UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

ALINNE DA SILVA

Vinhaça concentrada de cana-de-açúcar: monitoramento das propriedades químicas do solo e mineralização líquida de nitrogênio

Piracicaba
2012

ALINNE DA SILVA

Vinhaça concentrada de cana-de-açúcar: monitoramento das propriedades químicas do solo e mineralização líquida de nitrogênio

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: Energia na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Takashi Muraoka

Piracicaba

2012

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)
Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Silva, Alinne da

Vinhaça concentrada de cana-de-açúcar: monitoramento das propriedades químicas do solo e mineralização líquida de nitrogênio / Alinne da Silva; orientador Takashi Muraoka. - - Piracicaba, 2012.
109 f.: il.

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

1. Análise do solo 2. Íons 3. Lixiviação do solo 4. Matéria orgânica do solo 5. Nitratos 6. Nitrificação 7. Nitrogênio 8. Nutrientes minerais do solo 9. Potássio 10. Química do solo I Título

CDU 631.879.3

À minha mãe Solange Aparecida Dal-Vesco

Dedico

Confia teus negócios ao Senhor e teus planos terão bom êxito.

Proverbios, 16:3

AGRADECIMENTOS

A DEUS, que me segurou com seu amor de pai, e a poderosa intercessão de Maria;

À minha mãe Solange, quem me incentivou e ajudou em todos os momentos, ao meu pai Francisco (*in memorian*) e à minha família pela torcida e orações;

Ao meu orientador, professor Takashi, pela oportunidade, por me passar sua experiência, ensinamentos, paciência e pelas longas conversas;

Raffa, muito obrigada pela generosidade em me deixar conduzir este projeto junto com você, pelo carinho, amizade, atenção e por todas as oportunidades que me proporcionou;

Peter Thorburn e Jody Biggs por me ajudarem a entender o APSIM e desenvolver os modelos;

Ao programa de pós-graduação do CENA/USP e a todos os funcionários da PG e da Biblioteca, sempre solícitos em ajudar;

Ao APTA de Piracicaba pelo suporte na condução desse experimento e a todos os funcionários, estagiários e pesquisadores, em especial, ao Dr. André Vitti, Michel Piemonte e a estagiária Juliana Bombecine;

Ao CNPq e à FAPESP pelo suporte financeiro;

Aos membros da banca de qualificação: Edmilson Ambrosano, Jorge de Castro Kiehl e Glauber José de Castro Gava pelas sugestões para melhorar este trabalho;

Aos membros dessa banca de defesa do doutorado, agradeço por terem aceitado o convite;

Cléu Pessoa, Cris Almeida, Deia Garcia, Dinara Alves, Marina Maestre amigas amadas que fizeram da nossa casa nesses três anos um lar doce lar;

Aos amigos queridos com quem eu dividi a sala de estudos no CENA ao longo desses anos e que proporcionaram um ambiente de trabalho agradável e acolhedor: Cristiano Della Picolla, Diogo Eberhardt, Fabio Bala Coutinho, Fernanda Latanze, Fernando Guerra, Freddy Sinencio, Luiz Francisco, Neri Marcante, Rafael Fiori, Roger Fallas, Rodrigo Coqui e Vinicius Franzini;

Ao Adriano Gonçalves e toda sua família. Jaqueline Dalla Rosa e João Medeiros;

Aos pesquisadores Cileide M. M. Coelho, Edson Cabral da Silva, Janaina Braga do Carmo e ao professor de estatística Cezar Gonçalves pelas dicas;

Às pessoas que conheci em função do curso e que agora fazem parte da minha vida: Gunther Barbosa e toda família Barbosa, Danielle Scarabelli, Emersom de Sousa, Juliana

Dotta, Luiz Martinelli, Karla Avelino, Maria Nogueira, Mauricio Bruzza, Tiago Bernardes e Seo Young;

Ao grupo de oração da Igreja São Judas de Piracicaba, em especial ao Dimas, Paula, Zélia e Madalena;

Aos funcionários e professores do CENA, em especial aos do laboratório de Fertilidade do Solo, Nutrição Mineral de Plantas e Química Analítica pela colaboração no desenvolvimento das análises laboratoriais.

RESUMO

SILVA, A. da. **Vinhaça concentrada de cana-de-açúcar**: monitoramento das propriedades químicas do solo e mineralização líquida de nitrogênio. 2012. 109 f. Tese (Doutorado) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

A geração de grande quantidade de vinhaça resultante da produção de etanol induziu questionamentos a respeito de sua disposição e possível armazenamento. No Estado de São Paulo, a norma P4.231 da CETESB restringiu a aplicação de vinhaça em muitos solos, resultando na necessidade de distribuí-la em áreas distantes da usina. Porém, devido a grande quantidade de água no resíduo, o transporte torna-se inviável do ponto de vista econômico. Uma alternativa para diminuir os custos de transporte é reduzir o volume por evaporação, originando a vinhaça concentrada (VC). No entanto, as temperaturas altas durante o processo de concentração provocam modificações na matéria orgânica, consequentemente, alterando a dinâmica das transformações do N no solo e, considerando ainda que a sua aplicação é realizada na linha de plantio, diferentemente da vinhaça não concentrada (VNC) que é aplicada em área total, pouco se conhece sobre os efeitos no solo e a sua eficiência agronômica. Com o objetivo de (1) conhecer algumas propriedades físico-químicas da VC e compará-la com a VNC, (2) avaliar os efeitos das doses de VC na fertilidade do solo, percolação de íons, produtividade de soqueira de cana-de-açúcar e qualidade tecnológica dos colmos e (3) determinar a mineralização líquida do N (Nm) foram: (I) coletadas amostras de VC e VNC em duas usinas entre os anos de 2010 e 2011, (II) realizado um experimento na cidade de Batatais, SP, em uma área comercial de cana-de-açúcar, (III) conduzido um experimento de incubação aeróbia com os objetivos de determinar o Nm e, através do ajuste a equação de primeira ordem, determinar a mineralização potencial do N (N_0), a constante de mineralização do N (k) e (4) parametrizar o módulo SoilN do modelo APSIM para solo que recebeu aplicação de vinhaça. Verificou-se que o processo de concentração da vinhaça promove grande variação no teor de alguns elementos, especialmente o Na^+ e as formas de nitrogênio amoniacal e nítrica. A aplicação de 30 m^3 ha^{-1} de VC na linha da cana promoveu aumento nas concentrações de Cl^-, NO_3^-, Ca^{+2}, Mg^{+2} e SO_4^{-2} nas soluções coletadas pelos extratores a 0,80 m de profundidade. De maneira geral foi observado aumento do pH, CTC e dos teores dos cátions trocáveis em função das doses, ao mesmo tempo que os valores de m% decresceram, resultando dessa forma em maior disponibilidade de nutrientes, aumento da fertilidade do solo e consequentemente aumento de produtividade, pois os tratamentos com VC promoveram ganhos de 8 Mg ha^{-1} em relação ao tratamento controle e, mesmo pela grande quantidade de K^+ concentrado na linha de plantio as características tecnológicas dos colmos não foram prejudicadas. Com base nos valores de Nm, N_0 e k, pode-se concluir que ocorreu imobilização do N mineral pela biomassa microbiana nos tratamentos com VC. O módulo SoilN do APSIM apresentou bom desempenho em simular a produção de NO_3^-, pois a nitrificação calculada diariamente a partir do modelo se ajustou adequadamente aos valores de nitrato observados nas incubações; o modelo foi bem sucedido em calcular as perdas de N no tratamento com a maior dose de VNC a partir dos valores da curva de retenção e do volume de água aplicada no solo.

Palavras-chave: Profundidade. Extratores de solução. Incubação aeróbica.

ABSTRACT

SILVA, A. da. **Concentrated vinasse from sugarcane**: monitoring of soil chemical properties and net nitrogen mineralization. 2012. 109 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

In São Paulo State, the legislation from CETESB restricts the application of vinasse in many soils, resulting in the need to distribute it in areas distant from the mill. However, due to the large amount of waste water, the transport becomes unfeasible economically. An alternative is to reduce the volume by evaporation, resulting in the concentrated vinasse (CV). But, high temperatures during the evaporation cause changes in the organic matter. So, considering that its application is in the row of sugarcane, unlike the not concentrated vinasse (NCV) which is applied in the total area, the objectives were (1) study some physicochemical properties of the CV and compare it with NCV, (2) evaluate the effects of CV in soil fertility, ions percolation, productivity, and technological quality of stems and (3) evaluate the net N mineralization (Nm). (I) Samples of CV and NCV were collected at two sugarcane mills in 2010 and 2011, (II) an experiment was conducted in São Paulo, in a commercial sugarcane area, (III) an aerobic incubation was conducted to determine Nm, potential N mineralization (N_0), rate of N mineralization (k) and (IV) parameterize SoilN APSIM model for soil with vinasse application. It was found that the evaporation of the vinasse leads to greater variation in the concentration of some elements, especially Na^+ and ammoniacal and nitrate nitrogen. 30 m^3 ha^{-1} of CV applied in the sugarcane line caused high concentration of Cl^-, NO_3^-, Ca^{+2}, Mg^{+2} and SO_4^{-2} in the soil solutions collected at 0.80 m. There were increase in pH, CEC and the content of the cations, while the values of m% decreased, resulting in availability of nutrient, increasing the soil fertility and productivity. CV promoted gains of 8 Mg ha^{-1} compared to control and, even the large amount of K^+ concentrated in the sugarcane line, the technological characteristics of the stems were not impaired. Based on the values of Nm, k and N_0, we can conclude that the mineral N was immobilized by microbial biomass in CV treatments. The APSIM showed good performance to simulate NO_3^- production. The nitrification calculated daily from the model was successful to fit to the values observed. The model was successful to calculate N losses in treatment with the highest dose of NCV.

Key words: Depth. Solution extractors. Aerobic incubation.

SUMÁRIO

1 VINHAÇA CONCENTRADA APLICADA EM SOQUEIRAS DE CANA-DE-AÇÚCAR: FERTILIDADE DO SOLO, PERCOLAÇÃO DE ÍONS E EFICIÊNCIA AGRONÔMICA 11

Resumo 11

1.1 Introdução 12

1.2 Revisão da Literatura 13

1.2.1 Vinhaça de cana-de-açúcar 13

1.2.2 Vinhaça de cana-de-açúcar concentrada 16

1.3 Material e Métodos 18

1.3.1 Comparação das propriedades físico-químicas entre as vinhaças 18

1.3.2 Experimento realizado no campo: localização, delineamento experimental, tratamentos e instalação 19

1.3.2.1 Monitoramento da percolação de íons 21

1.3.2.2 Análise da fertilidade do solo 22

1.3.2.3 Análise foliar 23

1.3.2.4 Análise das características tecnológicas dos colmos 23

1.3.2.5 Análise da produtividade 24

1.3.2.6 Análise estatística 24

1.4 Resultados e Discussão 25

1.4.1 Comparação das propriedades físico-químicas entre as vinhaças 25

1.4.2 Íons coletadas pelos extratores de solução 31

1.4.3 Fertilidade do solo 36

1.4.4 Produtividade e análise foliar da cana-de-açúcar 52

1.4.5 Características tecnológicas dos colmos de cana-de-açúcar 56

1.5 Conclusão 58

Referências 59

2 MINERALIZAÇÃO LIQUIDA DO NITROGÊNIO NO SOLO COM APLICAÇÃO DE VINHAÇA CONCENTRADA DE CANA-DE-AÇÚCAR 67

2.1 Introdução 68

2.2 Revisão da Literatura 69

2.2.1 Mineralização do nitrogênio 69

2.2.2 Modelos de simulação 71

2.2.3 Agricultural Production System Simulator (APSIM) 72

2.2.4 Parametrização, calibração e análise de sensibilidade do modelo 75
2.3 Material e Métodos 76
2.3.1 Experimento de incubação 76
2.3.2 Experimento de biodegradação 78
2.3.3 Análises estatísticas 79
2.3.4 Ajuste do módulo SoilN no APSIM 80
2.3.4.1 Parametrização, calibração e análise de sensibilidade do modelo 80
2.3.4.2 Validação do modelo 82
2.4 Resultados e Discussão 82
2.4.1 Mineralização líquida e potencial de N 82
2.4.2 Biodegradação 87
2.4.3 Valores de pH ($CaCl_2$) 90
2.4.4 Valores de CE (1:5) e Na^+ 92
2.4.5 NH_4^+ e NO_3^- simulados pelo modelo APSIM 93
5 Conclusões 100
Referências 101

1 VINHAÇA CONCENTRADA APLICADA EM SOQUEIRAS DE CANA-DE-AÇÚCAR: FERTILIDADE DO SOLO, PERCOLAÇÃO DE ÍONS E EFICIÊNCIA AGRONÔMICA

Resumo

Com o objetivo de conhecer algumas propriedades físico-químicas da vinhaça concentrada e compará-la com a não concentrada foram coletadas amostras em duas usinas entre os anos de 2010 e 2011 e realizado um experimento na cidade de Batatais, SP, em uma área de cana-de-açúcar que não havia recebido vinhaça anteriormente; avaliaram-se os efeitos das doses de vinhaça concentrada na fertilidade do solo, na contração dos íons presentes na solução de solo coletada a 0,80 m de profundidade, na produtividade da cana-de-açúcar no segundo ciclo da soqueira, na concentração dos nutrientes nas folhas, em algumas características biométricas e qualidade tecnológica dos colmos. Verificou-se que o processo de evaporação da vinhaça promove grande variação no teor de alguns elementos, especialmente o Na^+ e as formas de nitrogênio amoniacal e nítrica. A aplicação de 30 m^3 ha^{-1} de VC na linha da cana promoveu aumento nas concentrações de Cl^-,NO_3^-, Ca^{+2}, Mg^{+2} e SO_4^{-2} nas soluções coletadas pelos extratores instalados a 0,80 m de profundidade. Era esperado que o K^+ atingisse essa profundidade rapidamente, porém a sua concentração na solução extraída não foi elevada. De maneira geral foi observado aumento do pH, CTC e dos teores dos cátions trocáveis em função das doses expressos pelos valores da SB e V% ao mesmo tempo que os valores de m% decresceram, resultando dessa forma em maior disponibilidade de nutrientes, aumento da fertilidade do solo e consequentemente aumento de produtividade, pois os tratamentos com vinhaça concentrada promoveram ganhos de 8 Mg ha^{-1} em relação ao tratamento controle e, mesmo pela grande quantidade de K^+ concentrado na linha de plantio, as características tecnológicas dos colmos não foram prejudicadas. Portanto, se tratando de vinhaça concentrada em soqueira de cana, doses de até 15 m^3 ha^{-1} aplicadas na linha de plantio em solos com elevado teor de argila mantem a produtividade elevada, sem prejuízos as características tecnológicas dos colmos, e sem riscos de lixiviação de íons, podendo ser uma alternativa para diminuir custos de transporte do resíduo a longas distâncias.

Palavras-chave: Profundidade. Extratores de solução. Retenção de íons.

1.1 Introdução

O Brasil produziu na safra 2010/2011 cerca de 27 milhões de metros cúbicos de etanol proveniente de cana-de-açúcar (*Saccharum* spp.) gerando, consequentemente, grande quantidade de vinhaça, cerca de 337 bilhões de metros cúbicos (UNICA, 2012). A fertirrigação da cana-de-açúcar com vinhaça é prática utilizada pela maioria das usinas, pois substitui em parte ou totalmente a adubação potássica para a cultura, representando uma alternativa economicamente viável para o produtor e estratégica para o país, uma vez que 90% do fertilizante potássico são importados (ANDA, 2011).

Informações disponíveis na literatura indicam que a sua aplicação em lavouras de cana-de-açúcar proporciona vários benefícios como: aumento do pH, da capacidade de troca de cátions (CTC), aumento da população e da atividade microbiana e promove melhorias na estrutura do solo (GLÓRIA; ORLANDO FILHO, 1983; ORLANDO FILHO et al., 1996; CANELLAS et al., 2003).

A geração de grande quantidade de vinhaça, entretanto, causou a intensificação de sua aplicação em áreas próximas à usina, ocasionando, em alguns casos, a saturação do solo em K^+ e riscos de lixiviação de íons, principalmente quando as doses aplicadas foram excessivas.

Na tentativa de estabelecer os critérios e procedimentos para o armazenamento, transporte e aplicação da vinhaça gerada pela atividade sucroalcooleira, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) criou em 2005 a norma técnica P4.231. Segundo esta, a dose a ser aplicada deve levar em consideração o teor de K^+ no solo e na vinhaça.

Por esta razão, o resíduo passou a ser distribuído em áreas de cana-de-açúcar mais distantes da usina ou em locais descontínuos e não interligados entre si, ocasionando acréscimo dos custos de transporte, que resultou em interesse em reduzir o seu volume. Existem algumas modificações no processo fermentativo que resultam em menor produção de vinhaça, porém, em se tratando de concentração da vinhaça produzida, o processo mais utilizado é a evaporação.

A energia para a evaporação da água da vinhaça normalmente é obtida do vapor saturado provenientes das caldeiras. Esse evaporador consiste em uma superfície de aquecimento onde ocorre a transferência de calor do fluido de aquecimento para a vinhaça e a separação do vapor evaporado.

A vinhaça concentrada é uma opção já identificada como promissora por algumas usinas, mas considerando que a sua aplicação é realizada na linha de plantio, diferentemente da vinhaça não concentrada que é aplicada em área total, pouco se conhece sobre os efeitos no solo e a sua eficiência agronômica, pois as doses muito elevadas poderão acarretar:

(1) saturação das cargas do solo, principalmente com K^+, e possível perdas de nutrientes por lixiviação devido a grande concentração de íons aplicada na linha de plantio, (2) o excesso de K^+ pode interferir na absorção e disponibilidade de outros nutrientes, (3) promover retardamento da maturação devido ao prolongamento do período vegetativo, consequentemente, prejuízos às características tecnológicas como Brix e Pol e, (4) influenciar na produtividade da cana-de-açúcar.

Com o objetivo geral de avaliar os efeitos da aplicação de doses de vinhaça concentrada no solo e a sua eficiência agronômica, comparando-a com a não concentrada, este trabalho tem como objetivos específicos determinar: (I) a fertilidade do solo; (II) a concentração dos íons na solução do solo extraída a 0,80 m de profundidade; (III) a produtividade da cana-de-açúcar no segundo ciclo da soqueira; (IV) a concentração dos nutrientes nas folhas, (VI) a qualidade tecnológica dos colmos; (VII) e comparar as características físico-químicas da vinhaça concentrada com a não concentrada, já bem conhecida no setor canavieiro, pela coleta de amostras em duas usinas.

1.2 Revisão da Literatura

1.2.1 Vinhaça de cana-de-açúcar

A produção de etanol no Brasil vem crescendo ao longo dos anos. Na safra 2001/2002 foram produzidos cerca de 11 milhões de metros cúbicos e até a safra de 2010/2011 a produção aumentou para 27 milhões de metros cúbicos (CONAB, 2011; UNICA, 2012).

Com aumento na produção de etanol, consequentemente, são geradas grande quantidades de resíduos, entre eles a vinhaça. Durante a fermentação alcoólica, quando se utiliza como matéria prima o mosto misto (mistura de caldo de cana com o melaço que é o resíduo da produção de açúcar) tem-se a geração de 10 a 15 litros de vinhaça por litro de álcool, dependendo da configuração dos equipamentos da destilaria. Com base nesse

intervalo, estima-se que o Brasil produziu cerca de 337 bilhões de metros cúbicos de vinhaça na safra 2010/2011.

A vinhaça, resíduo de cor marrom escuro, ácido, que sai do processo de destilação com temperatura de aproximadamente 107ºC e apresenta rápido processo de putrefação (FREIRE; CORTEZ, 2000), é constituído principalmente de água (cerca de 97%) (SILVA et al., 1983).

Sua composição varia em função de diversos fatores. Quando se utiliza o caldo de cana para a fermentação, a vinhaça obtida é menos concentrada do que a vinhaça do mosto de melaço ou do mosto misto. Ainda, a variedade de cana, a maturação, o tempo de processamento da cana na usina, a fertilidade do solo, são fatores interferem na qualidade da matéria prima e por consequente, nas características do resíduo (ROSSETTO; DIAS; VITTI, 2008).

Em levantamento realizado em usinas no Estado de São Paulo na safra 1995/1996 por Elias Neto e Nakahodo (1995) foi observado que, apesar da grande variabilidade na composição química, em geral, a vinhaça apresenta valores altos de matéria orgânica, seguido de potássio (K), enxofre (S), cálcio (Ca), nitrogênio (N), magnésio (Mg), fósforo (P) e elevadas taxas de demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO).

Os componentes orgânicos presentes em maiores proporções na vinhaça de cana-de-açúcar são o glicerol, ácido lático, etanol, ácido acético, frutose, glicose, sacarose, galactose, acetato, oxalato, citrato, entre outros (DOWD et al., 1994; DECLOUX; BORIES, 2002; PARNAUDEAU et al., 2008; DOELSCH et al., 2009). A vinhaça pode conter também compostos fenólicos, celulose e hemicelulose (BENKE et al., 1998).

A vinhaça substitui em parte ou totalmente a adubação potássica para a cana-de-açúcar (LEITE, 1999), proporcionando aumento nos teores deste nutriente no solo e na parte aérea da planta (PAULA et al., 1999; BRITO; ROLIM, 2005).

