UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO

LUCAS PECCI CANISARES

**Emissões de gases de efeito estufa após aplicação de vinhaça *in natura* e processada
anaerobiamente no solo**

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos - SP

2016

LUCAS PECCI CANISARES

**Emissões de gases de efeito estufa após aplicação de vinhaça *in natura* e processada
anaerobiamente no solo**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Eduardo Cleto Pires

São Carlos - SP

2016

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

C223e Canisares, Lucas Pecci
Emissões de gases de efeito estufa após aplicação
de vinhaça in natura e processada anaerobiamente no
solo / Lucas Pecci Canisares; orientador Eduardo Cleto
Pires. São Carlos, 2016.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Hidráulica e Saneamento e Área de
Concentração em Hidráulica e Saneamento -- Escola de
Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo,
2016.

1. vinhaça. 2. processamento anaeróbio. 3.
fertilizantes orgânicos. 4. gases de efeito estufa. I.
Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **LUCAS PECCI CANISARES.**

Título da dissertação: "Emissões de gases de efeito estufa após a aplicação de vinhaça in natura e processada anaerobiamente no solo".

Data da defesa: 17/08/2016

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Titular **Eduardo Cleto Pires**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Dr. **Heitor Cantarella**
(Instituto Agronômico de Campinas)

Aprovado

Dr. **Eduardo Mariano**
(Pós-Doutorando/CNPq)

Aprovado

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:
Profa. Associada **Maria Bernadete A. Varesche Silva**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Eduardo Cleto Pires pela confiança, pelos conselhos e pela liberdade a mim dada, à Prof.^a Janaína Braga do Carmo (UFSCar) pela ajuda no desenvolvimento do projeto e disponibilização do laboratório para análises, ao Leonardo Pitombo pelo auxílio na etapa laboratorial.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Labate e toda equipe do laboratório Max Feffer (ESALQ/USP) por disponibilizarem a casa de vegetação em que foi realizada a experimentação do presente trabalho.

À FAPESP e CNPq pelo financiamento de projetos e à CAPES pela bolsa.

Aos meus pais João e Sirlei pelo incentivo dado ao meu crescimento, à minha irmã, Luiza, pelo apoio e pela paciência.

À minha namorada Giulia pela lealdade e compreensão.

Aos professores, funcionários e colegas do departamento de Hidráulica e Saneamento da EESC/USP.

Resumo

Canisares, L.P. **Emissões de gases de efeito estufa após aplicação de vinhaça *in natura* e processada anaerobiamente no solo**. 2016. 50f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

O processamento anaeróbico da vinhaça pode ser útil para reduzir as emissões de gases do efeito estufa após a aplicação do seu efluente, com menos C lábil, em solos. O presente trabalho mediu as emissões de gases de efeito estufa através do método de câmaras estáticas após a aplicação das duas formas de vinhaça (*in natura* e processada anaeróbiamente) e a interação com ureia em um LATOSSOLO VERMELHO simulando a camada 0-20 cm de um solo em uma coluna de PVC. Foi observado que a aplicação de vinhaça processada ao solo emitiu $2.592 \mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2}$ ao final de 90 dias, mais do que os tratamentos com vinhaça processada com ureia ($-590 \mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2}$), controle ($-601 \mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2}$), vinhaça *in natura* ($-1.176 \mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2}$), vinhaça *in natura* com ureia ($-1.533 \mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2}$), e ureia ($-2.760 \mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2}$). A adição de vinhaça *in natura* estimulou a emissão de CO_2 produzindo $60,2 \text{ g C-CO}_2 \text{ m}^{-2}$ ao longo de 90 dias, valor superior aos tratamentos vinhaça processada com ureia ($36,7 \text{ g C-CO}_2 \text{ m}^{-2}$), ureia ($35,1 \text{ g C-CO}_2 \text{ m}^{-2}$), controle ($25,8 \text{ g C-CO}_2 \text{ m}^{-2}$) e vinhaça processada ($22,1 \text{ g C-CO}_2 \text{ m}^{-2}$). A adição de vinhaça *in natura* com ureia ($45,0 \text{ g C-CO}_2 \text{ m}^{-2}$) emitiu mais CO_2 em relação aos tratamentos controle e vinhaça processada, além disso, a aplicação da ureia junto da vinhaça processada provocou um aumento na emissão de CO_2 em relação a vinhaça processada sozinha. Os maiores fluxos de N_2O foram observados no solo fertilizado com vinhaça processada com ureia ($302,8 \text{ mg N-N}_2\text{O m}^{-2}$) e apenas ureia ($199,4 \text{ mg N-N}_2\text{O m}^{-2}$), seguido da fertilização com vinhaça *in natura* com ureia ($70,9 \text{ mg N-N}_2\text{O m}^{-2}$) superior aos tratamentos com vinhaça processada ($12,14 \text{ mg N-N}_2\text{O m}^{-2}$), controle ($7,54 \text{ mg N-N}_2\text{O m}^{-2}$) e vinhaça *in natura* ($6,64 \text{ mg N-N}_2\text{O m}^{-2}$). Com a realização das primeiras medições das emissões de gases do efeito estufa após a aplicação da vinhaça processada no solo concluiu-se que as emissões de CO_2 são mitigadas, porém provoca aumento fluxo de CH_4 e N_2O do solo para a atmosfera em relação à vinhaça *in natura*.

Palavras chaves: vinhaça, processamento anaeróbico, fertilizantes orgânicos, gases de efeito estufa.

Abstract

Canisares, L.P. **Greenhouse gases emission after *in natura* and anaerobic digested vinasse application in soil**. 2016. 50f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

The vinasse anaerobic digestion might be useful to avoid greenhouse gases emissions after applying the effluent on soil due to the low labile C content. This research measured during 90 days the greenhouse gases emissions using the static chamber method after the application of two forms of vinasse (*in natura* and digested) and the interaction of both with urea in a soil PVC column simulating the 0-20 cm layer of a Red Latossol. The digested vinasse application in the soil produced 2,592 $\mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2}$ at the end of 90 days, more than soil with digested vinasse with urea (-590 $\mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2}$), control (-601 $\mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2}$), vinasse *in natura* (-1,176 $\mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2}$), vinasse *in natura* with urea (-1,533 $\mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2}$), urea (-2,760 $\mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2}$). Vinasse *in natura* induced soil CO₂ emission, producing 60.2 g C-CO₂ m⁻² at the end of 90 days, greater than digested vinasse with urea (36.7 g C-CO₂ m⁻²), urea (35.1 g C-CO₂ m⁻²), control (25.8 g C-CO₂ m⁻²), and digested vinasse (22.1 g C-CO₂ m⁻²). The interaction between vinasse *in natura* and urea in the soil emitted (45.0 g C-CO₂ m⁻²) more CO₂ than soil control and digested vinasse, furthermore the interaction between urea and digested vinasse resulted in a greater CO₂ release to atmosphere than only digested vinasse. The greater N₂O efflux was provided by digested vinasse with urea (302.8 mg N-N₂O m⁻²) and only urea (199.4 mg N-N₂O m⁻²) application, followed by vinasse *in natura* (70.9), which emitted more nitrous oxide than digested (12.14 mg N-N₂O m⁻²), control (7.54 mg N-N₂O m⁻²), and vinasse *in natura* (6.64 mg N-N₂O m⁻²). After this first measurement of greenhouse gases efflux after soil fertilization with anaerobic digested vinasse was observed a CO₂ mitigation, however the CH₄ and N₂O efflux from soil to atmosphere can be greater than vinasse *in natura*.

Keywords: vinasse, anaerobic digestion, organic fertilizers, greenhouse gases.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais rotas de produção de N_2O : Nitrificação (NIT), nitrificação nitrificante (NIN), nitrificação seguida de desnitrificação (NED), nitrificação de nitrato (DEN). Adaptado de Kool et al. (2010).	18
Figura 2. Colunas de PVC utilizada para acomodar o solo e coletar amostras de gases pelo método das câmaras estáticas.	25
Figura 3. Camada de 0 a 20 cm de um Latossolo Vermelho com aplicação superficial de ureia em uma coluna de solo com um <i>headspace</i> de 5 cm.	25
Figura 4. Fluxograma do reator anaeróbio em que foi coletado o efluente utilizado pelo presente trabalho (ALVES, 2015).	27
Figura 5. Distribuição das colunas de solo na casa de vegetação.	28
Figura 6. Representação em box-plot das emissões diárias de CH_4 ao longo dos 90 dias avaliados para as colunas de solo fertilizadas; a) sem adição de vinhaça; b) vinhaça <i>in natura</i> ; c) vinhaça processada; d) ureia; e) vinhaça <i>in natura</i> com ureia; vinhaça processada com ureia. A linha tracejada representa a quebra de escala dos gráficos.	32
Figura 7. Emissão acumulada de CH_4 ao longo dos 90 dias de experimento, tratamentos seguidos da mesma letra minúscula não diferiram estatisticamente pelo teste de Tukey ($p < 0,10$).	33
Figura 8. Representação em box-plot das emissões diárias de CO_2 ao longo dos 90 dias avaliados para as colunas de solo fertilizadas; a) sem adição de vinhaça; b) vinhaça <i>in natura</i> ; c) vinhaça processada; d) ureia; e) vinhaça <i>in natura</i> com ureia; vinhaça processada com ureia. A linha tracejada representa a quebra de escala dos gráficos.	35
Figura 9. Emissão acumulada de CO_2 ao longo dos 90 dias de experimento, tratamentos seguidos da mesma letra minúscula não diferiram estatisticamente pelo teste de Tukey ($p < 0,10$).	36
Figura 10. Representação em box-plot das emissões diárias de N_2O ao longo dos 90 dias avaliados para as colunas de solo fertilizadas; a) sem adição de vinhaça; b) vinhaça <i>in natura</i> ; c) vinhaça processada; d) ureia; e) vinhaça <i>in natura</i> com ureia; vinhaça processada com ureia. A linha tracejada representa a quebra de escala dos gráficos.	38
Figura 11. Emissão acumulada de N_2O ao longo dos 90 dias de experimento, tratamentos seguidos da mesma letra minúscula não diferiram estatisticamente pelo teste de Tukey ($p < 0,10$).	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição e produção da vinhaça de diferentes matérias primas: o caldo e o melaço da cana-de-açúcar.....	14
Tabela 2. Fatores de emissão encontrados na literatura de N-N ₂ O provenientes da aplicação da vinhaça e ureia no solo.	20
Tabela 3. Características físicas e químicas do solo.	24
Tabela 4. Caracterização das vinhaças utilizadas no experimento.....	26
Tabela 5. Dosagem de nitrogênio e carbono adicionado pelos diferentes tratamentos avaliados.....	28
Tabela 6. Estatística descritiva das emissões acumuladas de CH ₄ pelos tratamentos avaliados ao longo dos 90 dias de experimento.	33
Tabela 7. Estatística descritiva das emissões acumuladas de CO ₂ pelos tratamentos controle, com ureia, com vinhaça <i>in natura</i> e ureia e com vinhaça processada e ureia ao longo dos 90 dias de experimento.....	36
Tabela 8. Estatística descritiva das emissões acumuladas de N ₂ O pelos tratamentos controle, com vinhaça <i>in natura</i> e com vinhaça processada ao longo dos 90 dias de experimento.....	39
Tabela 9. Fatores de emissão de N ₂ O para os diferentes tratamentos avaliados.....	40

SUMÁRIO

Resumo	6
Abstract	7
1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
2.1. Objetivos específicos.....	13
3. REVISÃO DA LITERATURA	14
3.1. Usos da vinhaça.....	15
3.2. Emissão de Gases do Efeito Estufa	16
3.2.1. Dióxido de carbono	16
3.2.2. Metano	17
3.2.3. Emissões de óxido nitroso no solo	17
3.3. Processamento anaeróbico da vinhaça e seu potencial mitigador	21
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	24
4.1. Solo.....	24
4.2. Vinhaça <i>in natura</i> e processada.....	26
4.3. Planejamento experimental	27
4.4. Coleta de gases	28
4.5. Análise estatística.....	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1. Resultados	31
5.1.1. Metano	31
5.1.2. Dióxido de carbono.....	33
5.1.3. Óxido nitroso	37
5.1.3.1. Fatores de emissão.....	40
5.2. Discussão.....	41
5.2.1. Metano	41
5.2.2. Dióxido de carbono.....	42
5.2.3. Óxido nitroso	43
5.2.3.1. Fatores de emissão.....	44
6. CONCLUSÕES.....	46
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

1. INTRODUÇÃO

Com a crescente demanda por combustíveis alternativos aos fósseis, os advindos de biomassa ganham cada vez mais importância na economia mundial. Em 2013 foram produzidos 104,8 milhões de metros cúbicos de etanol no mundo todo; desse total, o Brasil produziu mais de 27 milhões de metros cúbicos o que corresponde à quase 26% do total mundial (OECD, 2014).

