividade solubilizadora foi dependente a adição de C, com destaque para a glicose. A vinhaça é um resíduo rico em MO, sendo que nessa fração estão presentes açúcares simples como a glicose, frutose, sacarose e a galactose (PARNAUDEAU et al., 2008).

Inui (2009) promoveu o isolamento e caracterização de bactérias solubilizadoras de fosfato provenientes de solos sob cultivo de cana-de-açúcar, os quais receberam adubação com torta de filtro (75 t ha<sup>-1</sup>) e vinhaça (240 kg ha<sup>-1</sup> de K<sub>2</sub>O). O trabalho permitiu identificar gêneros como *Burkholderia* e *Enterobacteriaceae*, conhecidos quanto à solubilização de P.

#### 4.3.3.3 pH

Em relação aos valores de pH dos solos, observou-se que houve elevação em todos os tratamentos com VIN e VC para o solo arenoso, e praticamente não houve diferença nessa elevação quando comparam-se os tratamentos VC e VC+ureia (Tabela 4.4). No solo argiloso, não se observou variação de pH após período de 41 dias de teste, indicando seu maior tamponamento.

A elevação nos valores de pH dos solos foi pouco significativa mesmo para o solo arenoso. A vinhaça pode ser considerada um efluente ácido (pH 4,7), contudo, esse comportamento não foi transferido aos solos após 41 dias de incubação dos solos. A acidificação dos solos tratados com vinhaça é temporária, uma vez que a mesma é composta por ácidos fracos, facilmente decomponíveis. Os íons  $H^+$  liberados são imediatamente complexados pela MO do solo, e há também um aumento na liberação de bases como  $K^+$ , que proporcionam pequena elevação no pH dos solos tratados com vinhaça (REIS; RODELLA, 2002).

Camargo et al. (1983) consideram que a elevação dos valores de pH em solos tratados com vinhaça é passageira, com tendência ao retorno aos valores originais de pH, em virtude da liberação de íons  $H^+$  de ácidos carboxílicos, fenólicos, alcoóis terciários e sulfatos resultantes da decomposição da MO, e liberação de prótons do processo de nitrificação.

#### **4.3.3.4 CE**

Os valores de CE são naturalmente maiores no solo argiloso, refletindo uma maior quantidade de íons em solução e, portanto, maior fertilidade em comparação com o solo arenoso. No entanto, após o ensaio de respirometria, o solo arenoso apresentou maiores aumentos na CE em comparação com o solo argiloso para todos os tratamentos. Isso indica maiores taxas de decomposição da MO e liberação de nutrientes no solo arenoso, confirmando os resultados do ensaio de respirometria (Tabela 4.3). Além disso, verificou-se que a CE das vinhaças esteve muito acima do preconizado pela norma da CETESB (2010), conforme a Tabela 4.2.

No solo arenoso, houve maior aumento nos valores da CE com a adição dos efluentes e da ureia (31, 128 e 366% para VIN, VC e VC + ureia, respectivamente). Para o solo argiloso, esses aumentos foram de 6, 27 e 11%, para VIN, VC e VC + ureia, respectivamente, menos pronunciados em comparação com o solo arenoso. Esse comportamento está coerente com os dados obtidos no ensaio de respirometria, ou seja, maior taxa de decomposição da MO observada para o solo arenoso (Tabela 4.3).

A adição de VC aumentou a concentração de sais no solo arenoso, apesar dos volumes de VIN e VC serem equivalentes em K, indicando a liberação de outros sais/nutrientes de plantas, além do K, durante o processo de decomposição da MO dos efluentes.

A adição de ureia também aumentou substancialmente os valores da CE para o solo arenoso, o que não foi observado para o solo argiloso, refletindo a sua resistência à mudança, pois esse solo retém mais íons em sua mineralogia em comparação com o solo arenoso. Portanto, uma parte dos íons liberados no processo de decomposição da MO, provavelmente foi retida pelas partículas coloidais do solo, reduzindo seu teor na solução do solo.

Camargo et al. (1983), estudando as características físico-químicas de um solo que recebeu vinhaça durante muito tempo, atribuíram a elevação dos valores da CE, em grande parte, ao aumento da concentração de K. No entanto, os efeitos da vinhaça em relação à salinidade dos solos são bastante variáveis, dependendo do tipo de vinhaça, quantidade e periodicidade da aplicação (MAZZA, 1985).

#### **4.3.3.5 Matéria orgânica**

Os teores de MO observados nos solos após o período de incubação (Tabela 4.4) refletiram exatamente o processo de decomposição dos resíduos descrito na Tabela 4.3. Observou-se aumento de 0,2% do teor de MO no solo arenoso tratado com VIN, que apresentou 74,8% de liberação de CO<sub>2</sub>, restando em torno de 15% do C como reserva para a MO nativa do solo. Para os solos arenosos tratados com VC e VC+ureia, verificou-se uma redução de 0,1-0,2% nos seus teores de MO (Tabela 4.4), refletindo a decomposição total da MO dos resíduos aplicados, mais a decomposição da MO em níveis semelhantes ao solo controle, e pequena porcentagem da MO nativa do solo, caracterizada pelo efeito *priming*.

Para o solo argiloso verificou-se uma elevação de 0,3% no teor de MO nos tratamentos com VC (Tabela 4.4) refletindo as mesmas taxas de decomposição e perdas de CO<sub>2</sub> verificadas para tais tratamentos (Tabela 4.3), ou seja, em torno de 80-90%, restando ainda 10-20% de material orgânico que se une a MO nativa do solo. No tratamento com VIN, a elevação no teor de MO foi de 0,5% refletindo a menor taxa de decomposição do resíduo, restando ainda cerca de 40% de MO que se une ao *pool* de MO do solo.

#### 4.3.3.6 Sulfato

Os volumes de vinhaça aplicados forneceriam aos solos entradas de  $\text{SO}_4^{2-}$  equivalentes a 56 e 91  $\text{kg ha}^{-1}$  para a VIN e VC, respectivamente. Após o ensaio de respirometria, o solo arenoso apresentou aportes de  $\text{SO}_4^{2-}$  provenientes da VIN e VC equivalentes a 16 e 32  $\text{kg ha}^{-1}$ , respectivamente (Tabela 4.4).

Para o solo argiloso, as concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$  foram maiores (74 e 76  $\text{kg ha}^{-1}$ ), demonstrando as baixas concentrações encontradas naturalmente nos solos, e a dependência da adição de  $\text{SO}_4^{2-}$  via vinhaça ou outro fertilizante orgânico ou químico. Para o solo arenoso, as diferentes concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$  para os tratamentos VIN e VC indicaram que a decomposição dos resíduos afetou a concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$ , o que não foi observado para o solo argiloso.

Maluf et al. (2015) relata que relações C/S maiores que 400 podem favorecer a imobilização, enquanto menores que 200 resultariam em mineralização. As relações C/S da VIN e VC foram de 20/1 e 16/1, respectivamente, valores esses inferiores a 200, o que favoreceram a mineralização parcial do S dos efluentes e, liberação do elemento para os solos, considerando o breve período de incubação de 41 dias. Van Raij (1991) menciona que fatores como pH do solo, concentração do ânion fosfato e dos cátions  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  influenciam na adsorção do ânion  $\text{SO}_4^{2-}$  e dificultam sua permanência no solo. A presença de teores maiores de MO, conforme observado em ambos os solos e nos tratamentos, aumentam as cargas negativas do solo, repelindo o  $\text{SO}_4^{2-}$ . O aumento do pH, conforme observado no solo arenoso, resultaria na liberação do  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorvido, e por fim, os fosfatos ocupam preferencialmente as posições de troca que seriam ocupados pelos  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Quando a ureia foi adicionada à VC, foram verificados aumentos de 69% e 18,4% na concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$  para os solos arenoso e argiloso, respectivamente (Tabela 4.4), condizentes com a taxa de decomposição nestes tratamentos (Tabela 4.3), sendo que para o solo argiloso o teor observado foi semelhante ao valor adicionado, em torno de 90  $\text{kg ha}^{-1}$  de  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Fato semelhante foi observado por Abreu Júnior et al. (2002), que verificou que o aumento do teor de  $\text{SO}_4^{2-}$  deveu-se, principalmente, à mineralização da MO do resíduo e não do solo (ABREU JÚNIOR et al., 2002). Hamer et al. (2009) observaram uma maior abundância relativa de fungos após adubação com ureia em pastagem, o que induziu o efeito *priming*.

De acordo com o Prof. Dr. José Luiz Ioriatti Demattê, o S tem ação recuperadora na subsuperfície do solo, uma vez que o  $\text{SO}_4^{-2}$ , ânion bi-negativo, em seu movimento de translocação no solo, carrega consigo cátions ( $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ) e, ao encontrar cargas positivas na subsuperfície do solo, se prende a essas cargas, liberando os cátions mencionados, melhorando quimicamente essa camada (CHERUBIN, 2017).

#### 4.3.3.7 V% e CTC

Os valores V% e CTC não refletem com precisão o uso de vinhaça nos solos, Os valores de V% e CTC apresentados na Tabela 4.4 são calculados a partir da análise de solo, e indicam a soma dos sais presentes na solução do solo ou fracamente adsorvidos aos minerais ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+$ ), e valores de  $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$ .

A elevada quantidade de sais liberada na solução do solo pela decomposição da MO das vinhaças, como pode ser observado também, pelos elevados valores de CE nesses tratamentos, mascaram os valores de CTC calculados, não indicando que esses cátions representem os sítios de carga elétrica negativa nestes solos (CTC).

Em solos recém fertilizados ou tratados com resíduos orgânicos, a melhor maneira de se expressar as cargas elétricas e a saturação das mesmas seria pela determinação da CTC do solo, como pelo método proposto por Gillman (1979) para solos sob condições tropicais.

#### 4.4 Conclusões

O teste de respirometria confirmou a decomposição da MO presente nas vinhaças em ambos os solos e observou-se o efeito *priming* nos tratamentos com VC e VC+ureia no solo arenoso, como resultado da estimulação da microbiota com a nova adição de MO ao sistema.

De acordo com os resultados da caracterização da vinhaça e dos solos utilizados no ensaio de respirometria, com relação ao K, foi possível afirmar que todo o K foi liberado para os solos, em detrimento das altas taxas de decomposição da MO das vinhaças. Entretanto, não foi possível comprovar a liberação total do K nas análises de solo, por questões relacionadas provavelmente com o reduzido tempo de incubação frente ao ciclo agrícola da cana-de-açúcar e com o método de extração de K nos solos que não demonstrou os teores de K não trocáveis no solo.

Para alguns tratamentos, foi observada liberação parcial do K semi total, sendo que esta confirmação pode indicar a possibilidade de superestimação nos volumes de aplicação de vinhaça em solos cultivados. No entanto, são necessários estudos envolvendo a mobilidade do K no solo para prever se a simplificação na determinação K pode ou não contribuir para a contaminação ambiental.

## Referências

ABREU JUNIOR, C. H.; MURAOKA, T.; OLIVEIRA, F. C. Carbono, nitrogênio, fósforo e enxofre em solos tratados com composto de lixo urbano. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p. 769-780, 2002.

AOAC INTERNATIONAL. **Official methods of analysis**. 14. ed. Gaithersburg, MD: AOAC, 1984.

BALDOCK, J. A.; SKJEMSTAD, J. O. Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 31, p. 697-710, 2000.

BAYER, C.; MARTIN-NETO, L.; MIELNICZUK, J.; SAAB, S. C.; MILORI, D.; BAGNATO, V. S. Tillage and cropping system effects on soil humic characteristics determined by the electron spin resonance and fluorescence spectroscopies. **Geoderma**, Amsterdam, v. 105, p. 81-92, 2002.

BERTONCINI, E. I.; D'ORAZIO, V.; SENESI, N.; MATTIAZZO, M. E. Effects of sewage sludge amendment on the properties of two Brazilian Oxisols and their humic acids. **Bioresource Technology**, Barking, v. 99, p. 4972-4979, 2008.

CALDEIRA, D. S. A. **Cinética da degradação de compostos orgânicos no solo**. 1997. 62 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiróz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1997.

CAMARGO, O. A.; VALADARES, J. M. A. S.; GERALDI, R. N. **Características químicas e físicas de solo que recebeu vinhaça por longo tempo**. Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas. 1983. 30p. (Boletim Técnico, 76).

CASARINI, D. C. P.; CUNHA, R. C. A.; MASEI FILHO, B. Effects of irrigation with vinasse and the dynamics of its constituents in the soil: II – microbiological aspects. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 19, n. 8, p. 167-176, 1987.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Norma Técnica L6.350**: Solos - determinação da biodegradação de resíduos - método respirométrico de Bartha - Método de ensaio. São Paulo: CETESB, 1990. 15p.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Norma Técnica P4.230**: Aplicação de biossólidos em áreas agrícolas: critérios para projeto e operação - Manual Técnico. São Paulo: CETESB, 1999. 33p.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Norma Técnica P4.002**: Efluentes e lodos fluídos da indústria cítrica – critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola, 1. ed. São Paulo: CETESB, 2010. 20p.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Norma Técnica P4.231**: Vinhaça – Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola. 3. ed. 2ª versão. São Paulo: CETESB, 2015. 15p.