Outra propriedade modificada pela aplicação da vinhaça é o pH do solo, que aumenta após os primeiros dias da sua aplicação apesar de ser um resíduo ácido (valor em torno de 4,5) (ALMEIDA et al., 1950; SILVA; RIBEIRO, 1998; REIS; RODELLA, 2002). Esse aumento é resultante das reações de complexação que ocorrem entre o alumínio (Al^{+3}) e os coloides da vinhaça, reações de redução que consomem íons de hidrogênio (H^{+}) e aumento de bases trocáveis, principalmente o K^{+}.

Contudo, Rodella, Zambello e Orlando Filho (1983) afirmam que os efeitos da vinhaça no pH do solo são temporários. A acidificação do solo pode ser atribuída à ionização do H^{+} dos ácidos carboxílicos, fenólicos e álcoois terciários da matéria orgânica (CAMARGO

et al., 1984), aliado a mineralização de compostos orgânicos, como os sulfatos, que ao sofrerem oxidação podem liberar prótons para a solução do solo (WAINWRIGHT, 1984), e à nitrificação, que é um processo acidificante (YAN; SCHUBERT; MENGEL, 1996).

Além do aumento do pH, a vinhaça também modifica a CTC do solo (LEAL et al., 1983; SILVA et al., 2007) e os teores de matéria orgânica (MADEJÓN et al., 2001).

A CTC do solo varia na razão direta dos teores de argila e matéria orgânica existentes no solo (SOARES; ALLEONI, 2008), assim, a aplicação de vinhaça confere incremento na quantidade de cargas negativas (MADEJÓN et al., 2001; CANELLAS et al., 2003; BARROS; VIEGAS; SILVA, 2010) proporcionando menor lixiviação de cátions e melhoria na fertilidade do solo (GLORIA; ORLANDO FILHO, 1983) que tende a se manter por um longo período e consequentemente, aumento da produtividade da cana, como relatado por vários pesquisadores em diversas condições de solo e clima (ORLANDO FILHO et al., 1995; REZENDE et al., 2006; OLIVEIRA et al., 2009).

No entanto, o aumento na geração de vinhaça causou a intensificação de sua aplicação em áreas próximas à usina, ocasionando, em alguns casos, a saturação do solo em K^+ e riscos de lixiviação de íons, como K^+, SO_4^{-2}, Cl^-, Ca^{+2}, NO_3^- e contaminação de águas sub-superficiais, quando as doses aplicadas foram excessivas (CRUZ et al., 1990; BRITO; ROLIM, 2007), principalmente em solo arenoso e o lençol freático próximo à superfície.

Com o objetivo de regulamentar o uso da vinhaça, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo criou a norma técnica P4.231 (CETESB, 2005): *Vinhaça - Critérios e Procedimentos para Aplicação no Solo Agrícola*. Dentre as várias recomendações, esta norma determina que a dose a ser aplicada deva ser em função do teor de K^+, de acordo com a seguinte equação:

$$vinhaça(m^3ha^{-1}) = \frac{[(0{,}05 \times CTC - ks) \times 3744 + 185]}{kvi} \qquad (1.1)$$

Onde: 0,05 = 5% da CTC; CTC = Capacidade de troca de cátions expressa em $cmol_c$ dm^{-3} em pH 7,0; Ks = concentração de K^+ no solo expresso em $cmol_c$ dm^{-3} (0,8 m de profundidade); 3744 = constante para transformar os resultados da análise de fertilidade expressos em $cmol_c$ dm^{-3} para kg de K^+ em volume de um hectare por 0,80 m de profundidade; 185 = kg de K^+ extraído pela cultura, por corte; Kvi = concentração de K^+ na vinhaça expressa em kg m^{-3} de K_2O.

Ainda de acordo com essa norma, a vinhaça poderá ser aplicada em dosagens maiores apenas se a saturação de K^+ na CTC estiver abaixo de 5% e, caso esse valor já estiver sido atingido, é permitido dose de K^+ equivalente a quantidade que será utilizada pela cana no ano em questão, 185 kg ha^{-1} de K_2O.

Com a nova normativa, muitas áreas sofrerão restrições e a vinhaça deverá ser transportada a distâncias maiores, o que é inviável sob o ponto de vista econômico devido à grande quantidade de água do resíduo. Uma das soluções para o transporte para áreas distantes e descontinuas é a concentração da vinhaça.

1.2.2 Vinhaça de cana-de-açúcar concentrada

Há vários métodos disponíveis na literatura para o tratamento e a concentração da vinhaça. Nicolaiewsky (1981) recomenda o tratamento que consiste de floculação, sedimentação e filtração; Navarro, Sepúlveda e Rubio (2000) estudaram a bioconcentração da vinhaça; Nataraj, Hosamani e Aminabhavi (2006) avaliaram o processo híbrido de nanofiltração e osmose inversa para remoção de cor e contaminantes da vinhaça; Zayas et al. (2007) utilizaram a coagulação, floculação e a oxidação eletroquímica e Hulett (1980) propõe o processo de evaporação.

O primeiro registro sobre concentração de vinhaça data de 1954 quando a empresa austríaca Vogelbusch instalou um concentrador que utilizava evaporadores inclinados tipo termo sifão. Pouco tempo depois, a mesma empresa desenvolveu o evaporador tipo película fina, no qual o líquido que evapora escorre com alta velocidade pelas paredes internas dos tubos promovendo menor ocorrência de incrustações. Este tipo de evaporador é utilizado até hoje (BIASE, 2007).

Em 1978 foi instalado um sistema de concentração de vinhaça pela empresa Borag na usina Tiúma em Pernambuco, integrada à destilaria de álcool, no entanto, devido aos problemas de incrustações e às frequentes paradas para limpeza, atrapalhavam o funcionamento da destilaria.

Outro concentrador de vinhaça do tipo película fina de fluxo descendente foi instalado na usina Santa Elisa em São Paulo pela empresa brasileira Conger S.A. (licença da Vogelbusch); na época utilizando melaço para fermentação obtendo vinhaça concentrada até 60°Brix. A unidade ficou parada em função do alto consumo de energia até 1999 quando,

com a implantação do sistema de cogeração de energia elétrica na usina, a unidade passou a funcionar continuamente, produzindo vinhaça concentrada a um Brix mais reduzido (BIASE, 2007).

Em 1984, a destilaria Santa Izabel em Novo Horizonte, São Paulo, instalou um conjunto de evaporação de vinhaça que permitia uma redução de até cinquenta por cento do volume total (BIASE, 2007).

A usina Cerradinho, em São Paulo, utiliza o equipamento denominado Ecovin fabricado pela empresa Citrotec, cujo princípio de evaporação é a névoa turbulenta descendente acelerada termicamente. Nessa usina a vinhaça "in natura" produzida na destilação do álcool com 3 a 5 Brix, após processo de concentração, passa a apresentar 20 a 25ºBrix (CARVALHO; SILVA, 2011).

De maneira geral, a energia para evaporação é obtida do vapor saturado proveniente das caldeiras, o qual não entra em contato direto com o produto que se deseja evaporar (CARVALHO; SILVA, 2011).

O principio básico dos evaporadores consiste em uma superfície de aquecimento onde ocorre a transferência de calor do fluido de aquecimento para o fluido de processo. O que difere os tipos de evaporadores é como é feita a separação entre o vapor de água proveniente da evaporação e a vinhaça concentrada (FRANCO, 2001).

Westphalen (1999) e Franco (2001) descrevem os principais tipos de evaporadores: evaporadores solares, tachos em batelada, evaporadores com circulação natural, evaporadores com circulação forçada, evaporadores de filme descendente, evaporadores de filme agitado e evaporadores de placas.

Em geral os evaporadores são grandes consumidores de energia. Uma das maneiras para diminuir esse consumo é o sistema de evaporação em múltiplos efeitos. Neste sistema um evaporador é montado sequencialmente ao outro, de modo que o vapor de água proveniente da evaporação de um evaporador (primeiro efeito) é utilizado para aquecer outro evaporador (segundo efeito) e assim sucessivamente. O vapor evaporado no último efeito passa por um condensador, encerrando o processo. Este sistema permite utilizar somente o calor fornecido do vapor de alimentação para realizar todo o processo de evaporação (CARVALHO; SILVA, 2011).

As temperaturas elevadas durante o processo de concentração induzem à modificação da matéria orgânica da vinhaça, como a volatilização e a condensação de alguns componentes orgânicos dando origem a moléculas mais complexas e formação de ácidos insolúveis (PARNAUDEAU et al., 2008).

Considerando que a vinhaça concentrada é uma opção já identificada como promissora por algumas usinas, é necessário conhecer as características físico-químicas e compará-la com a vinhaça não concentrada, já bem conhecida no setor canavieiro.

1.3 Material e Métodos

1.3.1 Comparação das propriedades físico-químicas entre as vinhaças

Estudou-se a vinhaça não concentrada e a vinhaça concentrada coletadas em duas usinas de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo, identificadas como Usina I e Usina II, entre 2010 e 2011.

A vinhaça não concentrada (VNC) foi obtida pela fermentação e destilação do mosto misto, enquanto que a vinhaça concentrada (VC) foi obtida pela evaporação da VNC. O processo de evaporação foi diferente nas duas usinas amostradas.

Na Usina I a vinhaça foi concentrada utilizando-se evaporadores tipo película fina, tecnologia Vogelbusch. Na usina II, a concentração da VNC foi realizada através do equipamento denominado Ecovin.

A caracterização das vinhaças foi realizada de acordo com a norma técnica da CETESB, P4.321 (2005) quanto aos seguintes parâmetros: pH (*in natura*); condutividade elétrica; dureza calculada pelo método 2340B (RICE et al., 2012); nitrogênio Kjeldahl total, nitrogênio amoniacal (NH_4^{+2}), nitrato (NO_3^-) e nitrito (NO_2^-) determinados pela destilação por arraste a vapor Kjeldahl; Na^+ e K^+ por fotometria de chama; resíduo não filtrável total (RNF); demanda química por oxigênio (DQO) foi determinada pelo método da oxidação por dicromato de potássio em refluxo de acordo com a CETESB L5.121 (1994); e a demanda bioquímica por oxigênio (DBO) (RICE et al., 1989).

A partir dos resultados foram obtidos a média aritmética, o desvio padrão da média e o coeficiente de variação. Cada elemento determinado foi comparado entre a VNC e a VC pelo teste F ($p \leq 0,05$) (SAS INSTITUTE, 2010). Os resultados das análises da VC foram submetidos à análise de correlação linear.

1.3.2 Experimento realizado no campo: localização, delineamento experimental, tratamentos e instalação

O experimento foi conduzido em um Latossolo Vermelho escuro (EMBRAPA, 2006), em área comercial de cana-de-açúcar que pertence ao grupo Santa Elisa Vale no município de Batatais, SP (20º 54’ S, 47º 42’ O) a 781 metros de altitude. A área do experimento nunca havia recebido aplicações de vinhaça. A caracterização química e física do solo (Tabela 1.1) foi realizada a partir da coleta de amostras indeformadas para a determinação da densidade, pelo método do anel volumétrico (BLAKE; HARTGE, 1986); amostras deformadas para análise química (RAIJ et al., 2001) e granulométrica pelo método do densímetro (GEE; BAUDER, 1986).

A cana-de-açúcar cultivar SP81-3250 estava na segunda soqueira, foi colhida em outubro de 2009, sem queima e os resíduos culturais (ponteiros, folhas e pedações de colmos) permaneceram sobre o solo. As parcelas constaram de cinco linhas com 10 m de comprimento e 1,5 m de espaçamento. Para separar cada parcela, foi deixada uma linha de cana e, ao final dos 10 m de comprimento, 2,5 m de carreador.

Pretendia-se utilizar a dose obtida pelo cálculo recomendado pela norma P4. 231 CETESB (2005) (Equação 1.1), mas por se tratar de um solo onde nunca foi aplicada vinhaça, os teores de K^+ estavam baixos, o que permitiria dose de aproximadamente 300 m^3 ha^{-1}. Como no experimento era previsto aplicar duas vezes a dose obtida pela equação, julgou-se que 600 m^3 ha^{-1} seria uma dose muito alta, principalmente para a VC, que é aplicada na linha da cana, agronomicamente pouco recomendado, pois doses tão elevadas poderiam prejudicar as plantas devido a localização sobre a linha.

Os tratamentos foram três doses equivalentes a 75, 150 e 300 m^3 ha^{-1} de VNC, 7,5, 15 e 30 m^3 ha^{-1} de VC e um tratamento controle. O experimento foi conduzido em delineamento em blocos casualizados com quatro repetições.

Tabela 1.1 - Análise química, física e granulométrica das amostras de solo coletadas nas profundidades entre 0-0,20, 0,20-0,40 e 0,40-0,60 m

																				Curva Retenção (Bar)		
Profundidade	pH	MO	P	K	Ca	Mg	H+Al	CTC	S	B	Cu	Fe	Mn	Zn	K/CTC	Argila	Silte	Areia	DS	0,1	0,33	15
cm	$CaCl_2$	g dm^{-3}	mg dm^{-3}	----------	mmol$_c$	dm^{-3}	----------		----------	mg	dm^{-3}	----------			%	-----	g kg^{-1}	-----	g cm^{-3}	-------	cm^3 cm^{-3}	--------
0-0,20	5	34	10	0,2	7	2	40	49	14	0,7	3	26	15	1	0,41	576	179	243	1,43	0,46	0,42	0,33
0,20-0,40	5	30	9	0,2	16	6	38	60	67	0,3	3	20	10	0	0,41	675	161	164	1,41	0,43	0,38	0,29
0,40-0,60	5	24	4	0,1	13	4	31	48	70	0,3	2	14	5	0	0,2	675	173	152	1,30	0,45	0,36	0,29

MO = matéria orgânica; CTC = capacidade de troca de cátion; K/CTC = saturação de K^+ na CTC; DS = densidade aparente do solo. As determinações de fertilidade do solo foram realizadas pelo laboratório do Instituto Agronômico de Campinas (IAC) (RAIJ et al., 2001) e as determinações físicas e granulométricas pelo laboratório de Física do Solo do CENA (BLAKE; HARTGE, 1986; GEE; BAUDER, 1986).

As amostras das vinhaças utilizadas no experimento foram analisadas no laboratório do Instituto Agronômico de Campinas (IAC) e constam na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 - Análise química da vinhaça não concentrada (VNC) e da vinhaça concentrada (VC) utilizadas no experimento

	pH	Ntotal	NH_4^+	NO_3^-	NO_2^-	Na^+	K_2O	Ca^{+2}	Mg^{+2}	SO_4^{-2}
		g L^{-1}	-------- mg L^{-1} --------			---------- g L^{-1} ----------				
VC	4,7	6,0	46,6	15,8	3,0	64,0	33,9	1,0	1,4	6,2
VNC	4,4	0,9	24,9	3,0	1,0	7,9	3,6	0,36	0,39	1,8

A VNC foi aplicada dia 25 de novembro de 2009 por meio de um aspersor tipo canhão acoplado a um manômetro na área total da parcela (Figura 1.1a) e a VC no dia 26 de novembro de 2009 nas linhas da cana com baldes graduados (Figura 1.1b).

Figura 1.1 - Aplicação da vinhaça não concentrada (VNC) com aspersor na área total da parcela (a) e vinhaça concentrada (VC) (b) na linha de plantio

1.3.2.1 Monitoramento da percolação de íons

Para o monitoramento da percolação dos íons, foram utilizados extratores de solução do solo de cápsula de cerâmica porosa fixada na base de um tubo de PVC rígido de 1/2” e, na parte superior foi inserido um tubo transparente com a outra extremidade hermeticamente fechada por uma rolha de vedação de silicone (Figura 1.2).

Os extratores de solução foram introduzidos no solo através de um buraco formado pelo trado de rosca do mesmo diâmetro do tubo de PVC para garantir o máximo contato da cápsula com o solo na profundidade de 0,80 m tomando como base o centro da cápsula porosa.

Figura 1.2 - Extrator de solução

A instalação dos extratores de solução foi realizada no dia 12 de novembro de 2009 na terceira linha de cada parcela em todos os tratamentos.

Para extrair a solução do solo criou-se vácuo na câmara interna do extrator com bomba de vácuo. Os lixiviados foram coletados e recolhidos em um recipiente e mantido em caixa com gelo até serem conduzidos ao laboratório para análise de acordo com as recomendações da CETESB (2001).

As soluções coletadas foram submetidas às seguintes determinações: pH, condutividade elétrica, concentração de K^+, Ntotal, NO_3^-, NO_2^-, NH_4^+, SO_4^{2-}; Na^+; Ca^{2+}; Mg^{2+}, Cl^-, HCO_3^-(RICE et al., 1989).

1.3.2.2 Análise da fertilidade do solo

As amostras de terra foram coletadas 60, 120 e 150 dias após a vinhaça ser aplicada ao solo. A amostragem foi realizada a 15 cm das ruas da cana nas profundidades entre: 0 e 0,25 m, 0,25 e 0,50 m, 0,50 e 0,80 m.

As seguintes determinações foram realizadas nas amostras de terra: pH em solução de cloreto de cálcio ($CaCl_2$); H+Al em solução tampão SMP; matéria orgânica por colorimetria; Ntotal - Kjeldahl; Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+ e Al^{+3} em extrato de cloreto de amônio (NH_4Cl) 1 mol L^{-1} e determinados por espectrofotometria de absorção atômica, SO_4^{-2} extraído com solução de fosfato de cálcio [$Ca(H_2PO_4)_2$] 0,01 mol L^{-1} quantificado por turbidimetria; P extração em resina trocadora de íons e determinação por espectrofotometria; CE condutividade elétrica em solução aquosa relação 1:5.

Os cálculos da soma de bases (SB), das CTC efetiva (t) e a pH 7,0 (T), porcentagem de saturação por Al da CTC efetiva (m%) e porcentagem da saturação por bases da CTC a pH 7,0 (V%) foram realizados empregando-se as seguintes equações:

$$SB = Ca^{+2} + Mg^{+2} + K^+ \quad (1.2)$$

$$t = S + Al^{+3} \quad (1.3)$$

$$T = S + (H + Al) \quad (1.4)$$

$$m\ \% = (100 \times Al)/t \quad (1.5)$$

$$V\% = (100 \times S)/T \quad (1.6)$$

1.3.2.3 Análise foliar

No período de maior crescimento da planta, em 31/03/2010, foram coletadas dez folhas +1 por parcela. Para análise foliar foi considerado o tecido vegetal referente ao terço médio das folhas retirando a nervura central. As determinações dos macronutrientes foram realizadas através da digestão sulfúrica para o N e digestão nitro-perclórica para P, S, Ca, Mg e K.

Foram determinados comprimento, largura e área foliar com aparelho analisador portátil e a avaliação dos teores foliares de clorofila através do SPAD.

1.3.2.4 Análise das características tecnológicas dos colmos

Em cada parcela foram coletados 10 colmos industriais, as folhas foram retiradas e determinados: Brix (porcentagem em peso de sólidos solúveis aparentes); Pol (porcentagem da sacarose aparente); fibra; pureza; açúcares redutores totais (ART); açucares totais recuperáveis (ATR) segundo o sistema do CONSECANA (2006).

1.3.2.5 Análise da produtividade

Para avaliação da produtividade foram colhidas as oito linhas centrais de cana de cada parcela. As pontas dos caules e as folhas secas foram removidas e os caules foram pesados. Foi utilizada uma máquina carregadora equipada com dinamômetro.

1.3.2.6 Análise estatística

Os resultados foram submetidos à análise de variância, teste de média e análise de regressão linear. Para a análise de variância utilizou-se o teste F ($p \leq 0,05$); quando significativo, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$) ou ajustadas a equações de regressão linear (SAS INSTITUTE, 2010).

1.4 Resultados e Discussão

1.4.1 Comparação das propriedades físico-químicas entre as vinhaças

Em função das diferenças no processamento de concentração da vinhaça, os resultados da VC apresentaram grande variabilidade entre as amostragens para alguns dos elementos determinados. Além disso, amostras retiradas na mesma usina, porém em dias diferentes, também apresentaram variações na concentração dos elementos. As médias que apresentaram alto coeficiente de variação foram: NH_4^+, NO_3^-, NO_2^-, Na^+ e SO_4^{-2} (Tabela 1.3).

A composição da vinhaça é variável em função de diversos fatores. Quando se utiliza o caldo de cana para a fermentação, a vinhaça obtida é menos concentrada do que a vinhaça do mosto de melaço ou do mosto misto. A variedade de cana, a maturação, o tempo de processamento da cana na usina, a fertilidade do solo onde a cana estava plantada são fatores interferem na qualidade da matéria prima e por consequente, nas características do resíduo (ROSSETTO; DIAS; VITTI, 2008).

É possível que o coeficiente de variação elevado para teor de Na^+ deva-se à limpeza do equipamento utilizado na concentração da VNC, pois é comum a utilização de soda cáustica (NaOH) periodicamente. Considerando que as amostragens foram realizadas em dias diferentes, a grande variação entre os resultados (6,4 a 581 g L^{-1}) pode estar relacionada aos resíduos de Na^+ proveniente do produto utilizado na limpeza.

Quanto aos teores de $CaCO_3$ expresso pela dureza (g L^{-1}), verifica-se correlação significativa com o K^+, Ca^{+2}, Mg^{+2} e SO_4^{-2} (Figura 1.3), pois os valores dessa variável aumentam em função, principalmente, da presença de cátions bivalentes (SAWYER; MCCARTHY, 1978), assim quanto maior a concentração de Ca^{+2} e Mg^{+2}, maior é o valor da dureza do resíduo.