De acordo com as estimativas da OECD (2014), o Brasil aumentará sua produção de etanol no período 2013-2023, de forma a atingir 49,7 milhões de metros cúbicos, correspondente a mais de 31% da produção mundial (158 milhões de metros cúbicos). Embora no Brasil o etanol advinha essencialmente da cana-de-açúcar, nos Estados Unidos e países europeus esse biocombustível é produzido a partir de milho, beterraba ou palha de trigo (GOLDEMBERG; COELHO; GUARDABASSI, 2008).

Dentre suas características, o sistema produtivo de cana-de-açúcar é conhecido pela sua capacidade de abater emissões de gases do efeito estufa (GEEs) tanto pela substituição da gasolina pelo etanol produzido, quanto pela cogeração de energia através da queima do bagaço (CERRI et al., 2010). Porém, com o aumento de produção previsto para os próximos anos há preocupações quanto à sustentabilidade ambiental da cadeia produtiva do etanol (GOLDEMBERG; COELHO; GUARDABASSI, 2008).

Os principais problemas que podem ser causados pelo aumento da produção de etanol, levantados por Goldemberg, Coelho & Guardabassi (2008) são: mudança do uso da terra, aumento do uso de insumos e destino dos subprodutos. Dentre elas a última não é menos importante, pois para cada litro de etanol produzido são gerados cerca de 11,3 L de vinhaça (MORAES et al., 2014). Ou seja, utilizando os dados da safra 2013/14 (OECD, 2014) e a produção média de vinhaça para cada litro de etanol do país, estima-se a geração de mais de 305 milhões de metros cúbicos de vinhaça. Caso não haja evolução no nível tecnológico relativo à fermentação para produção de etanol, serão gerados mais de 560 milhões de metros cúbicos em 2023.

Esse subproduto apresenta características muito variáveis, as características físico-químicas dependem do material de origem e pode ser utilizado de diversas maneiras (ESPAÑA-GAMBOA et al., 2011). Merece destaque o elevado teor de C orgânico, potássio e baixo pH. Além disso, a vinhaça também apresenta outros macro e micronutrientes em quantidades significativas. Devido às suas características, o uso que vem sendo mais empregado desse subproduto é como fertilizante dos canaviais.

O constante uso da vinhaça como fertilizante vem ganhando atenção, pois suas características físico-químicas juntamente com o seu alto volume aplicado podem causar diversos impactos ambientais (FUESS; GARCIA, 2014).

Dentre as implicações negativas do uso desse subproduto no solo, demonstrou-se a capacidade de emissão de gases do efeito estufa (GEEs) (CARMO et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2013; PITOMBO et al., 2015; SIQUEIRA NETO et al., 2015). Em especial, observam-se as emissões de óxido nitroso devido ao elevado teor de matéria orgânica, que interage com o nitrogênio adicionado pelo próprio subproduto (OLIVEIRA et al., 2013) ou com as formas adicionadas por fertilizantes minerais (CARMO et al., 2013; SIQUEIRA NETO et al., 2015).

Além disso, Pitombo et al. (2015) demonstraram a importância dos microorganismos adicionados ao solo junto com a vinhaça para a produção de fluxos elevados de GEEs.

Para mitigar as emissões de GEEs produzidos pela interação desse subproduto com o solo, o processamento anaeróbio da vinhaça é uma prática atraente, uma vez que essa tecnologia é baseada na conversão de sua carga orgânica em biogás, consequentemente reduzindo seu potencial em relação às emissões de GEEs e lixiviação de nutrientes (MORAES et al., 2014), sem interferir na sua capacidade fertilizante (WILKIE; RIEDESEL; OWENS, 2000).

Estudos com outros resíduos mostram que, em alguns casos, o processamento anaeróbio pode ser um fator importante para reduzir o fluxo de gases do efeito estufa (CAYUELA et al., 2010b), pois com o processamento o resíduo aplicado ao solo adiciona carbono em uma forma mais estável, sendo menos disponível para o consumo microbiano e consequente produção de CO_2 e N_2O .

Ainda não há dados quantitativos para as emissões desses gases medidos diretamente do solo após a aplicação da vinhaça processada anaerobiamente no solo, encontrando-se apenas o trabalho de Longo (1994) no Brasil. Foi aplicado ao solo um efluente de reator anaeróbio alimentado com vinhaça, mas não foram determinadas as emissões de GEEs.

Como contribuição ao estudo das emissões de GEEs pela vinhaça aplicada ao solo, preparou-se o estudo descrito nesta dissertação. A hipótese que se quer avaliar é que a redução da quantidade de matéria orgânica prontamente disponível para os microorganismos, por meio da digestão anaeróbia, apresente efeito negativo nas atividades microbianas que resultam nas emissões de dióxido de carbono e óxido nitroso.

2. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho foi avaliar as emissões de GEEs após a aplicação de dois tipos diferentes de vinhaça (*in natura* e processada anaerobiamente) a um solo.

2.1. Objetivos específicos

- i) quantificar as emissões de GEEs com a aplicação da vinhaça processada anaerobiamente e *in natura* sozinhas e com adição de nitrogênio no solo;
- ii) correlacionar a interação da vinhaça *in natura* e processada com nitrogênio na forma de ureia como fonte extra de nitrogênio para os processos resultantes em N_2O ;
- iii) avaliar se a remoção de C-lábil presente na vinhaça *in natura*, através do processamento anaeróbio, reduz as emissões de CO_2 e N_2O .

3. REVISÃO DA LITERATURA

A geração de vinhaça ocorre na etapa de destilação do etanol, posteriormente à fermentação da sacarose, utilizando a biomassa da cana-de-açúcar como matéria prima.

A produção do biocombustível resulta em cerca de 10 a 15 litros de vinhaça para cada litro de etanol produzido, caracterizada pelo baixo pH entre 4 e 5, atingindo o meio ambiente a uma temperatura de 85 a 90°C (WILKIE; RIEDESEL; OWENS, 2000). Outras características físico-químicas merecedoras de destaque são apresentadas na Tabela 1.

Durante muitos anos, descartou-se o resíduo líquido da destilação em cursos de rios sem qualquer tratamento.

Em 1967, no entanto, reconheceu-se a capacidade poluente desse subproduto por meio do Decreto-Lei nº303, proibindo a disposição da vinhaça nos rios, lagos e em outros mananciais.

Posteriormente, tomaram-se outras medidas como a Portaria nº323 de 29 de novembro de 1978, publicada pela Secretaria Especial do Meio Ambiente (SEMA), vinculada ao Ministério do Interior, proibindo o lançamento direto ou indireto de vinhaça em qualquer coleção hídrica, pelas destiladoras de etanol, a partir da safra 1979/1980.

Tabela 1. Composição e produção da vinhaça de diferentes matérias primas: o caldo e o melaço da cana-de-açúcar.

Matéria Prima	Caldo	Melaço
DBO (g L ⁻¹)	16,7	39,5
DQO (g L ⁻¹)	30,4	84,9-95
N total (mg L ⁻¹)	102-628	153-1230
P total (mg L ⁻¹)	71-130	1-190
K (mg L ⁻¹)	1733-1952	4893-11000
S total (mg L ⁻¹)	1356	1500-3480
pH	4,04-4,6	4,46-4,8
Cu (mg L ⁻¹)	4	0,27-1,71
Cd (mg L ⁻¹)	nd	0,04-1,36
Pb (mg L ⁻¹)	nd	0,02-0,48
Fe (mg L ⁻¹)	16	12,8-157,5
Fenóis (mg L ⁻¹)	nd	34
Produção de vinhaça(L de vinhaça L de etanol ⁻¹)	13	12-20

DBO: demanda bioquímica de oxigênio; DQO: demanda química de oxigênio; nd: sem dados disponíveis. Adaptado de España-Gamboa et al. (2011)

3.1. Usos da vinhaça

Diante da proibição do descarte da vinhaça em cursos hídricos, a aplicação do material *in natura* no solo, tornou-se a atividade mais praticada, e com o tempo surgiram algumas alternativas como a concentração, desidratação e processamento anaeróbio.

Por apresentar elevada carga orgânica, alto teor de potássio, além de quantidades significativas de nitrogênio, fósforo, sulfatos e cloretos — nutrientes essenciais para o desenvolvimento vegetal — a vinhaça substitui ou complementa o uso de adubo mineral. Atualmente, o uso mais comum da vinhaça faz-se pela fertirrigação de canaviais.

A vinhaça apresenta elevado teor de potássio (próximo a 2 g.L⁻¹) (CARMO et al., 2013; ESPAÑA-GAMBOA et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2013), assim, quando aplicada sem critério, pode causar salinização do solo (FUESS; GARCIA, 2014). Em adição, por conter sulfato e nitrato, esses íons interagem com a matéria orgânica e podem percolar pelo solo até atingir o lençol freático (FUESS; GARCIA, 2014). Devido à disponibilidade de nutrientes como nitrogênio e fósforo, essas águas podem sofrer alterações na estrutura e nas funções do seu ecossistema, resultando em eutrofização de corpos hídricos.

A crescente preocupação com os efeitos causados pela vinhaça culminou na elaboração da normativa P.4.231 (CETESB, 2006) que estabeleceu critérios e procedimentos para a aplicação da vinhaça no solo agrícola do Estado de São Paulo, ficando estabelecido que sua dose de aplicação máxima seja de 150 m³ ha⁻¹ em cada aplicação e deva ser calculada, individualmente, pela seguinte equação:

$$D = \frac{[(0,05*CTC - ks)*3744 + 185]}{kvi} \quad (1)$$

onde: D = dosagem (m³ ha⁻¹); CTC = capacidade de troca catiônica, expressa em cmolc.dm⁻³ a pH = 7,0, dada pela análise da fertilidade do solo, realizada por laboratórios de análise de solo que utilizam a metodologia do Instituto Agronômico de Campinas de Análise de Solo; ks = concentração de potássio no solo, expresso em cmolc.dm⁻³, à profundidade de 0,80 metros; 3744 = constante para transformação dos dados de análise de fertilidade do solo, expressos em cmolc.dm⁻³ ou meq.100cm⁻³, para kg de potássio, em um volume de um hectare por 0,80 metros de profundidade; 185 = kg de K₂O extraído pela cultura por hectare, por corte; kvi = concentração de potássio na vinhaça, expressa em kg de K₂O.m⁻³, apresentada em boletim de resultado analítico.