CHERUBIN, N. Vinhaça in natura ou vinhaça concentrada? **Revista RPA News Cana & Açúcar**, Ribeirão Preto, n. 192, p. 42-45, ago./set. 2017. Disponível em: <http://www.revistarpanews.com.br/edicoes/192/flip/index.html#/44>. Acesso em: 13 mar. 2018.

DALRI, A. B.; NETO, O. F. C.; MAZZONETTO, F.; CORBANI, R. Z. Fertirrigação com vinhaça concentrada no desenvolvimento da alface. **Revista Agrogeoambiental**, Pouso Alegre, v. 6, n. 2, p. 93-100, 2014.

DOUGLAS, C. L.; ALLMARAS, R. R.; RASMUSSEN, P. E.; RAMIG, R. E.; ROAGER, N. C. Wheat straw composition and placement effects on decomposition in dryland agriculture of the Pacific Northwest. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 44, p. 833-837, 1980.

ERNANI, P. R.; SANGOI, L.; RAMPAZZO, C. Lixiviação e imobilização de nitrogênio num nitossolo como variáveis da forma de aplicação da uréia e da palha de aveia. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 4, p. 993-1000, 2002.

ESPANÃ-GAMBOA, E.; MIJANGOS-CORTES, J.; BARAHONA-PEREZ, L.; DOMINGUEZ-MALDONADO, J.; HERNÁNDEZ-ZARATE, G.; ALZATE-GAVIRIA, L. Vinasses: characterization and treatments. **Waste Management & Research**, London, v. 29, p. 1235-1250, 2011.

FERREIRA, E. B.; CAVALCANTI, P. P.; NOGUEIRA, D. A. **ExpDes**: Experimental designs package. R package version 1.1.2.R CRAN, 2013.

GEISSELER, D.; HORWATH, W. R.; DOANE, T. A. Significance of organic nitrogen uptake from plant residues by soil microorganisms as affected by carbon and nitrogen availability. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 41, p. 1281-1288, 2009.

GIBBS, P.; BARRACLOUGH, D. Gross mineralization of nitrogen during the decomposition of leaf protein I (ribulose 1.5-diphosphate carboxylase) in the presence of absence of sucrose. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 30, p. 1821-1827, 1998.

GILLMAN, G. P. A proposed method or the measurement of exchange properties of highweathered soils. **Australian Journal of Soil Research**, Clayton South, v. 17, p. 129-141, 1979.

GRIGATTI, M.; BARBANTI, L.; CIAVATTA, C. Soil respiration and nitrogen mineralization kinetics of compost and vinasse fertilized soil in an aerobic liquid-based incubation. **Environmental Engineering Science**, Larchmont, v. 27, n. 1, p. 65-73, 2010.

HAINES, J. R.; HOLDER, E. L.; VENOSA, A. D. Respirometry as a tool to assess effects of environmental variables in bioremediation research and field testing. In: PURDUE INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 51., 1996, Chelsea, **Anais...** Michigan: Purdue University, 1996.

HAMER, U.; POTTHAST, K.; MAKESCHIN, F. Urea fertilisation affected soil organic matter dynamics and microbial community structure in pasture soils of Southern Ecuador. **Applied Soil Ecology**, Amsterdam, v. 43, p. 226-233, 2009.

HASSINK, J. The capacity of soils to preserve organic C and N by their association with clay and silt particles. **Plant and Soil**, The Hague, v. 191, p. 77-87, 1997.

INUI, R. N. **Isolamento e identificação de bactérias solubilizadoras de fósforo e produtoras de auxinas em solo com cana-de-açúcar**. 2009. 78 f. Dissertação (Mestrado em Genética e Melhoramento de Plantas) - Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Jaboticabal, 2009.

KIEHL, E. J. **Manual de compostagem**: maturação e qualidade do composto. Piracicaba: s.l., 2002.171p.

KUZYAKOVA, Y.; FRIEDEL, J. K.; STAHL, K. Review of mechanisms and quantification of priming effects. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 32, p. 1485-1498, 2000.

LAMBAIS, M. R.; CURY, J. C.; MALUCHE-BARETTA, C. R.; BULL, R. C. Diversidade microbiana nos solos: definindo novos paradigmas. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v. 4, p. 43-84, 2005.

LATHAM, J. L. **Elementary reaction kinetics**. São Paulo: Edgard Blücher, 1974.

LORENZ, K.; LAL, R. Biogeochemical C and N cycles in urban soils. **Environment International**, Amsterdam, v. 35, n. 1, p.1-8, 2009.

MALUF, H. J. G. M.; SOARES, E. M. B.; SILVA, I. R.; NEVES, J. C. L.; SILVA, L. O. G. Decomposição de resíduos de culturas e mineralização de nutrientes em solo com diferentes texturas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 39, p. 1681-1689, 2015.

MATTIAZZO-PREZOTTO, M. E.; GLÓRIA, N. A. Determinação das várias formas de fósforo em tortas de filtro rotativo. **Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**, Piracicaba, v. 47, p. 147-161, 1990.

MAZZA, J. A. **Variações em algumas propriedades de solos com cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) tratados com doses maciças de vinhaça**. 1985. 104 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiróz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1985.

MEDEIROS, J. S.; OLIVEIRA, F. H. T.; ARRUDA, J. A.; VIEIRA, M. S.; FONTES, M. P. F. Eficiência de extratores de potássio disponível em solos do estado da Paraíba com graus de desenvolvimento pedogenético diferentes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, p. 183-194, 2010.

MINHONI, M. T. A.; CERRI, C. C. Decomposição de vinhaça em solo sob diferentes níveis de umidade: liberação de CO<sub>2</sub>, formação de biomassa microbiana e imobilização do nitrogênio adicionado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 11, p. 25-30, 1987.

MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. Lavras: UFLA, 2006. 729 p.

MORETTI, S. M. L.; BERTONCINI, E. I.; ABREU JUNIOR, C. H. Decomposição de Lodo de Esgoto e Composto de Lodo de Esgoto em Nitossolo Háplico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 39, p.1796-1805, 2015.

MORETTI, S. M. L. **Irrigação de dois cultivos de milho com efluente de suinocultura tratado em biodigestor anaeróbio: avaliações no sistema solo-água-ar-planta**. 2017. 169 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2017.

NEVES, M. C. P.; LIMA, I. T.; DOBEREINER, J. Efeito da vinhaça sobre a microflora do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 7, p. 131-136, 1983.

ORLANDO FILHO, J. Sugarcane liming and fertilization. In: CÂMARA, G. M. S.; OLIVEIRA, E. A. M. (Ed.). **Sugarcane production**. Piracicaba: FEALQ, 1993. p. 133-146.

OTTO, R.; JÚNIOR, J. C. M. F.; ZAVASCHI, E.; FARIA, I. K. P.; PAIVA, L. A.; BAZANI, J. H.; MIRA, A. B.; KAMOGAWA, M. Y. Combined application of concentrated vinasse and nitrogen fertilizers in sugarcane: strategies to reduce ammonia volatilization losses. **Sugar Tech**, New Delhi, India, v. 19, n. 3, p. 248-257, 2017.

PARNAUDEAU, V.; CONDOM, N.; OLIVER, R.; CAZEVIEILLE, P.; RECOUS, S. Vinasse organic matter quality and mineralization potential, the influenced by raw material, fermentation and concentration processes. **Bioresource Technology**, Barking, v. 99, p. 1553-1562, 2008.

PEREIRA NETO, J. T. Conceitos modernos de compostagem. **Engenharia Sanitária**, v. 28, n.3, p.104-09, 1989.

POTRICH, D. C.; MARCHETTI, M. E.; POTRICH, D. C.; ENSINAS, S. C.; SERRA, A. P.; SILVA, E. F.; SOUZA, N. H. Decomposição de resíduos culturais de cana-de-açúcar submetidos a diferentes doses de nitrogênio. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 35, n. 4, p. 1751-1760, 2014.

PREZOTTO, P. **Biodegradação do carbono, mineralização do nitrogênio e alterações químicas em solos tratados com vinhaça**. 2009. 54 f. Dissertação (Mestrado em Gestão de Recursos Agroambientais) – Instituto Agronômico de Campinas, Campinas, 2009.

R CORE TEAM. **R: A language and environment for statistical computing**. Vienna: R Foundation for Statistical Computing, 2012. Disponível em: <http://cran.r-project.org/src/base/R-2/R-2.15.1.tar.gz>. Acesso em: 03 fev. 2016.

REIS, T. C.; RODELLA, A. A. Kinetics of degradation of organic matter and change soil pH at different temperatures. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p. 619-626, 2002.

RODELLA, A. A.; SABOYA, L. V. Calibration is conductimetric determination of carbon dioxide. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 31, p. 2059-2060, 1999.

ROSSETTO, R.; DIAS, F. L. F.; VITTI, A. C. Fertilidade do solo, nutrição e adubação. In: DINARDO-MIRANDA, L. L.; VASCONCELOS, A. C. M.; LANDELL, M. G. A. **Cana-de-açúcar**. Campinas: Instituto Agronômico, 2008. p. 221-238.

SILVA FILHO, G. N.; VIDOR, C. Solubilização de fosfatos por microrganismos na presença de fontes de carbono. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, n. 2, p. 311-329, 2000.

SILVA, F. C.; EIRA, P. A.; BARRETO, W. O.; PÉREZ, D. V.; SILVA, C. A. **Análises químicas para avaliação da fertilidade do solo: métodos usados na Embrapa Solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1998. 40p. (Documento, 3).

SIX, J.; CONANT, R. T.; PAUL, E. A.; PAUSTIAN, K. Stabilization mechanisms of soil organic matter: Implications for C saturation of soils. **Plant and Soil**, The Hague, v. 241, n. 2, p. 155-176, 2002.

WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter and proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, Dordrecht, v. 37, p. 29-38, 1934.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2006. 719p.

TORSVIK, V.; DAAE, E. L.; SANDAA, R. A.; OVREAS, L. Novel techniques for analysing microbial diversity in natural and perturbed environments. **Journal of Biotechnology**, Amsterdam, v. 64, p. 53-62, 1998.

UENO, C. R. J.; FRARE, L. M.; GIMENES, M. L.; ZANIN, G. M. Influência da adição fracionada de vinhaça na produção de biogás. **Revista Brasileira de Biociências**, Porto Alegre, v. 11, n. 1, p. 115-118, 2013.

VAN RAIJ, B. **Fertilidade do solo e adubação**. Piracicaba: Ceres; Potafos, 1991. 343p.

VAN RAIJ, B.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: Instituto Agrônomo, 1997. 285p.

VAN RAIJ, B.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. 285 p.

ZECH, W.; SENESI, N.; GUGGENBERGER, G.; KAISER, K.; LEHMANN, K.; MILTNER, A.; MIANO, T. M.; SCHROTH, G. Factors controlling humification and mineralizing of soil organic matter in the tropics. **Geoderma**, Amsterdam, v. 79, p. 117-161, 1997.

## 5. VOLATILIZAÇÃO DE AMÔNIA RESULTANTE DA COMBINAÇÃO DE VINHAÇA CONCENTRADA COM FERTILIZANTES NITROGENADOS E INIBIDOR DE UREASE EM CANA-DE-AÇÚCAR

### Resumo

O uso da vinhaça em solos agrícolas com cana-de-açúcar é prática utilizada pela maioria das usinas, pois tem potencial para substituir totalmente a adubação potássica para essa cultura. A concentração da vinhaça, bem como a sua complementação com fontes nitrogenadas, além de reduzir os custos com transporte, estende os benefícios da fertilização para áreas mais distantes. Adicionalmente, essa alternativa deve considerar possíveis perdas de nitrogênio (N) por volatilização. Isso posto, o objetivo deste estudo foi verificar as perdas por volatilização de  $N-NH_3$ , incorporado via diversas fontes nitrogenadas combinadas ou não à vinhaça concentrada (VC) e inibidor de urease (NBPT). Para o ensaio, foram empregados coletores semi-abertos estáticos instalados em casa de vegetação com manutenção constante da umidade do solo e palha, favorecendo os processos de volatilização. Foram considerados 10 tratamentos com 4 repetições utilizando-se os fertilizantes ureia e solução de ureia e nitrato de amônio (URAN) com ou sem a adição de NBPT, combinados ou não a VC, empregando-se as doses de  $100 \text{ kg ha}^{-1}$  de N e volume de aplicação de  $6,5 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ . Para a ureia, por meio da adição do NBPT, bem como da acidez titulável da vinhaça, as perdas de N por volatilização totalizaram 57,4%, ao passo que, para a fonte URAN, a perda foi 38,6%. A combinação da ureia com a VC e adição do NBPT promoveram uma redução nas perdas de 34,7% e 32,8%, respectivamente. Para o URAN, essas combinações reduziram as perdas em 29,9% e 80,1%, respectivamente. Menores perdas de N podem resultar em diferenças nos custos resultantes das perdas de N por volatilização. Esses resultados confirmaram que a essas combinações podem ser uma alternativa de adubação para a cultura da cana-de-açúcar.