Tabela 1.3 - Composição química das dez amostras de vinhaça concentrada coletadas na Usina I e II no período compreendido entre 2010 e 2011

Amostra	Usina	pH	CE	Dureza	Ntotal	NH_4^+	NO_3^-	NO_2^-	Na^+	K^+	Ca^{+2}	Mg^{+2}	SO_4^{-2}	PO_4^{-2}	RNF	DBO	DQO
			dS m^{-1}	-------- g L^{-1} --------		---------- mg L^{-1} ----------			---------- g L^{-1} ----------								
1	I	4,7	49,8	29,95	3,7	48	2,3*	1*	61,9	33,3	2,9	5,2	18,3	1,7	56		
2	I	4,2	38,7	25,91	1,8	22.90	4	1*	80,6	23,3	3,1	4,4	16,2	1,3	19		
3	I	4,7	49,2	8,5	6	466	15,8	3	6,4	3,39	1,03	1,44	6,2	0,6	30		
4	I	4,2	40,8	33,5	2,4	27,1	5,9	1*	75,6	24,4	5	7,4	22,2	1,3	19		
5	I	4,2	57,4	19,48	1,64	144,5	7.50	2	49,4	18,8	2,28	3,37	2,04	2,9	59	132	21,8
6	I	5,1	53,3	19,27	5,8	378.90	22	5,5	74,8	21,89	2,31	3,3	12,1	2,98	61,5	150	27,5
7	I	4,7	71,3	34,06	3,98	134,9	2,4	0,8	581,5	20,97	4,03	5,83	18,63	2,23	82,5	145	24,3
8	II	4,5	40,5	11,59	1,95	212,7	4,4	1,3	252,7	22,04	1,35	2	2,02	1,31	42,8	75	13,1
9	II	5,3	41,9	18,71	2,7	99,6	1*	1*	62,1	15,82	2,98	2,73	9,79	1,28	45	85	14,4
10	II	5,3	42,4	17,45	2,92	112,2	1*	1*	54,3	17,09	2,47	2,74	10,2	1,28	52	85	15
Média		4,7	48,53	21,84	3,29	155,62	6,53	1,76	129,93	20,1	2,74	3,84	11,77	1,69	46,68	112	19,35
DPM		0,1	0,16	0,33	0,38	0,59	0,84	0,59	0,88	0,25	0,31	0,39	0,49	0,36	0,33	0,27	0,27
CV(%)		7,1	15,80	33,01	38,46	59,03	84,13	59,32	88,41	25,17	31,22	38,88	48,59	36,23	33,25	27,08	26,80

RNF = resíduo não filtrado; DBO = demanda bioquímica de oxigênio; DQO = demanda química de oxigênio; DPM = desvio padrão da média; CV = coeficiente de variação. * Valores iguais a 1 estão abaixo do limite de detecção

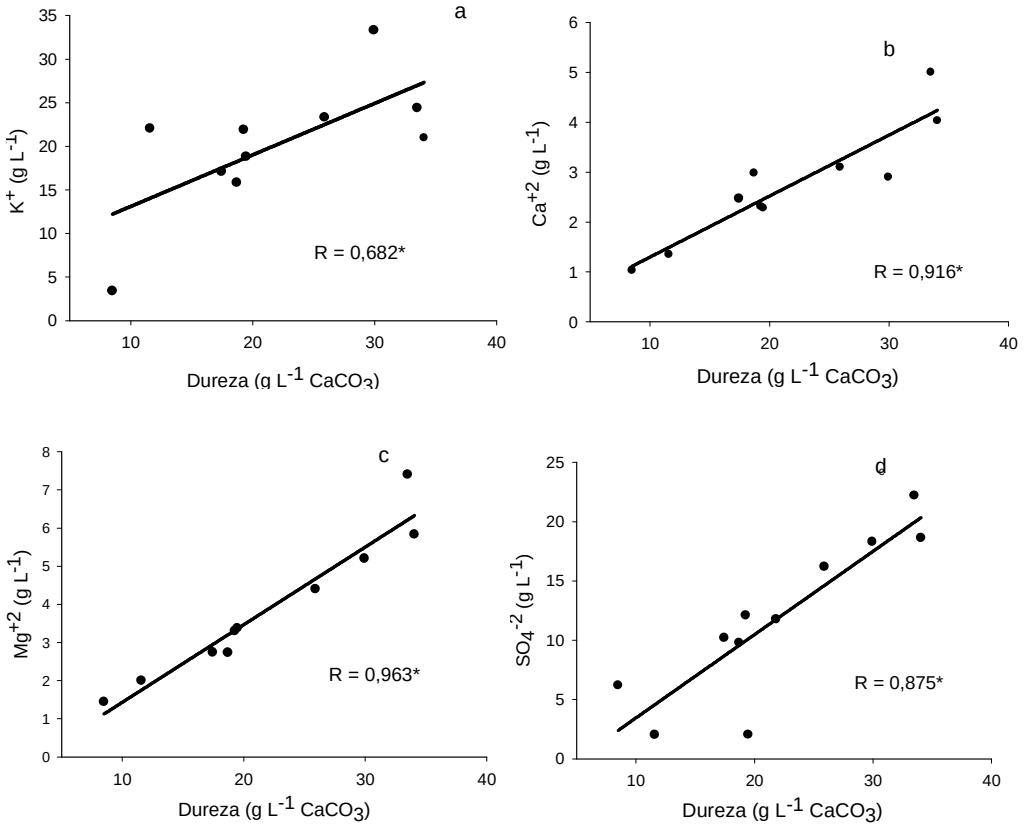

Figura 1.3 - Correlação entre os valores de dureza (g L^{-1}) e os teores de K^+ (a), Ca^{+2} (b), Mg^{+2} (c) e SO_4^{-2} (d) da vinhaça concentrada

A correlação foi significativa também entre os valores de CE e os teores de Na^+ e a quantidade de RNF (Figura 1.4), pois a condutividade elétrica aumenta à medida que ocorrem mais íons de Na^+ no meio analisado, causadores de efeito salino (RICHARDS, 1984).

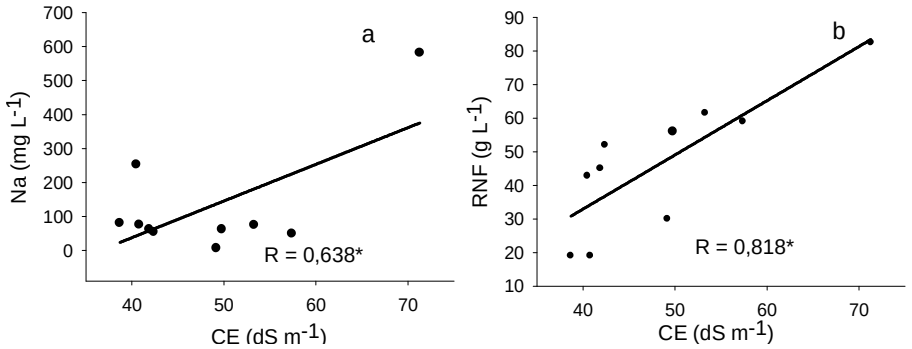

Figura 1.4 - Correlação entre os valores de condutividade elétrica (CE) (dS m^{-1}) e os teores de Na^+ (a) e resíduos não filtráveis (RNF) (b) (g L^{-1}) da vinhaça concentrada

A correlação entre o teor de N total e os de NH_4^+, NO_3^- e NO_2^- também foi significativa (R = 0,779*; 0,714*; 0,695*, respectivamente), pois o N total indica o somatório de todas as formas nitrogenadas e se transformam rapidamente (STEVENSON; COLE, 1999), onde todos os processos são correlacionados entre si.

O elevado coeficiente de variação verificado pode ser devido às baixas concentrações do NH_4^+, NO_3^- e NO_2 (expressas em mg kg^{-1}), que em alguns casos, foram atribuídos os valores iguais a 1, pois esses elementos estavam abaixo do limite de detecção e, dessa forma qualquer variação no processo de evaporação interfere no teor desses elementos (Tabela 1.3).

A matéria orgânica é o principal componente da vinhaça e é medida de forma indireta pelos valores de DBO e DQO. A DBO é a quantidade de oxigênio consumido pelos micro-organismos durante a degradação da matéria orgânica e a DQO é a medida da quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica, pois durante o processo de degradação ocorre aumento da demanda de O_2 pelos micro-organismos. O potencial poluente dos resíduos orgânicos também é usualmente caracterizado pelos valores de DBO e DQO, que apresentaram alto grau de correlação entre si e com o teor de PO_4^{-2} (Figura 1.5).

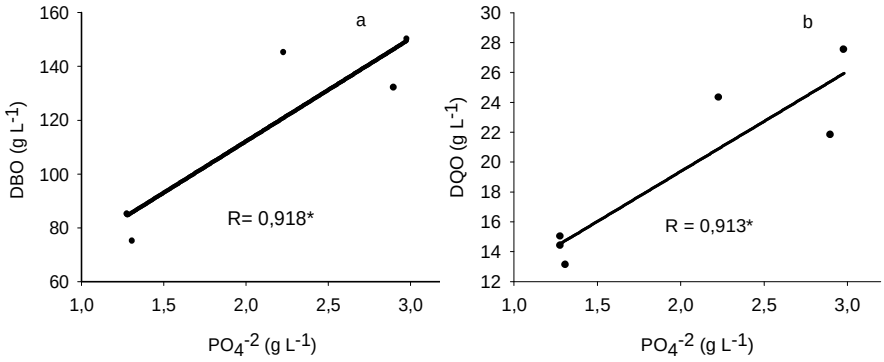

Figura 1.5 - Correlação entre os valores de PO_4^{-2} (g L^{-1}) e os teores de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (a) e demanda química de oxigênio (DQO) (b) (g L^{-1}) da vinhaça concentrada

Em relação à VNC, os teores de potássio e o de fósforo apresentaram alto coeficiente de variação devido às diferenças entre as amostras da Usina I e II, refletindo a escolha por produzir mais açúcar, resultando no melaço mais concentrado e, por consequente na vinhaça de mosto misto ligeiramente mais concentrada na Usina II (Tabela 1.4).

Ao comparar a média dos valores entre a VC e a VNC (valores de *p* apresentados na tabela 1.4), verifica-se que a maioria das variáveis apresentaram as médias mais elevados para a VC (Tabelas 1.3 e 1.4) e que apenas os valores de NO_3^-, NO_2^- e Na^+ não diferiram pelo teste F.

A redução do volume da vinhaça pela concentração é uma alternativa interessante para diminuir custos de transporte do resíduo a longas distancias. Verificam-se alterações nos teores dos elementos de maneira que um menor volume poderá ser aplicado ao solo garantindo o mesmo teor de nutrientes. Existe ainda, a vantagem de poder armazenar a vinhaça, uma vez que após concentrada não se deteriora em função de seu alto teor de sólidos solúveis, que lhe confere alta potencial osmótico.

De maneira prática, pode-se pensar que a vinhaça concentrada permite que solos distantes da usina também sejam fertilizados, racionalizando melhor o uso desse resíduo.

Tabela 1.4 - Composição química de amostras de vinhaça de mosto misto coletadas na Usina I e II no período compreendido entre 2010 e 2011

Amostra	Usina	pH	CE	Dureza	Ntotal	NH_4^+	NO_3^-	NO_2^-	Na^+	K^+	Ca^{+2}	Mg^{+2}	SO_4^{-2}	PO_4^{-2}	RNF	DBO	DQO
			dS m^{-1}	----- g L^{-1} -----		--------- mg L^{-1} -------			---------- g L^{-1} ----------								
1	I	4,1	4,3	1,2	0,35	4,2	2,1	1*	7,4	0,91	0,19	0,35	1,1	0,08	0,97*		
2	I	4,4	7,9	2,5	0,41	4,8	3	1*	7,9	0,79	0,36	0,39	1,76	0,09	1*		
3	I	4	5,5	1,3	0,23	4,9	2,7	1*	2,8	0,52	0,2	0,19	1,27	0,08	1*		
4	II	4,3	4,4	1,2	0,47	4,2	3,4	1*	5,5	1,88	0,31	0,32	1,01	0,2	1*	15,2	25
5	II	4,3	4,1	1,2	0,46	4,3	2,3	1*	4,5	1,98	0,35	0,35	1,21	0,2	1*	15	25
Média		4,2	5,25	1,47	0,384	4,48	2,7	1	5,62	1,22	0,282	0,32	1,27	0,13	0,994	15,1	25
DPM		0,1	0,22	0,27	0,20	0,07	0,15	0,00	0,29	0,47	0,25	0,16	0,15	0,43	0,01	0,01	0,00
CV(%)		3,2	22,10	27,48	19,58	6,61	14,81	0,00	28,90	46,97	24,68	16,25	15,43	43,08	0,97	0,66	0,00
P		0,037	<0,001	0,0002	0,0014	0,035	0,237	0,279	0,135	0,0001	0,0005	0,0011	0,0061	0,0007	0,0002	-	-

RNF = resíduo não filtrado; DBO = demanda bioquímica de oxigênio; DQO = demanda química de oxigênio; DPM = desvio padrão da média
*Valores iguais a 1 estão abaixo do limite de detecção
Médias significativas ($p \leq 0,05$)

1.4.2 Íons coletadas pelos extratores de solução

Na Tabela 1.5 estão apresentadas as concentrações dos íons presentes nas soluções coletadas pelos extratores de solução do solo instalados a 0,80 m de profundidade. Nessa primeira amostragem, verificou-se elevadas concentrações de Cl^-, NO_3^-, Ca^{+2}, Mg^{+2} e SO_4^{-2} no tratamento com 30 m^3 ha^{-1} de VC, embora estes dois últimos sem diferença estatística por causa do elevado coeficiente de variação. Era esperado que o K^+ atingisse essa profundidade rapidamente, mas a concentração na solução extraída não foi alterada.

Tabela 1.5 - Íons coletados pelos extratores de solução do solo a 0,80 m de profundidade

Tratamentos		Cl^-	NO_3^-	Ca^{+2}	SO_4^{-2}	Mg^{+2}	K^+	Na^+
	m^3 ha^{-1}	mg L^{-1}						
	Controle	13,67 b	1,43 b	8,93 b	0,50	1,63	2,97	6,50
	7,5	10,57 b	1,97 ab	13,63 ab	1,87	2,17	2,63	3,53
VC	15	15,58 b	1,77 ab	15,93 ab	0,63	2,77	3,07	5,57
	30	33,30 a	2,50 a	26,70 a	12,53	8,00	3,37	5,63
	75	15,63 b	1,67 ab	15,17 ab	0,60	1,87	2,50	3,53
VNC	150	16,50 ab	1,67 ab	14,47 ab	0,57	1,60	2,63	2,63
	300	17,77 ab	1,57	19,80 ab	6,27	6,57	3,30	3,17
					n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
	CV (%)	41,50	21,90	34,70	190,00	90,00	15,20	51,20

Médias seguidas de letras iguais não diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$); n.s. = não significativo pelo teste F ($p \leq 0,05$); CV = coeficiente de variação; VC = vinhaça concentrada; VNC = vinhaça não concentrada

A grande variabilidade na concentração de íons entre uma repetição e outra foi a grande limitação dessa metodologia. Cada parcela apresentava uma quantidade diferente em relação ao volume drenado, muito embora o local fosse bastante homogêneo quanto à topografia.

O sulfato foi um ânion de difícil determinação, com elevada concentração em algumas amostras (12,53 mg L^{-1}) e, em outras, abaixo de 1 mg L^{-1}, com coeficiente de variação de até 190%, valor tão alto que impede qualquer conclusão. De qualquer forma, o sulfato no tratamento com 30 m^3 ha^{-1} de VC foi bem superior que os demais tratamentos indicando uma maior percolação desse elemento com doses altas de vinhaça concentrada, pois a principal forma de perdas de S ocorre pela percolação do sulfato para fora do ambiente de exploração radicular, devido à baixa capacidade de retenção desse elemento no solo (CHEN et al., 1999).

As concentrações de Cl^- e NO_3^- também foram elevadas no tratamento VC 30 m^3 ha^{-1}, pois estes aníons dependem da presença de cargas positivas no solo para serem retidos. Com a predominância de cargas negativas, principalmente nas camadas superficiais do solo, estes íons estão sujeitos à percolação para as camadas mais profundas.

A elevação do pH promove diminuição da capacidade de retenção de ânions (NAIDU et al., 1990) e, como no tratamento VC 30 m^3 ha^{-1} o pH foi 5,23 (média das três profundidades analisadas) (Figura 1.11), aliado à dose alta da vinhaça (30 m^3 ha^{-1}) aplicada na linha, promoveu a percolação do Cl^- e do NO_3^- até 0,80 m de profundidade.

Por se tratar de ânions adsorvidos eletrostaticamente às cargas do solo, outros autores também observaram perdas desses íons por lixiviação (CUNHA et al., 1987; CRUZ et al., 1990; GLOEDEN et al., 1990).

Cunha et al. (1987) verificaram que houve risco do NO_3^- poluir a água subterrânea devido à aplicação de vinhaça, pois, apesar de pequena, foi observada lixiviação de íons abaixo da profundidade de 1,20 m. Cruz et al. (1990) estudaram a influência da aplicação de 300 m^3 ha^{-1} de vinhaça/ano por 15 anos e observaram que o nitrogênio lixiviado na forma de NO_3^- aumentou na água subterrânea embora os teores foram abaixo do limite máximo recomendada para o uso humano. Gloeden et al. (1990), avaliaram a influência das doses de 150 e 300 m^3 ha^{-1} de vinhaça nos aquíferos de Botucatu e concluíram que pode haver risco de contaminação da água subterrânea pelo Cl^-.

Considerando a grande mobilidade que o Cl^-, NO_3^- e SO_4^{-2} apresentaram no solo, suas perdas por lixiviação são importantes, pois no movimento de percolação podem atuar como ânions acompanhantes fazendo com que o Ca^{+2} e o Mg^{+2} atinjam maior profundidade no perfil do solo (QAFOKU; SUMNER; RADCLIFF, 2000), como verificado no tratamento VC 30 m^3 ha^{-1}, que apresentaram grandes concentrações desses nutrientes na solução coletada a 0,80 m (Tabela 1.5).

A Tabela 1.6 apresenta os resultados das amostras coletadas nos meses de janeiro a abril de 2010. Neste período, a variabilidade entre as amostragens foi ainda maior. Embora fossemos ao local logo após uma chuva com mais de 25 mm (Figura 1.6), em algumas parcelas os extratores não conseguiram retirar nenhum volume de solução. A variabilidade impediu também que fossem realizadas análises estatísticas dos valores obtidos.

Nas amostragens de janeiro, os extratores não coletaram nenhum volume de solução nos tratamentos controle e VC dose 30 m^3 ha^{-1}. Nos demais tratamentos, as coletas de vários dias do mês de janeiro foram misturadas para que fosse possível ter um volume mínimo para a determinação dos elementos; da mesma forma se procedeu nos demais meses.

Tabela 1.6 - Íons coletados pelos extratores de solução do solo a 0,80 m de profundidade

Tratamento		Na^+	K^+	Ca^{+2}	Mg^{+2}	NH_4^+	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	SO_4^{-2}
		---------- mg L^{-1} ----------									
	m^3 ha^{-1}					Janeiro					
VC	7,5	5,81	1,83	13,42	3,06	1,67	7,07	0,05	1,81	0,08	5,04
	15	3,77	1,66	20,16	1,45	2,47	1,88	0,04	0,84	0,03	1,38
VNC	75	4,75	1,66	21,35	2,07	1,79	2,53	0,00	0,25	0,14	2,98
	150	5,26	1,33	21,00	2,27	2,61	5,25	0,04	0,23	0,07	3,89
	300	3,90	1,86	28,03	10,24	1,06	14,12	0,00	5,61	0,09	19,80
						Fevereiro					
VC	Cont.	1,42	0,74	11,90	1,22	1,34	0,57	0,04	0,31	0,08	1,12
	15	1,15	4,19	10,82	1,29	0,43	4,08	0,00	0,34	0,06	6,03
	30	2,92	0,92	52,06	13,85	0,50	75,04	0,00	0,34	0,09	25,67
VNC	75	1,34	0,95	9,99	1,18	0,62	3,43	0,00	0,35	0,06	0,69
	150	1,06	0,43	9,94	0,66	0,79	6,54	0,00	0,24	0,00	0,24
	300	1,14	0,73	26,80	13,30	0,81	24,34	0,00	0,08	0,00	31,04
						Março e abril					
VC	Cont.	2,32	1,26	10,31	1,08	2,02	0,80	0,05	0,58	0,00	0,99
	7,5	2,64	1,37	13,8/5	1,62	1,85	1,27	0,04	0,57	0,00	5,15
	15	14,5	1,94	21,97	1,97	1,97	12,65	0,18	0,84	0,09	5,56
	30	2,73	1,68	35,59	9,19	1,42	53,94	0,00	0,69	0,00	9,52
VNC	75	4,21	2,50	9,18	1,05	1,29	3,60	0,00	1,06	0,00	1,86
	150	4,03	1,85	13,69	1,60	3,85	7,60	0,00	1,65	0,00	3,12
	300	0,96	0,64	18,50	10,45	0,73	13,26	0,00	0,21	0,00	31,75

Cont. = controle; VC = vinhaça concentrada; VNC = vinhaça não concentrada

Verifica-se que a concentração de K^+ nos tratamentos com vinhaça não foram superior em valor ao tratamento controle, mesmo quando aplicado elevadas quantidades na linha da cana (30 m^3 ha^{-1}), indicando a capacidade do solo em reter esse nutriente.

Esse fato pode ser atribuído ao teor de argila alto (Tabela 1.1), reforçando a afirmação de Sengik et al. (1988) e Brito, Rolim e Pedrosa (2009) de que as concentrações de íons na solução lixiviada dependem das características do solo, o qual tendo elevado teor de argila, mesmo na maior dose, é capaz de adsorver grande parte do K^+ existente na vinhaça.