A recomendação mencionada, no que tange à aplicação da vinhaça no solo está baseada, apenas, na concentração de potássio, sem levar em consideração outros fatores como o elevado teor de matéria orgânica presente na vinhaça (ESPAÑA-GAMBOA et al., 2011), o qual está diretamente relacionado às emissões de GEEs (CARMO et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2013; PAREDES et al., 2014; PITOMBO et al., 2015; SIQUEIRA NETO et al., 2015).

3.2. Emissão de Gases do Efeito Estufa

3.2.1. Dióxido de carbono

De modo global, a emissão de carbono do solo para a atmosfera é, aproximadamente, de 62 Pg.ano⁻¹, enquanto cerca de 60 Pg.ano⁻¹ entram no solo a partir da atmosfera na forma de resíduos vegetais. Esse desequilíbrio, próximo de 2 Pg ano⁻¹, juntamente com cerca de 7,5 Pg ano⁻¹ de C liberado pela queima de combustíveis fósseis (dos quais o carbono foi sequestrado da atmosfera milhões de anos atrás), é apenas parcialmente compensado pelo aumento da absorção de CO₂ pelo oceano. A queima de combustíveis fósseis e as práticas de uso do solo que o degradam têm aumentado a concentração de carbono na atmosfera a um ritmo acelerado, ultrapassando a concentração atmosférica de 400 ppm no ano de 2016 (NOAA, 2016).

O CO₂ é produzido pela respiração microbiana e está diretamente relacionado com a atividade dos microrganismos do solo (SINGH et al., 2010). Os principais focos de atividade microbiana estão localizados nas imediações das raízes das plantas vivas, nos detritos em decomposição, no material orgânico que reveste os orifícios de minhocas, em pelotas fecais da fauna do solo e em outros ambientes mais favoráveis aos organismos do solo (BRADY; WEIL, 2013).

A adição de matéria orgânica pode fazer com que ocorra o aumento imediato não apenas do crescimento populacional dos microrganismos como também suas atividades. Um subproduto processado anaerobiamente tende a ser menos favorável às populações microbianas, pois há menor adição de matéria orgânica prontamente disponível para a oxidação enzimática que produz CO₂, água, energia e biomassa dos decompositores conforme representado pela seguinte equação, sugerida por Brady & Weil (2013):

Sendo que R representa um radical ligado a carbono e compostos contendo hidrogênio para a formação de material orgânico.

Apesar da adição de menores quantidades de C-lábil pela vinhaça processada anaerobiamente, com o estímulo à população microbiana do solo pela adição do efluente, serão sintetizados novos compostos orgânicos extracelulares, e dependendo da intensidade de sua atividade pode causar o efeito *priming* responsável pela quebra de alguma matéria orgânica mais resistente, resultando também em emissão de CO₂ (BRADY; WEIL, 2013).

Shouten et al. (2012) observaram que a aplicação de efluentes de digestão anaeróbia no solo produz menos CO₂ do que o material adicionado ao digestor. Porém, não há dados específicos na literatura para poder afirmar qual o comportamento da matéria orgânica adicionada ao solo através da vinhaça processada anaerobiamente.

3.2.2. Metano

Há diversos grupos de microrganismos relacionados à decomposição de matéria orgânica complexa produzindo metano (STAMS; PLUGGE, 2009). Inicialmente o material orgânico mais complexo (polímeros como proteínas, carboidratos e ácidos graxos) é hidrolisado à mono e oligômeros, os quais são convertidos em produtos que podem ser utilizados para metanogênese (acetato, hidrogênio e formato) e outros ácidos graxos (propionato, butirato, entre outros) (GUJER; ZEHNDER, 1983).

As reações que propiciam a conversão de matéria orgânica em metano são favorecidas em solos com o potencial redox negativos, ou seja, ocorrem em solos com pouca disponibilidade de oxigênio e ricos em matéria orgânica.

Quando não encontrados em condições favoráveis para rotas anaeróbias de decomposição da matéria orgânica, nos solos também podem ocorrer a oxidação do metano atmosférico através de organismos metanotróficos (TYLER; CRILL; BRAILSFORD, 1994).

Solos sob cultivos de cana-de-açúcar no Brasil, normalmente, proporcionam ambiente adequado para o consumo de metano (CARMO et al., 2013; OLIVEIRA et al., 2013).

3.2.2. Emissões de óxido nitroso no solo

O N₂O é um gás com elevado potencial de efeito estufa, cerca de 296 vezes maior do que o CO₂. Além disso, contribui para a destruição do ozônio na estratosfera (CRUTZEN, 1981). O N₂O tem longo tempo de permanência na atmosfera e no ano de 2012 o valor médio

da concentração desse gás na atmosfera foi de 327,1 ppbv, estimando-se que sua concentração aumentou 0,82 ppbv ano⁻¹ durante o período de 2000 a 2014 (WMO, 2015).

O solo é a maior fonte desse gás para a atmosfera (IPCC, 2007). As emissões na agricultura provêm das aplicações de fertilizantes nitrogenados e manejo de dejetos (4,3–5,8 Tg N₂O–N ano⁻¹) e dos solos naturais (6–7 Tg N₂O–N ano⁻¹) representam entre 56–70% de toda a emissão global de N₂O (SYAKILA; KROEZE, 2011).

Dentre os processos ocorrentes no solo que apresentam o N₂O como subproduto estão, principalmente, a nitrificação autotrófica e a desnitrificação heterotrófica. Porém, esses não são os únicos processos (Figura 1). Recentemente, com o avanço dos estudos nessa área, processos como a desnitrificação nitrificante (desnitrificação por organismos nitrificantes autotróficos) apresentaram papel relevante na emissão desse gás (KOOL et al., 2010).

Figura 1. Principais rotas de produção de N₂O: Nitrificação (NIT), nitrificação nitrificante (NIN), nitrificação seguida de desnitrificação (NED), nitrificação de nitrato (DEN). Adaptado de Kool et al. (2010).

Os principais processos responsáveis pela produção de N₂O levantados por Butterbach-Bahl et al. (2013) são:

- i) **Decomposição química de hidroxilamina:** hidroxilamina (NH_2OH) é um produto intermediário da oxidação de amônio para nitrato, reagindo com ácido nitroso (HNO_2) resulta em N_2O sem a interação com microrganismos (BREMNER; BLACKMER; WARING, 1980).
- ii) **Quimiodesnitrificação de nitrito:** o HNO_2 pode ser decomposto abióticamente e reagir com um aceptor de elétrons (matéria orgânica) produzindo N_2O (THORN; MIKITA, 2000).
- iii) **Decomposição abiótica de nitrato de amônio:** o N_2O é formado pela decomposição abiótica de nitrato de amônio favorecido na presença de luz (RUBASINGHEGE et al., 2011).
- iv) **Desnitrificação-nitrificante:** bactérias oxidantes de amônio (NH_4^+) podem reduzir o nitrito (NO_2^-) proveniente da oxidação de NH_4^+ , resultando em produção de N_2O (KOOL et al., 2011).
- v) **Nitrificação:** o N_2O é produto da oxidação de NH_4^+ a NO_2^- e NO_2^- a NO_3^- , bactérias oxidantes de amônio e nitrito utilizam o O_2 como aceptor final de elétrons desses processos (BATEMAN; BAGGS, 2005).
- vi) **Desnitrificação:** o processo biológico de conversão de NO_3^- a N_2 utilizando a matéria orgânica como doador de elétrons apresenta o N_2O como um subproduto (FIRESTONE; FIRESTONE; TIEDJE, 1980).
- vii) **Co-desnitrificação:** N_2O é produzido através da redução de nitrito por outros compostos orgânicos nitrogenados através da ação de fungos e/ou bactérias (LONG et al., 2013).
- viii) **Amonificação de nitrato ou dissimilação da redução de nitrato à amônio:** nesse processo o NO_3^- é reduzido a NO_2^- e em seguida NH_4^+ , resultando em N_2O durante a redução do NO_2^- (SCHMIDT; RICHARDSON; BAGGS, 2011).

Estes processos são muito dinâmicos e variáveis devido a diversos fatores que os afetam (temperatura do solo, umidade, disponibilidade de N e de matéria orgânica) (BUTTERBACH-BAHL; DANNENMANN, 2011). O que resulta em elevada variação temporal e geográfica das emissões de N_2O , pois ocorrem em zonas e momentos específicos.

Quando não há medições diretas das emissões de óxido nitroso, o IPCC sugere o uso do fator de emissão de 1% (valor padrão), ou seja, 1% do total de nitrogênio adicionado ao solo por meio de resíduos vegetais e fertilizantes atinge a atmosfera na forma de N- N_2O .

Porém, os valores referentes ao fator de emissão da vinhaça encontrados na literatura são muito variáveis entre si e distantes do valor padrão do IPCC para fertilizantes nitrogenados (Tabela 2).

Tabela 2. Fatores de emissão encontrados na literatura de N-N₂O provenientes da aplicação da vinhaça e ureia no solo.

Trabalho	Fator de emissão (%)		
	Vinhaça	Ureia	Vinhaça + Ureia
Zuchello(2010)	0,09	0,13	nd
Oliveira et al. (2013)	0,44	nd	nd
Carmo et al.(2013)	2,99	1,11	2,65
Dias(2013)	0,07	nd	nd
Paredes et al. (2014)	2,50	0,20	0,60
Siqueira Neto et al. (2015)	0,65	0,68	0,59
Pitombo et al. (2015)	1,86	0,21	1,34
Média	1,23	0,47	1,29
CV (%)	90,4	80,8	64,8

nd: sem dados disponíveis.

Recentemente, alguns trabalhos mostraram o elevado potencial de emissão de N₂O através da fertirrigação de solos usando a vinhaça (CARMO et al., 2013; PAREDES et al., 2014; PITOMBO et al., 2015; SIQUEIRA NETO et al., 2015). Porém, ainda não se sabe quais são os mecanismos reguladores dos processos biológicos que produzem N₂O, dificultando a recomendação de usos alternativos para mitigar as emissões desse gás.

A aplicação da vinhaça no solo fornece dois substratos necessários para a desnitrificação, o C lábil (doador de elétrons) e NO₃⁻ (aceptor final de elétrons), explicando os elevados valores de N₂O emitido pela aplicação de vinhaça (CARMO et al., 2013; PAREDES et al., 2014).

Devido à capacidade do processamento anaeróbico de redução da carga orgânica do material afluyente, a digestão anaeróbia da vinhaça apresenta-se, portanto, como uma alternativa mitigadora das emissões de N₂O no solo.

3.3. Processamento anaeróbio da vinhaça e seu potencial mitigador

São conhecidas as vantagens do processamento anaeróbio de subprodutos industriais de alta carga orgânica, pois a energia é recuperada através da queima de metano e a produção de lodo é baixa.