Palavras-chave: Ureia. URAN. NBPT.

## 5. EVALUATION OF AMMONIA VOLATILIZATION FROM THE APPLICATION OF CONCENTRATED VINASSE COMBINED WITH NITROGEN FERTILIZERS AND UREASE INHIBITOR IN SUGARCANE

### Abstract

The vinasse application in agricultural soils with sugarcane is a practice used by growers, since there is a potential for totally replace the potassium fertilization for this culture. The vinasse concentration, as well as its complementation with nitrogen (N) fertilizers, besides reducing transport costs, extends the fertilization benefits for more distant areas. Additionally, this alternative should consider possible N losses by volatilization. Therefore, this study aimed to verify the N losses through N-NH<sub>3</sub> volatilization, incorporated by some N fertilizers combined or not with concentrated vinasse (CV) and urease inhibitor (NBPT). For this experiment, static semi-open collectors installed in a greenhouse were used with constant maintenance of soil and straw moisture, favoring the volatilization processes. A total of 10 treatments with 4 replicates were considered using urea and a solution of urea and ammonium nitrate (UAN) with or without the urease inhibitor (NBPT), combined or not with CV, using a dose of 100 kg ha<sup>-1</sup> of N and application volume of 6.5 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>. For urea, NBPT addition, as well as vinasse titratable acidity, promoted reduced N losses of 57.4%, whereas for UAN the loss was 38.6%. The urea combination with NBPT and CV promoted N losses reduction of 34.7% and 32.8%, respectively. For UAN, these combinations reduced the N losses by 29.9% and 80.1%, respectively. Lower N losses may result differences in costs related to N losses by volatilization. These results confirmed that these combinations may be a fertilizer alternative for the sugarcane crop.

Keywords: Urea. UAN. NBPT.

## 5.1 Introdução

A aplicação da vinhaça *in natura* (VIN) e vinhaça concentrada (VC) nas áreas com plantio de cana-de-açúcar é prática utilizada pela maioria das usinas, pois apresenta potencial para substituir totalmente a adubação potássica da cultura. Entretanto, a aplicação de volumes que venham a suprir a necessidade de óxido de potássio ( $K_2O$ ) da planta não é suficiente para fornecer nitrogênio (N) em quantidade adequada para a cultura da cana-de-açúcar.

A adição de um fertilizante nitrogenado e, até mesmo fosfatado, ao resíduo torna-se essencial para suprir ao menos as necessidades em macronutrientes para a cultura, além de aumentar seu raio econômico de aplicação, facilitar a logística de aplicação e reduzir custos. Contudo, algumas fontes nitrogenadas mais comumente usadas em adubações de cana-de-açúcar, como a ureia e outros fertilizantes amoniacais, apresentam perdas de N por lixiviação, desnitrificação e, principalmente, por volatilização, reduzindo assim sua eficiência agrônômica. A forma com que o N predomina em um fertilizante, amídica, nítrica ou amoniacal, influencia de forma decisiva a facilidade com que ocorrerá o processo de volatilização.

No caso da ureia, o processo de volatilização caracteriza-se pela sua hidrólise por meio da enzima urease, que é produzida por bactérias e fungos presentes no solo. Fatores ambientais como temperatura e umidade no solo elevadas, além da quantidade de restos vegetais no solo como, a palha da cana-de-açúcar ou outras palhadas promovem maior atividade ureolítica, resultando em maiores taxas de volatilização de N. Os restos vegetais, além de favorecerem a rápida hidrólise do fertilizante, reduzem o seu contato com o solo, o que diminui a adsorção de amônio pelos colóides orgânicos e inorgânicos (SANGOI et al., 2003; DA ROS et al., 2005).

O carbonato de amônio  $[(NH_4)_2CO_3]$ , resultante do processo de hidrólise da ureia, não é estável no solo e, em dois ou três dias, se transforma em amônia ( $N-NH_3$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e água (VOLK, 1959). Parte do  $NH_3$  reage com íons hidrogênio ( $H^+$ ) do solo, convertendo-se em amônio ( $NH_4^+$ ), e elevando o valor de pH de regiões de interface solo-fertilizante, pela neutralização pontual da acidez potencial. A outra parte do  $NH_3$  é perdida para a atmosfera. Portanto, a ureia, quando aplicada isoladamente na superfície e sobre a palhada, pode ter sua eficiência agrônômica reduzida, como resultado das perdas de  $NH_3$  por volatilização

(PRAMMANEE et al., 1989; DENMEAD et al., 1990; FRENEY et al., 1992; LARA CABEZAS et al., 1997; TRIVELIN et al., 1997; VITTI et al., 2002).

Nas perdas de  $\text{NH}_3$  do solo por volatilização, a questão ambiental também deve ser considerada, uma vez que a emissão de  $\text{NH}_3$  pode contribuir com o N reativo da atmosfera, por exemplo, quando é realizada uma calagem anterior à adição de fertilizantes, resultando em condições de valores de pH mais elevado. O  $\text{NH}_3$  liberado para a atmosfera pode ser considerado fonte e sorvedouro dos óxidos de N atmosférico ( $\text{NO}_x$ ), tanto consumindo como gerando esse composto na atmosfera, dependendo das condições ambientais. Estima-se que cerca de 10% do  $\text{NO}_x$  atmosférico tem como fonte a oxidação do  $\text{NH}_3$  (ROBERTS, 1995 apud FELIX; CARDOSO, 2004).

Paredes et al. (2014) quantificaram as emissões de óxidos nitrosos ( $\text{N}_2\text{O}$ ) do solo após aplicação de VIN e ureia. As maiores perdas de  $\text{N}_2\text{O}$  foram registradas no tratamento VIN (15% no experimento em casa de vegetação e 2,5% no experimento em condições de campo. Cantarella et al. (2016) determinaram as emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  provenientes da VC aplicada no mesmo dia do adubo mineral, o que resultou em maiores perdas de  $\text{N}_2\text{O}$ . Os autores mencionaram que antecipar ou postergar a aplicação da vinhaça, na maioria dos casos, conferiu menores emissões de  $\text{N}_2\text{O}$ . Neto et al. (2016) acrescentou ainda que, a presença de diferentes quantidades de palha de cana-de-açúcar não alterou as emissões de  $\text{N}_2\text{O}$ .

Uma alternativa para minimizar as perdas de N por volatilização está relacionada com a utilização de fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada, os quais recebem tratamento prévio com inibidores da enzima urease ou são revestidos com camadas de polímeros. Dentre os inibidores, o N-(n-butil) tiofosfórico triamida (NBPT) vem apresentando resultados promissores na redução da volatilização de  $\text{NH}_3$ . O NBPT inibe a ação da enzima urease por meio de mecanismos competitivos e não competitivos.

No caso da inibição competitiva, a molécula do NBPT é análoga à molécula da ureia, competindo pelo sítio ativo da enzima urease, obtendo preferência sobre ela por determinado período de tempo. Na inibição não competitiva ocorre ação de cátions no sítio ativo da enzima. No Brasil, essa tecnologia pode ser de grande valia, principalmente por ser um país sob clima subtropical e tropical, com altos índices pluviométricos (primavera e verão) e altas temperaturas, que reduzem a eficiência de uso do N, resultante de perdas significantes.

Considerando o exposto, o trabalho desse capítulo teve como objetivo viabilizar a combinação da VC com fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada, como a ureia e a solução de ureia e nitrato de amônio (URAN) combinados com o NBPT, e verificar as máximas perdas de  $\text{NH}_3$  por volatilização em condições controladas de casa de vegetação.

## 5.2 Material e Métodos

O experimento de volatilização foi instalado em Piracicaba, São Paulo, Brasil ( $22^{\circ}42'30''$  S,  $47^{\circ}38'00''$  W) em 06 de outubro de 2015 em casa de vegetação para preservá-lo de chuvas torrenciais que poderiam incorporar os fertilizantes no solo e mascarar os efeitos na redução das perdas de N por volatilização provenientes da combinação dos fertilizantes nitrogenados com a VC e com o inibidor de urease. Este estudo foi baseado na instalação de coletores estáticos semi-abertos desenvolvidos por Nönmik (1973) e adaptados por Lara Cabezas e Trivelin (1990), como ilustrado na Figura 5.1. As câmaras de volatilização, com uma área de  $165 \text{ cm}^2$ , foram instaladas em vasos contendo 4,5 kg de solo. Na superfície, adicionou-se palha de cana-de-açúcar na quantidade equivalente de  $12 \text{ t ha}^{-1}$ , e a mesma foi umedecida durante a instalação do experimento e após cada troca das espumas, de modo a promover condições extremas de volatilização. Neste estudo, o efeito da chuva não foi simulado.

Figura 5.1 - Descrição do coletor de  $\text{NH}_3$  semi-aberto estático



Fonte: POSSIGNOLO-VITTI, N.V.

Ao longo do experimento foram realizadas 10 amostragens, totalizando 28 dias. Procurou-se manter ao longo do ensaio a câmara coletora embaçada por umidade, com um aspecto de orvalho, indicando a manutenção da umidade no sistema solo-planta favorável a volatilização, mas sem que propiciasse a solubilização dos grânulos do fertilizante.

### **5.2.1 Caracterização da vinhaça e do solo**

Foram realizadas análises físico-químicas da VC, de acordo com as seguintes metodologias: valores de pH, CE, carbono orgânico (WALKLEY; BLACK, 1934), Nitrogênio Total (método Kjeldahl),  $N-NO_3^- + NH_4^+$  (AOAC, 1984), P (MATTIAZZO-PREZOTTO; GLÓRIA, 1990) e potássio (K) (POSSIGNOLO-VITTI et al., 2017).

As amostras de solo da camada superficial (0-0,20 m) foram coletadas de um latossolo vermelho eutrófico. Os parâmetros de fertilidade foram analisados de acordo com a metodologia desenvolvida pelo Instituto Agronômico de Campinas, São Paulo, Brasil (VAN RAIJ et al., 2001).

O sistema solo-palha foi mantido umedecido próximo de 70% da capacidade de campo. As altas temperaturas neste ambiente, dentro da casa de vegetação, permaneceram na faixa de 35-40°C, assim como o sistema solo-palha mantidos umedecidos, promoveram condições extremas para os processos de volatilização de N.

### **5.2.2 Descrição dos tratamentos**

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado com dez tratamentos e quatro repetições, totalizando 40 parcelas. Os tratamentos foram: (i) palha (controle); (ii) ureia; (iii) ureia+NBPT; (iv) URAN; (v) URAN+NBPT; (vi) VC; (vii) VC + ureia; (viii) VC+ureia+NBPT; (ix) VC+URAN; (x) VC+URAN+NBPT. Os tratamentos foram selecionados de acordo com três estratégias: (1) diferentes fontes de N, (2) presença de inibidor de urease; (3) mistura com VC. O conteúdo de N em cada fonte, determinado pelo método Kjeldahl, foi de 20,0% para a ureia líquida, 45% para ureia protegida sólida e 31,8% para o URAN (13,9% de N-ureia e 17,9% de N-nitrato).

Na preparação dos tratamentos, apenas o N fornecido por fontes minerais foi considerado ( $100 \text{ kg ha}^{-1}$ ). Nos tratamentos em que a VC não foi adicionada, o solo foi irrigado com o mesmo volume de água, para padronizar o fator umidade do solo + palha, crítico nos processos de volatilização do N.

Considerou-se o volume de aplicação de  $6,5 \text{ m}^3$  de VC localizado na linha e aplicado em faixa (diâmetro do coletor de 14,5 cm), o que equivale a uma lâmina de 6,7 mm, acentuando os efeitos da volatilização.

### 5.2.3 Quantificação de perdas de N-NH<sub>3</sub>

Para a coleta do NH<sub>3</sub> volatilizado, duas esponjas, previamente lavadas com água desionizada e embebidas em solução de ácido fosfórico e glicerina ( $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  + 5% de glicerina v/v), foram posicionadas nas câmaras de volatilização de cada coletor. Cada esponja tinha uma espessura de 2,0 cm e cerca de 15 cm de diâmetro. A primeira esponja, posicionada na parte superior do coletor, funcionou como uma armadilha para o NH<sub>3</sub> atmosférico que poderia interferir nos valores analíticos. A segunda esponja foi posicionada acima da cama de palha, para captura do NH<sub>3</sub> volatilizado dos tratamentos.