Brito, Rolim e Pedrosa (2005) determinaram a quantidade de K^+ e Na^+ lixiviados em colunas de PVC de 20 cm de diâmetro e 110 cm de altura, mantidos horizontes, espessuras e densidades dos três solos (Nitossolo, Argissolo e Espodossolo) que receberam doses de vinhaça que apresentava 1,12 mg K^+ L^{-1} (350 e 700 m^3 ha^{-1}). Neste estudo, os maiores valores de K^+ no lixiviado ocorreram no Espodossolo, seguido do Argissolo e Nitossolo (textura mais argilosa), mostrando que grande parte do íon adicionado ficou retida no perfil, seja na fase trocável ou solúvel do solo.

Ainda no mesmo experimento, Brito e Rolim (2007) avaliaram a CE do percolado e, o solo com elevado teor de argila (Nitossolo) apresentou maior capacidade de reter no perfil os elementos responsáveis pela elevação da CE (K^+ e Na^+) do efluente.

Brito, Rolim e Pedrosa (2009) estudaram as alterações associadas à profundidade de 0-10, 10-20 e 20-40 cm nos três solos (Nitossolo, Argissolo e Espodossolo) pela aplicação das mesmas doses de vinhaça descrita acima e verificaram que no Nitossolo, a menor dose de vinhaça proporcionou elevação na concentração do nutriente apenas no horizonte mais superficial e, na maior dose, o K^+ atingiu profundidade um pouco maior, porém, sem variação dos teores nos horizontes mais profundos.

Este fato é explicado pelo elevado teor de argila do Nitossolo que, mesmo na maior dose, foi capaz de adsorver grande parte do K^+ existente na vinhaça nos primeiros centímetros de profundidade, pois para o Espodossolo, os teores foram elevados em todos os horizontes sendo crescentes com a dose devido à facilidade de percolação do K^+ dissociado na solução em função da textura arenosa do perfil.

É importante levar em consideração que o crescimento da cana é muito rápido nos meses do verão, com condições adequadas de temperatura, luminosidade e disponibilidade hídrica e, os íons vão sendo retirados do solo através da absorção pelas raízes; isso foi verificado para o K^+, pois os teores do nutriente nas folhas dos tratamentos com vinhaça foram significativamente maiores ao teor nas folhas do tratamento controle (Tabela 1.13).

Como a temperatura e a umidade do solo foram elevadas (Figura 1.6), especialmente até abril, e o aumento do teor de água no solo favorece o transporte de K^+ até as raízes, pois este processo ocorre pelos mecanismos de fluxo de massa e difusão, o que contribuiu para a sua absorção pelas plantas. Cunha et al. (1987) também estudaram lixiviados com uma dose de 800 m^3 ha^{-1} de vinhaça e não encontraram movimento do K^+ no solo após 0,40 m de profundidade, segundo os autores, o papel das plantas é da maior importância na prevenção da lixiviação do nutriente.

Apesar de não ser possível tirar conclusões devido às dificuldades de coleta da solução percolada e da variabilidade elevada entre as amostragens, de maneira geral, os resultados obtidos mostraram que a aplicação da vinhaça no solo não acarreta grandes preocupações quanto às questões ambientais, pois os valores do percolado estão abaixo dos teores máximos permitidos pela legislação vigente, para cloretos 250 mg L^{-1} e nitrato 10 mg L^{-1} (BRASIL, 1986).

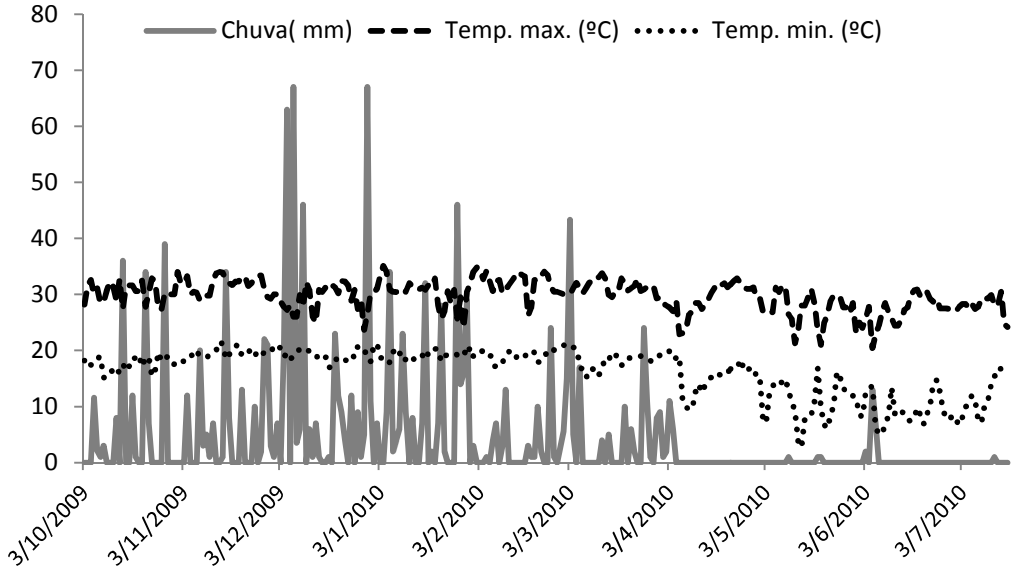

Figura 1.6 - Precipitação (mm), temperatura máxima e mínima (ºC) no período entre outubro de 2009 e setembro de 2010 no município de Batatais, SP

1.4.3 Fertilidade do solo

Os teores de K^+ aumentaram em função das doses de VC e VNC (R^2 = 0,946* e 0,939*) (Tabela 1.7), fato que já foi observado por outros autores pela aplicação da VNC na área total (NUNES; VELLOSO; LEAL, 1981; ORLANDO FILHO et al., 1983; RIBEIRO; SENGIK, 1983; SILVA et al., 2007; BRITO; ROLIM; PEDROSA, 2009; VASCONCELOS et al., 2010).

O mesmo ocorreu para a VC que também adicionou quantidades elevadas do nutriente no solo e, na maior dose (VC 30 m^3 ha^{-1}) foi verificado aumento na disponibilidade de K^+ ao longo dos 60, 120 e 150 dias após a aplicação da vinhaça (considerando a média de todas as profundidades) (Tabela 1.8).

Entretanto, ao comparar cada dose de VC com a respectiva dose de VNC, não ocorreram diferenças, nem mesmo quando comparadas apenas na profundidade entre 0 e 0,25 m, embora a VC tenha sido aplicada na linha da cana, ou seja, os nutrientes concentrados em uma área menor.

Tabela 1.7 - Equações de regressão linear para as variáveis que modificaram em função das doses de VC (vinhaça concentrada) e VNC (vinhaça não concentrada)

	VC	VNC
K^+	K = 0,179 + 0,05x	K = 0,174 + 0,042x
Ca^{+2}	Ca = 9,63 + 1,29x	Ca = 9,81 + 0,85x
SB	SB = 14,54 + 1,94x	SB = 15,00 + 1,36x
V%	V = 34,39 + 3,57x	V = 35,17 + 1,78x
pH	pH = 4,88 + 0,12x	pH = 4,92 + 0,06x
CTC	CTC = 42,42 + 0,92x	CTC = 42,70 + 1,50x
K^+/CTC	K/CTC = 0,42 +0,10x	K/CTC = 0,41 + 0,07x
m%	m = 3,77 -0,67x	m = 3,86 - 0,82x

SB = soma de base; V% = saturação por bases da CTC a pH 7,0; CTC = capacidade de troca de cátions a pH 7,0; K/CTC = porcentagem de K na CTC do solo; m% = saturação por alumínio na CTC efetiva

Não foi observado movimento de K^+ em profundidade, ficando retido na camada superficial do solo para a maioria dos tratamentos, exceção do VC 30 m^3 ha^{-1} e VNC 300 m^3 ha^{-1} que apresentaram médias semelhantes entre as profundidades 0-0,25 m e 0,25-0,50 m a partir de 120 dias (Figura 1.7), da mesma forma como não foi observado teores elevados de K^+ na solução extraída com capsula porosa a 0,80 m (Tabelas 1.5 e 1.6).

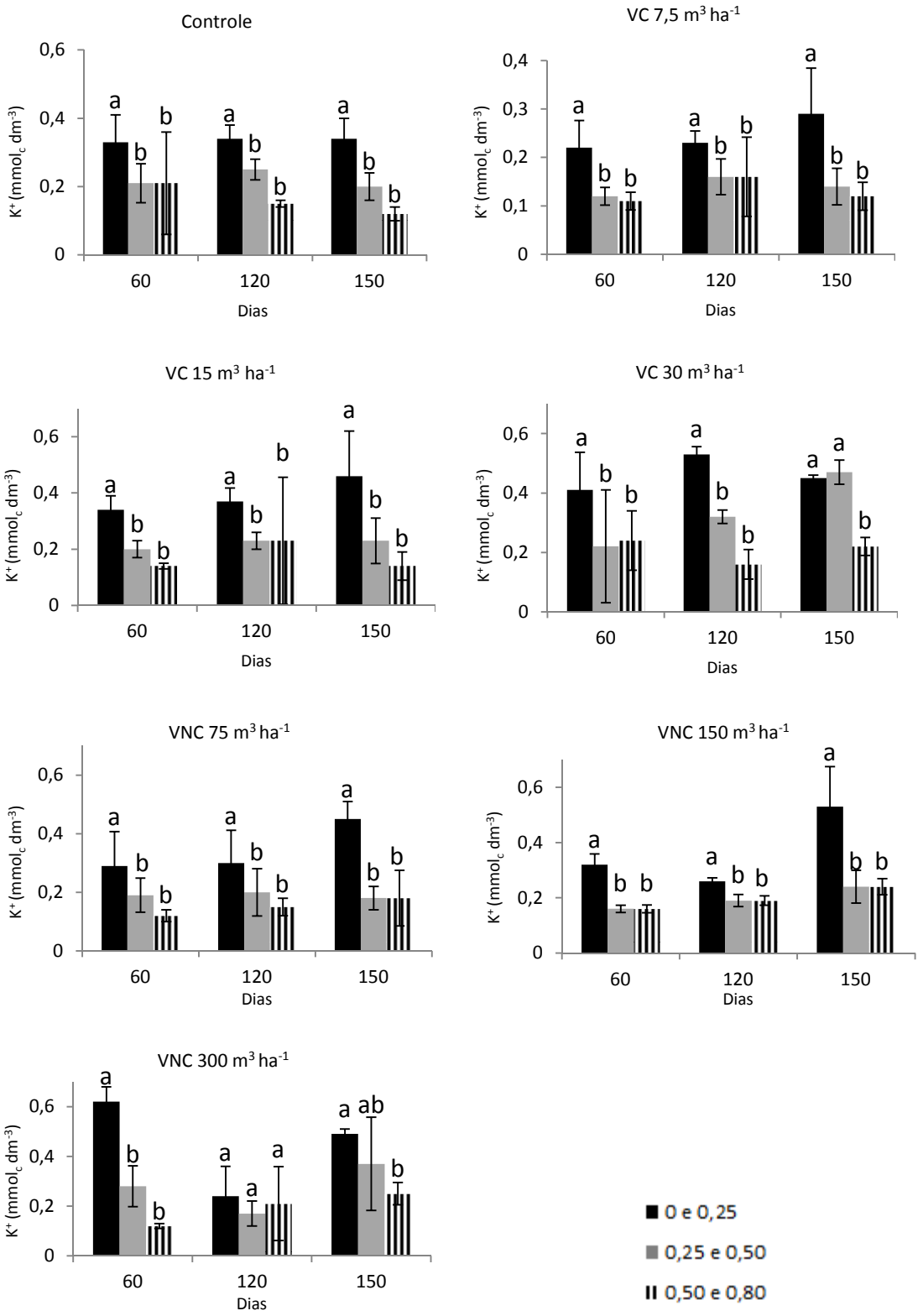

Figura 1.7 - Teor de K^+ ($mmol_c\ dm^{-3}$) em amostras de terra coletadas nas profundidades entre: 0-0,25, 0,25-0,50 e 0,50-0,80 m aos 60, 120 e 150 dias após a aplicação das doses de vinhaça concentrada (VC) e vinhaça não concentrada (VNC). As letras comparam as profundidades dentro de cada tempo; médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$)

Resultados similares haviam sido relatados por Cunha et al. (1981), Paula et al. (1999) e Bebé et al. (2009).

Cunha et al. (1981), estudando a utilização de vinhaça como fertilizante e condicionador de solos, observaram que o K^+ ficou retido até 0,50 m de profundidade, sendo que sua lixiviação foi pequena, acompanhando a drenagem interna no perfil. Paula et al. (1999) relataram que o aumento do teor de K^+ em um Latossolo Vermelho textura argilosa foi proporcional as doses de vinhaça com 1,2 g L^{-1} de K_2O (0, 100, 200 e 400 m^3 ha^{-1}), contudo foram maiores apenas na camada arável (0-0,20 m).

Bebé et al. (2009) estudaram áreas que receberam aplicações de vinhaça (média de 300 m^3 ha^{-1}/ano) por um período de 3, 7 e 15 anos e observaram que os teores de K^+ trocável no solo se correlacionaram negativamente com a profundidade, independentemente da área experimental estudada, ficando retido na camada superficial, onde ocorre maior contato entre os colóides do solo e a vinhaça.

Vários fatores influenciam na capacidade do solo reter os cátions trocáveis, dentre eles a valência, o tamanho do raio hidratado do íon (SPARKS, 2005) e a CTC do solo, a qual depende da quantidade de argila e matéria orgânica (SOARES; ALLEONI, 2008).

Em solos com baixa CTC e bem drenados, o K^+ é facilmente lixiviado em relação aos cátions bivalentes (RAIJ, 1991), pois a energia de retenção do Ca^{+2}, Mg^{+2} e K^+ segue a série liotrófica, onde o K^+ apresenta menor energia de adsorção (SPARKS, 1995).

O elevado teor de argila do solo (576 g kg^{-1}), valores de CTC e MO elevados na camada entre 0 e 0,25 m (Tabela 1.11 e Figura 1.12) e a presença de compostos orgânicos coloidais que fazem parte da composição da vinhaça (DECLOUX; BORIES, 2002; DOELSCH et al., 2009) promoveram o aumento da densidade de cargas negativas induzido pelo pH e a força iônica, o que permitiu a retenção de cátions, especialmente o K^+, nas camadas superficiais.

Contudo, devido às grandes quantidades fornecidas pela vinhaça, o K^+ passou a competir com os outros cátions bivalentes pelos pontos de troca e o Mg^{+2} parece ter sido deslocado para a solução do solo, pois se trata de um íon de maior diâmetro em relação ao Ca^{+2} e a energia de retenção no sítio de troca do solo é menor (SPARKS, 1995), consequentemente foi observado movimento do nutriente em profundidade, pois a média entre as três camadas avaliadas foram iguais para todos os tratamentos, não ficando retido na camada superficial (Figura 1.8).

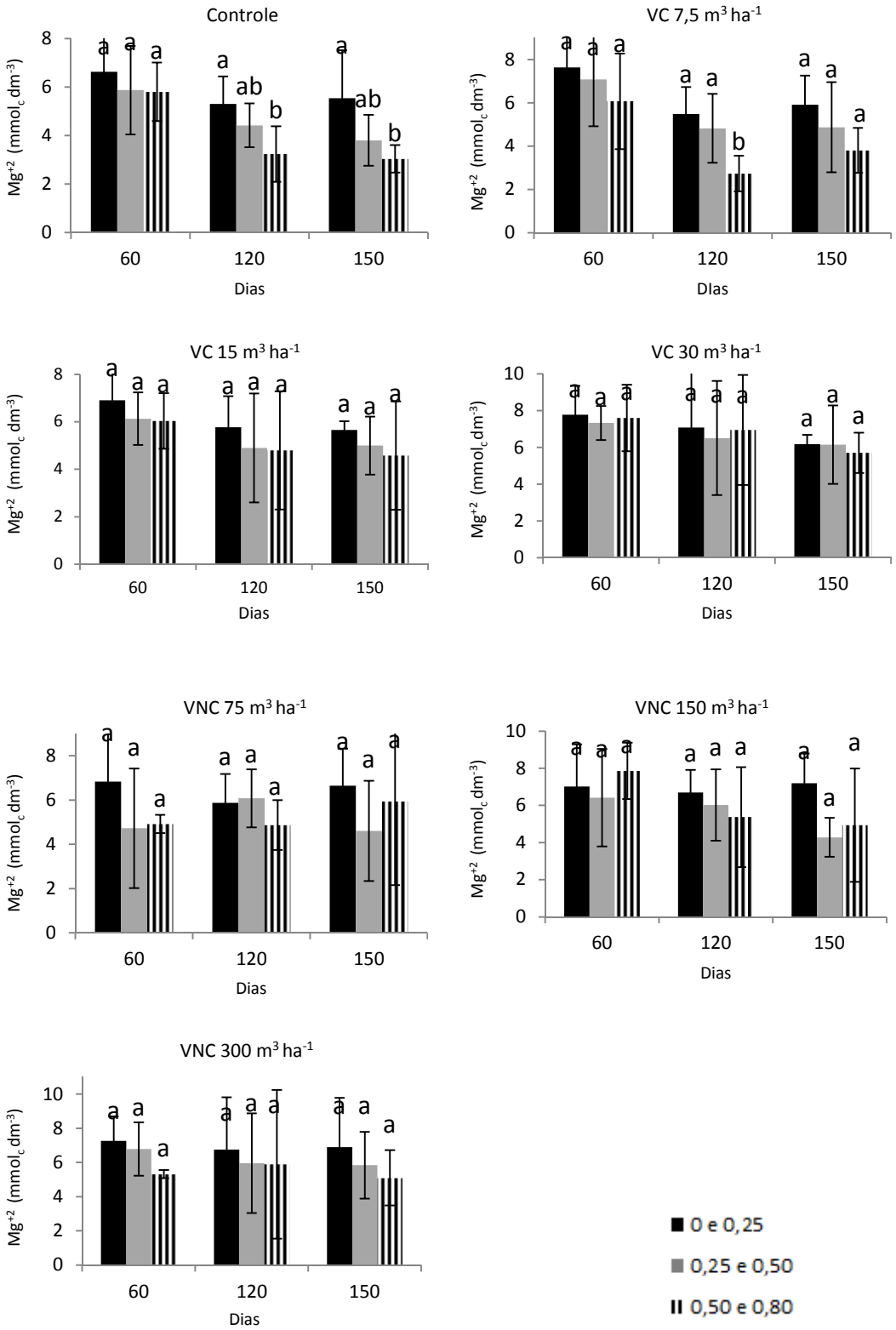

Figura 1.8 - Teor de Mg^{+2} ($mmol_c$ dm^{-3}) em amostras de terra coletadas nas profundidades entre: 0-0,25, 0,25-0,50 e 0,50-0,80 m aos 60, 120 e 150 dias após a aplicação das doses de vinhaça concentrada (VC) e vinhaça não concentrada (VNC). As letras comparam as profundidades dentro de cada tempo; médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$)

É de se esperar que a adsorção de íons, neste caso o Mg^{+2}, seja menor em valores de elevada força iônica do que em soluções diluídas, por causa da competição entre íons pelos sítios de troca e pela diminuição de suas atividades, resultado da formação de pares iônicos e percolação para camadas mais profundas (SPARKS, 1995).

Os valores de Mg^{+2} diminuíram ao longo dos 60, 120 e 150 dias para o tratamento VC 30 m^3 ha^{-1} (R^2 = 0,99*) e VNC 300 m^3 ha^{-1} (R^2 = 0,99*) (Tabela 1.8), o que indica ter ocorrido perda do nutriente. Fato que foi observado nas coletas de solução extraída com cápsula porosa a 0,80 m de profundidade (Tabelas 1.5 e 1.6).

A primeira coleta da solução apresentou 8 mg L^{-1} de Mg^{+2} no VC 30 m^3 ha^{-1} e 6,27 mg L^{-1} no VNC 300 m^3 ha^{-1}, sendo a média dos demais tratamentos 3,05 mg L^{-1}. Em janeiro, o VNC 300 m^3 ha^{-1} apresentou 10,24 mg L^{-1} de Mg^{+2}, enquanto a média dos demais tratamentos foi 2,21 mg L^{-1}. No mês de fevereiro, a concentração observada foi de 13,85 e 13,30 mg L^{-1} para a VC 30 m^3 ha^{-1} e VNC 300 m^3 ha^{-1}, respectivamente, enquanto a média dos outros tratamentos foi 1,08 mg L^{-1}, comportamento que se repetiu na amostragem de março (9,19 mg L^{-1}) e abril (10,45 mg L^{-1}), com a média dos demais tratamentos de 1,46 mg L^{-1} de Mg^{+2} (Tabela 1.5 e 1.6).

Tabela 1.8 - Equação de regressão para as variáveis que modicaram em função do tempo (60, 120 e 150 dias) após a aplicação dos tratamentos com a vinhaça concentrada (VC) e não concentrada (VNC)

	VC	VNC
	30 m^3 ha^{-1}	300 m^3 ha^{-1}
K^+	K = 0,246 + 0,045x	
Mg^{+2}	Mg = 8,37 - 0,78x	Mg = 6,71 -– 0,26x
CE	CE = 54,70 - 4,57x	
	15 m^3 ha^{-1}	
CE	CE = 48,14 - 5,26x	

CE: condutividade elétrica

Os teores de Ca^{+2} aumentaram em função das doses de VC e de VNC (R^2 = 0,932*, 0,951*) (Tabela 1.7), mas se mantiveram na camada superficial (Figura 1.9) devido à força de atração do cátion pelas cargas negativas livres no solo, o qual é retido com alta energia. Não foi verificada diferença comparando as mesmas doses entre a VC e VNC.