Os estudos de Salomon; Silva Lora, (2009) e Santa Cruz (2011) mostraram que o processamento anaeróbio da vinhaça pode ser economicamente viável em certas condições mercadológicas. Em uma revisão de literatura, España-Gamboa (2011) encontrou valores de eficiência de remoção de matéria orgânica, representada pela demanda química de oxigênio (DQO), entre 60 e 82,5%. Souza et al. (1992) obtiveram, do mesmo modo, uma eficiência de remoção da DQO de 72% de uma vinhaça com concentração inicial de 31,5 g L⁻¹ em condições brasileiras.

A implantação do processamento da vinhaça por digestão anaeróbia reduz a carga de matéria orgânica, e consequentemente o potencial de emissão de GEEs, pois esse material é convertido a biogás e biofertilizante com menor teor de C lábil, sem apresentar grandes alterações no seu potencial como fertilizante na agricultura (WILKIE; RIEDESEL; OWENS, 2000).

A produção de biogás através da digestão anaeróbia da vinhaça pode ser uma importante ação mitigadora das emissões de GEEs no Brasil, pois o biogás (composto principalmente por CH₄) pode ser utilizado como combustível para geração de energia e CO₂, resultante da combustão não é computado no inventário de GEEs, pois se tratar de um resíduo e assume-se que este é biogênico (IPCC, 2007), o que resulta em um elevado abatimento das emissões de GEEs.

O processamento anaeróbio da vinhaça remove cerca de 72% da DQO (SOUZA; FUZARO; POLEGATO, 1992), além de reduzir a proporção DBO/DQO, o que indica menor presença de C-lábil no seu efluente. A digestão anaeróbia não remove nitrogênio, porém sua forma disponível pode ser alterada. Com a aplicação de um efluente com menor C-lábil no solo a tendência é que as emissões de N₂O sejam menores (PAREDES et al., 2014). Isso evidencia a importância de conhecer todos os fatores relacionados com as reações que resultam em GEEs. Um aspecto que complica o problema é o ambiente heterogêneo encontrado no solo.

É sabido que a desnitrificação resulta da interação de nitrato como receptor de elétrons, com a matéria orgânica como doador de elétrons. Apresentando estes elementos

essenciais, em um ambiente com potencial redox favorável (entre 500 e 200 mV), o solo emitirá N_2O para a atmosfera (LI, 2011).

Assim, com um processamento da vinhaça que venha diminuir a quantidade de C orgânico, é possível que ocorra redução na emissão de GEEs. Dentre os processos de tratamento da vinhaça para remoção da carga orgânica encontra-se o processamento anaeróbio, que ganha destaque por suas vantagens, largamente conhecidas, relativas à recuperação da energia química, baixo custo operacional e baixa produção de lodo, entre outras.

Os fluxos dos GEEs provêm de reações de oxirredução que ocorrem no solo, as quais resultam da interação de três fatores: potencial redox, presença de doadores de elétrons e de aceptores de elétrons. Se um deles estiver limitado ou ausente, a produção de GEEs será reduzida, guiando as medidas de mitigação nos sistemas agrícolas (LI, 2011).

No trabalho de Paredes et al., (2014) pôde-se observar que quando a vinhaça foi aplicada previamente à aplicação de ureia houve menor emissão de N_2O , isso indica que o C lábil utilizado na desnitrificação pode ter sido utilizado em outras reações, fazendo com que quando o NO_3^- , receptor de elétrons da desnitrificação, for adicionado não haja C lábil na mesma quantidade que havia na aplicação da vinhaça após a adição da ureia. No mesmo trabalho foi verificado que a vinhaça envelhecida (coletada a 1 km da lagoa de armazenamento) apresentou menores emissões de N_2O o que fortalece a hipótese de que havendo redução na quantidade de C orgânico a emissão de N_2O tende a reduzir.

Portanto, uma forma eficiente de mitigar essas emissões pode ser o processamento anaeróbio da vinhaça, removendo o C orgânico prontamente disponível para ser utilizada como doador de elétrons no processo de desnitrificação (MORAES et al., 2014).

A digestão não é prática usual de processar vinhaça em grande escala, atualmente, pelo biogás não ser valorizado como um biocombustível alternativo e a fertirrigação da vinhaça *in natura* ser amplamente difundida, pois é a forma mais barata e simples de aplicação desse subproduto no solo de acordo com as legislações atuais. Além disso, os estudos referentes à biodigestão da vinhaça são empíricos e ainda não permitem a construção segura de plantas de tratamento em escala real. Portanto a viabilidade da biodigestão da vinhaça depende de esforços governamentais, da comunidade científica e agências ambientais (MORAES et al., 2014).

O Plano Paulista de Energia 2020 leva em consideração o potencial da vinhaça para a produção de biogás (SÃO PAULO, 2012). Uma forma de incentivar a implantação dessa tecnologia é quantificar seus impactos ambientais, pois dessa forma o governo pode prover

incentivos financeiros para utilização desse manejo mais sustentável. A indústria sucroalcooleira também conseguirá certificações ambientais internacionais como a Bonsucro “*Better Sugar Cane Initiative*” (2011), agregando valor ao seu produto final.

Devido às características indicadas na literatura, a aplicação da vinhaça processada anaerobiamente no solo pode ser uma alternativa para a aplicação da vinhaça *in natura* que reduz as emissões de GEEs sem afetar a produtividade da cana-de-açúcar.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Solo

Foi coletado solo da camada 0 a 20 cm de um Latossolo Vermelho (EMBRAPA, 2013) localizado na cidade de Ibaté – SP sob condição climática Cwa, segundo Koppen. Este solo se encontra sob cultivo comercial de cana-de-açúcar por mais de 15 anos, apresentando densidade do solo (D_s) de $1,165 \pm 0,07 \text{ g cm}^{-3}$ e as características físico-químicas de acordo com a Tabela 3. O material coletado foi seco a 50°C durante cinco dias, e posteriormente peneirado com malha de 4 mm de abertura.

Tabela 3. Características físicas e químicas do solo.

Características do Solo	
Areia (g kg^{-1})	163
Silte (g kg^{-1})	270
Argila (g kg^{-1})	568
pH (CaCl_2)	5,2
C_{org} (g kg^{-1})	13
CTC_{pH7} ($\text{mmol}_c\text{dm}^{-3}$)	134,3
SB ($\text{mmol}_c\text{dm}^{-3}$)	36,3
V (%)	27
N_{total} (g kg^{-1})	1,4
C_{org} : carbono orgânico; N_{total} :nitrogênio total; CTC_{pH7} : capacidade de troca de cátions; SB: soma de bases.	

O solo seco foi pesado e de acordo com sua densidade de campo, foi colocado 4,115 kg de solo, para compor a camada 0-20 de um coluna de PVC (25 cm de altura e 15 cm de diâmetro) com pequenas aberturas de 2 mm na parte inferior para não formar zona anaeróbia na parte inferior da coluna, representada pela Figura 2.

O solo acomodado nas colunas de PVC apresentou capacidade de retenção de água $0,3799 \text{ mm}^3\text{mm}^{-3}$, determinada à uma pressão de 0,1 bar. Após as colunas serem alocadas em uma casa de vegetação localizada do Laboratório Max Feffer do Departamento de Genética da ESALQ-USP, foi adicionada água até capacidade de retenção do solo, e ele secou naturalmente até 53% do seu potencial de reter água, assim foi mantido por 15 dias até a

adição dos tratamentos quando 60% do seu espaço poroso passou a ser preenchido por água após a aplicação dos tratamentos (Figura 3). A umidade do solo foi mantida durante os 90 dias de experimento por pesagem e aspersão de água diariamente, sendo realizada com pelo menos 12 horas antes das coletas para não haver influência no fluxo dos gases.

Figura 2. Colunas de PVC utilizada para acomodar o solo e coletar amostras de gases pelo método das câmaras estáticas.

Figura 3. Camada de 0 a 20 cm de um Latossolo Vermelho com aplicação superficial de ureia em uma coluna de solo com um *headspace* de 5 cm.

4.2. Vinhaça *in natura* e processada

A vinhaça *in natura* foi coletada diretamente da entrada de uma lagoa armazenamento na Usina da Serra, localizada na cidade de Ibaté - SP, onde esse subproduto é mantido por algumas horas até a sua distribuição para o campo através de bombeamento.

Tabela 4. Caracterização das vinhaças utilizadas no experimento.

		<i>In natura</i>	Processada
pH		3,8	7,7
Densidade	g.ml ⁻¹	0,93	0,94
Resíduo seco a 100°C	g.L ⁻¹	15,65	13,04
M.O.-Total	g.L ⁻¹	11,48	4,97
C-Total	g.L ⁻¹	6,38	2,79
RM-total	g.L ⁻¹	4,17	8,07
RM-insolúvel	g.L ⁻¹	0,12	0,09
RM-solúvel	g.L ⁻¹	4,05	7,98
N-total	g.L ⁻¹	0,31	0,18
P (P ₂ O ₅)	g.L ⁻¹	0,1	0,07
K (K ₂ O)	g.L ⁻¹	1,39	1,27
Ca	g.L ⁻¹	0,47	0,42
Mg	g.L ⁻¹	0,24	0,22
S	g.L ⁻¹	0,22	0,06
C/N		21/1	15/1

M.O. = matéria orgânica; RM = resíduo mineral

A vinhaça processada foi coletada na saída de um reator anaeróbio UASB de escala piloto com capacidade de 60 L de volume de reação, representado pelo fluxograma da Figura 4, alimentado com carga orgânica volumétrica de 17,5 kg DQO m⁻³ dia⁻¹ e tempo de detenção hidráulico (TDH) de 24 h, com recirculação de 400%, apresentando capacidade de remoção de DQO variando entre 80% e 90%. Informações mais detalhadas são encontradas no trabalho de Alves (2015). As duas formas de vinhaça foram caracterizadas (Tabela 4), congeladas logo após sua coleta até a sua aplicação ao solo.

Figura 4. Fluxograma do reator anaeróbio em que foi coletado o efluente utilizado pelo presente trabalho (ALVES, 2015).

4.3. Planejamento experimental

As colunas de solo foram numeradas de 1 a 24, resultando em quatro réplicas por tratamento. As colunas foram distribuídas aleatoriamente em um delineamento inteiramente casualizado ao longo de uma bancada (Figura 5), dentro de uma casa de vegetação.

No tratamento controle não houve nenhum tipo de aplicação de fertilizante. Nos tratamentos onde houve aplicação de vinhaça a dosagem foi equivalente à máxima recomendada pela CETESB de $150 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$, e onde a ureia foi adicionada a dosagem foi de 100 kg N ha^{-1} , convertida de acordo com a área da superfície da coluna de solo de $0,0177 \text{ m}^2$, sendo o nitrogênio unicamente fornecido pelo fertilizante mineral ou de forma conjunta entre os dois tipos de vinhaça com ureia, resultando em seis tratamentos (Tabela 5). Nos tratamentos onde não houve adição de efluente líquido, foi adicionado o mesmo volume de água para a umidade do solo não ser fator de diferença entre os tratamentos. Portanto, pode-se observar a dosagem de nitrogênio e carbono adicionado ao solo em cada tratamento na Tabela 5.

Figura 5. Distribuição das colunas de solo na casa de vegetação.