A extração das espumas foi realizada considerando um intervalo de dois dias até a quinta coleta, e a partir da sexta coleta, quando a volatilização tende a se estabilizar, as coletas foram realizadas em intervalo de quatro a cinco dias. A extração da solução nas espumas consistiu em espremer as vigorosamente com água desionizada, repetindo esta operação três vezes. O volume da solução extraída foi então pesado em uma balança analítica e os frascos foram armazenados em um *freezer*.

Para a análise do N volatilizado, inicialmente foi realizado um pré-teste comparativo entre dois métodos de análise: o método padrão (destilação) e o método do salicilato (colorimetria), considerando apenas as amostras dos extratos do tratamento VC+ureia da segunda até a quinta coleta ( $n = 3$ ). O método clássico (destilação ou Método Kjeldahl) consiste na elevação do pH da amostra mediante a adição de certo volume de NaOH, em sistema fechado, resultando na liberação do NH<sub>3</sub>, o qual é fixado na forma de tetraborato de amônio em uma solução ácido bórico e, posteriormente, titulada com ácido sulfúrico em concentração padronizada.

No método colorimétrico foram utilizados os reagentes salicilato de sódio, nitroprussiato de sódio, citrato de sódio e hipoclorito de sódio considerando 4,0 mL do volume final da amostra, com as diluições adequadas. Os tubos com a mistura de amostra + reagente foram mantidos sob condições de ausência de luz durante 120 minutos para desenvolver a cor azul esmeralda. A absorvância da solução foi medida em um comprimento de onda de 647 nm utilizando uma cubeta de 1,0 cm de caminho óptico. As curvas de referência foram preparadas a partir de uma solução padrão de 140 mg L<sup>-1</sup> de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> utilizando sulfato de amônio p.a. A leitura foi realizada dentro de um período de uma hora após o desenvolvimento da cor.

#### **5.2.4 Análise estatística**

Os resultados das perdas de N-NH<sub>3</sub> (%) foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e Teste F e, em caso de significância, as médias foram comparadas utilizando o teste de Tukey ( $P < 0.05$ ). Esses procedimentos foram realizados utilizando o pacote ExpDes versão 1.1.2 (FERREIRA et al., 2013) no software do programa R versão 2.15.1 (R CORE TEAM, 2012).

#### **5.2.5 Avaliação econômica das perdas de N provenientes da combinação com a VC e da aquisição da tecnologia de inibição da urease**

Realizou-se uma avaliação econômica comparativa dos tratamentos a partir da quantificação das perdas de N por volatilização e do levantamento dos custos de aquisição dos fertilizantes nitrogenados estudados associados à VC e ao NBPT.

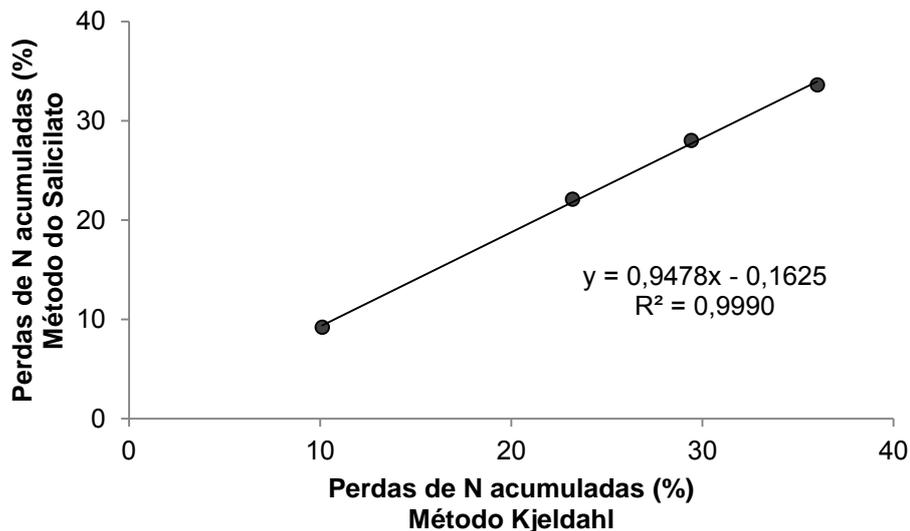
Para essa avaliação, que teve um caráter preliminar, não foram considerados os custos com transporte e aplicação dos fertilizantes. Os custos por quilo dos fertilizantes no mês de janeiro de 2019 foram informados pela Cooperativa de Plantadores de Canaveira do Estado de São Paulo (COPLACANA) e são os seguintes: ureia sólida 45% R\$ 1,70, ureia+NBPT R\$ 2,00, nitrato de amônio 30% R\$ 1,20, URAN 32% R\$ 1,25 e URAN+NBPT R\$ 1,34.

## 5.3 Resultados e Discussões

### 5.3.1 Comparação de métodos analíticos para determinação do N amoniacal

A Figura 5.2 apresenta os resultados das estimativas das perdas de N amoniacal (%) provenientes dos extratos das amostras do tratamento VC+ureia após 10 dias de aplicação. Observa-se que o método do salicilato permitiu estimativas de N amoniacal altamente correlacionadas ( $R^2 = 0,9990$ ) com o método Kjeldahl (padrão), demonstrando que o modelo descreve fielmente a relação entre os dois métodos e que a colorimetria pode ser usada no monitoramento das perdas de N por volatilização. Balieiro et al. (2007) também realizaram estudo comparativo entre os mesmos métodos supracitados, embora empregando amostras provenientes de 12 solos brasileiros. Os autores observaram também alta correlação entre os métodos, embora para a matriz solo os mesmos recomendam maiores estudos para sanar interferências analíticas em solos com alto teor de argila e matéria orgânica.

Figura 5.2 - Correlação entre os resultados das perdas de N-NH<sub>3</sub> acumuladas aos quatro, seis, oito e dez dias após a aplicação obtidos com o método padrão (Kjeldahl) e com o método do salicilato. Média de três repetições



De forma geral, os métodos colorimétricos apresentam como vantagem a conveniência e a confiança na análise e proporcionam uma forma simples para se quantificar baixas concentrações do elemento de interesse. No caso do método do salicilato, o mesmo baseia-se na formação de um complexo de cor azul-esmeralda

quando o amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e o salicilato reagem na presença de hipoclorito de sódio ( $\text{NaOCl}$ ) em pH elevado, sendo que o nitroprussiato atua como catalisador dessa reação (BALIEIRO et al., 2007). Inicialmente, esse método recebia o nome de azul de indofenol, no entanto, houve a substituição do fenol, que é tóxico, pelo salicilato de sódio (SELMER-OLSEN, 1971), diminuindo assim os riscos à saúde do laboratorista, uma vez que quando se empregava o fenol, a reação resultava na formação de compostos voláteis tóxicos, como o orto-clorofenol (KEMPERS; ZWEERS, 1986).

A destilação por arraste a vapor é considerada um método de referência para determinação de N, muito embora apresente alguns inconvenientes como, o tempo gasto por amostra no processo da destilação ( $\pm 15$  minutos) e a dificuldade na padronização da cor no ponto de viragem durante a titulação com o ácido sulfúrico (BALIEIRO et al., 2007). No caso da análise de amostras de N volatilizado, esses inconvenientes são multiplicados pelo grande número de amostras que são submetidas às análises, uma vez que experimentos de volatilização de N geralmente são conduzidos comparando-se vários tratamentos, sendo que cada tratamento possui geralmente quatro repetições. Assim, métodos alternativos à destilação por arraste a vapor, que sejam práticos e, ao mesmo tempo eficientes, constituem excelente ferramenta quando se necessita de rapidez na obtenção dos resultados frente à necessidade ou não de interrupção do experimento.

A Tabela 5.1 apresenta uma análise comparativa considerando alguns aspectos importantes que podem orientar pesquisadores na escolha do método colorimétrico para rotina de análises de N amoniacal em experimentos de volatilização, ou outras matrizes como, solução de lixiviação de solos, água de mananciais, extratos de solução do solo e, até efluentes com baixa turbidez.

Tabela 5.1 - Comparativo entre os métodos padrão N Kjeldahl e o método colorimétrico do Salicilato para determinação de N considerando aspectos como geração de resíduos, custo por amostra e quantidade de amostras analisadas por dia

Métodos analíticos	Geração de resíduos por amostra (mL)	Custo por amostra (R\$)*	Quantidade de amostras por dia (n°)
Método do Salicilato	10	0,04	100
Método Kjeldahl	150	0,12	32**

\* Cotação dos reagentes (fevereiro/2019): Salicilato de sódio P.A. R\$ 420,00 kg<sup>-1</sup> (Synth); Nitroprussiato de sódio P.A. R\$ 148,00 100g<sup>-1</sup> (Dinâmica); Citrato de sódio x 2H<sub>2</sub>O P.A. R\$ 14,00 500g<sup>-1</sup> (Dinâmica); Hidróxido de sódio P.A. R\$ 11,50 kg<sup>-1</sup> (Dinâmica); Hipoclorito de sódio P.A. R\$ 22,50 L<sup>-1</sup> (Dinâmica); Ácido bórico P.A. R\$ 14,00 kg<sup>-1</sup> (Dinâmica); Ácido Sulfúrico concentrado P. A. R\$ 40,00 L<sup>-1</sup> (Química moderna).

\*\* Considerando um tempo médio de destilação de 15 minutos por amostra e um período de 8 h por dia de análise.

Com o surgimento de ações de monitoramento e fiscalização por parte dos órgãos ambientais quanto à destinação adequada dos resíduos, esse aspecto assume peso no processo decisório por ações voltadas à gestão ambiental das atividades. Observa-se na Tabela 5.1 que a destilação por arraste a vapor gera um volume de resíduos 15 vezes superior ao método colorimétrico, ganhando destaque quanto menor for o número de amostras analisadas. É importante mencionar que o resíduo da destilação apresenta pH alcalino (>11) e que a legislação ambiental condiciona o lançamento na forma de efluentes a valores de pH entre 5,0 e 9,0 (BRASIL, 2011), sendo necessária, portanto, a prévia correção do pH desse resíduo.

Em relação ao custo de aquisição dos reagentes por amostra, observa-se que, embora o custo no método colorimétrico seja 3 vezes menor, ainda assim, o custo na destilação é baixo, não representando grande fator de impacto no processo decisório. Ressalta-se, no entanto, que não foi contabilizado o consumo de energia elétrica resultante do processo de destilação, o qual emprega uma resistência elétrica para aquecimento da água e geração de vapor. No caso do método colorimétrico, o valor do reagente salicilato de sódio é o que representa a maior parcela do custo da análise, enquanto que, para a destilação, trata-se do NaOH, cujo valor pode oscilar bastante.

Em relação à quantidade de amostras que podem ser analisadas por dia, o método colorimétrico apresenta outra grande vantagem, conforme a Tabela 5.1. Em um caso hipotético de um experimento com 400 amostras para serem analisadas, empregando-se a destilação a vapor e as condições estabelecidas na Tabela 5.1, o processo de análise seria concluído em quase 2 semanas. Já no método colorimétrico, essas amostras poderiam ser analisadas em 1/3 desse período.

Para uma análise comparativa mais detalhada, outros aspectos também devem ser considerados de acordo com a realidade de cada laboratório como, custo de aquisição de um espectrofotômetro x custo de aquisição de um destilador com 3 provas, custo de aquisição de micropipetas automáticas, consumo de energia elétrica e etc. Além disso, outro aspecto importante que pesa a favor da escolha do método colorimétrico diz respeito à segurança do laboratorista, uma vez que na destilação a vapor o equipamento opera sob pressão e em alta temperatura, havendo a necessidade do operador do destilador, além de utilizar os equipamentos de segurança padrão em um laboratório (jaleco e luva) e fazer uso de protetor facial contra respingos.

### 5.3.2 Caracterização da vinhaça e do solo

A Tabela 5.2 apresenta os resultados analíticos para a VC utilizada no experimento. Outro parâmetro analisado foi a acidez titulável (AT) para inferir sobre a quantidade de N passível de ser retida pela acidez da vinhaça, sem ocasionar sua volatilização.

Tabela 5.2 - Caracterização físico-química da vinhaça concentrada

Parâmetros	Valores
pH	4,6
Condutividade Elétrica (mS cm <sup>-1</sup> )	33,4
Carbono Orgânico (g L <sup>-1</sup> )	67,0
Nitrogênio Orgânico (g L <sup>-1</sup> )	3,1
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (g L <sup>-1</sup> )	0,6
Enxofre (S) (g L <sup>-1</sup> )	1,7
Fósforo (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) (kg m <sup>-3</sup> )	0,5
Potássio (K <sub>2</sub> O) (kg m <sup>-3</sup> )	22,0
Relação C/N	20/1
Acidez Titulável	15,0

\* Definida para pH 7,0 e 6,5 m<sup>3</sup> de VC.