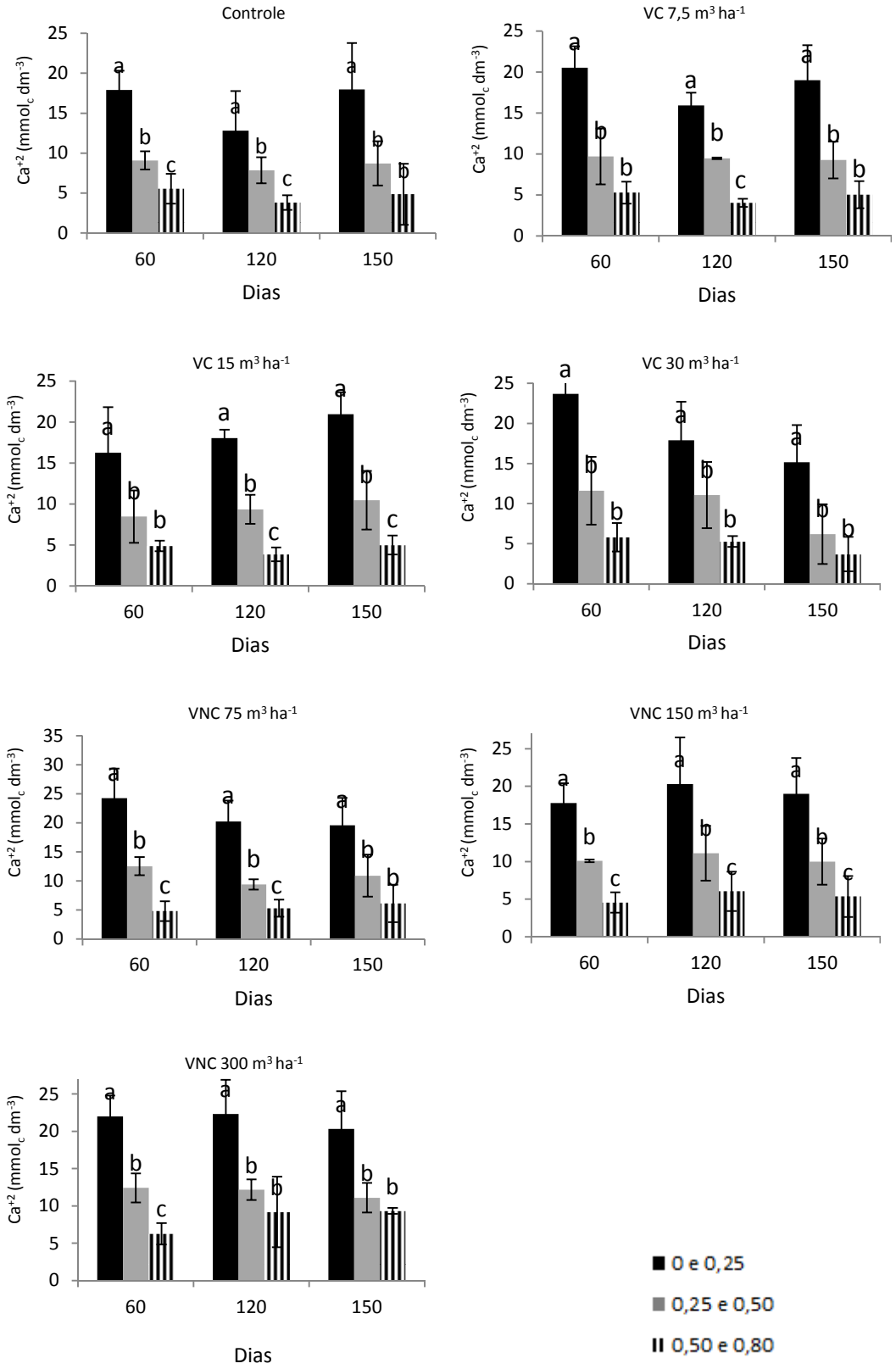

Figura 1.9 - Teor de Ca^{+2} ($mmol_c$ dm^{-3}) em amostras de terra coletadas nas profundidades entre: 0-0,25, 0,25-0,50 e 0,50-0,80 m aos 60, 120 e 150 dias após a aplicação das doses de vinhaça concentrada (VC) e vinhaça não concentrada (VNC). As letras comparam as profundidades dentro de cada tempo; médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$)

Canellas et al. (2003) observaram que não houve alteração em profundidade nos valores de K^+ e Ca^{+2} na área de cana com vinhaça, o que seria esperado após 35 de anos de aplicação de cerca de 120 m^3 ha^{-1} de vinhaça; Paula et al. (1999) verificaram que a vinhaça elevou significativamente os teores de Ca^{+2} até 0,20 m mas não alterou seus valores em profundidade (0,40 m).

Apesar do tratamento VC 30 m^3 ha^{-1} também ter apresentado maiores teores do nutriente na camada superficial (0 - 0,25 m), o Ca^{+2} foi encontrado em grandes quantidades solução extraída com cápsula porosa a 0,80 m neste tratamento (Tabelas 1.5 e 1.6).

Na primeira extração de solução, a concentração de Ca^{+2} foi 26,7 mg L^{-1}, enquanto a média dos outros tratamentos foi 14,65 mg L^{-1}. Nas coletas de fevereiro, março/abril o mesmo foi observado, 52,06 e 35,59 mg L^{-1} respectivamente, enquanto os demais apresentaram em média 13,89 e 14,73 mg L^{-1}.

As soluções extraídas no tratamento com VNC 300 m^3 ha^{-1} também apresentaram concentrações elevadas de Ca^{+2}. Na primeira coleta. 19,80 mg L^{-1} e, nas amostragens de janeiro, fevereiro, março/abril, 28,03, 26,80 e 18,50 mg L^{-1} respectivamente (Tabelas 1.5 e 1.6). Ao comparar apenas a profundidade 0,50-0,80 m entre todos os tratamentos, verificou-se que os valores de Ca^{+2} foram superior no VC 30 m^3 ha^{-1} seguido do VNC 300 m^3 ha^{-1} (Tabela 1.9).

Tabela 1.9 - Teor de Ca^{+2} em amostras de terra coletadas na profundidade entre 0,50 e 0,80 m nos tratamentos controle, vinhaça concentrada (VC) e vinhaça não concentrada (VNC)

Tratamentos m^3 ha^{-1}	Ca^{+2} ($mmol_c$ dm^{-3})
Controle	4,73 b
VC 7,5	4,77 b
VC 15	4,91 b
VC 30	5,50 a
VNC 75	4,57 b
VNC 150	4,93 b
VNC 300	5,41 ab
C.V.%	17,83

Médias seguidas de mesma letra não diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$)

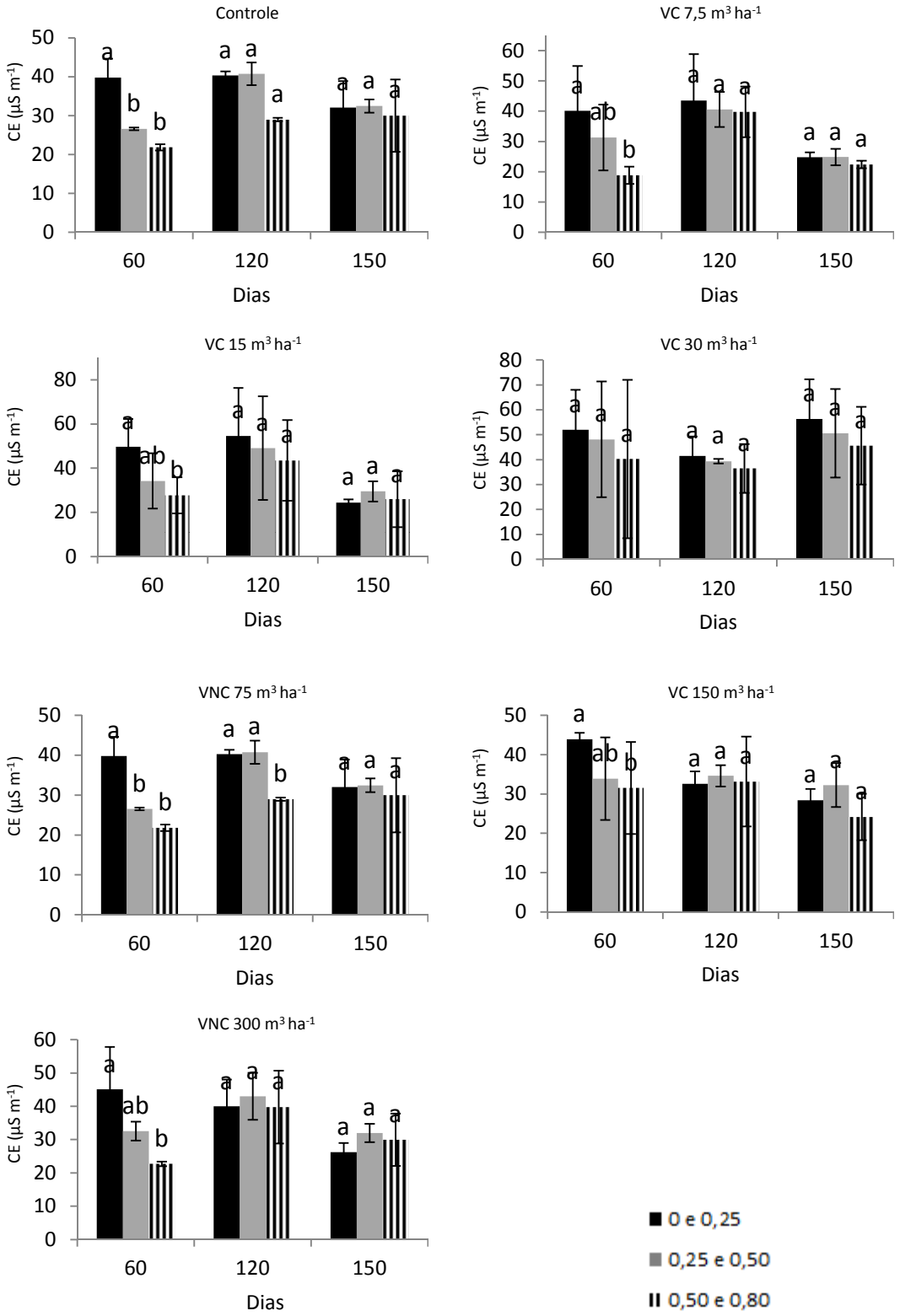

Figura 1.10 - Valor da condutividade elétrica (CE) (µS m^{-1}) em amostras de terra coletadas nas profundidades entre: 0-0,25, 0,25-0,50 e 0,50-0,80 m aos 60, 120 e 150 dias após a aplicação das doses de vinhaça concentrada (VC) e da vinhaça não concentrada (VNC). As letras comparam as profundidades dentro de cada tempo; médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$)

Os valores de CE foram semelhantes entre as profundidades (Figura 1.10). O aumento nos valores de CE em função das doses de VC e VNC não foi significativo. Pela comparação de cada dose entre as vinhaça verificou-se que o VC 30 m^3 ha^{-1} apresentou maior média do que o VNC 300 m^3 ha^{-1} (Tabela 1.10) (média dos três tempos e profundidades), porém, houve redução dos valores de CE no VC 15 m^3 ha^{-1} e VC 30 m^3 ha^{-1} ao longo dos 60, 120 e 150 dias após aplicar a vinhaça (média das três profundidades) (Tabela 1.8).

Tabela 1.10 - Valor da condutividade elétrica (CE) em amostras de solo nos tratamentos com vinhaça concentrada (VC) e vinhaça não concentrada (VNC)

	CE ($\mu S\ m^{-1}$)	
Dose	VC	VNC
1	31,79	32,52
2	37,62	32,72
3	45,57*	34,58

Médias seguidas de * diferem na horizontal pelo teste F ($p \leq 0,05$); Dose 1: 7,5 e 75 m^3 ha^{-1}; Dose 2: 15 e 150 m^3 ha^{-1}; Dose 3: 30 e 300 m^3 ha^{-1}

De maneira geral foi observado aumento nos teores dos cátions trocáveis com as doses de VC e VNC expressos pelos valores da SB (R^2 = 0,919* e 0,988*), assim como dos valores de pH (R^2 = 0,90* e 0,91*), ao mesmo tempo em que os valores de m% decresceram (R^2 = 0,957* e 0,915*) (Tabela 1.7) resultando dessa forma em maior disponibilidade de nutrientes e consequentemente aumento da fertilidade do solo.

Os valores de SB e V% se mantiveram mais elevados entre 0 e 0,25 m (Tabela 1.11) e, os valores de m% e pH apresentaram valores parecidos entre todas as profundidades amostradas (Tabela 1.11 e Figura 1.11).

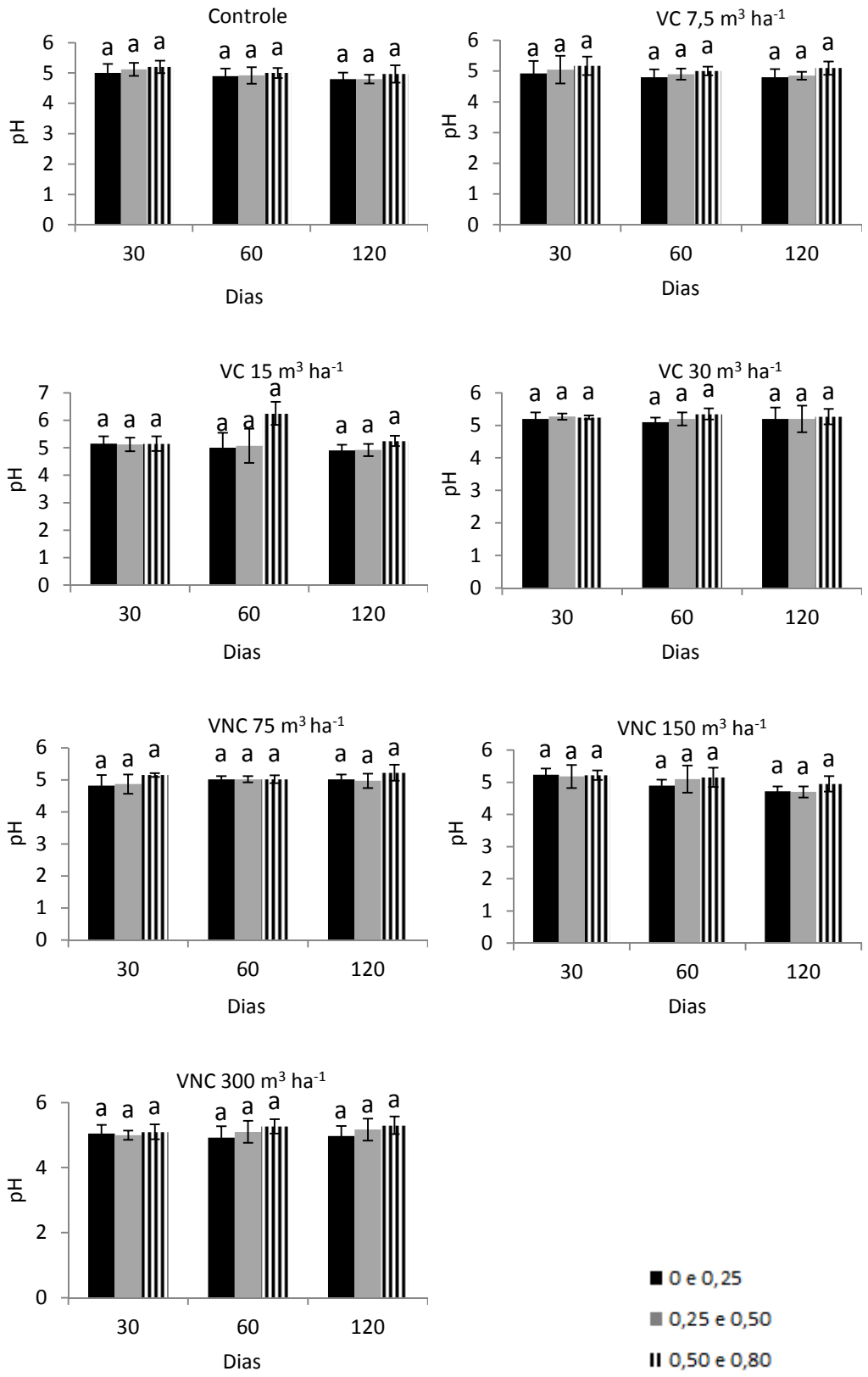

Figura 1.11 - Valor de pH em amostras de terra coletadas nas profundidades entre: 0- 0,25, 0,25-0,50 e 0,50-0,80 m aos 60, 120 e 150 dias após a aplicação das doses de vinhaça concentrada (VC) e vinhaça não concentrada (VNC). As letras comparam as profundidades dentro de cada tempo; médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$)

Tabela 1.11 - Valores de soma de base (SB), porcentagem de saturação por bases da CTC a pH 7,0 (V%), capacidade de troca de cátions (CTC) a pH 7,0 e porcentagem de saturação por Al da CTC efetiva (m%) em amostras de solo nas profundidades entre 0-0,25m, 0,25-0,50 m e 0,50 e 0,80 m

Profundidade	Cont.	VC			VNC		
				(m^3 ha^{-1})			
(m)		7,5	15	30	75	150	300
				SB ($mmol_c$ dm^{-3})			
0 - 0,25	22,31 a	25,19 a	25,53 a	29,02 a	25,21 a	26,25 a	28,79 a
0,25 - 0,50	13,39 b	15,27 b	15,96 b	18,90 b	14,74 b	15,39 b	17,41 b
0,50 - 0,80	8,89 c	9,13 c	10,63 c	15,23 c	9,96 c	11,14 c	11,04 c
Média	14,86	16,53	17,37	21,05	16,64	17,59	19,08
CV %	15, 92	17,42	14,31	15,94	25,06	24,16	30,14
				V%			
0 - 0,25	41,04 a	45,51 a	44,10 a	51,56 a	45,06 a	44,80 a	47,81 a
0,25 - 0,50	32,48 b	35,11 b	37,62 b	44,87 b	34,32 b	34,63 b	39,33 b
0,50 - 0,80	27,84 c	28,12 c	33,76 b	41,18 b	29,59 c	30,48 c	31,32 c
Média	34,99	37,79	39,51	36,61	27,65	27,82	30,97
CV%	16,32	18,91	16,07	15,2	23,37	45,84	15,29
				CTC pH 7,0			
0 - 0,25	54,14 a	55,19 a	57,94 a	56,43 a	56,29 a	58,75 a	60,21 a
0,25 - 0,50	41,14 b	43,50 b	42,51 b	42,24 b	43,16 b	44,44 b	44,25 b
0,50 - 0,80	31, 4 c	32,19 c	31,71 c	37,06 c	33,71 c	36,30 c	35,29 c
Média	42,31	43,63	44,06	45,24	44,39	46,50	46,58
	6,01	5,9	6,99	7,51	6,66	12,22	7,36
				m%			
0 - 0,25	3,41 a	2,32 a	2,13 a	1,02 a	1,91 a	2,11 a	1,96 a
0,25 - 0,50	3,78 a	3,12 a	2,72 a	1,40 a	3,46 a	3,67 a	1,89 a
0,50 - 0,80	4,64 a	2,89 a	2,60 a	1,54 a	2,82 a	2,12 a	1,36 a
Média	3,95	2,78	2,48	1,32	2,73	2,63	1,74
CV%	43,45	51,23	62,43	34,94	75,88	72,83	36,14

Estão apresentadas as médias dos três tempos; Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$) entre profundidade; CV = coeficiente de variação

A CTC aumentou em função das doses da VC e VNC (R^2 = 0,968* e 0,902*) (Tabela 1.7) como já era esperado pela aplicação da VNC (LEAL et al., 1983; SENGIK et al., 1988; SILVA et al., 2007) e se manteve maior na camada entre 0 e 0,25 m para todos os tratamentos (Tabela 1.11).

O balanço de cargas no solo é diretamente influenciado pela presença de matéria orgânica, sendo grande a contribuição para CTC (SOARES; ALLEONI, 2008), principalmente nos horizontes superficiais (CANELLAS et al., 2000). Como pode ser observado na Figura 1.12, o acúmulo de MO na camada superficial do solo comparada as demais profundidades, em todas as épocas amostradas e para todos os tratamentos avaliados, sem que tenham aumento significativo em função das doses de VNC e VC.

Segundo estimativas de Lovato et al. (2004), para aumentar o teor de MO em 5 g dm^3 na camada de 0-0,20 m é necessária a adição de 5800 kg C ha^{-1} e cerca de 1343 kg N ha^{-1}. Apesar de esse estudo ter sido conduzido em outro solo e condição climática (Estado do Rio Grande do Sul), os números mostram a dificuldade de elevar os níveis de MO mesmo na superfície.