Tabela 5. Dosagem de nitrogênio e carbono adicionado pelos diferentes tratamentos avaliados.

Tratamento	Dose de nitrogênio (kg N ha ⁻¹)			Dose de carbono (kg C ha ⁻¹)
	Vinhaça	Ureia	Total	
Vinhaça <i>in natura</i>	47	-	47	957
Vinhaça processada	27	-	27	419
Ureia	-	100	100	-
Vinhaça <i>in natura</i> e ureia	47	53	100	957
Vinhaça Processada e Ureia	27	73	100	419

4.4. Coleta de gases

Durante os primeiros 60 dias as colunas de solo foram fechadas uma vez a cada dois dias, durante 30 minutos entre às 9h e 10h (SAVAGE; PHILLIPS; DAVIDSON, 2014), com uma tampa com encaixe para cada coluna provida de encaixe para seringas plásticas, as quais eram

utilizadas para coletar 60 mL de gás nos tempos 0, 15 e 30 minutos, em seguida o gás foi transferido para *vials* de 20 mL com vácuo. Após esse período inicial as amostragens ocorreram a cada três dias nos 30 dias posteriores, totalizando 40 dias de coletas. Em cada dia foram obtidas 72 amostras de gás, totalizando 2880 amostras de gases analisadas.

As concentrações de N₂O, CO₂ e CH₄ foram determinadas, por cromatografia gasosa no equipamento Shimadzu GC-2014® localizado no laboratório de cromatografia da UFSCar no campus de Sorocaba - SP. O N₂O e CO₂ foram detectados por ECD (*Electron Capture Detector*) e o CH₄, por meio de FID (*Flame Induced Detector*).

O fluxo dos gases foi calculado pela alteração linear da concentração dos gases com o tempo de incubação no interior da câmara, de acordo com a seguinte equação (JANTALIA et al., 2008):

$$F = \left(\frac{\Delta C}{\Delta t} \right) \left(\frac{V}{A} \right) \left(\frac{m}{V_m} \right) \quad (4)$$

Em que: F = fluxo de cada gás; $\frac{\Delta C}{\Delta t}$ = alteração da concentração do gás em função do tempo em que a câmara fica fechada (mol⁻¹h⁻¹); V = volume da câmara utilizada na amostragem (m³); A = área da câmara (m²); m = massa molar de cada gás (g mol⁻¹); V_m = volume molar da câmara (m³ mol⁻¹).

O valor do fluxo obtido foi multiplicado por 48 de forma a representar o fluxo diário, uma vez que a amostragem é de 0,5 h, o fluxo acumulado foi calculado pela interpolação linear entre os dias das amostragens. Os resultados dos fluxos de CH₄ foram expressos em µg C m⁻² d⁻¹, de CO₂ em g C m⁻² d⁻¹ e de N₂O em mg N m⁻² d⁻¹.

Os valores acumulados de N₂O emitidos para a atmosfera por cada tratamento foram subtraídos dos valores encontrados pelo tratamento onde não houve adição de N, com o intuito de obter o percentual de nitrogênio adicionado por cada tratamento convertido em N₂O (fator de emissão) (IPCC, 2007).

4.5. Análise estatística

A estatística descritiva foi aplicada para se obter a frequência (média, mediana, desvio-padrão, coeficiente de variação, valor mínimo e máximo) e distribuição (curtose e assimetria) no fluxo dos gases. Foi feita a remoção de valores *outliers* de cada dia de coleta para cada tratamento por meio do teste de Thompson Tau (THOMPSON, 1935). Os valores

finais foram submetidos à *one way ANOVA post hoc* Tukey ($p < 0,10$) para a comparação das médias de cada tratamento entre si, utilizando o software Minitab 17.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Resultados

5.1.1. Metano

Os valores médios dos fluxos diários de metano alteraram-se entre $-172,4 \mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2}\text{dia}^{-1}$ e $150,3 \mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2}\text{dia}^{-1}$ no tratamento controle, o menor valor foi produzido no 17º dia de experimento e o maior no 11º dia, os valores médios se apresentaram valores negativos em 21 dos 40 dias amostrados. Onde a vinhaça *in natura* foi aplicada ao solo, os fluxos médios variaram entre $-153,4 \mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2}\text{dia}^{-1}$ e $87,3 \mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2}\text{dia}^{-1}$, o menor fluxo ocorreu no 7º dia e o maior no 31º, 21 dos dias amostrados apresentaram fluxos negativos. No solo sob efeito da vinhaça processada os valores médios das emissões mantiveram-se entre $-209,5 \mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2}\text{dia}^{-1}$ e $299,3 \mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2}\text{dia}^{-1}$, o pico negativo aconteceu no 9º dia do período avaliado e o positivo no 15º, 90% da emissão total de metano ao longo dos 90 dias ocorreram nos primeiros 24 dias, dos fluxos diários mensurados apenas 13 dos 40 dias de coleta apresentaram valores negativos. Quando foi adicionada ureia ao solo, os fluxos médios diários de metano variaram de $-201,1 \mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2}\text{dia}^{-1}$ a $175,0 \mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2}\text{dia}^{-1}$, atingindo seu menor fluxo no 27º dia do experimento e o maior no 29º, dos 40 dias amostrados 29 apresentaram fluxo negativo. Quando o solo esteve sob aplicação de ureia com vinhaça *in natura*, as emissões médias mantiveram-se entre $-231,3 \mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2}\text{dia}^{-1}$ e $167,0 \mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2}\text{dia}^{-1}$, o menor valor ocorreu no 17º dia e o maior no 9º, 25 dos 40 dias de coleta apresentaram fluxo negativo. No solo sob efeito da ureia com a vinhaça processada, os fluxos médios diários ocorreram entre $-146,1 \mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2}\text{dia}^{-1}$ e $133,4 \mu\text{g C-CH}_4 \text{ m}^{-2}\text{dia}^{-1}$, a menor emissão aconteceu no 27º dia após a aplicação dos tratamentos e a maior no 19º dia, apresentando 25 dias de coleta com fluxo negativo (Figura 6).

Ao longo dos 90 dias de experimento o fluxo de CH_4 não apresentou um comportamento padrão com pico bem determinado, os solos apresentaram-se fluxos de CH_4 acumulados negativos, exceto onde a vinhaça processada foi adicionada, em geral também apresentam grande amplitude dos dados e um elevado coeficiente de variação (Tabela 6).

O solo onde a vinhaça processada foi adicionada foi o único que apresentou fluxo médio positivo, diferindo de todos os outros tratamentos avaliados, como o controle ($p = 0,028$), vinhaça *in natura* ($p = 0,016$), ureia ($p = 0,004$), vinhaça *in natura* com ureia ($p = 0,003$), vinhaça processada com ureia ($p = 0,048$) e ureia ($p = 0,004$) (Figura 7).

Figura 6. Representação em box-plot das emissões diárias de CH₄ ao longo dos 90 dias avaliados para as colunas de solo fertilizadas; a) sem adição de vinhaça; b) vinhaça *in natura*; c) vinhaça processada; d) ureia; e) vinhaça *in natura* com ureia; vinhaça processada com ureia. A linha tracejada representa a quebra de escala dos gráficos.

Tabela 6. Estatística descritiva das emissões acumuladas de CH₄ pelos tratamentos avaliados ao longo dos 90 dias de experimento.

Tratamentos	Parâmetros								
	n	Média	D.P.	C.V.	Mínimo	Mediana	Máximo	Assimetria	Curtose
Controle	4	-601	1720	-286,30	-2538	-376	888	-0,27	-4,44
Vinhaça <i>in natura</i>	4	-1176	1790	-152,20	-3150	-1374	1193	0,65	1,65
Vinhaça Processada	4	2592	1412	54,47	980	2596	4196	-0,01	-2,01
Ureia	4	-2760	1967	-71,27	-5093	-2790	-368	0,08	0,40
Vinhaça <i>in natura</i> + Ureia	4	-1533	866	-56,52	-2665	-1441	-584	-0,60	1,08
Vinhaça Processada + Ureia	4	-590	2143	-363,08	-2643	-1058	2397	1,19	1,95

D.P: desvio padrão, C.V: coeficiente de variação.

Figura 7. Emissão acumulada de CH₄ ao longo dos 90 dias de experimento, tratamentos seguidos da mesma letra minúscula não diferiram estatisticamente pelo teste de Tukey ($p < 0,10$).

5.1.2. Dióxido de carbono

Os fluxos médios diários de CO₂ mantiveram-se estáveis no solo controle durante o experimento, apresentando valor médio dos 40 dias de coletas de 0,278 g C-CO₂ m⁻²dia⁻¹, a menor emissão (0,093 g C-CO₂ m⁻²dia⁻¹) ocorreu no dia 70 e a maior (0,885 g C-CO₂ m⁻²dia⁻¹)

ocorreu no 85º dia do experimento. A adição de vinhaça *in natura* ao solo provocou um estímulo ao fluxo de CO₂, provocando um pico no 3º dia de experimento, emitindo 4,794 g C-CO₂ m⁻²dia⁻¹. O tratamento com vinhaça processada também provocou um estímulo a emissão de CO₂, resultando em um pico de 1,146 g C-CO₂ m⁻²dia⁻¹ logo no primeiro dia do experimento. A adição de ureia não provocou pico de emissão de CO₂, apresentando uma emissão diária média (0,398 g C-CO₂ m⁻²dia⁻¹) estável ao longo dos 90 dias de experimento. A adição vinhaça *in natura* ao solo junto da ureia também provocou um estímulo ao fluxo de CO₂, no terceiro dia do experimento notou-se um pico de 4,812 g C-CO₂ m⁻²dia⁻¹. A interação da vinhaça processada com ureia no solo resultou em um estímulo à produção de CO₂, observada pelo maior fluxo (1,734 g C-CO₂ m⁻²dia⁻¹) ocorrer no primeiro dia de experimento (Figura 8).

Ao final dos 90 dias avaliados, os fluxos de CO₂ apresentaram estabilidade, os valores médios do fluxo acumulado de cada tratamento apresentou distribuição normal com valores consistentes, resultando em baixo coeficiente de variação (Tabela 7).

A adição da vinhaça *in natura* apresentou, ao final dos 90 dias, maior emissão de CO₂ em relação ao tratamento com vinhaça processada com ureia ($p = 0,097$), ureia ($p = 0,085$), controle ($p = 0,028$) e vinhaça processada ($p = 0,017$). A interação da vinhaça *in natura* com a ureia no solo resultou em uma maior produção de CO₂ em relação ao solo controle ($p = 0,019$) e à adição de vinhaça processada ($p = 0,005$). Após 90 dias da aplicação do solo onde foi adicionada vinhaça processada com ureia a emissão de CO₂ foi superior ao solo onde a vinhaça processada foi adicionada sozinha ($p = 0,025$). A adição de ureia ao solo provocou fluxo acumulado superior ao solo com aplicação de vinhaça processada ($p = 0,054$) (Figura 9).

Figura 8. Representação em box-plot das emissões diárias de CO₂ ao longo dos 90 dias avaliados para as colunas de solo fertilizadas; a) sem adição de vinhaça; b) vinhaça *in natura*; c) vinhaça processada; d) ureia; e) vinhaça *in natura* com ureia; vinhaça processada com ureia. A linha tracejada representa a quebra de escala dos gráficos.