A quantidade de N-Total fornecida pela VC foi de 24,05 kg ha<sup>-1</sup>. O volume de aplicação foi definido com base na sua concentração de K e quantidade de K<sub>2</sub>O liberada da palha 40-50 kg ha<sup>-1</sup> (VITTI et al., 2008), de modo a fornecer 185 kg ha<sup>-1</sup> de K<sub>2</sub>O, quantidade essa adequada às necessidades nutricionais da cana-de-açúcar

durante um ciclo agrícola (CETESB, 2015). Partindo-se destes pressupostos, o volume de aplicação adotado foi de  $6,5 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ .

A Tabela 5.3 apresenta os resultados analíticos para o solo empregado no experimento.

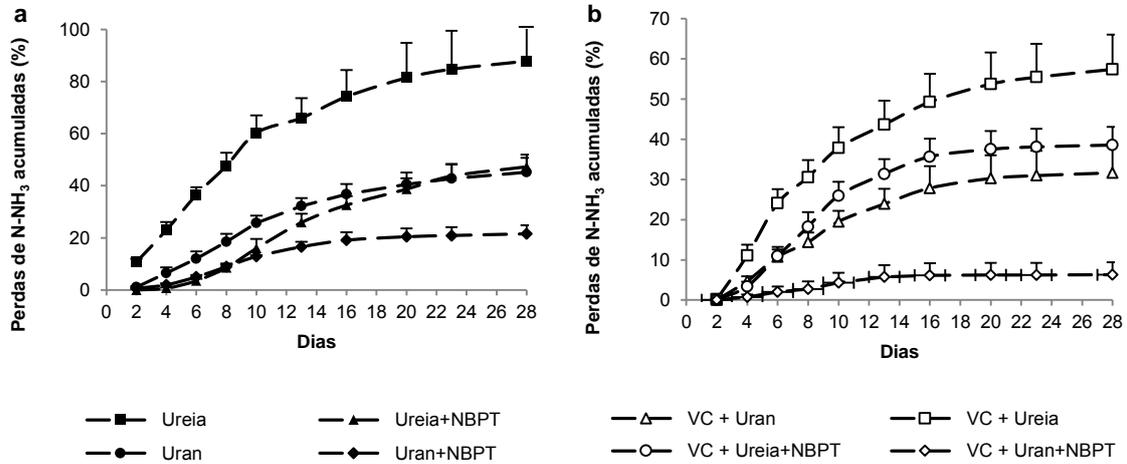
Tabela 5.3 – Caracterização físico-química do solo empregado no ensaio

Parâmetros	Valores
pH	4,4
Condutividade Elétrica ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	205,0
Carbono Orgânico ( $\text{g kg}^{-1}$ )	8,9
Matéria Orgânica (%)	1,8
Ca ( $\text{kg ha}^{-1}$ )	653,0
Mg ( $\text{kg ha}^{-1}$ )	216,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ( $\text{kg ha}^{-1}$ )	142,1
K <sub>2</sub> O ( $\text{kg ha}^{-1}$ )	83,0
H+Al ( $\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ )	42,0
Al ( $\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ )	4,0
Saturação por Bases ( $\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ )	28,0
Capacidade de Troca Catiônica ( $\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ )	70,0
V% ( $\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ )	40,0

### 5.3.3 Perdas acumuladas de N-NH<sub>3</sub>

As perdas por volatilização de N foram avaliadas até 28 dias, quando as determinações acumuladas de N-NH<sub>3</sub> mostraram-se contínuas e as perdas para os tratamentos com VC foram insignificantes (Figuras 5.3a e 5.3b). As perdas acumuladas de N-NH<sub>3</sub> no tratamento somente com VC foram de  $0,22 \text{ kg ha}^{-1}$  ou 0,9%. O N na vinhaça é quase totalmente composto na sua forma orgânica, que precisa ser mineralizada para se transformar em NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e, posteriormente, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Assim, sem a adição de N mineral no sistema, as perdas por volatilização foram insignificantes.

Figura 5.3 - Volatilização de N-NH<sub>3</sub> (%) ao longo de 28 dias das fontes nitrogenadas com e sem NBPT (a) e, das fontes nitrogenadas com e sem NBPT combinadas com a VC (b) adicionadas a palhada de cana-de-açúcar e solo. Barras representam o desvio padrão. Linhas tracejadas para representar perdas N-NH<sub>3</sub> diariamente



De acordo com a Tabela 5.4, as perdas acumuladas de N-NH<sub>3</sub>, após 28 dias de coleta, variaram entre 6,3 a 87,9% do N aplicado, com diferenças significativas entre tratamentos ao longo do tempo. A maior perda de N-NH<sub>3</sub> foi observada para o tratamento contendo ureia, como era de se esperar e, induzida pelas condições mais favoráveis para perdas de N como, altas temperaturas, solo e palha permanentemente umedecidos. No caso das fontes de N amídicas como a ureia, o processo de volatilização é desencadeado por algumas bactérias e fungos presentes no solo e em resíduos agrícolas que têm a capacidade de hidrolisar a ureia na presença da enzima urease. No entanto, a atividade da urease na superfície dos solos em plantio direto é alta, o que resulta em uma hidrólise mais rápida da ureia. Os resíduos agrícolas reduzem o contato do fertilizante com o solo, o que diminui a adsorção de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> por colóides orgânicos e inorgânicos (SANGOI et al., 2003; DA ROS et al., 2005). De acordo com um trabalho desenvolvido por Rochette et al. (2009), a atividade ureolítica foi, em média, 4,2 vezes maior em solos com plantio direto do que em solos sem a presença de resíduos culturais.

Tabela 5.4 - Perdas de N-NH<sub>3</sub> acumuladas (%) para as fontes de N e combinações com VC e NBPT

Tratamentos	Dias após a aplicação									
	2	4	6	8	10	13	16	20	23	28
Ureia	10,7 Aa	23,0 Aa	36,5 Aa	47,7 Aa	60,3 Aa	66,0 Aa	74,2 Aa	81,4 Aa	84,7 Aa	87,9 Aa
Ureia+NBPT	0,0 Ca	0,7 Ca	3,6 Ca	8,6 Ca	16,0 Ca	25,9 Ba	32,6 Ba	38,7 Ba	43,7 Ba	47,3 Ba
URAN	1,1 Ba	6,5 Ba	12,0 Ba	18,5 Ba	25,7 Ba	32,1 Ba	36,8 Ba	40,6 Ba	42,8 Ba	45,2 Ba
URAN+NBPT	0,5 BCa	1,9 Ca	5,0 Ca	8,9 Ca	12,8 Ca	16,5 Ca	19,1 Ca	20,4 Ca	20,9 Ca	21,5 Ca
VC + Ureia	0,1 Ab	11,1 Ab	24,1Ab	30,6 Ab	37,8 Ab	43,7 Ab	49,3 Ab	53,8 Ab	55,5 Ab	57,4 Ab
VC + Ureia+NBPT	0,0 Aa	3,4 BCb	10,9 Bb	18,2 Bb	25,9 Bb	31,4 Ba	35,7 Ba	37,5 Ba	38,1 Ba	38,6 Ba
VC + URAN	0,0 Ab	4,7 Ba	10,7 Ba	14,4 Ba	19,5 Bb	23,9 Bb	27,9 Bb	30,3 Bb	31,0 Bb	31,7 Bb
VC + URAN+NBPT	0,0 Aa	0,8 Ca	2,0 Ca	2,7 Cb	4,3 Cb	5,7 Cb	6,2 Cb	6,2 Cb	6,2 Cb	6,3 Cb
Coefficiente de Variação (%)	30,2	27,4	17,2	16,8	15,2	14,3	15,9	17,1	17,8	17,8
F (valor) para tratamentos	238,1	132,9	223,5	166,0	156,9	134,7	104,6	90,8	83,2	83,1
Pr (>F) para tratamentos	5x10 <sup>-18</sup>	4x10 <sup>-15</sup>	2x10 <sup>-16</sup>	3x10 <sup>-16</sup>	7x10 <sup>-16</sup>	4x10 <sup>-15</sup>	6x10 <sup>-14</sup>	3x10 <sup>-13</sup>	8x10 <sup>-13</sup>	8x10 <sup>-13</sup>
F (valor) para vinhaça	327,7	22,8	8,7	15,7	24,9	33,3	30,6	32,4	36,2	41,4
Pr (>F) para vinhaça	2x10 <sup>-15</sup>	7x10 <sup>-5</sup>	7x10 <sup>-3</sup>	6x10 <sup>-4</sup>	4x10 <sup>-5</sup>	6x10 <sup>-6</sup>	1x10 <sup>-5</sup>	7x10 <sup>-6</sup>	3x10 <sup>-6</sup>	1x10 <sup>-6</sup>
F (valor) para tratamentos x vinhaça	223,1	24,3	25,9	24,4	23,8	13,4	8,5	5,5	3,9	3,1
Pr (>F) para tratamentos x vinhaça	1x10 <sup>-17</sup>	2x10 <sup>-7</sup>	0,0	2x10 <sup>-7</sup>	2x10 <sup>-7</sup>	2x10 <sup>-5</sup>	5x10 <sup>-4</sup>	5x10 <sup>-3</sup>	2x10 <sup>-2</sup>	4x10 <sup>-2</sup>

As médias seguidas pela mesma letra maiúscula não diferem entre si entre a mesma fonte de N e as médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem entre si entre os tratamentos com ou sem a mistura com VC.

Alguns artigos relataram altas perdas de N-NH<sub>3</sub> para a ureia em condições de casa-de-vegetação e campo. Otto et al. (2017) observaram perdas de N-NH<sub>3</sub> de 58,4% em condições controladas, embora, neste caso, a ureia foi aplicada em menor dose sobre uma menor quantidade de palha de 80 kg ha<sup>-1</sup> e 8 Mg ha<sup>-1</sup>, respectivamente. Rocha e Miyazawa (2008), em condições de campo, com simulação diária de precipitação de 5 mm, observaram perdas de N-NH<sub>3</sub> de 92% em um período de 11 dias em solo cultivado com milho. Os autores atribuíram esse alto valor de perda de N ao contato constante da ureia com a enzima urease presente na palha umedecida. Lara Cabezas et al. (1997; 2008) observaram perdas de N de 78% e 76,8% sem incorporação de ureia no solo, em experimentos desenvolvidos em condições de campo para a cultura do milho. No primeiro ensaio, foram aplicados 100 kg ha<sup>-1</sup> de N em sistema de plantio direto, e no segundo experimento, foi considerada uma dose de 90 kg ha<sup>-1</sup> de N, com adubação de cobertura.

Cantarella et al. (1999) observaram que a ureia aplicada em palha de cana-de-açúcar, em condições de campo, com a mesma dose utilizada neste experimento, apresentou perdas de 30%. Oliveira (1999) e Costa et al. (2003) verificaram que a ureia aplicada na palha de cana-de-açúcar apresentou perdas de N próximas de 40% e 35%, respectivamente. Esses autores apontaram que, precipitações de 55 e 22 mm,

anteriores à instalação dos experimentos, resultaram em umidade suficiente para promover a volatilização e não a incorporação dos grânulos do adubo ao solo, contribuindo para o aumento das perdas de  $\text{N-NH}_3$ . As chuvas acima de 20 mm em solo nu e acima de 40 mm em solos cobertos com palha de cana-de-açúcar podem incorporar a ureia no solo, permitindo a solubilização dos grânulos e a sua percolação (HARGROVE, 1988). O leve molhamento da palha, como foi feito neste estudo, ou intensidades de chuva menores do que a mencionada por Hargrove (1988) aumentam a volatilização do N. No presente estudo, verificou-se que o volume de água desionizada utilizada para umedecer a palha após cada coleta não foi capaz de incorporar o N, pois, usando o tratamento com ureia como parâmetro, 90% do componente amídico foi perdido por volatilização (Tabela 5.4).

Em relação ao URAN (32% de N, sendo 18% de nitrato de amônio e 14% ureia), as perdas de N foram 48,5% menores que para a ureia. Lara Cabezas et al. (1997; 2000) quantificaram as perdas de N por volatilização no milho com aplicação de 100  $\text{kg ha}^{-1}$  usando ureia e URAN. No primeiro estudo, foram observadas perdas de N de 78% e 37,2% para ureia e URAN, respectivamente. No segundo estudo, as perdas de N foram menores, 54% para ureia e 17% para URAN. A redução das perdas de N com o uso do URAN nos dois estudos variou de 52% a 68%. Otto et al. (2017) observaram perdas de N para o URAN de 28,4%, em condições controladas, em menores quantidades de palha e N. Neste caso, a redução das perdas de N foi de 51%.