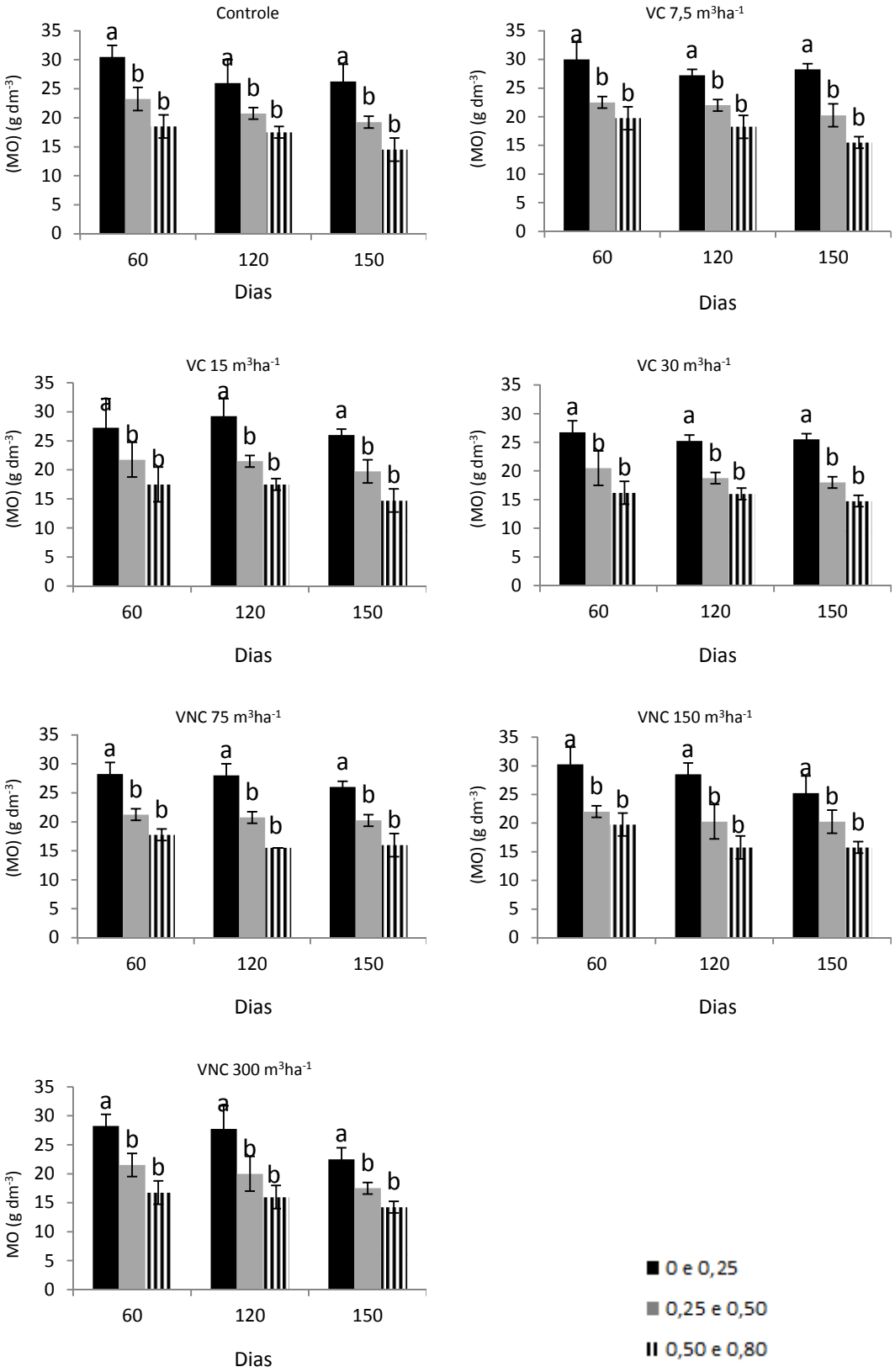

Figura 1.12 -Teor de matéria orgânica (MO) (g dm^{-3}) em amostras de terra coletadas nas profundidades entre: 0-0,25, 0,25-0,50 e 0,50-0,80 m aos 60, 120 e 150 dias após a aplicação das doses de vinhaça concentrada (VC) e vinhaça não concentrada (VNC). As letras comparam as profundidades dentro de cada tempo; médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$)

A quantidade de MO não modificou após 60, 120 e 150 dias, sendo que os maiores teores na camada superficial estão relacionado à colheita mecanizada da cana-de-açúcar, que deixou sobre o solo ponteiros, folhas secas, folhas verdes e pedaços de colmo, em média de 10 a 20 Mg ha^{-1}, com elevada relação C:N, que dificultou a incorporação da vinhaça e influenciou na ciclagem de alguns nutrientes, como o N e P.

Os teores de N total foram significativamente superiores na camada superficial (Figura 1.13), sem que fossem verificados aumentos em função das doses, bem como modificações nos teores ao longo do tempo.

Em estudo conduzido em aérea de cana sem queima foi observado aumento nos teores de N após quatro anos apenas nos 0,5 m em solo arenoso (Neossolo Quartzarenico) e, após 12 anos nos 0,10 m no Latossolo Vermelho e no Argissolo (LUCA, 2002).

Mesmo com a aplicação de vinhaça, que é um resíduo constituído de material orgânico coloidal de fácil decomposição, aumentos nos teores de MO e N, quando ocorrem, são observados apenas nas camadas superficiais, como verificado por Orlando Filho et al. (1996), os quais não mostraram aumento substancial da material orgânica do solo através da aplicação de vinhaça (150 a 600 m^3 ha^{-1}), mas os teores de MO e de N total decresceram em profundidade e, por Franco, Marques e Melo (2008), que relataram acúmulo de 1190 mg kg^{-1} de N na camadas entre 0 e 0,25 m e 597 mg kg^{-1} entre 0,40 e 0,60 m em amostras de terra coletadas entre as linha de cana.

Assim como para a MO e N, os teores de P também não aumentaram em função das doses de VNC e de VC. Não ocorreram modificações nos teores ao longo dos 60, 120 e 150 dias após a aplicação dos tratamentos, sendo verificada diferença apenas entre profundidades, onde os maiores valores se encontraram entre 0-0,25 m (Figura 1.14).

O coeficiente de difusão do P no solo é baixo, consequentemente, a sua movimentação é lenta, permanecendo próximo do local onde foi aplicado.

Cruz et al. (1990), estudando a influência da aplicação de 300 m^3 ha^{-1} de vinhaça/ano por 15 anos nas profundidades de 0,25, 0,75 e 1,50 m verificaram que a matéria orgânica adicionada pelo resíduo sofreu rápida mineralização, liberando nutrientes e que houve aumento apenas na superfície do solo; a fertilidade do solo foi mantida após vários anos e o teor de fósforo aumentou com a adição de vinhaça apenas na superfície.

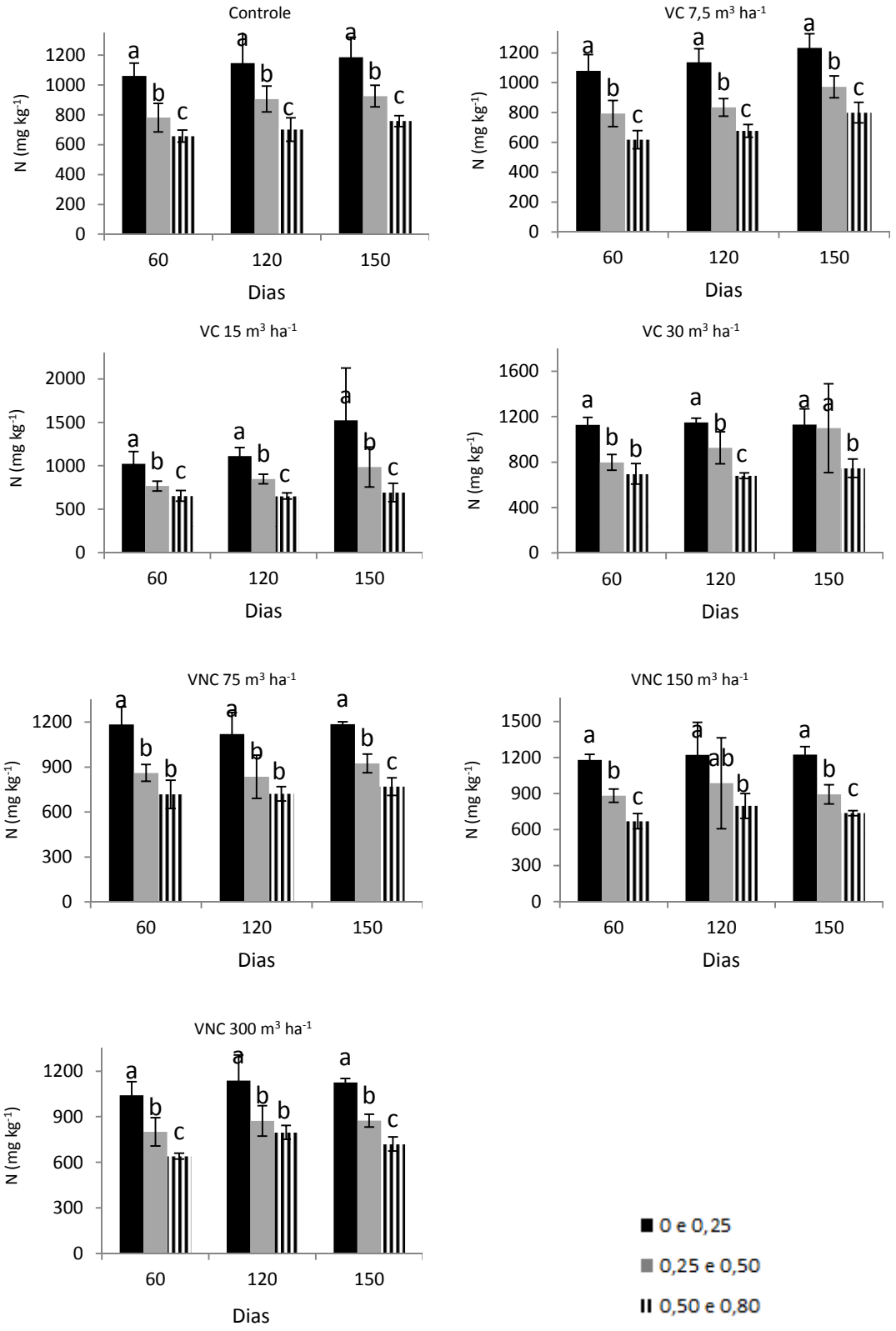

Figura 1.13 - Teor de nitrogênio total (mg kg^{-1}) em amostras de terra coletadas nas profundidades entre: 0-0,25, 0,25-0,50 e 0,50-0,80 m aos 60, 120 e 150 dias após a aplicação das doses de vinhaça concentrada (VC) e vinhaça não concentrada (VNC). As letras comparam as profundidades dentro de cada tempo; médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$)

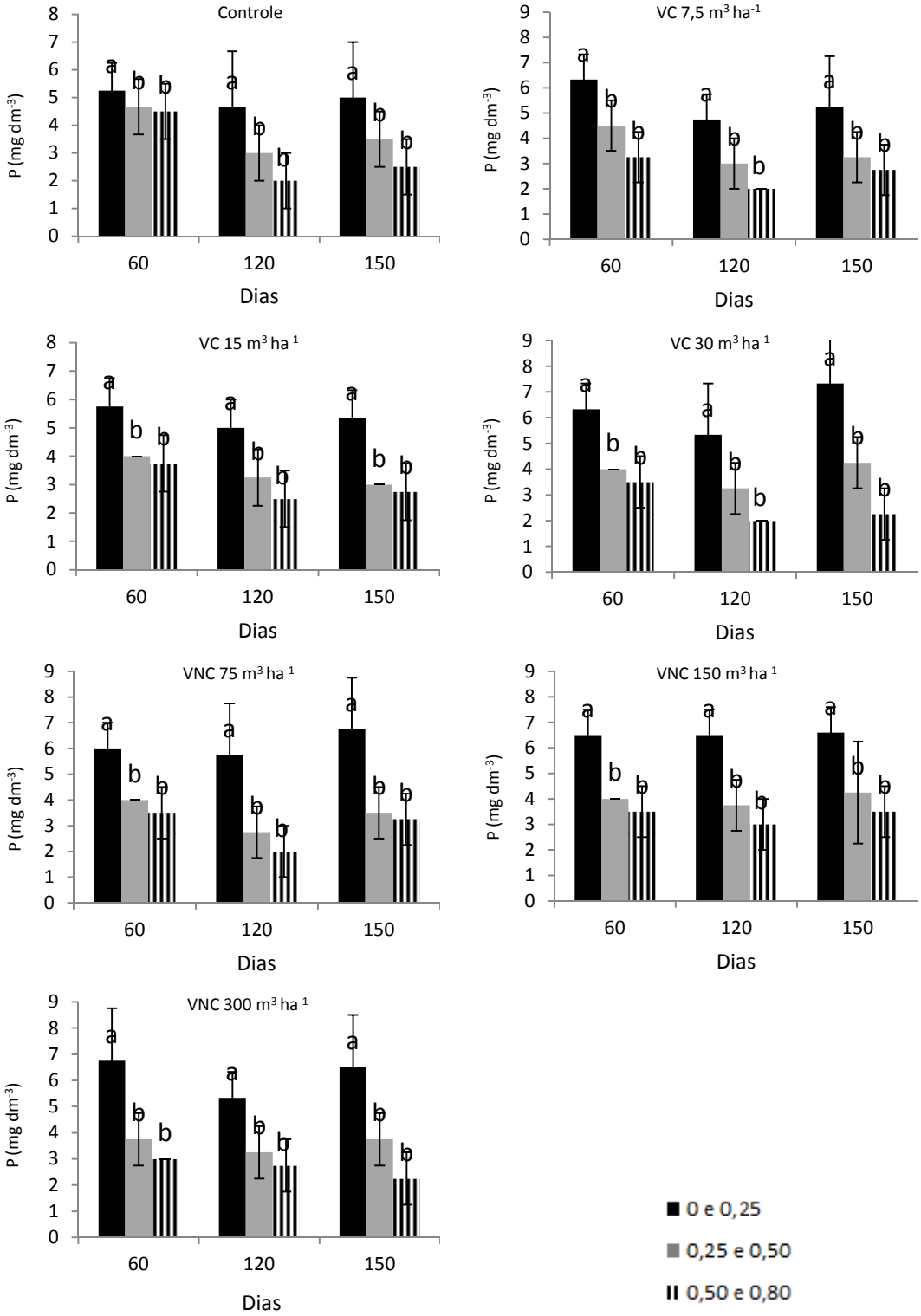

Figura 1.14 - Teor de P (mg dm^{-3}) nas amostras de terra coletadas nas profundidades entre: 0-0,25, 0,25-0,50 e 0,50-0,80 m aos 60, 120 e 150 dias após a aplicação das doses de vinhaça concentrada (VC) e vinhaça não concentrada (VNC). As letras comparam as profundidades dentro de cada tempo; médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$)

A disponibilidade de P é baixa, especialmente nos solos argilosos, devido à elevada capacidade de adsorção e fixação, que pela ligação covalente, lhe confere alta estabilidade (NOVAIS; SMYTH, 1999) e ainda, a frequente correlação entre os teores de MO e adsorção de P via pontes de cátions (Al, Fe e Ca) (NOVAIS; SMYTH, 1999).

Porém, resultados de pesquisa têm demonstrado que a MO pode diminuir a intensidade desse fenômeno, pois durante a mineralização dos resíduos orgânicos, como a vinhaça e os restos culturais da cana, de modo geral, ocorre liberação de ácidos orgânicos, os quais apresentam elevada afinidade pelos sítios de adsorção de P, e estes competem com o P aumentando a disponibilidade desse nutriente para as plantas (ANDRADE et al., 2003; GUPPY, 2005).

1.4.4 Produtividade e análise foliar da cana-de-açúcar

Aumentos da produtividade da cana-de-açúcar pela aplicação de vinhaça já foram amplamente reportados na literatura (PAULINO et al., 2002; OLIVEIRA et al., 2009; SCHULTZ et al., 2010). Fato esperado uma vez que a vinhaça melhora a fertilidade do solo pela adição de nutrientes, o que também foi observado neste estudo.

As doses de VC na soqueira proporcionaram efeito linear na produtividade ($p \leq 0,10$) (R^2= 0,899*), sendo que os tratamentos com vinhaça promoveram ganhos de 10 Mg ha^{-1} em relação ao tratamento controle, que pode estar relacionado à grande quantidade de K^+ fornecido, pois os teores do nutriente nas folhas dos tratamentos com VC e VNC aumentaram em função das doses (Figura 1.15).

Sabe-se que a cana apresenta “consumo de luxo” de K^+ e mesmo nas doses mais altas não causaram toxidez nas plantas, pois não ocorreu diminuição na produtividade de colmos (Tabela 1.12), bem como, não afetou de maneira negativa as características tecnológicas dos colmos (Tabela 1.14).

De acordo com dados obtidos por Orlando Filho et al. (1996) existe uma relação positiva de quanto maior o valor da saturação de K^+ na CTC do solo, maior é a produtividade da cana, fato que foi confirmado neste estudo, onde as maiores produtividades estão associadas aos maiores valores de saturação de K/CTC, que aumentaram em função da dose (R^2 = 0,942* e 0,891*) (Tabela 1.7)

Os resultados confirmam a importância do K^+ para a cana-de-açúcar e evidenciam que a sua absorção é fator determinante na produção, corroborando com Camilotti et al. (2006) que avaliaram a eficiência da vinhaça como fonte de potássio na produtividade da cana-de-açúcar e Schultz et al. (2010), que avaliando a adubação da cana-soca com e sem aplicação de vinhaça, observaram que os menores valores de exportação de K^+ ocorreram no tratamento controle.

Tabela 1.11 - Produtividade de colmos de cana-de-açúcar (Mg ha^{-1}) em função das doses de vinhaça concentrada (VC) e vinhaça não concentrada (VNC)

. Dose	VC	VNC
0	63,3	63,3
1	72,5 *	71,9
2	74,6 *	69,9
3	78,0 *	90,06
Média	72,1	73,9

Médias seguidas de * diferem entre si na horizontal pelo teste F ($p \leq 0,05$); Dose 1= 7,5 e 75 m^3 ha^{-1}; Dose 2= 15 e 150 m^3 ha^{-1}; Dose 3= 30 e 300 m^3 ha^{-1}

A VC foi eficaz em aumentar a produtividade e não apresentou diferença da VNC quando consideramos a média de todas as doses. Porém, a maior dose da VNC elevou a produtividade a 90 Mg ha^{-1}, superior em 12 Mg ha^{-1} quando comparada com a mesma dose de VC (78 Mg ha^{-1}).

A quantidade de água aplicada com a VNC pode interferir na produtividade na fase inicial de brotamento da cana, porém se trata de uma soqueira tardia, cujo corte foi realizado em outubro, a época chuvosa já havia iniciado (Figura 1.6).

Nos tratamentos com VC, à quantidade elevada de K^+ concentrado na linha de plantio, pode ter ocasionado decréscimo nos teores de Mg^{+2} nas folhas (Figura 1.15), que apresentaram correlação negativa (R = 0,99*), onde quanto maior a dose de K^+ fornecida à cultura menor foi a quantidade de Mg^{+2} absorvido por ela.

O K^+ apresenta absorção preferencial, pois é um íon monovalente com menor grau de hidratação comparado aos bivalentes, como o Mg^{+2} (MARSCHNER, 1995), o que faz que a sua afinidade por sítios de ligação na membrana plasmática seja baixa. Por essa razão a adição de K^+ pela vinhaça afetou a absorção de Mg^{+3} pelo milho, que foi maior nas doses mais baixas

e diminuindo a medida que a concentração do K^+ foi aumentando no solo (BERTON; GERALDI; RAIJ, 1983).

Como a principal função do Mg^{+2} nas plantas é a participação na síntese de moléculas de clorofila, a sua deficiência causa diminuição na taxa fotossintética. Contudo, mesmo diminuindo os níveis de Mg^{+2} nas folhas +1 dos tratamentos com VC, especialmente o VC 30 m^3 ha^{-1}, a produtividade foi maior do que no tratamento controle (Tabela 1.12), indicando que a fotossíntese não foi prejudicada, confirmado pelos resultados obtidos pelo SPAD (Figura 1.16) iguais entre todos os tratamentos.

Tabela 1.12 - Teores de nutrientes nas folhas de cana-de-açúcar em função das doses de vinhaça concentrada (VC) e de vinhaça não concentrada (VNC)

Tratamento	Dose	N	P	K	Ca	Mg	S
		---------- g kg^{-1} ----------					
Controle	(m^3 ha^{-1})	17,75	1,73	10,90	4,33	1,82	1,47
	7,5	17,50	1,74	12,70*	4,12	1,65*	1,45
VC	15	17,54	1,69	13,85	3,72	1,53	1,56
	30	17,42	1,66	15,43	3,44	1,44	1,48
CV (%)		3,82	4,24	4,88	12,39	6,67	8,51
VNC	75	17,43	1,60	12,41*	4,42	1,69	1,22*
	150	17,97	1,74	12,63	4,15	1,72	1,38
	300	17,29	1,73	13,93	3,96	1,58*	1,42
CV (%)		4,1	3,42	7,13	12,21	9,56	3,35

Médias seguidas de * diferem pelo teste F ($p \leq 0,05$); CV=coeficiente de variação

Não foi observado efeito de doses de VC e de VNC sobre o teor de N nas folhas, bem como, nenhuma das doses diferiu do tratamento controle (Tabela 1.12).

A cana quando colhida sem despalha a fogo deixa um resíduo de folhas e ponteiros sobre a superfície que varia de 10 a 20 Mg ha^{-1} de matéria seca, com relação C:N superior a 100 e conteúdo de N entre 40 e 80 kg ha^{-1} (TRIVELIN; VICTORIA; RODRIGUES, 1995; CANTARELA, 1998). A taxa de mineralização desta palhada é lenta, pois após um ano cerca de 40 a 50% da matéria seca permanece sobre o solo (FARONI et al., 2003). O N proveniente da palha durante um ciclo da cultura é pouco significativo para a nutrição direta da planta segundo Vitti (2003).