Tabela 7. Estatística descritiva das emissões acumuladas de CO₂ pelos tratamentos controle, com ureia, com vinhaça *in natura* e ureia e com vinhaça processada e ureia ao longo dos 90 dias de experimento.

Tratamentos	Parâmetros								
	n	Média	D.P.	C.V.	Mínimo	Mediana	Máximo	Assimetria	Curtose
Controle	4	25,8	7,96	30,87	17,06	25,09	35,85	0,45	-0,03
Vinhaça <i>in natura</i>	4	60,2	22,5	37,33	39,2	56,7	88,1	0,56	-2,28
Vinhaça Processada	4	22,1	5,44	24,59	18,35	20,01	30,11	1,77	3,15
Ureia	4	35,1	9,41	26,80	25,57	33,77	47,31	0,69	-0,34
Vinhaça <i>in natura</i> + Ureia	4	45,0	9,01	20,04	38,94	41,28	58,39	1,91	3,72
Vinhaça Processada + Ureia	4	36,7	8,24	22,45	26,56	37,20	45,84	-0,30	-0,70

D.P: desvio padrão, C.V: coeficiente de variação.

Figura 9. Emissão acumulada de CO₂ ao longo dos 90 dias de experimento, tratamentos seguidos da mesma letra minúscula não diferiram estatisticamente pelo teste de Tukey ($p < 0,10$).

5.1.3. Óxido nitroso

O solo onde não foi adicionado nenhum tratamento teve o seu menor fluxo médio ($-70,0 \mu\text{g N-N}_2\text{O m}^{-2}\text{dia}^{-1}$) no terceiro dia, e seu maior fluxo ($453,1 \mu\text{g N-N}_2\text{O m}^{-2}\text{dia}^{-1}$) no 85º dia avaliado, apresentando um valor médio de $84 \mu\text{g N-N}_2\text{O m}^{-2}\text{dia}^{-1}$ entre os 40 fluxos medidos sendo que em 5 coletas o fluxo foi negativo. Onde a vinhaça *in natura* foi adicionada o menor fluxo ($-50,5 \mu\text{g N-N}_2\text{O m}^{-2}\text{dia}^{-1}$) ocorreu no 61º dia, e provocou um pico nas emissões ($1.863,8 \mu\text{g N-N}_2\text{O m}^{-2}\text{dia}^{-1}$) no 1º dia, apesar do seu pico inicial houve 11 dias de coletas com fluxo negativo, foram emitidos 90% do N_2O acumulado ao final dos 90 dias em 81. O solo sob efeito da aplicação de vinhaça processada não apresentou um pico claro e resultou em um fluxo médio de $138 \mu\text{g N-N}_2\text{O m}^{-2} \text{dia}^{-1}$, dos 40 fluxos amostrados três apresentaram valores negativos, precisando de 67 dias para emitir 90% do total acumulado ao longo do experimento. A ureia adicionada ao solo estimulou a emissão de N_2O , apresentando fluxo crescente até atingir o seu pico ($7.179,6 \mu\text{g N-N}_2\text{O m}^{-2}\text{dia}^{-1}$) no 17º dia, apresentando fluxo negativo apenas no primeiro dia após à fertilização, 90% da emissão desse tratamento ocorreu nos primeiros 51 dias. A fertilização do solo com vinhaça *in natura* com ureia provocou um pico ($6.017,2 \mu\text{g N-N}_2\text{O m}^{-2}\text{dia}^{-1}$) nas emissões de N_2O no 3º dia após a aplicação no solo, nos 40 dias em que as amostras de gases foram coletadas quatro apresentaram fluxo negativo, nos primeiros 23 dias foi emitido 90% do total de óxido nitroso produzido ao longo do experimento. Após a adição da vinhaça processada com ureia ao solo o fluxo foi crescente até atingir o pico ($14.406,1 \mu\text{g N-N}_2\text{O m}^{-2}\text{dia}^{-1}$) no 17º dia de experimento, não apresentando fluxo negativo em nenhum dia de amostragem, 45 dias foram necessário para a produção de 90% do total de N_2O obtido ao final do experimento (Figura 10).

Ao final dos 90 dias de experimento os fluxos de N_2O apresentavam-se estáveis, resultando em fluxo acumulado com distribuição normal e valores aceitáveis de coeficiente de variação (Tabela 8).

O fluxo acumulado do solo onde foi adicionada a vinhaça processada com ureia foi superior aos solos com fertilizados com vinhaça *in natura* com ureia ($p = 0,041$), vinhaça processada ($p = 0,016$), vinhaça *in natura* ($p = 0,015$) e controle ($p = 0,015$). A adição de ureia no solo apresentou fluxo médio acumulado superior à vinhaça *in natura* com ureia ($p = 0,096$), vinhaça processada ($p = 0,024$), à vinhaça *in natura* ($p = 0,021$) e ao controle ($p = 0,022$). A fertilização do solo com vinhaça *in natura* com ureia resultou em um fluxo acumu-

Figura 10. Representação em box-plot das emissões diárias de N₂O ao longo dos 90 dias avaliados para as colunas de solo fertilizadas; a) sem adição de vinhaça; b) vinhaça *in natura*; c) vinhaça processada; d) ureia; e) vinhaça *in natura* com ureia; vinhaça processada com ureia. A linha tracejada representa a quebra de escala dos gráficos.

-lado superior à vinhaça processada ($p = 0,028$), à vinhaça *in natura* ($p = 0,016$) e ao controle ($p = 0,018$) (Figura 11).

Tabela 8. Estatística descritiva das emissões acumuladas de N_2O pelos tratamentos controle, com vinhaça *in natura* e com vinhaça processada ao longo dos 90 dias de experimento.

Tratamentos	Parâmetros								
	n	Média	D.P.	C.V.	Mínimo	Mediana	Máximo	Assimetria	Curtose
Controle	4	7,54	6,90	91,58	0,82	7,85	13,62	-0,04	-5,75
Vinhaça <i>in natura</i>	4	6,64	2,78	41,85	3,62	6,56	9,82	0,12	-2,69
Vinhaça Processada	4	12,14	13,43	110,59	1,00	8,16	31,26	1,44	2,04
Ureia	4	199,4	124,5	62,43	60,4	212,3	312,7	-0,24	-4,48
Vinhaça <i>in natura</i> + Ureia	4	70,9	38,4	54,19	29,6	66,9	120,2	0,54	0,09
Vinhaça Processada + Ureia	4	302,8	174,2	57,53	145,5	305,5	454,5	-0,00	-5,97

D.P: desvio padrão, C.V: coeficiente de variação.

Figura 11. Emissão acumulada de N_2O ao longo dos 90 dias de experimento, tratamentos seguidos da mesma letra minúscula não diferiram estatisticamente pelo teste de Tukey ($p < 0,10$).

5.1.3.1. Fatores de emissão

Os tratamentos onde foram adicionadas menores quantidades de nitrogênio apresentaram fatores de emissões também inferiores aos demais, a vinhaça *in natura* proporcionou um fator de emissão de -0,02% enquanto a vinhaça processada resultou em um fator de emissão de apenas 0,17%, tais tratamentos representam aplicação de nitrogênio nas doses de 46,5 kg N ha⁻¹ e 27 kg N ha⁻¹, respectivamente.

O tratamento que resultou em maior fator de emissão foi onde foi adicionada a vinhaça processada com ureia ao solo (2,95%), seguido do tratamento onde foi adicionada somente ureia (1,92%), seguida da vinhaça *in natura* com ureia (0,63%), sendo que nesses tratamentos foi adicionada a mesma quantidade de nitrogênio por hectare (100 kg N ha⁻¹). Se considerarmos que o fluxo de N₂O utilizou apenas o N adicionado pela ureia devido ao baixo fator de emissão dos dois tipos de vinhaça, o fator de emissão da ureia com a vinhaça processada foi de 4,04% e com a vinhaça *in natura* foi de 1,18%.

Tabela 9. Fatores de emissão de N₂O para os diferentes tratamentos avaliados.

Tratamento	Dose de nitrogênio (kg N ha ⁻¹)			Fator de emissão (%)	Fator de emissão da ureia (%)
	Vinhaça	Ureia	Total		
Vinhaça <i>in natura</i>	47	-	47	-0,02	-
Vinhaça processada	27	-	27	0,17	-
Ureia	-	100	100	1,92	1,92
Vinhaça <i>in natura</i> + Ureia	47	53	100	0,63	1,18
Vinhaça processada + Ureia	27	73	100	2,95	4,04

5.2. Discussão

5.2.1. Metano

São dois os principais grupos de organismos que governam a emissão e consumo de metano, as *archeas* metanogênicas e as bactérias metanotróficas, ambas estão presentes no solo e são controladas principalmente pela presença ou não de oxigênio, sendo que o primeiro grupo predomina em ambiente anóxico e o segundo em ambiente óxico (CONRAD, 2007).

O fluxo diário de metano apresenta um comportamento errático em solos, mostrando a dinamicidade dos processos responsáveis pela produção do gás (CARMO et al., 2013), de modo à quantidade de C-CH₄ emitida à atmosfera diariamente variar muito em todos os materiais avaliados, podendo inverter o fluxo positivo para negativo em um curto intervalo de tempo, o contrário também é verdadeiro.

Após a aplicação de vinhaça processada, a emissão acumulada de metano ao longo dos 90 dias avaliados a apresentou, diferentemente dos demais tratamentos, valor positivo (Tabela 7). A interação desse material com o solo provoca um estímulo nas atividades metanogênicas, conversão da matéria orgânica em CH₄. Esse efluente advém de um reator anaeróbico onde passou por um processamento biológico cujo objetivo foi produzir CH₄, ao ser aplicado no solo, a vinhaça processada adiciona uma microbiota rica em *archeas* metanogênicas e outros organismos adaptados à produção de CH₄ (STAMS et al., 2012), provocando até o dia 25 do experimento a emissão de 94% do valor acumulado ao final do experimento.

Quando foi adicionado conjuntamente à ureia, a vinhaça processada apresentou valores de fluxo de metano acumulado negativo, pois o nitrogênio pode ser um fator limitante para o crescimento e atividade das bactérias consumidoras de metano (BODELIER; LAANBROEK, 2004).

A fertilização nitrogenada já foi identificada como influência positiva na metanogênese (STEUDLER et al., 1989). Porém, Bodelier & Laanbroek (2004) indicaram, assim como o presente trabalho, que o nitrogênio também pode ser fator limitante para o crescimento das bactérias metanotróficas, responsáveis pela oxidação do CH₄ à CO₂, e até mesmo ser essencial para a atividade de enzimas metano-oxidante.

Portanto, em um solo com a presença de ambos os ambientes (óxicos e anóxicos) ao longo do perfil, pode-se concluir que a adição de fertilizante nitrogenado pode estimular o crescimento dos microorganismos responsáveis pela oxidação do metano, e até ativar enzimas metano-oxidantes.

5.2.2. Dióxido de carbono

A adição da vinhaça *in natura* e da mesma vinhaça com ureia estimulou a emissão de CO₂, atingindo o pico do fluxo no terceiro dia do experimento, a primeira semana foi responsável por mais de 30% do fluxo acumulado para ambos os tratamentos, enquanto no solo controle esse mesmo período foi responsável por apenas 8%. A vinhaça *in natura* é uma fonte de C lábil para os microrganismos presentes no solo, portanto, a fertirrigação estimula as emissões de CO₂ (CARMO et al., 2013).