Considerando o efeito do NBPT sobre as perdas de N nos tratamentos com ureia e URAN, a Tabela 5.4 mostra que o inibidor de urease promoveu uma redução significativa nas perdas do componente amídico (46% e 52%, respectivamente). O NBPT estendeu a disponibilidade do N por um período mais longo, 10 dias para ureia e 8 dias para URAN, o que resultou no atraso da volatilização do N (Figura 5.3a). Não houve diferença significativa entre os tratamentos com ureia + NBPT e URAN (Tabela 5.4). O inibidor de urease promoveu a mesma porcentagem de perdas que a presença de 8,95% de  $\text{N-NO}_3^-$  no URAN.

Silva et al. (2017) determinaram uma redução de 52% na perda de  $\text{NH}_3$  usando o inibidor de urease para tratamentos com ureia e, as meta-análises indicaram que essas reduções ocorrem em todas as propriedades do solo, como valor de pH, classes de textura, conteúdo de C orgânico, taxas de N e concentrações de NBPT. Existem poucos artigos publicados que estudaram as perdas de N por volatilização da fonte URAN com o inibidor da urease. Goos (2013) realizou quatro estudos em condições

de casa-de-vegetação onde o URAN foi aplicado em solo nu e solo coberto com 50% de palha de trigo. As porcentagens de redução nas perdas de  $\text{NH}_3$  em relação ao URAN não protegido foram de 58% e 50% para os solos nu e coberto com palha, respectivamente.

Nos tratamentos onde houve a combinação das fontes de N com a vinhaça, observou-se que URAN+NBPT apresentou a menor volatilização de N, seguida dos tratamentos com URAN e ureia+NBPT, nos quais não foi verificada diferença significativa (Tabela 5.4). O tratamento VC+ureia apresentou a maior porcentagem de volatilização de N, em torno de 57% (Tabela 5.4). Observa-se que após 28 dias de aplicação não houve diferença significativa entre as perdas dos tratamentos ureia+NBPT e VC+ureia+NBPT. Entretanto, é importante salientar que entre 4 e 10 dias após a aplicação, foram verificadas diferenças significativas entre as perdas de N para esses tratamentos. Perdas de N menores nesse período proporcionam mais tempo para a absorção do N-amídico, aumentando as chances de incorporação do fertilizante ao solo por ocasião de uma chuva.

Considerando os dias após a aplicação, a combinação dos fertilizantes nitrogenados com a VC resultou em diferenças significativas nas perdas de N (Tabela 5.4). Para a ureia, a VC promoveu diferença significativa nas perdas de N em todos os períodos considerados após a aplicação. Para o URAN, a VC resultou em menores perdas de N após os 10 dias de aplicação (Tabela 5.4). Para URAN+NBPT, a VC promoveu menores perdas de N com diferenças significativas somente após 8 dias de aplicação.

O NBPT estendeu a disponibilidade do N por um período de 6 dias para as combinações com ureia e com URAN (Figura 5.3b). Otto et al. (2017) realizaram um trabalho similar envolvendo a aplicação da mistura de VC com fertilizantes nitrogenados em palha de cana-de-açúcar ( $8 \text{ t ha}^{-1}$ ) em condições controladas. Após 40 dias de aplicação da mistura, as perdas de N variaram de 29 a 35% para VC+ureia e 21% para o tratamento com URAN.

Ao comparar os tratamentos em que as fontes de N foram adicionadas aos sistemas solo+palha e solo+palha+vinhaça, as perdas de N foram significativamente maiores nos tratamentos sem vinhaça (Figuras 5.3a e 5.3b). A mistura da fonte de N com um resíduo rico em matéria orgânica apresentando acidez titulável reduziu significativamente as perdas de N por volatilização (Tabela 5.4). Para a ureia e o URAN, essa redução representou 34,6% e 29,9%, respectivamente. Tasca et al.

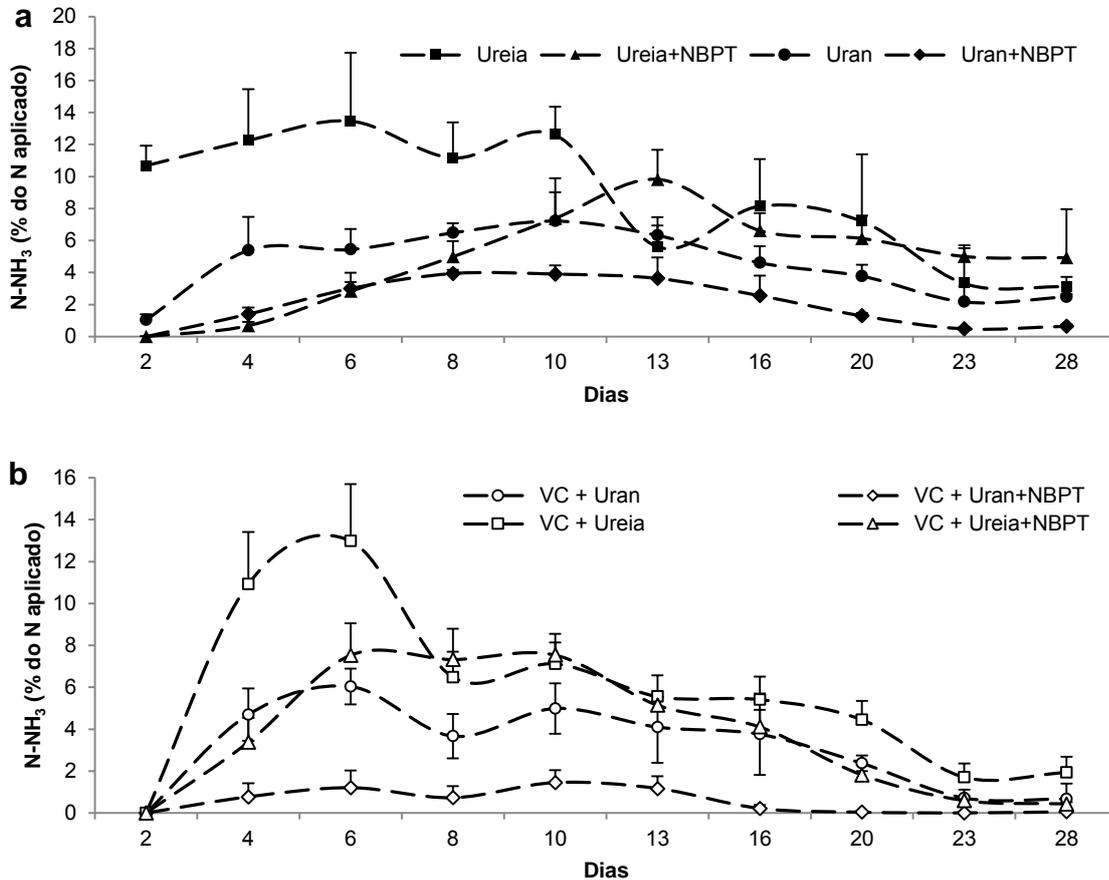
(2011) afirmam que os fertilizantes organominerais permitem menores perdas de N, devido à imobilização parcial do N pela matéria orgânica e sua forma líquida, o que pode levar a uma liberação mais gradual deste nutriente. Os mesmos autores observaram que a aplicação do fertilizante organomineral na forma líquida promoveu uma redução na volatilização do N de 11% em relação ao fertilizante na forma sólida, provavelmente devido a maior incorporação do mesmo ao sistema solo-planta.

De acordo com a Tabela 5.2, os valores de N que podem ser retidos pela VC (pH 7,0) são  $15 \text{ kg ha}^{-1}$  calculados para  $6,5 \text{ m}^3$  de VC, volume considerado suficiente para fornecer cerca de  $100 \text{ kg ha}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{O}$  para cana soca. Se  $100 \text{ kg ha}^{-1}$  de N fossem considerados para satisfazer as necessidades nutricionais da cana-de-açúcar, seria possível adicionar um máximo de  $15 \text{ kg ha}^{-1}$  de N na forma amídica ou amoniacal em  $6,5 \text{ m}^3$ . O restante necessário para a cultura ( $75 \text{ kg ha}^{-1}$  de N) deve ser fornecido por outra fonte de N, por exemplo, na forma de  $\text{NO}_3^-$  para ser mais estável em processos de volatilização N ou qualquer outra fonte de N com presença de inibidor de urease (NBPT). De acordo com a Tabela 5.4, foram observadas reduções significativas nas perdas de N para ureia e URAN após as combinações com inibidor de urease e VC (56% e 86%, respectivamente).

#### **5.3.4 Picos de volatilização de $\text{N-NH}_3$**

De acordo com as Figuras 5.4a e 5.4b, a volatilização de  $\text{N-NH}_3$  começou nos primeiros dias, confirmando que a hidrólise do componente amídico ocorre relativamente rápida (BYRNES, 2000). De acordo com Al-Kanani et al. (1991), as perdas máximas de N por volatilização são concentradas nos primeiros seis dias após a aplicação do fertilizante e, normalmente, tornam-se menores aos 30 dias de sua aplicação. Cantarella et al. (2003) apontaram que as perdas de  $\text{NH}_3$  em condições de solo úmido e altas temperaturas, típicas dos países sob condições tropicais, geralmente mostram um pico no segundo ou terceiro dia após a aplicação do fertilizante nitrogenado.

Figura 5.4 -Evolução das perdas por volatilização de N-NH<sub>3</sub> para as fontes de N isoladas e combinadas com NBPT (a), e as mesmos tratamentos combinados com VC (b). Linhas tracejadas foram usadas para indicar que as determinações diárias não foram realizadas. As barras representam o desvio padrão da média



A Figura 5.4a ilustra que aos dez dias após a aplicação, as perdas de N-NH<sub>3</sub> acumuladas nos tratamentos com ureia e URAN foram de 60,3% e 25,7%, respectivamente. Otto et al. (2017) encontraram valores semelhantes para os mesmos tratamentos (57% e 26,7%, respectivamente). No caso do URAN, houve o efeito de uma fonte de N, combinada à ureia, menos suscetível a perdas de volatilização (nitrato de amônio). Possivelmente, o NH<sub>3</sub>, em forma solúvel, moveu-se nos primeiros centímetros do solo, com maior probabilidade das moléculas serem retidas pelas partículas coloidais do solo (TASCA et al., 2011). Em relação ao URAN, observou-se um segundo pico aos 10 dias. Parr e Papendick (1966) explicaram que, neste caso, o fenômeno da dessorção de NH<sub>3</sub> no solo pode ocorrer com a liberação física da molécula, tornando-a passível de volatilização.

Considerando os tratamentos com mistura com VC, até os primeiros 10 dias, as perdas de N foram 37,8% e 19,5% para ureia e URAN, respectivamente (Figura 5.4b). Otto et al. (2017) apresentaram valores mais baixos, em torno de 23,7% e 13%, respectivamente, possivelmente porque a VC utilizada neste estudo apresentou maior AT. A adição de vinhaça promoveu um atraso significativo na volatilização de N-NH<sub>3</sub> aos 2 dias, com uma diferença de 11%. Contudo, aos 4 dias, os tratamentos já apresentaram picos similares (10-12%).

Para os tratamentos com ureia com e sem mistura com VC, a diferença em 11 pontos percentuais nas perdas de N (10,9 kg ha<sup>-1</sup>), observada após dois dias de aplicação, é semelhante à AT da VC (15 kg ha<sup>-1</sup>). Para os tratamentos com URAN, a influência da AT da VC foi mais evidente aos 28 dias.

Em relação ao URAN, a VC atrasou as emissões de N-NH<sub>3</sub> a partir do 8º dia. De acordo com Sengik e Kiehl (1995), o atraso nos picos de perda de N é benéfico, porque permite um período mais longo para a absorção do N-amídico para o sistema radicular da planta, reduzindo assim as perdas de N por volatilização, ou ainda, a transformação no solo do N-amoniaco em N-nítrico.

Em relação aos tratamentos com o inibidor de urease, o NBPT estendeu a disponibilidade do N por um período mais longo, o que resultou no atraso do pico de volatilização de N quando comparado à ureia e ao URAN não protegidos (Figuras 5.4a e 5.4b). O inibidor retardou a hidrólise do N-amídico na fase inicial do estudo para todos os tratamentos, o que, conseqüentemente, reduziu as perdas de N-NH<sub>3</sub> por volatilização (Tabela 5.4). Para os tratamentos sem adição de VC, o NBPT promoveu um atraso de 13 e 7 dias nos picos de volatilização para ureia e URAN, respectivamente (Figura 5.4a). Com a adição da VC, o período de atraso foi de 6 e 7 dias para ureia e URAN, respectivamente (Figura 5.4b). Alguns estudos relatam que o tempo dessa eficiência é variável, cerca de 3 a 14 dias (FILLERY; DE DATTA, 1986; BRONSON et al., 1989; CHRISTIANSON et al., 1990).