Porém, o aporte em grande quantidade de palha ano após ano, está associado ao aumento da quantidade de matéria orgânica e N desse solo, que apresentou teores maiores na camada entre 0 e 0,25 m (Figura 1.14 e 1.15). Assim, o estoque de N do solo foi suficiente para as plantas no tratamento controle não diferisse dos tratamentos com vinhaça, os quais

também não apresentaram aumentos de MO e N no solo em função das doses, como discutido anteriormente.

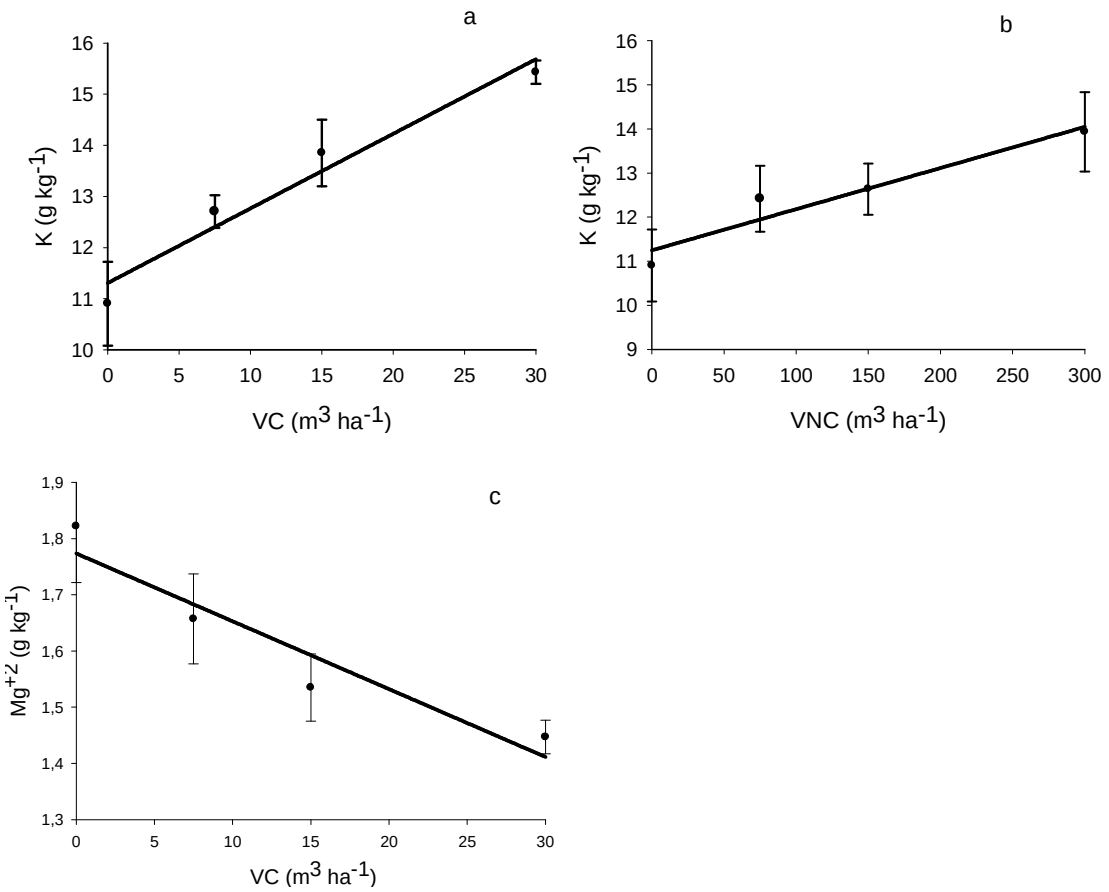

Figura 1.15 - Teor de K^+ (a, b) e Mg^{+2} (c) (g kg^{-1}) em folhas de cana-de-açúcar em função das doses de vinhaça concentrada (VC) e vinhaça não concentrada (VNC)

Os demais nutrientes não apresentaram diferenças em função dos tratamentos, que pode ser atribuído ao fato de a cana-de-açúcar estar na 2ª soca, quando muitas raízes ativas encontram-se nas camadas mais profundas e, de acordo com os resultados obtidos pela análise do solo, a matéria orgânica e os cátions básicos tiveram maiores concentrações na camada superficial (Tabela 1.11 e Figura 1.12), e a absorção dos nutrientes não foi mais intensa.

Da mesma forma como não houve alteração significativa nos níveis de N nas folhas (Tabela 1.13), as leituras do SPAD foram similares entre todos os tratamentos. A área foliar não foi influenciada pelas doses de VC e VNC (Figura 1.16). O aumento de produtividade ocorrido com a aplicação das vinhaças não foi detectado pelas variáveis biométricas analisadas na folha +1.

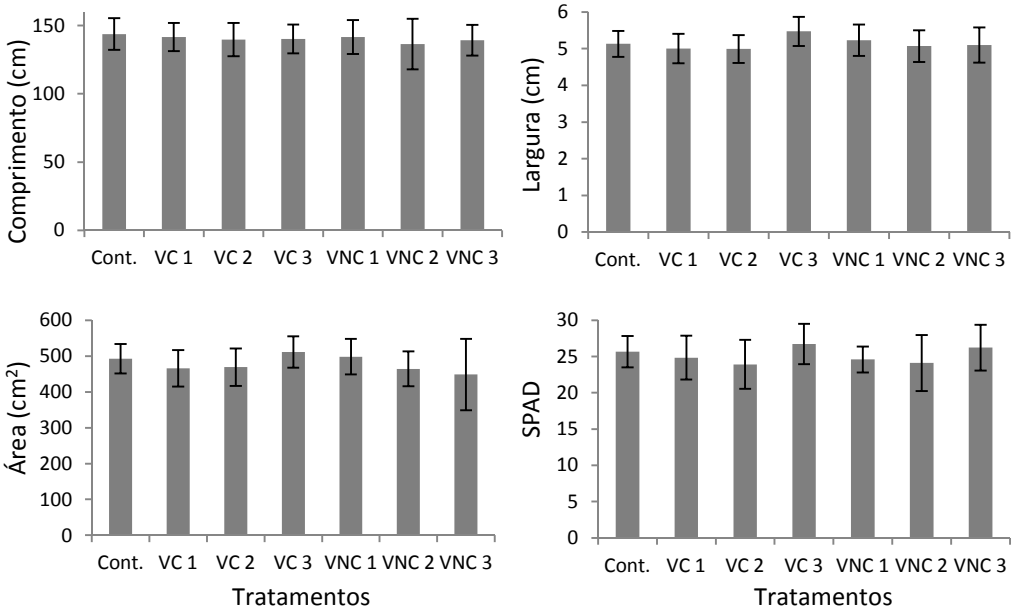

Figura 1.16 - Comprimento, largura, área foliar total e índice SPAD de folhas da cana-de-açúcar nos seguintes tratamentos: Cont.: controle, VC 1: vinhaça concentrada dose 7,5 m^3 ha^{-1}, VC 2: vinhaça concentrada dose 15 m^3 ha^{-1}, VC 3: vinhaça concentrada dose 30 m^3 ha^{-1}, VNC 1: vinhaça não concentrada dose 75 m^3 ha^{-1}, VNC 2: vinhaça não concentrada dose 150 m^3 ha^{-1}, VNC 3: vinhaça não concentrada dose 300 m^3 ha^{-1}

1.4.5 Características tecnológicas dos colmos de cana-de-açúcar

As características tecnológicas da cana-de-açúcar não foram influenciadas pelas vinhaças, nem mesmo no VC 30 m^3 ha^{-1} e no VNC 300 m^3 ha^{-1} (Tabela 1.14), pois a aplicação de altas doses pode inferir em diminuição do Brix e da Pol, uma vez que, devido ao aporte de nutrientes, principalmente K^+, a cana tem maior estímulo para continuar vegetando e pode apresentar um atraso na maturação (KORNDORFER, 1990).

O valor de Pol de 17,42% (médias de todos os tratamentos) pode ser considerado acima do limite desejável para a indústria canavieira, que não recomenda valores maiores que 14% (RIPOLI; RIPOLI, 2004). Mas, essa característica não foi influenciada pela vinhaça, pois o tratamento controle apresentou 17,83%.

A pureza do caldo representa a porcentagem de sacarose contida nos sólidos solúveis, sendo um importante indicador da maturação da cana. Quanto maior a pureza da cana, melhor a qualidade da matéria-prima para a produção de açúcar.

Os valores de pureza obtidos nos tratamentos que foi aplicado as vinhaças foram em média 86,26%, valor considerado ideal, pois segundo os indicadores de qualidade, a pureza deve ser maior a 85% (RIPOLI; RIPOLI, 2004). A vinhaça, portanto, não alterou essa característica, assim como observado por Junior et al. (2007), que não constataram diferenças na pureza pela aplicação de vinhaça combinada à uréia ou ao lodo de esgoto.

O ART representa a quantidade de glicose e de frutose presentes na cana e afetam diretamente a sua pureza, uma vez que refletem em menor eficiência na recuperação da sacarose, sendo recomendado valor menor que 0,8%. Neste estudo os valores mantiveram-se abaixo desse índice para todos os tratamentos estudados, 0,68 e 0,57%, sem diferenças entre as doses da VC e VNC.

O ATR (Açucares totais recuperados) é calculado levando em consideração à recuperação de açúcar pela indústria e a somatória de todos os açúcares na forma de açúcares redutores ou invertidos (açúcares redutores totais) representado pela sacarose, glucose e frutose, expresso em kg t^{-1} de cana. Frequentemente um valor da compra e venda é negociada entre produtores e indústria para o kg de açúcares totais recuperáveis, presente na matéria prima.

Pelos resultados obtidos, verificou-se que os fatores de variação estudados não exerceram influência sobre o ATR. A média dos tratamentos com VC foi de 171,77 kg t^{-1}, enquanto que a VNC proporcionou média de 169,79 kg t^{-1}, todos menores ao ART do tratamento controle 174,29 kg t^{-1}.

O teor de fibra é uma característica importante da variedade de cana-de-açúcar e, na indústria é responsável pela produção da energia através da queima em caldeiras. Atualmente tem ganhado importância devido à possibilidade de se produzir etanol a partir da celulose, e nesse sentido, variedades ricas em fibra estão sendo estudadas.

No Estado de São Paulo essa variável deve ser entre 10 e 13% (RIPOLI; RIPOLI, 2004) para que seja recomendada a industrialização da cana (FERNANDES, 2000). Neste trabalho, os teores de fibra apresentaram média de 12,7% para todos os tratamentos com VC e VNC, enquanto o controle apresentou 12,3%.

As vinhaças não proporcionaram menor porcentagem de fibra, ao contrário de Oliveira et al. (2009), que observaram que o teor de fibra da cana diminuiu linearmente à medida que se aumentou a dose de vinhaça (100, 150 e 200 m^3 ha^{-1}), porém, não afetando as características tecnológicas e o ART da matéria prima industrial.

Tabela 1.13 - Características tecnológicas da matéria prima da cana-de-açúcar em função da aplicação de doses de vinhaça concentrada (VC) e vinhaça não concentrada (VNC)

Tratamentos	Doses	Brix	Pureza	Fibra	Pol	ART	ATR
	m^3 ha^{-1}		---------- %	----------		---------- kg t^{-1}	----------
Controle	0	24,5	85,94	12,3	17,73	0,58	174,23
VC	7,5	24,35	86,39	12,85	17,55	0,56	172,38
	15	24,35	85,92	12,85	17,45	0,57	171,51
	30	23,92	87,01	12,5	17,47	0,55	171,42
C.V. (%)		2,5	1,74	3,93	3,11	8	2,88
VNC	75	23,92	86,24	12,66	17,27	0,57	169,72
	150	23,87	86,86	12,86	17,29	0,55	169,76
	300	24,02	85,82	12,6	17,28	0,58	169,9
C.V. (%)		2,19	1,7	3	2,53	7,82	2,37

Médias seguidas de * diferem pelo teste de F ($p \leq 0,05$); CV= coeficiente de variação a 5%

O valor pago aos produtores pela cana-de-açúcar no Brasil ocorre em função dos seus índices de qualidade, de modo que, quanto melhor a qualidade da matéria prima maior é o preço pago pela tonelada de colmo. Pelos resultados desse estudo nenhuma dose de VC e de VNC interferiu nessas características, nem a VC, mesmo pela grande quantidade de K^+ concentrada na linha da cana não prejudicou as características tecnológicas da planta.

1.5 Conclusão

O processo de concentração da vinhaça promove grande variação no teor de alguns elementos, especialmente o Na^+ e as formas de nitrogênio amoniacal e nítrica.

De maneira geral a VC promoveu aumento de pH, CTC a pH 7,0 e nos teores dos cátions trocáveis expressos pelos valores da SB ao mesmo tempo que os valores de m% decresceram, resultando dessa forma em maior disponibilidade de nutrientes, aumento da fertilidade do solo e consequentemente na produtividade, pois os tratamentos com vinhaça concentrada promoveram ganhos de 8 Mg ha^{-1} em relação ao tratamento controle.

A VNC 300 m^3 ha^{-1} elevou a produtividade em 12 Mg ha^{-1} a mais quando comparada com o VC 30 m^3 ha^{-1}, sendo que a maior dose da VC, quando aplicada na linha da cana provocou concentrações altas de Cl^-, NO_3^-, Ca^{+2}, Mg^{+2} e SO_4^{-2} na solução extraída a 0,80 m.

A quantidade elevada de K^+ concentrado na linha de plantio causou decréscimo nos teores de Mg^{+2} nas folhas dos tratamentos com a VC. Porém, mesmo pela grande quantidade de K^+ concentrado na linha de plantio as características tecnológicas dos colmos não foram prejudicadas.

Portanto, tratando-se de VC em soqueira de cana, verificou-se que doses de até 15 m^3 ha^{-1} aplicadas na linha em solos com elevado teor de argila, a produtividade é elevada, sem prejuízos as características tecnológicas dos colmos, e sem riscos de lixiviação de íons podendo ser alternativa para diminuir os custos de transporte do resíduo a longas distâncias.

Referências

ALMEIDA, J. R. La vinasse dans 1' agriculture. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DAS INDÚSTRIAS AGRÍCOLAS, 8., 1950, Bruxelas. **Anais**... Bruxelas, 1950. p. 13-21.

ANDRADE, F. V. et al. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em Latossolos e adsorção de fosfato. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 3, p. 1003-1011, 2003.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. Disponível em: <http://www.anda.org.br/multimidia/investimentos.pdf>. Acesso em: 25 mar. 2012.

BARBOSA, V. Novas tecnologias no uso da vinhaça e aspectos legais. In: MARQUES, M. O. et al. **Tópicos em tecnologia sucroalcooleira**. Jaboticabal: UNESP, 2006. p. 141-150.

BARROS, R. P.; VIEGAS, P. R. A.; SILVA, T. L. Alterações em atributos químicos de solo cultivado com cana-de-açúcar e adição de vinhaça. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiania, v. 40, n. 3, p. 341-346, 2010.

BEBE, F. V. et al. Avaliação de solos sob diferentes períodos de aplicação com vinhaça. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Recife, v. 13, n. 6, p. 781-787, 2009.

BENKE, M. B.; MERMUT, A. R.; CHATSON, B. Carbon-13 CP/MAS NMR and DR-FTIR spectroscopic studies of sugarcane distillery waste. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v. 78, n. 1, p. 227-236, 1998.

BERTON, R. S.; GERALDI, R. N.; RAIJ, B. van. Resíduos da indústria alcooleira como fonte de potássio em experimento em casa de vegetação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 7, n. 1, p. 61-64, 1983.

BIASE, L. P. Aspectos gerais da concentração das vinhaças. In: WORKSHOP DE GESTÃO DE ENERGIA E RESÍDUOS NA AGROINDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA, 2., 2007, Pirassununga. **Anais...** Pirassununga: FZEA/USP, 2007. Disponível em:

<http://www.fzea.usp.br/green/GERA/Luiz%20Paulo%20De%20Biase.doc>. Acesso em: 20 mar. 2012.

BLAKE, G. R.; HARTGE, K. H. Bulk Density. In. KLUTE, A. **Methods of Soil Analysis, Part I. Physical and Mineralogical Methods.** p. 363-375. 1986.

BRASIL. Resolução CONAMA n.20, de 18 de junho de 1986. Estabelece a classificação das águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 30 jul. 1986.

BRITO, F. L. D.; ROLIM, M. M. Comportamento do efluente e do solo fertirrigado com vinhaça. **Agropecuária Técnica**, Areia, v. 26, n. 1, p. 52-56, 2005.

BRITO, F. L.; ROLIM, M. M.; PEDROSA, E. M. R. Teores de potássio e sódio no lixiviado e em solos após a aplicação de vinhaça. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Recife, v. 9, n. 1, p. 52-56, 2005.

BRITO, F. L.; ROLIM, M. M.; PEDROSA, E. M. R. Efeito da aplicação de vinhaça nas características químicas de solos da zona da mata de Pernambuco. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, Recife, v. 4, n. 4, p. 456-462, 2009.

BRITO, F. L. et al. Qualidade do percolado de solos que receberam vinhaça em diferentes doses e tempo de incubação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Recife, v. 11, n. 3, p. 318-323, 2007.

CAMARGO, O. A. et al. Alterações de características químicas em um latossolo roxo distrófico incubado com resíduo da indústria álcool açucareira. **Bragantia**, Campinas, v. 43, n. 1, p. 125-139, 1984.

CAMARGO, O. A. et al. **Aplicação de vinhaça no solo e efeito no teor de nitrogênio, fósforo e enxofre inorgânicos e no de alguns metais pesados**. Campinas: Instituto Agronômico, 1987. 15 p. (Boletim Técnico, 96).

CAMILOTTI, F. et al. Produtividade e qualidade agroindustrial da cana-de-açúcar cultivada com lodo de esgoto, vinhaça e adubos minerais. **STAB: Açúcar, Álcool e Subprodutos**, Piracicaba, v. 24, n. 4, p. 32-35, 2006.

CANELLAS, L. P. et al. Frações da matéria orgânica em seis solos de uma toposseqüência no Estado do Rio de Janeiro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 35, n. 1, p. 133-143, 2000.

CANELLAS, L. et al. Chemical soil properties of an inceptisol under long-term sugarcane crops with vinasse application and without slash burning. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 37, n. 5, p. 935-944, 2003.

CANTARELLA, H. Adubação nitrogenada em sistema de cana crua. **STAB - Açúcar, Álcool Subprodutos**, Piracicaba, v. 16, n. 4, p. 21-22, 1998.

CARVALHO, T. C.; SILVA, C. L. Redução do volume de vinhaça através da evaporação. In: SEMINÁRIO DA PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA, 4., 2011, Bauru.

Anais eletrônicos... Bauru: UNESP, 2011. Disponível em: <http://www2.feb.unesp.br/pos/seminario/IVSeminario/anais/AC-TulioCamacarideCarvalho.pdf>. Acesso em: 14 mar. 2012.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **P4.231: Vinhaça -** Critérios e Procedimentos para Aplicação no Solo Agrícola: norma técnica. São Paulo: CETESB, 2005. 17 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**: norma técnica. São Paulo: CETESB, 2001. 11 p.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento de safra brasileira**: cana-de-açúcar. Safra 2010/2011. Terceiro levantamento. Brasília, DF, 2011. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_01_06_09_14_50_boletim_cana_3o_lev_safra_2010_2011.pdf> Acesso em: 13 mar. 2012.

CUNHA, R. C. A. et al. Effects of irrigation with vinasse and dynamics of its constituents in the soil: I - physical and chemical aspects. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 19, n. 8, p. 155-165, 1981.

CUNHA, R. C. A. et al. Effects of irrigation with vinasse and the dynamics of its constituents in the soil: I - Physical and chemicals aspects. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 19, n. 8, p. 155-156, 1987.

CONSELHO DOS PRODUTORES DE CANA-DE-AÇÚCAR, AÇÚCAR E ÁLCOOL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Manual de instruções**. Piracicaba, 2006. 112 p.

CRUZ, R. L. et al. Experimental investigation of soil and groundwater impacts caused by vinasse disposal. In: INTERNATIONAL SEMINAR OF POLLUTION, PROTECTION AND CONTROL OF GROUND WATER, 1990, Porto Alegre. **Anais…** Porto Alegre: UFRS, 1990. p. 66-74.

DECLOUX, M.; BORIES, A. Stillage treatment in the French alcohol fermentation industry. **International Sugar Journal**, London, v. 104, n. 1247, p. 509–517, 2002.

DOELSCH, E. et al. Spectroscopic characterization of organic matter of a soil and vinasse mixture during aerobic or anaerobic incubation. **Waste Management**, Amsterdam, v. 29 n. 6, p. 1929–1935, 2009.

DOWD, M. K. et al. Low molecular weight organic composition of ethanol stillage from sugarcane molasses, citrus waste, and sweet whey. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 42, n. 2, p. 283–288, 1994.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306 p.

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

FERNANDES, A. C. **Cálculos na agroindústria da cana-de-açúcar**. Piracicaba: STAB - Açúcar, Álcool e Subprodutos, 2000. 193 p.

FRANCO, M. **Integração energética de sistemas de evaporação localizados abaixo do ponto pinch**. 2001. 97 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Químicos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

FRANCO, A.; MARQUES, M. O.; MELO, W. J. Sugarcane grown in an oxisol amended with sewage sludge and vinasse: nitrogen contents in soil and plant. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 65, n. 4, p. 408-414, 2008.