Ao final dos 90 dias de experimento, o fluxo acumulado de CO₂ produzido pelos tratamentos com vinhaça *in natura* foi superior aos tratamentos onde houve adição de vinhaça processada e controle (responsáveis pelas menores adição de C e N), resultado diretamente proporcional à quantidade adicionada de matéria orgânica de 957 kg C ha⁻¹, superior aos demais tratamentos (CAYUELA et al., 2014).

A adição da vinhaça processada, por outro lado, apesar de adicionar carbono ao solo não estimulou a produção de CO₂. O processamento anaeróbico utiliza a matéria orgânica prontamente disponível para a produção de biogás (CLEMENS et al., 2006), resultando em um efluente com material orgânico menos acessível aos microrganismos e consequentemente menor emissão de dióxido de carbono.

Apesar de apresentar uma matéria orgânica mais recalcitrante, a adição da ureia a vinhaça processada provocou um estímulo a conversão de matéria orgânica em CO₂, a biodegradabilidade de um resíduo está relacionada com a sua relação C:N (CAYUELA et al., 2010a), ou seja, a maior disponibilidade de N estimula degradação da matéria orgânica (NICOLARDOT; RECOUS; MARY, 2001).

Por outro lado, o CO₂ não vem necessariamente da degradação matéria orgânica do material adicionado pela vinhaça processada anaerobiamente, pois quando aplicada junto com a ureia o fluxo acumulado de CO₂ foi muito próximo ao tratamento em que a ureia foi adicionada sozinha, mostrando que a matéria orgânica adicionada pouco influenciou no fluxo desse gás, pois efluentes de reatores de digestão anaeróbia apresentam matéria orgânica em formas mais dificilmente degradáveis pelos microrganismos (BERTORA et al., 2008).

5.2.3. Óxido nitroso

A fertilização do solo tanto com vinhaça *in natura* e quanto vinhaça processada não apresentaram estímulo à produção de N_2O em relação ao solo controle, devido, principalmente, à pequena quantidade de N adicionado em formas disponíveis aos processos responsáveis pela produção de óxido nitroso.

A quantidade adicionada tanto de C-lábil quanto de nitrogênio — substratos fundamentais à desnitrificação (FIRESTONE; DAVIDSON, 1989) — pela vinhaça *in natura* com ureia ao solo não implicou em maior fluxo acumulado em relação à vinhaça processada com ureia. Apesar de provocar um pico de emissão no terceiro dia após sua aplicação no solo, o fluxo de N_2O proveniente da aplicação de vinhaça *in natura* com ureia durante os primeiros 23 dias do experimento corresponderam a 91% do acumulado ao final dos 90 dias, foi inferior tanto ao tratamento em que foi adicionada vinhaça processada com ureia, o qual levou mais tempo para produzir um pico no 17º dia de experimento e levou 45 para emitir 90% do seu total, quanto ao tratamento com apenas ureia, o qual também demorou 17 dias para formar o pico de suas emissões e 51 dias para emitir 90% do total emitido no final dos 90 dias.

O maior fluxo de N_2O — propiciado pela adição de vinhaça processada com a ureia ao solo — mostrou a menor adição de doadores de elétrons como um fator não limitante à produção de N_2O no presente trabalho, contrariando a hipótese inicial prevista nesse trabalho.

A adição da vinhaça *in natura* com ureia ao solo resultou em um menor fluxo acumulado até mesmo quando a ureia foi adicionada sozinha ao solo, possivelmente a matéria orgânica da vinhaça imobilizou parte do N adicionado pela ureia na forma de N orgânico (VELTHOF; KUIKMAN; OENEMA, 2003), reduzindo a quantidade de N disponível para ser convertido a N_2O .

A forma com que o nitrogênio se apresenta no solo determina quais os processos de perda que ocorrerão em cada solo, a adição de $N-NO_3^-$ se mostrou como uma maneira de reduzir as emissões de N_2O em solos bem aerados, como os encontrados no Brasil. No presente trabalho a vinhaça *in natura* com ureia adiciona ao solo uma quantidade menor de $N-NH_4^+$ proveniente da ureia em relação à vinhaça processada com ureia, resultando em uma menor emissão de N_2O proveniente, principalmente, do processo de nitrificação (SOARES et al., 2016).

Além da disponibilidade e as formas de N no solo, a vinhaça *in natura* contém uma população microbiana própria, mostrada recentemente como estimulante das emissões de N_2O

após a sua adição ao solo (PITOMBO et al., 2015), justificando as altas emissões desse gás em solos fertirrigados com esse substrato.

Ferraz Júnior, Etchebehere & Zaiat (2015) estudaram os microrganismos relacionados à produção de hidrogênio a partir da vinhaça, e relataram três genus do *phylum Firmicutes*, coincidentes ao trabalho do Pitombo et al. (2015), relacionado à emissão de N_2O . Eles pertencem ao genus *Lactobacillus*, *Clostridium* e *Megasphaera*, respectivamente. Além disso, os genus *Thermoanaerobacterium*, *Oxobacter* e *Calormator*, as Famílias *Syntrophomonadaceae*, *Ruminococcaceae* *Lachnospiraceae*, e a ordem *Thermoanaerobacterales*, além do genus *Suterella* pertencente ao *Phylum Proteobacteria* foram encontrados no reator do trabalho de Ferraz Júnior, Etchebehere & Zaiat (2015) e podem estar relacionados à emissão de gases do efeito estufa, assim como outras espécies que o trabalho não apresentou por não ser o foco da pesquisa. Porém, a hipótese de os microrganismos adicionados pela vinhaça processada ao solo estimular as emissões de óxido nitroso deve ser avaliada.

5.2.3.1. Fatores de emissão

Os fatores de emissão calculados pelo presente trabalho estão de acordo com os observados na literatura (Tabela 2), porém os valores encontrados na bibliografia é muito variável, pois são influenciados tanto pela composição do material aplicado como pelo solo em que ele foi adicionado (BUTTERBACH-BAHL et al., 2013a).

O mais importante para o presente trabalho foi observar as diferenças do fator de emissão de óxido nitroso calculada para cada tratamento avaliado para identificar o uso potencial dos dois tipos de vinhaça como ação mitigadora das emissões de óxido nitroso.

A vinhaça processada anaerobiamente proporcionou o fator de emissão (0,17%) próximo à zero, assim como a vinhaça *in natura* (-0,02%), mostrando que a quantidade de nitrogênio adicionada ao solo limitou a atividade e crescimento dos microrganismos que usam esse material como substrato e tem o N_2O como subproduto (FIRESTONE; DAVIDSON, 1989; GROENIGEN et al., 2004).

A aplicação da vinhaça *in natura* resultou em 11 dos 40 dias de coletas com fluxo negativo, ao final do período avaliado o fluxo final desse tratamento foi inferior ao tratamento controle, resultando em um fator de emissão negativo. O consumo de N_2O em solo com vinhaça *in natura* pode ocorrer devido ao elevado teor de matéria orgânica adicionado,

resultando em um processo de desnitrificação mais eficiente, uma relação $N_2O:N_2$ mais baixa (FIRESTONE; DAVIDSON, 1989).

No solo onde o nitrogênio foi adicionado através de ureia, sem interação com fertilizantes orgânicos, o fator de emissão foi intermediário (1,92%) em relação aos tratamentos onde houve interação desses materiais. No caso da interação com o resíduo *in natura* reduziu a proporção de N adicionado que é convertido em N_2O (0,63%) pela adição de resíduos com maior quantidade de carbono solúvel, esse carbono prontamente disponível para as reações pode ter proporcionado menor relação N_2O/N_2 (SENBAYRAM et al., 2012), e essa matéria orgânica também pode ter imobilizado parte do nitrogênio adicionado pela ureia (VELTHOF; KUIKMAN; OENEMA, 2003).

Porém, levando em conta que a vinhaça *in natura* não provocou grande emissão de N_2O quando aplicada sozinha, esse gas resulta do N adicionado pela ureia, ou seja dos 53 kg N ha⁻¹ adicionado pela ureia 1,18% foi convertido à N_2O , valor próximo ao encontrado para a ureia no trabalho de Carmo et al. (2013), e inferior ao valor de quando foi adicionado sozinho, reforçando a ideia de uma desnitrificação mais eficiente e/ou imobilização do N pela matéria orgânica.

Quando a ureia interagiu com a vinhaça processada, os processos responsáveis pela liberação de N_2O foram favorecidos — houve maior quantidade de N convertido à N_2O (2,95%) em relação aos demais tratamentos — o material pode ter causado esse estímulo devido à forma em que o nitrogênio foi adicionado (GROENIGEN et al., 2004) ou pela adição de biomassa particular de um reator anaeróbio mais favoráveis à reações anóxicas como a desnitrificação (PITOMBO et al., 2015).

A vinhaça processada adicionada sozinha ao solo assim como a *in natura* também não provocou estímulo à emissão de N_2O , e se considerarmos apenas o N da ureia adicionada como substrato para a emissão desse gás o fator de emissão é de 4,04% reforçando a ideia de um estímulo causado pelos microrganismos uma vez que a quantidade de N na forma de ureia foi intermediária à adicionada pela ureia sozinha e conjuntamente com a vinhaça.

6. CONCLUSÕES

Com o presente trabalho conclui-se que a aplicação de vinhaça processada ao solo estimula a emissão de CH_4 , assim como a adição de fertilizante nitrogenado junto do efluente pode ser uma alternativa transformar um solo emissor de metano em um ambiente de consumo desse gás.

O processamento anaeróbio da vinhaça pode ser uma alternativa para mitigar as emissões de dióxido de carbono em relação à vinhaça *in natura* devido à sua menor biodegradabilidade e disponibilidade de nitrogênio.

Quando complementada com fertilizante mineral, a vinhaça processada estimulou a emissão de óxido nitroso em relação ao material *in natura*.

Diferente da hipótese inicial do trabalho — esperava-se redução do fluxo de N_2O com a remoção da matéria orgânica — os resultados mostram a necessidade de mais estudos em relação à disponibilização das formas de nitrogênio no solo e os microrganismos adicionados pelo efluente do reator anaeróbio para ajudar a elucidar os mecanismos causadores do estímulo à emissão de óxido nitroso pela interação da vinhaça processada com ureia.