A interação dos tipos de fertilizantes nitrogenados (ureia e URAN) e combinações que resultam em menores perdas de N (VC e NBPT) não foi significativa a 5%. Dessa forma, afirma-se que o efeito de redução nas perdas de N resultantes da combinação dos fertilizantes nitrogenados com a VC ou NBPT foram estatisticamente iguais.

### 5.3.5 Avaliação econômica

O uso da ureia+NBPT comparado à ureia convencional resultou em menores perdas de N (Tabela 5.4). Considerando a diferença nos custos resultantes da retenção dos fertilizantes amídicos no solo, verifica-se que o uso da ureia+NBPT resultou em uma diferença nos custos de R\$ 121,8 por hectare, o que em termos percentuais, representou uma redução de 37% nos custos relativos às perdas de N (Tabela 5.5).

A combinação da ureia com a VC proporcionou uma economia de R\$ 115,2 por hectare, resultando em uma redução de 35% nos custos com as perdas de N. Contudo, considerando ainda o emprego do NBPT nessa combinação, a tecnologia aumentou a economia para R\$ 160,5 por hectare, o que resultou em uma diferença percentual de nos custos de 21% (Tabela 5.5), concluindo-se que para a ureia, a VC e o NBPT respondem por parcelas similares de redução nos custos com as perdas de N por volatilização.

Para a avaliação dos custos da ureia foram considerados os valores para o fertilizante na forma sólida, em vez da forma fluida, partindo-se do princípio de que as perdas são semelhantes. Volk (1959) e Watson et al. (1992) observaram que a aplicação superficial de ureia em pastagem na forma fluida não resultou em menores perdas de N por volatilização em comparação com a ureia aplicada em forma granulada.

Tabela 5.5 - Avaliação econômica relativa às perdas de N provenientes do uso da ureia e do URAN combinados com a VC aliada a aquisição da tecnologia do NBPT

Fertilizantes	Qte. fertilizante (kg ha <sup>-1</sup> ) <sup>1</sup>	Custo aquisição fertilizante (R\$) <sup>2</sup>	Qte. N perdida (kg ha <sup>-1</sup> ) <sup>3</sup>	Qte. perda do fertilizante (kg ha <sup>-1</sup> ) <sup>4</sup>	Custo perda volatilização (R\$ ha <sup>-1</sup> ) <sup>5</sup>	Diferença (R\$ ha <sup>-1</sup> ) <sup>6</sup>
<b>Análise do efeito do NBPT associado à ureia</b>						
Ureia	222,2	377,7	87,9	195,3	332,1	-
Ureia + NBPT	222,2	444,4	47,3	105,1	210,2	121,8
<b>Análise do efeito da VC e do NBPT associados à ureia</b>						
VC + Ureia	222,2	377,7	57,4	127,6	216,8	115,2
VC + Ureia + NBPT	222,2	444,4	38,6	85,8	171,6	160,5
<b>Análise do efeito do NBPT associado ao uran</b>						
URAN	312,5	390,6	45,2	141,3	176,6	-
URAN + NBPT	312,5	418,8	21,5	67,2	90,0	86,5
<b>Análise do efeito da VC e do NBPT associados ao uran</b>						
VC + URAN	312,5	390,6	31,7	99,1	123,8	52,7
VC + URAN + NBPT	312,5	418,8	6,3	19,7	26,4	150,2

<sup>1</sup>Para fornecer 100 kg ha<sup>-1</sup>, considerando que a ureia possui 45% e URAN 32% de N; <sup>2</sup>Multiplicação da quantidade aplicada pelo preço por quilo do fertilizante; <sup>3</sup>Conforme a Tabela 5.4; <sup>4</sup>Conversão da massa de N para massa do fertilizante; <sup>5</sup>Multiplicação entre a quantidade do fertilizante perdida por volatilização e o custo de aquisição por quilo; <sup>6</sup>Diferença entre os custos da perda por volatilização nos tratamentos com combinação de VC e NBPT em relação à ureia e URAN, respectivamente.

Em relação ao URAN, o emprego do URAN+NBPT resultou em uma diferença de R\$ 86,5 por hectare, representando, em termos percentuais, uma redução de 49% nos custos (Tabela 5.5). Já a combinação da VC e do URAN, resultou em uma diferença de R\$ 52,7 por hectare, redução de 30% nos custos. Entretanto, considerando o uso do NBPT nessa combinação, a tecnologia elevou a diferença para R\$ 150,2 por hectare, resultando em uma redução nos custos de 79% (Tabela 5.5). Portanto, o NBPT promoveu a maior parcela de redução nos custos para o URAN.

A Tabela 5.5 revelou que o emprego da VC e do NBPT com os fertilizantes ureia e URAN resultaram em maiores reduções nos custos advindos das perdas de N por volatilização. Salienta-se que, embora o custo do fertilizante sem a proteção contra a ação da enzima urease seja maior, em condições de elevadas perdas de N, justifica-se o seu uso, pois ao final, o maior valor investido para aplicação do fertilizante poderá resultar em maiores produtividades.

É importante esclarecer ainda que, no processo decisório para definir a utilização do URAN ou da ureia combinados com NBPT e VC, deve-se levar em consideração a disponibilidade desses fertilizantes no mercado e a logística de mistura para aplicação no campo. Salienta-se que os valores apresentados na Tabela 5.5 são resultantes de condições mais favoráveis para a volatilização do N. Um estudo

em condições de campo pode modificar esses valores econômicos, bem como, a variação nos preços dos fertilizantes.

De acordo com o Departamento de Pesquisas e Estudos Econômicos do Banco Bradesco (DEPEC, 2017), no caso dos fertilizantes nitrogenados, seus principais custos estão relacionados com a cadeia petroquímica, estando sujeitos principalmente às variações de preço do petróleo. Para a sua produção, são utilizadas matérias-primas básicas, como o gás natural e o petróleo, que em sua maioria são importadas principalmente da Rússia e China. Nesse caso, o câmbio tem pouca influência sobre a necessidade de importação da matéria-prima, uma vez que o que determina a importação é a demanda interna do setor agrícola. Portanto, as variáveis demanda interna (dependente da renda agrícola e de políticas governamentais) e preço dos fertilizantes nitrogenados representam os principais riscos que afetam o setor e que resultam na oscilação anual de preços (DEPEC, 2017).

#### **5.4 Conclusões**

A presença do inibidor de urease combinado ou não com a VC resultou em menores perdas de N por volatilização. O uso do inibidor retardou as perdas de N principalmente na fase inicial, independentemente da mistura ou não com a vinhaça.

As perdas de N por volatilização foram menores para as fontes amídicas combinadas com a VC do que para as fontes aplicadas isoladamente no sistema solo-palha. Salienta-se ainda que as perdas de N do URAN+NBPT combinadas com a VC foram equivalentes à uma fonte nitrogenada estável não passível de volatilização (nitrato de amônio).

Para suprir a dose de  $100 \text{ kg ha}^{-1}$  de N necessária a cana soca é essencial a suplementação da VC com fontes nitrogenadas minerais. O ensaio de volatilização de N indicou que as combinações dos fertilizantes nitrogenados com VC e NBPT promoveram diferença nos custos. Entretanto, as combinações de ureia e URAN com VC e NBPT demonstraram serem as opções mais viáveis do ponto de vista econômico. Contudo, se por questões mercadológicas for necessária a complementação com a ureia, recomenda-se a sua combinação com NBPT, embora as perdas provenientes dessa combinação tenham sido maiores do que com a combinação VC+URAN+NBPT.

O uso de ureia e do URAN protegidos combinados com a VC pode reduzir os custos relativos às perdas de N por volatilização. Entretanto, a magnitude dessa economia está diretamente relacionada com as variações dos preços dos fertilizantes no mercado.

## Referências

AL-KANANI, T.; MACKENZIE, A. F.; BARTHAKUR, N. N. Soil water and ammonia volatilization relationships with surface-applied nitrogen fertilizer solutions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 55, n. 6, p. 1761-1766, 1991.

AOAC INTERNATIONAL. **Official methods of analysis**. 14. ed. Gaithersburg, MD: AOAC, 1984.

BALIEIRO, F. C.; PASSOS, R. R.; POLIDORO, J. C.; CANTARUTTI, R. B. **Avaliação do método do salicilato para determinação de amônio em extratos de solos minerais**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2007. 22p.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. 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. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 16 mai. 2011.

BRONSON, K. F.; TOUCHTON, J. T.; HILTBOLD, A. E.; HENDRICKSON, L. L. Control of ammonia volatilization with N-(N-butyl) thiophosphoric triamide in loamy sands. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 20, p. 1439-1451, 1989.

BYRNES, B. H. Liquid fertilizers and nitrogen solutions. In: International Fertilizer Development Center (Org.). **Fertilizer manual**. Alabama: Kluwer Academic, 2000. p. 20-44.

CANTARELLA, H.; ROSSETTO, R.; BARBOSA, W.; PENNA, M. J.; RESENDE, L. C. L. Perdas de nitrogênio por volatilização da amônia e resposta da cana-de-açúcar à adubação nitrogenada, em sistema de colheita de cana sem queima prévia. In: CONGRESSO NACIONAL DA STAB, 7., 1999, Londrina, **Anais...** Londrina: STAB, 1999.

CANTARELLA, H.; MATTOS, D.; QUAGGIO, J. A.; RIGOLIN, A. T. Fruit yield of Valencia sweet orange fertilized with different N sources and the loss of applied N. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 67, n. 3, p. 205-213, 2003.

CANTARELLA, H.; LOURENÇO, K. S.; SOARES, J. R.; CARMO, J. B.; VITTI, A. C.; ROSSETTO, R.; MONTEZANO, Z. F.; KURAMAE, E. E. Nitrous oxide emission from N fertilizer and vinasse in sugarcane. In: INTERNATIONAL NITROGEN INITIATIVE CONFERENCE, "SOLUTIONS TO IMPROVE NITROGEN USE EFFICIENCY FOR THE WORLD", 7., 2016, Melbourne, Australia. **Anais...**Melbourne, Australia, 2016.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Norma Técnica P4.231**: Vinhaça – Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola. 3. ed. 2. versão. São Paulo: CETESB, 2015. 15 p.

CHRISTIANSON, C. B.; BYRNES, B. H.; CARMONA, G. A. Comparison of the sulfur and oxygen analogs of phosphoric triamide urease inhibitors in reducing urea hydrolysis and ammonia volatilization. **Fertilizer Research**, Dordrecht, v. 26, p. 21-27, 1990.

COSTA, M. C. G.; VITTI, G. C.; CANTARELLA, H. Volatilização de N-NH<sub>3</sub> de fontes nitrogenadas em cana-de-açúcar colhida sem despalha a fogo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 631-637, 2003.

DA ROS, C. O.; AITA, C.; GIACOMINI, S. J. Volatilização de amônia com aplicação de ureia na superfície do solo, no sistema plantio direto. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 35, n. 4, p. 799-805, 2005.

DENMEAD, O. T.; FRENEY, J. R.; JACKSON, A. V.; SMITH, J. W. B.; SAFFIGNA, P. G.; WOOD, A. W.; CHAPMAN, L. S. Volatilization of ammonia from urea and ammonium sulfate applied to sugarcane trash in North Queensland. **Proceedings of the Australian Society of Sugar Cane Technology**, Melbourne, v. 12, p. 72-78, 1990.

DEPARTAMENTO DE PESQUISAS E ESTUDOS ECONÔMICOS DO BANCO BRADESCO - DEPEC. **Fertilizantes**: Junho 2017. São Paulo, 2017. Disponível em: [www.economiaemdia.com.br/EconomiaEmDia/pdf/infset\\_fertilizantes.pdf](http://www.economiaemdia.com.br/EconomiaEmDia/pdf/infset_fertilizantes.pdf). Acesso em: 14 abr. 2018.

FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Amônia (NH<sub>3</sub>) Atmosférica: Fontes, Transformação, Sorvedouros e Métodos de Análise. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 1, p. 123-130, 2004.

FERREIRA, E. B.; CAVALCANTI, P. P.; NOGUEIRA, D. A. **ExpDes**: Experimental designs package. R package version 1.1.2. Vienna: R CRAN, 2013.

FILLERY, I. R. P.; DEDATTA, S. K. Ammonia volatilization from nitrogen sources applied to rice fields: I. Methodology, ammonia fluxes, and nitrogen-15 losses. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 50, p. 80-86, 1986.

FRENEY, J. R.; DENMEAD, O. T.; WOOD, A. W.; SAFFIGNA, P. G.; CHAPMAN, L. S.; HAM, G. J.; HURNEY, A. P.; STEWART, R. L. Factors controlling ammonia loss trash covered sugarcane fields fertilizer with urea. **Fertilizer Research**, Dordrecht, v. 31, p. 341-349, 1992.