Portanto, mais estudos referentes à dinâmica do nitrogênio e os microrganismos adicionado ao solo pela vinhaça processada.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (OECD), Organisation for Economic Co-operation and Development. **Dataset : OECD-FAO Agricultural Outlook 2014**. Disponível em: <<http://www.oecd.org/>>
- (WMO), World Meteorological Organization. **Greenhouse gas bulletin: the state of greenhouse gases in the atmosphere based on observations through 2009**. Disponível em: <<http://www.wmo.int/gaw/>>.
- ALVES, I. **Caracterização de Grânulos de Reator UASB Empregado no Processamento de Vinhaça**. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP, 2015.
- BATEMAN, E. J.; BAGGS, E. M. Contributions of nitrification and denitrification to N₂O emissions from soils at different water-filled pore space. **Biology and Fertility of Soils**, v. 41, n. 6, p. 379–388, 2005.
- BERTORA, C. et al. Pig slurry treatment modifies slurry composition, N₂O, and CO₂ emissions after soil incorporation. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 40, n. 8, p. 1999–2006, 2008.
- BODELIER, P. L. .; LAANBROEK, H. J. Nitrogen as a regulatory factor of methane oxidation in soils and sediments. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 47, n. 3, p. 265–277, 2004.
- BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **Elementos da Natureza e Propriedades dos Solos**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.
- BUTTERBACH-BAHL, K. et al. Nitrous oxide emissions from soils: how well do we understand the processes and their controls? **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 368, n. 1621, p. 20130122–20130122, 2013.
- BUTTERBACH-BAHL, K.; DANNENMANN, M. Denitrification and associated soil N₂O emissions due to agricultural activities in a changing climate. **Current Opinion in Environmental Sustainability** v.3, p. 389-395, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cosust.2011.08.004>
- CARMO, J. B. DO et al. Infield greenhouse gas emissions from sugarcane soils in Brazil: effects from synthetic and organic fertilizer application and crop trash accumulation. **GCB Bioenergy**, v. 5, n. 3, p. 267–280, 2013.
- CAYUELA, M. L. et al. Nitrous oxide and carbon dioxide emissions during initial decomposition of animal by-products applied as fertilisers to soils. **Geoderma**, v. 157, n. 3-4, p. 235–242, 2010a.
- CAYUELA, M. L. et al. Bioenergy by-products as soil amendments? Implications for carbon sequestration and greenhouse gas emissions. **GCB Bioenergy**, v. 2, p. 201–213, 2010b.
- CAYUELA, M. L. et al. Tracking C and N dynamics and stabilization in soil amended with wheat residue and its corresponding bioethanol by-product: a 13 C/ 15 N study. **GCB Bioenergy**, v. 6, n. 5, p. 499–508, set. 2014.
- CERRI, C. C. et al. Greenhouse gas mitigation options in Brazil for land-use change , livestock and agriculture. **Scientia Agricola**, v. 67, n. 1, p. 102–116, 2010.
- CETESB. **Vinhaça - Critérios e Procedimentos para Aplicação no Solo Agrícola - P4.231**, 2006.
- CLEMENS, J. et al. Mitigation of greenhouse gas emissions by anaerobic digestion of cattle slurry. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 112, n. 2-3, p. 171–177, fev. 2006.
- CONRAD, R. Microbial Ecology of Methanogens and Methanotrophs. **Advances in Agronomy**, v.96, p. 1-63, 2007.
- CRUTZEN, P. J. Atmospheric chemical process of the oxides of nitrogen including nitrous oxide. In: DELWICHE, C. C. (Ed.). **Denitrification, nitrification and atmospheric nitrous oxide**. New York: Wiley, 1981.
- DIAS, N. M. S. **Efeito da aplicação de vinhaça na emissão de gases do efeito estufa e na**

- comunidade desnitrificante e metanogênica do solo.** Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.
- ESPAÑA-GAMBOA, E. et al. Vinasses: characterization and treatments. **Waste management & research**, v. 29, n. 12, p. 1235–50, 2011.
- FERRAZ JÚNIOR, A. D. N.; ETCHEBEHERE, C.; ZAIAT, M. High organic loading rate on thermophilic hydrogen production and metagenomic study at an anaerobic packed-bed reactor treating a residual liquid stream of a Brazilian biorefinery. **Bioresource Technology**, v. 186, p. 81–88, 2015.
- FIRESTONE, M. K.; DAVIDSON, E. A. Microbiological Basis of NO and N₂O production and consumption in soil. In: **Exchange of Trace Gases between Terrestrial Ecosystems and the Atmosphere**. Eds. M.O. Andreae & D.S. Schimel, p. 7 – 21, 1989.
- FIRESTONE, M. K.; FIRESTONE, R. B.; TIEDJE, J. M. Nitrous oxide from soil denitrification: factors controlling its biological production. **Science**, v. 208, n. 4445, p. 749–751, 1980.
- FUESS, L. T.; GARCIA, M. L. Implications of stillage land disposal: a critical review on the impacts of fertigation. **Journal of environmental management**, v. 145, p. 210–29, 2014.
- GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T.; GUARDABASSI, P. The sustainability of ethanol production from sugarcane. **Energy Policy**, v. 36, n. 6, p. 2086–2097, 2008.
- GROENIGEN, J. W. Van et al. Nitrous oxide emissions from silage maize fields under different mineral nitrogen fertilizer and slurry applications. **Plant and Soil**, v. 263, p. 101–111, 2004.
- GUJER, W.; ZEHNDER, A. J. B. Conversion Processes in Anaerobic Digestion. **Water Science Technology**, v. 15, p. 127–167, 1983.
- INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). **Fourth Assessment Report (AR4), Working Group I**, UNEP. Geneva, Switzerland, 2007.
- JANTALIA, C. P. et al. Fluxes of nitrous oxide from soil under different crop rotations and tillage systems in the South of Brazil. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**
- KOOL, D. M. et al. Nitrifier denitrification can be a source of N₂O from soil: a revised approach to the dual-isotope labelling method. **European Journal of Soil Science**, v. 61, n. 5, p. 759–772, 2010.
- KOOL, D. M. et al. Nitrifier denitrification as a distinct and significant source of nitrous oxide from soil. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, n. 1, p. 174–178, 2011.
- LI, C. Mitigating Greenhouse Gas Emissions from Agroecosystems: Scientific Basis and Modeling. In: GUO, L. ET AL. (Ed.). **Understanding Greenhouse Gas Emissions from Agricultural Management**; Washington, DC: American Chemical Society, p. 299–330, 2011.
- LONG, A. et al. Co-occurring anammox, denitrification, and codenitrification in agricultural soils. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 79, n. 1, p. 168–176, 2013.
- LONGO, R. M. **Efeito da Vinhaca In Natura e biodigerida em propriedades de um solo cultivado com cana-de-acucar.** Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.
- MORAES, B. S. et al. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: Profit or expense? **Applied Energy**, v. 113, p. 825–835, 2014.
- NICOLARDOT, B.; RECOUS, S.; MARY, B. Simulation of C and N mineralisation during crop residue decomposition: A simple dynamic model based on the C : N ratio of the residues. **Plant and Soil**, v. 228, p. 83–103, 2001.
- NOAA. **Record annual increase of carbon dioxide observed for 2015.** Disponível em: <<https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/2016/03/10/record-annual-increase-of-carbon-dioxide-observed-for-2015/>>.

- OLIVEIRA, B. G. DE et al. Geoderma Soil greenhouse gas fluxes from vinasse application in Brazilian sugarcane areas. **Geoderma**, v. 201, p. 77–84, 2013.
- PAREDES, D. DA S. et al. 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**, v. 98, n. 1, p. 41–55, 2014.
- PITOMBO, L. M. et al. Exploring soil microbial 16S rRNA sequence data to increase carbon yield and nitrogen efficiency of a bioenergy crop. **GCB Bioenergy**, p. n/a–n/a, 2015.
- RUBASINGHEGE, G. et al. Abiotic mechanism for the formation of atmospheric nitrous oxide from ammonium nitrate. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 7, p. 2691–2697, 2011.
- SALOMON, K. R.; SILVA LORA, E. E. Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogas in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 9, p. 1101–1107, 2009.
- SANTA CRUZ, L. F. L. **Viabilidade técnica/econômica/ambiental das atuais formas de aproveitamento da vinhaça para o Setor Sucroenergético do Estado de São Paulo**. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP, 2011.
- SÃO PAULO. **Plano Paulista de Energia 2020**. São Paulo, 2012.
- SAVAGE, K.; PHILLIPS, R.; DAVIDSON, E. High temporal frequency measurements of greenhouse gas emissions from soils. **Biogeosciences**, v. 11, n. 10, p. 2709–2720, 2014.
- SCHMIDT, C. S.; RICHARDSON, D. J.; BAGGS, E. M. Constraining the conditions conducive to dissimilatory nitrate reduction to ammonium in temperate arable soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, n. 7, p. 1607–1611, 2011.
- SCHOUTEN, S. et al. “Bioenergy from cattle manure? Implications of anaerobic digestion and subsequent pyrolysis for carbon and nitrogen dynamics in soil”. **GCB Bioenergy**, v. 4, n. 6, p. 751–760, 2012.
- SENBAYRAM, M. et al. N₂O emission and the N₂O/(N₂O+N₂) product ratio of denitrification as controlled by available carbon substrates and nitrate concentrations. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 147, n. 1, p. 4–12, 2012.
- SINGH, B. K. et al. Microorganisms and climate change: terrestrial feedbacks and mitigation options. **Nature Reviews Microbiology**, v. 8, n. 11, p. 779–790, 2010.
- SIQUEIRA NETO, M. et al. Direct N₂O emission factors for synthetic N-fertilizer and organic residues applied on sugarcane for bioethanol production in Central-Southern Brazil. **GCB Bioenergy**, p. n/a–n/a, 2015.
- SOARES, J. R. et al. Nitrous oxide emission related to ammonia-oxidizing bacteria and mitigation options from N fertilization in a tropical soil. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1–11, 2016.
- SOUZA, M. E.; FUZARO, G.; POLEGATO, A. R. Thermophilic Anaerobic Digestion of Vinasse in Pilot Plant UASB Reactor. **Water Science & Technology**, v. 25, n. 7, p. 213–222, 1992.
- STAMS, A. J. M. et al. Role of syntrophic microbial communities in high-rate methanogenic bioreactors. **Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research**, v. 66, n. 2, p. 352–62, 2012.
- STAMS, A. J. M.; PLUGGE, C. M. Electron transfer in syntrophic communities of anaerobic bacteria and archaea. **Nature reviews. Microbiology**, v. 7, n. 8, p. 568–77, 2009.
- STEUDLER, P. et al. Influence of nitrogen fertilization on methane uptake in temperate forest soils. **Letters to Nature**, v. 341, p. 314–316, 1989.
- SYAKILA, A.; KROEZE, C. The global nitrous oxide budget revisited. **Greenhouse Gas Measurement and Management**, v. 1, n. 1, p. 17–26, 2011.
- THOMPSON, W. R. On a Criterion for the Rejection of Observations and the Distribution of

the Ratio of Deviation to Sample Standard Deviation. **The Annals of Mathematical Statistics**, v. 6, n. 4, p. 214–219, dez. 1935.

THORN, K. A.; MIKITA, M. A. Nitrite fixation by humic substances: Nitrogen-15 nuclear magnetic resonance evidence for potential intermediates in chemodenitrification. **Soil Science Society of America Journal**, v. 64, n. 2, p. 568–582, 2000.

TYLER, S. C.; CRILL, P. M.; BRAILSFORD, G. W. $^{13}\text{C}^{12}\text{C}$ Fractionation of methane during oxidation in a temperate forested soil. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 58, n. 6, p. 1625–1633, 1994.

VELTHOF, G.; KUIKMAN, P.; OENEMA, O. Nitrous oxide emission from animal manures applied to soil under controlled conditions. **Biology and Fertility of Soils**, v. 37, n. 3, p. 221–230, 2003.

WILKIE, A. C.; RIEDESEL, K. J.; OWENS, J. M. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks p. **Biomass and Bioenergy**, v. 19, p. 63–102, 2000.

ZUCHELLO, F. **Emissões de óxido nitroso (N₂O) de Cambissolo Cultivado com Cana-de-açúcar em Campos dos Goytacezes: Impacto de adubações com vinhaça e uréia**. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica - RJ, 2010.