GOOS, R. J. Effects of fertilizer additives on ammonia loss after surface application of urea-ammonium nitrate fertilizer. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 44, p. 1909-1917, 2013.

HARGROVE, W. L. Soil environmental, and management factors influencing ammonia volatilization under field conditions. In: BOCK, B. R., KISSEL, D. R. **Ammonia volatilization from urea fertilizers**. Muscle Shoals: National Fertilizer Development Center, Tennessee Valley Authority, 1988.p. 17-36.

LARA CABEZAS, W. A. R.; TRIVELIN, P. C. O. Eficiência de um coletor semi-aberto estático na quantificação de N-NH<sub>3</sub> volatilizado da uréia aplicada ao solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 14, p. 345-352, 1990.

LARA CABEZAS, W. A. R.; KORNDÖRFER, G. H.; MOTTA, S. A. N-NH<sub>3</sub>Volatilização de N-NH<sub>3</sub> na cultura de milho: II. Avaliação de fontes sólidas e fluidas em sistema de plantio direto e convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 21, p. 489-496, 1997.

LARA CABEZAS, W. A. R.; TRIVELIN, P. C. O.; KORNDÖRFER, G. H.; PEREIRA, S. Balanço da adubação nitrogenada sólida e fluida de cobertura na cultura de milho, em sistema plantio direto no triângulo mineiro (MG). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, p. 363-376, 2000.

LARA CABEZAS, W. A. R.; SOUZA, M. A. Volatilização de amônia, lixiviação de nitrogênio e produtividade de milho em resposta à aplicação de misturas de ureia com sulfato de amônio ou com gesso agrícola. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 2331-2342, 2008.

KEMPERS, A. J.; ZWEERS, A. Ammonium determination in soil extracts by the salicylate method. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 17, n. 7, p. 715-723, 1986.

MATTIAZZO-PREZOTTO, M. E.; GLÓRIA, N. A. Determinação das várias formas de fósforo em tortas de filtro rotativo. **Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**, Piracicaba, v. 47, p. 147-161, 1990.

NETO, M. S.; GALDOS, M. V.; FEIGL, B. J.; CERRI, C. E. P.; CERRI, C. C. Direct N<sub>2</sub>O emission factors for synthetic N-fertilizer and organic residues applied on sugarcane for bioethanol production in Central-Southern Brazil. **Global Change Biology Bioenergy**, Oxford, v. 8, p. 269-280, 2016.

NONMIK, H. The effect of pellet size on the ammonia loss from urea applied to forest soils. **Plant and Soil**, The Hague, v. 39, p. 309-318, 1973.

OLIVEIRA, M. W. **Dinâmica do nitrogênio da uréia (15N) no sistema solo-cana-de-açúcar com ou sem queima da palhada**. 1999. 93 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1999.

OTTO, R.; JÚNIOR, J. C. M. F.; ZAVASCHI, E.; FARIA, I. K. P.; PAIVA, L. A.; BAZANI, J. H.; MIRA, A. B.; KAMOGAWA, M. Y. Combined application of concentrated vinasse and nitrogen fertilizers in sugarcane: strategies to reduce ammonia volatilization losses. **Sugar Tech**, New Delhi, India, v. 19, n. 3, p. 248-257, 2017.

PARR, J. F.; PAPENDICK, R. I. Retention of anhydrous ammonia by soil: II. Effect of ammonia concentration and soil moisture. **Soil Science**, Dordrecht, v. 101, p. 109-119, 1966.

PAREDES, D. S.; LESSA, A. C. R.; SANT'ANNA, S. A. C.; BODDEY, R. M.; URQUIAGA, S.; ALVES, B. J. R. Nitrous oxide emission and ammonia volatilization induced by vinasse and N fertilizer application in a sugarcane crop at Rio de Janeiro, Brazil. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 98, p. 41-55, 2014.

POSSIGNOLO-VITTI, N. V.; BERTONCINI, E. I.; VITTI, A. C. Decomposition of the organic matter of natural and concentrated vinasse in sandy and clayey soils. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 76, n. 3, p. 728-738, 2017.

PRAMMANEE, P. G.; SAFFIGNA, P. G.; WOOD, A. W.; FRENEY, J. R. Loss of nitrogen from urea and ammonium sulfate applied to sugar cane crop residues. In: AUSTRALIAN SOCIETY OF SUGAR CANE TECHNOLOGISTS, 11., **Anais...** Mackay: Watson Ferguson, 1989.p.76-84.

R CORE TEAM. **R: A language and environment for statistical computing**. Vienna: R Foundation for Statistical Computing, 2012. Disponível em: <http://cran.r-project.org/src/base/R-2/R-2.15.1.tar.gz>. Acesso em: 03 fev. 2016.

ROCHA, J. F.; MIYAZAWA, M. Avaliação da perda de nitrogênio da uréia aplicada sobre resíduo vegetal em sistema de plantio direto. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 31.,2008, Águas de Lindóia. **Resumos... Águas de Lindóia: SBQ, 2008**. Disponível em: <http://sec.sbq.org.br/cdrom/31ra/resumos/T1756-1.pdf>. Acesso em: 26 mai. 2017.

ROCHETTE, P.; ANGERS, D. A.; CHANTIGNY, M. H.; MACDONALD, J. D.; BISSOMMETTE, N.; BERTRAND, N. Ammonia volatilization following surface application of urea to tilled and no-till soils: A laboratory comparison. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 103, p. 310-315, 2009.

SANGOI, L.; ERNANI, P. R.; LECH, V. A.; RAMPAZZO, C. Volatilização de N-NH<sub>3</sub> em decorrência da forma de aplicação de ureia, manejo de resíduos e tipo de solo, em laboratório. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 33, n. 4, p. 687-692, 2003.

SELMER-OLSEN, A. R. Determination of ammonium in soil extracts by an automated indophenol method. **The Analyst**, London, v. 96, n. 1145, p. 565-568, 1971.

SENGIK, E.; KIEHL, J. C. Efeito de resíduos orgânicos e do fosfato monocalcico na volatilização de amônia em terra tratada com uréia. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 19, p. 321-326, 1995.

SILVA, A. G. B.; SEQUEIRA, C. H.; SERMARINI, R. A.; OTTO, R. Urease inhibitor NBPT on ammonia volatilization and crop productivity: a meta-analysis. **Agronomy Journal**, Madison, v. 109, n. 1, p. 1-13, 2017.

TASCA, F. A.; ERNANI, P. R.; ROGERI, D. A.; GATIBONI, L. C.; CASSOL, P. C. Volatilização de amônia do solo após a aplicação de ureia convencional ou com inibidor de urease. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 35, p. 493-502, 2011.

TRIVELIN, P. C. O.; BENDASSOLLI, J. A.; OLIVEIRA, M. W.; MURAOKA, T. Potencialidade da mistura de aquamônia com vinhaça na fertilização de canaviais colhidos sem despalha a fogo. Parte I: Estabilidade química da mistura. **STAB - Açúcar, Álcool e Subprodutos**, Piracicaba, v. 16, n. 2, p. 26-29, 1997.

VAN RAIJ, B.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. 285 p.

VITTI, A. C.; TRIVELIN, P. C. O.; GAVA, G. J. C.; PENATTI, C. P.; OLIVEIRA, M. W. Volatilização de amônia da adubação nitrogenada aplicada sobre o solo coberto com palhada de cana-de-açúcar: efeito na produtividade de cana-soca. In: CONGRESSO NACIONAL DOS TÉCNICOS AÇUCAREIROS E ALCOOLEIROS DO BRASIL, 8., 2002, Olinda, Recife. **Anais...** Olinda: STAB, 2002.

VITTI, A. C.; TRIVELIN, P. C. O.; CANTARELLA, H.; FRANCO, H. C. J.; FARONI, C. E.; OTTO, R.; TRIVELIN, M. O.; TOVAJAR, J. G. Mineralização da palhada e desenvolvimento de raízes de cana-de-açúcar relacionados à adubação nitrogenada de plantio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 1378-1383, 2008.

VOLK M. G. Volatile loss of ammonia following surface application of urea to turf of bare soils. **Agronomy Journal**, Madison, v. 51, p. 746-749, 1959.

WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter and proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, Dordrecht, v. 37, p. 29-38, 1934.

WATSON, C. J.; STEVENS, R. J.; LAUGHLIN, R. J.; POLAND, P. Volatilization of ammonia from solid and liquid urea surface-applied to perennial ryegrass. **Journal of Agricultural Science**, London, v. 119, n. 2, p. 223-226, 1992.



## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso de resíduos orgânicos em solos agrícolas é, sem dúvida, uma alternativa que resulta em ganhos do ponto de vista econômico e ambiental e, por isso, já tem sido muito utilizado em vários países. Concomitantemente, a adoção de práticas ambientalmente sustentáveis na produção agrícola cada vez mais ocupa espaço e exerce pressão sobre o agronegócio. Dessa forma, o uso de resíduos orgânicos surge como alternativa, de modo que possa fornecer MO e nutrientes necessários ao solo quanto à nutrição das plantas.

Nesse trabalho, a caracterização físico-química das vinhaças demonstrou que diversos nutrientes fazem parte da composição desse resíduo, em especial para a VC, que apresentou maiores concentrações de macro e micronutrientes, devido ao processo de concentração ao longo do período estudado ter sido brando, não perdendo conteúdo de matéria orgânica (MO). Entretanto, para aumentar o poder fertilizante da VC, é necessária a complementação dos macro e micronutrientes, exceto para potássio (K), uma vez que os volumes de aplicação são definidos com base na extração desse elemento pela cultura.

Considerando a utilização da vinhaça como fertilizante, foi demonstrado um aumento na concentração de K comparando-se os resultados analíticos em amostras com leitura direta e previamente digeridas. Foi verificado também que esse aumento nas concentrações de K não foi homogêneo para a VIN e VC. Portanto, reforça-se a necessidade de realização de novos estudos para determinar as razões pelas quais foi verificada uma maior oscilação nas concentrações de K semi total na VIN. Recomenda-se que nesses estudos sejam consideradas as variáveis do processo de fermentação e destilação que possam influenciar nas reações de complexação do K. Em relação à VC, verificou-se menor oscilação das concentrações de K semi total entre as amostras. Portanto, recomenda-se também que variáveis do processo de concentração da vinhaça sejam melhor estudados.

Conforme o ensaio de respirometria, foram demonstradas as elevadas taxas de decomposição da carga orgânica das vinhaças, bem como liberação de nutrientes para o solo, principalmente do K semi total. Por meio desse ensaio, não foi possível evidenciar a presença do K semi total nos solos de todos os tratamentos, por questões relacionadas ao tempo de incubação e ao extrator empregado que evidenciou apenas as concentrações de K trocáveis. Portanto, para futuros trabalhos, recomenda-se

aumentar o período de incubação, considerando o ciclo da cana-de-açúcar e, que a determinação das concentrações de K nos solos tratados seja realizada com prévia digestão das amostras.

O estudo das reservas de acidez titulável (AT) demonstrou que de acordo com o tempo de armazenamento das vinhaças em condições ambiente, ocorre tendência ao aumento na AT. Contudo, em relação à complementação mineral da VC com fontes nitrogenadas, foram verificadas oscilações nas reservas de AT, não sendo possível afirmar a quantidade exata de fertilizante nitrogenado que deve ser adicionada ao resíduo. Portanto, recomenda-se o monitoramento constante desse parâmetro para melhor orientar a complementação mineral que não resulte em perdas de nitrogênio (N) por volatilização.

O ensaio de volatilização de N demonstrou resultados promissores em relação à combinação da VC com fontes nitrogenadas em presença do inibidor de urease N-(n-butil) tiofosfórico triamida (NBPT), em especial para o tratamento VC+URAN+NBPT, cujas perdas foram comparáveis às perdas da fonte nitrato de amônio (não susceptível à volatilização) relatadas na literatura. Entretanto, a utilização dessa combinação está condicionada à disponibilidade do URAN no mercado. Nesse caso, a utilização da VC+ureia+NBPT surge também como alternativa para contornar essas questões mercadológicas.

Por fim, tem-se que alguns dos benefícios agronômicos, econômicos e ambientais do uso da VC combinada com fertilizantes nitrogenados em solos agrícolas foram demonstrados no decorrer desse trabalho. Contudo, ainda existem desafios a serem superados, como o alto custo de implantação dos concentradores e a adequação da tecnologia da osmose reversa para as condições brasileiras. É possível apostar em um cenário otimista para o futuro em nível nacional e estadual, por meio da criação do Programa Renovabio, que objetiva expandir a produção de biocombustíveis com sustentabilidade ambiental, e do Protocolo Agroambiental do Setor Sucroenergético, que prevê a publicação de um manual com boas práticas agrícolas, incluindo orientações em relação à vinhaça. Espera-se, contudo, que a estratégia de continuidade dessas ações independa da vontade política dos governos de turno.