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

FARONI, C. E. et al. Degradação da palha (15N) de cana-de-açúcar em dois anos consecutivos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 29., 2003, Ribeirão Preto. **Anais...** Ribeirão Preto: SBCS, 2003. p. 5-21.

GEE, G.W.; BAUDER, J.W. Particle Size Analysis. In.; KLUTE, A. (ed.) **Methods of Soil Analysis**. Agronomy. p. 383-411. 1986.

GLOEDEN, E. et al. **The behavior of vinasse constituents in the unsaturated and saturated zones in the Botucatu Aquifer recharge area**. São Paulo: CETESB, 1990. 11 p.

GLÓRIA, N. A.; ORLANDO FILHO, J. **Aplicação de vinhaça como fertilizante**. São Paulo: Coopersucar, 1983. 38 p.

GUPPY, C. N. et al. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: A review. **Australian Journal Soil Research**, Melbourne, v. 43, n. 2, p. 189-202, 2005.

HULETT, D. Concentração do vinhoto. **Sugar y Azúcar do Brasil**, New York, v. 1, n. 2, p. 35‑36, 1980.

KORNDORFER, G. H. O potássio e a qualidade da cana-de-açúcar. **Informações Agronômicas**, Piracicaba, v. 49, n. 1, p. 1-3, 1990.

JÚNIOR, L. C. et al. Produtividade e qualidade de cana-de-açúcar cultivada em solo tratado com lodo de esgoto, vinhaça e adubos minerais. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 27, n. 1, p. 276-283, 2007.

LEAL, J. R. et al. Potencial redox e pH: variação em um solo tratado com vinhaça. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v. 7, n. 1, p. 257-261, 1983.

LEITE, G. F. Avaliação econômica da adubação com vinhaça e da adubação mineral de soqueiras de cana-de-açúcar na Usina Monte Alegre Ltda. - Monte Belo - MG. **Revista Universidade de Alfenas**, Alfenas, v. 5, n. 1, p. 189-181, 1999.

LISBOA, C. C.; BUTTERBACH-BAHL, K.; MAUDER, M.; KIESE, R. Bioethanol production from sugarcane and emissions of greenhouse gases – known and unknowns. **Global Change Biology Bioenergy**, Oxford, v. 3, n. 4, p. 277-292, 2011.

LOVATO, T. et al. Carbono e nitrogênio adicionados e sua relação com o rendimento do milho e estoques destes elementos no solo em sistemas de manejo. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v. 28, n. 1, p. 175-187, 2004.

LUCA, E. F. **Matéria orgânica e atributos do solo em sistemas de colheita com e sem queima da cana-de-açúcar**. 2002. 101 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406 p.

MADEJON, E. et al. Agricultural use of three (sugar-beet) vinasse composts: effect on crops and chemical properties of a Cambisol soil in the Guadalquivir river valley (SW Spain). **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 84, n. 1, p. 55-65, 2001.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. London: Academic, 1995. 889 p.

NAIDU, R. E. et al. Effect of liming and added phosphate on charge characteristics of acid soils. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 41, n. 1, p. 157-164, 1990.

NATARAJ, S. K.; HOSAMANI, K. M.; AMINABHAVI, T. M. Distillery wastewater treatment by the membrane‐based nanofiltration and reverse osmosis processes. **Water Research**, New York, v. 40, n. 12, p. 2349‐2356, 2006.

NAVARRO, A. R.; SEPÚLVEDA, M. C.; RUBIO, M. C. Bio‐concentration of vinasse from the alcoholic fermentation of sugar cane molasses. **Waste Management**, Amsterdam, v. 20, n. 7, p. 581‐585, 2000.

NEVES, M. C. P.; LIMA, I. T.; DOBEREINER, J. Efeito da vinhaça sobre a microflora do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 7, n. 2, p. 131-136, 1983.

NICOLAIEWSKY, E. Tratamento físico‐químico do vinhoto: floculação, sedimentação e filtração. **Brasil Açucareiro**, Rio de Janeiro, v. 98, p. 23‐30, 1981.

NOVAIS, R. F.; SMYTH, T. J. **Fósforo em solo e planta em condições tropicais**. Viçosa: UFV, 1999. 399 p.

NUNES, M. R.; VELLOSO, A. C. X.; LEAL, J. R. Efeito da vinhaça nos cátions trocáveis e outros elementos químicos do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 16, n. 1, p. 171-176, 1981.

OLIVEIRA, E. et al. Use of pot still vinasse and nitrogen in irrigated and unirrigated sugar cane. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 44, n. 11, p. 1398-1403, 2009.

ORLANDO FILHO, J. et al. Fontes de potássio na adubação da cana-de-açúcar: KCl e K_2SO_4. In: CONGRESSO NACIONAL DA STAB, 5., 1993, Águas de São Pedro. **Anais...** Águas de São Pedro: Sociedade dos Técnicos Açucareiros e Alcooleiros do Brasil, 1993. p. 39-43.

ORLANDO FILHO, J.; BITTENCOURT, V. C.; ALVES, M. C. Aplicação de vinhaça em solos arenosos do Brasil e poluição do lençol freático com nitrogênio. **STAB – Açúcar, Álcool e Subprodutos**, Piracicaba, v. 13, n. 6, p. 14-16, 1995.

ORLANDO FILHO, J.; BITTENCOURT, V. C.; ALVES, M. C. Vinasse application in a Brazilian sandy soil and nitrogen water table pollution. **Proceedings of the International Society of Sugar Cane Technologists**, Cartagena, v. 2, n. 22, p. 63-66, 1996.

PAULA, M. B. et al. Uso da vinhaça no abacaxizeiro em solo de baixo potencial de produção. **Pesquisa Agropecuária Brasileira,** Brasília, DF, v. 34, n. 7, p. 1217-1222, 1999.

PAULINO, A. F. et al. Produções agrícola e industrial de cana-de-açúcar submetida a doses de vinhaça. **Semina**, Londrina, v. 23, n. 2, p. 145-150, 2002.

PARNAUDEAU, V. et al. Organic matter characteristics of food processing industry wastewaters affecting their C and N mineralization in a soil incubation. **Bioresource Technology**, Essex, v. 97, n.11, p. 1284–1295, 2006.

PARNAUDEAU V. et al. Vinasse organic matter quality and mineralization potential, as influenced by raw material, fermentation and concentration processes. **Biorecource Technology**, Essex, v. 99, n. 6, p. 1553-1562. 2008.

QAFOKU, N. P.; SUMNER, M. E.; RADCLIFF. D. Anion Transport in Columns of Variable Charge Subsoils: Nitrate and Chloride. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 29, n. 2, p. 484-493, 2000.

RAIJ, B. van et al. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. 285 p.

RAMALHO, J. F. G. P.; SOBRINHO, N. M. B. A. Metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso de resíduos agroindustriais. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, v. 8, n. 1, p. 120-129, 2001.

RESENDE, A. S. et al. Efeito da queima da palhada da cana de açúcar e de aplicações de vinhaça e adubo nitrogenado em características tecnológicas da cultura. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v. 30, n. 6, p. 937-941, 2006.

REIS, T. C.; RODELLA, A. A. Cinética de degradação da matéria orgânica e variação do ph do solo sob diferentes temperaturas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 3, p. 619-626, 2002.

RIBEIRO, A. C.; SENGIK, E. Efeito da aplicação da vinhaça sobre a dispersão de argila de amostras de latossolos. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 30, n. 167, p. 12-18, 1983.

RICE, E. W. et al. **Standard methods for examination of water and wastewater**. 17. ed. Denver, CO: American Water Works Association, 1989. 1496 p.

RICHARDS, L. A. **Diagnosis and improvement of salinity and álcali soils**. Washington, DC: Department of Agriculture, 1984. 160 p.

RIPOLI, T. C. C.; RIPOLI, M. L. C. **Biomassa de cana-de-açúcar**: colheita, energia e ambiente. Piracicaba: T.C.C.Ripoli, 2004. 302 p.

RODELLA, A. A.; ZAMBELLO, E.; ORLANDO FILHO, J. Effects of vinasse added to soil on pH and exchangeable aluminium content. In: CONGRESS OF INTERNATIONAL SOCIETY OF SUGAR CANE TECHNOLOGISTS, 18., 1983, La Habana. **Anais...** La Habana: ISSCT, 1983. p. 189-214.

ROSSETTO, R. et al. Potássio. In: DINARDO-MIRANDA, L. L.; VASCONCELOS, A. C. M.; LANDELL, M. G. A. **Cana-de-açúcar**. Campinas: IAC, 2008. v. 1, p. 289-312.

SAWYER, C. N.; McCARTHY, P. L. **Chemistry for environmental engineering**. Singapore: McGraw Hill, 1978. 532 p.

SENGIK, E.; RIBEIRO, A. C.; CONDE, A. R. Efeito da vinhaça em algumas propriedades de amostras de dois solos de Viçosa, MG. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 12, n. 1, p. 11-15, 1988.

SILVA, L. C. F. et al. Utilização da vinhaça seca e das cinzas de caldeira como fertilizantes na cultura de cana-de-açúcar. **STAB - Açúcar, Álcool e Subprodutos**, Piracicaba, v.1, n. 2, p. 35-41, 1983.

SILVA, A. J. N.; RIBEIRO, M. R. Caracterização de um Latossolo Amarelo sob cultivo contínuo de cana-de-açúcar no Estado de Alagoas: propriedades químicas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, n. 2, p. 291-299, 1998.

SILVA, M. A. S.; GRIEBELER, N. P.; BORGES, L. C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Recife, v. 11, n. 1, p. 108-114, 2007.

SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995. 267 p.

SOARES, M. R.; ALLEONI, L. R. F. Contribution of soil organic carbon to the ion exchange capacity of tropical soils. **Journal of Sustainable Agriculture**, Oxford, v. 32, n. 3, p. 439-462. 2003.

STEVENSON, F. J.; COLE, M. A. **Cycles of soil**. London: John Wiley & Sons, 1999. 428 p.

TRIVELIN, P. C. O.; VICTORIA, R. L.; RODRIGUES, J. C. S. Aproveitamento por soqueira de cana-de-açúcar de final de safra do nitrogênio da aquamônia-^{15}N e uréia-^{15}N aplicado ao solo em complemento à vinhaça. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 30, n. 12, p. 1375-1385, 1995.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA DE AÇÚCAR. Disponível em: <http://www.unica.com.br>. Acesso em: 12 nov. 2011.

VASCONCELOS, R. F. B. et al. Limites de consistência e propriedades químicas de um latossolo amarelo distrocoeso sob aplicação de diferentes resíduos da cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 3, p. 639-648, 2010.

VITTI, M. C. **Aspectos fisiológicos, bioquímicos e microbiológicos em beterrabas minimamente processadas**. 2003. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

YAN, F.; SCHUBERT, S.; MENGEL, K. Soil pH changes during legume growth and application of plant material. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, n. 3, v. 23, p. 236-242, 1996.

WAINWRIGHT, M. Sulfur oxidation in soils. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 37, p. 349-396, 1984.

WESTPHALEN, D. L. **Modelagem, simulação e otimização de sistemas de evaporação**. 1999. 228 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

ZAYAS, T. et al. Applicability of coagulation/flocculation and electrochemical processes to the purification of biologically treated vinasse effluent. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 57, n. 2, p. 270‑276, 2007.

2 MINERALIZAÇÃO LIQUIDA DO NITROGÊNIO NO SOLO COM APLICAÇÃO DE VINHAÇA CONCENTRADA DE CANA-DE-AÇÚCAR

Resumo

A fertirrigação de canaviais com vinhaça é utilizada pela maioria das usinas e destilarias no Brasil, as quais vêm utilizando a vinhaça concentrada por evaporação em áreas afastadas. No entanto, as temperaturas altas durante o processo de concentração da vinhaça induzem a modificações na matéria orgânica, consequentemente, alterando a dinâmica das transformações do N no solo. Para compreender os processos que ocorrem quando resíduos orgânicos, como a vinhaça de cana-de-açúcar, são aplicados no solo, é importante entender o ciclo do N e utilizar modelos para estimar a quantidade de N inorgânico que pode ser liberado para o solo. Um dos modelos matemático utilizado é explicado pela equação: $Nm= N_0(1-exp^{-kt})$, onde o Nm representa o N mineralizado acumulado no tempo t, o N_0 representa o N potencialmente mineralizável e o k a constante de mineralização. Assim, conhecendo os valores de Nm, N_0 e k é possível estimar a dinâmica da liberação do N. Outra ferramenta que pode ser utilizada para entender a dinâmica do N no solo são os modelos mecanísticos, os quais consideram os vários fatores que controlam a mineralização-imobilização como: temperatura, umidade, pH do solo, composição do resíduo, entre outros. Foi conduzido um experimento de incubação aeróbia por 18 semanas com os objetivos principais de determinar a mineralização líquida do N e, através da equação de primeira ordem, determinar a mineralização potencial do N, a velocidade de mineralização do N em amostras de terra que receberam três doses de vinhaça concentrada (VC) e da vinhaça não concentrada (VNC), e parametrizar e calibrar o módulo SoilN do modelo APSIM a fim de estimar a produção de amônio e nitrato a partir de dois solos com características diferentes que receberam aplicação de vinhaça. Os resultados do Nm, N_0/Nt e os valores de k demostram ter ocorrido imobilização do N mineral pela biomassa microbiana nos tratamentos com as maiores doses de VC; os valores altos de N_0 e de meia vida indicaram a presença de N que será liberado lentamente nesses tratamentos; a VNC é um resíduo com grande quantidade de água, e quando doses elevadas são aplicadas promove o surgimento de condições anóxicas e, provavelmente perdas de N; essa tendência foi capturada com acurácia pelo modulo SoilN, que foi bem sucedido em calcular as perdas de N no tratamento com a maior dose de VNC para os dois solos modelados a partir dos valores da curva de retenção e do volume de água aplicada no solo. O módulo SoilN do APSIM apresentou bom desempenho em simular a produção de NO_3^- para as doses de VNC e de VC nos dois solos estudados, pois a nitrificação calculada diariamente a partir da parametrização e calibração do modelo foram estimados de forma coerente com as tendências reais.

Palavras-chave: Incubação. Modelos matemáticos. APSIM.

2.1 Introdução

A mineralização e a imobilização são importantes processos no ciclo do N que ocorrem simultaneamente no solo. O N orgânico é liberado através de processos de decomposição e mineralização de compostos orgânicos na forma de N inorgânico para a subsequente reciclagem, utilização por plantas, assimilação pela biomassa microbiana do solo ou perda do sistema.

Para compreender os processos que ocorrem quando resíduos orgânicos, como a vinhaça de cana-de-açúcar, são aplicados no solo, é importante entender o ciclo do N e utilizar modelos para estimar a quantidade de N inorgânico que pode ser liberado para o solo.

Um dos modelos matemático utilizado para o ajuste dos resultados obtidos com o método de incubação aeróbia de longa duração foi proposto por Stanford e Smith (1972), que pressupõe que a mineralização do N orgânico é proporcional ao substrato mineralizável do solo, e tal processo é explicado pela equação $Nm= N_0(1-exp^{-kt})$, onde o Nm representa o N mineralizado acumulado no tempo t, o N_0 representa o N potencialmente mineralizável e, o k a constante de mineralização. Assim, conhecendo os valores de Nm, N_0 e k é possível estimar a dinâmica da liberação do N para o solo.

Contudo, as funções simples não consideram os processos que influenciam na mineralização; o modelo de primeira ordem prediz a mineralização líquida, mas não considera os processos de amonificação, nitrificação e desnitrificação separadamente. Dessa maneira, outra ferramenta que pode ser utilizada para entender a dinâmica do N no solo são os modelos mecanísticos, os quais consideram os vários fatores que controlam a mineralização-imobilização como: temperatura, umidade, pH do solo, composição do resíduo, entre outros.

Nesse sentido, busca-se cada vez mais a utilização de modelos de simulação, ao qual são fornecidas informações referentes às condições edáficas e climáticas para simular e quantificar a decomposição e liberação do N de resíduos orgânicos utilizados na agricultura. Essa ferramenta pode auxiliar na tomada de decisão quanto à dose da vinhaça a ser aplicada e contribuir para o gerenciamento e o planejamento da aplicação.

A fertirrigação de canaviais com vinhaça é utilizada pela maioria das usinas e destilarias no Brasil e, que vêm adotando a vinhaça concentrada por evaporação da água, que representa uma possibilidade para uso em áreas afastadas e descontínuas.

No entanto, as temperaturas altas durante o processo de concentração da vinhaça induzem a modificações na matéria orgânica, como a volatilização e a condensação de alguns

componentes orgânicos dando origem a moléculas mais complexas, tornando alguns compostos menos solúveis e, consequentemente, alterando a dinâmica das transformações do N no solo (PARNEADEAU et al., 2008).

Com base nas hipóteses:

(1) de que a vinhaça concentrada por evaporação apresenta dinâmica diferente da vinhaça não concentrada em relação à mineralização do N orgânico e à atividade dos micro-organismos do solo, foi conduzido um experimento de incubação aeróbia por 18 semanas com os objetivos de (I) determinar a mineralização líquida do N e, através do ajuste a equação de primeira ordem, determinar a mineralização potencial e a constante de mineralização do N, (II) avaliar a atividade dos organismos do solo através da quantificação do CO_2 liberado pela respiração, (c) determinar o pH, condutividade elétrica e o teor de Na^+ das amostras de terras que receberam três doses de vinhaça não concentrada e da vinhaça concentrada.

(2) de que modelos mecanísticos podem estimar a quantidade de liberação de N a partir da vinhaça aplicada no solo e, como a qualidade e a quantidade desse resíduo influencia nas transformações do N, o módulo SoilN do modelo APSIM foi parametrizado e calibrado a fim de estimar a produção de amônio e nitrato a partir de dois solos com características diferentes que receberam aplicação de vinhaça não concentrada e vinhaça concentrada.

2.2 Revisão da Literatura

2.2.1 Mineralização do nitrogênio

Dos nutrientes vegetais, o N é o que apresenta maior número de transformações biogeoquímicas no solo (STEVENSON; COLE, 1999). A mineralização e a imobilização são dois processos intimamente conectados e dependentes realizados por organismos heterotróficos que utilizam compostos orgânicos como fonte de energia. O NH_4^+ e o NO_3^- liberado pela mineralização são rapidamente assimilados pela biomassa microbiana do solo (BJARNASON, 1988).

Dentro dessas transformações, um dos processos importante que ocorre é a nitrificação microbiana, que na maioria das circunstâncias, é a oxidação de compostos reduzidos de N, principalmente do amônio, por dois grupos de bactérias quimiautotróficas que usam a nitrificação como fonte de energia; esse processo ocorre em duas etapas: nitritação, que é a

transformação de amônio a nitrito por bactérias do gênero *Nitrossomonas* e, nitratação, que é a transformação de nitrito a nitrato por bactérias do gênero *Nitrobacter*.

A desnitrificação também é um processo complexo de redução bioquímica de formas oxidadas em formas gasosas (N_2 e N_2O) realizado por bactérias anaeróbias facultativas, onde as formas oxidadas de N atuam como aceptores finais de elétrons provenientes da oxidação de substratos reduzidos (STEVENSON; COLE, 1999; JARVIS et al., 1996).

Todas essas transformações do N são resultados de interações complexas entre os componentes químicos, físicos e biológicos do solo, como o grau de aeração, que é dependente da textura, estrutura e umidade do solo (KATTERER et al., 1998), temperatura (SIERRA, 2002), pH (MIEGROET; COLE, 1985) e a quantidade e qualidade dos resíduos aplicados (MARY et al., 1996) entre outros, influenciando a atividade microbiana do solo, que, libera o CO_2 através da respiração em resposta a presença de C e nutrientes, especialmente N (TEKLAY et al., 2007).

Dentre os resíduos aplicados no solo em sistemas de cultivo de cana-de-açúcar a vinhaça é a mais difundida, sendo que na última safra foram produzidos cerca de 337 bilhões de metros cúbicos (UNICA, 2012). A composição da vinhaça é variável em função de diversos fatores (ROSSETTO; DIAS.VITTI, 2008), sendo constituída principalmente de água (em torno de 97%), com valores altos de matéria orgânica, seguido de K, S, Ca, N, Mg e P e elevadas taxas de demanda química e bioquímica de oxigênio (Tabela 1.1 do capitulo 1).

Os componentes orgânicos presentes em maiores proporções na vinhaça de cana-de-açúcar são o glicerol, ácido lático, etanol e ácido acético (DECLOUX; BORIES, 2002; DOWD et al., 1994). Os principais ácidos orgânicos encontrados são o oxalato, lactato, acetato e malato (PARNAUDEAU et al., 2008), podendo conter também compostos fenólicos, celulose e hemicelulose (BENKE et al., 1998).

A vinhaça concentrada, obtida por evaporação, é uma opção já identificada como promissora por algumas usinas. Contudo Parnaudeau et al. (2008), observaram efeitos variados na concentração de C e N das vinhaças promovidos pela evaporação; segundo os autores, as temperaturas altas durante o processo de concentração induzem a modificações na matéria orgânica, dando origem a moléculas mais complexas, os quais verificaram que a proporção de ácidos insolúveis aumentou muito na vinhaça concentrada.

Considerando que a presença de material orgânico de fácil decomposição desempenha um papel crucial na dinâmica do N (KUZYAKOV et al., 2000) e para entender e quantificar os processos de mineralização e imobilização que ocorrem quando resíduos orgânicos, como a vinhaça, são aplicados é importante entender o ciclo do N no solo e utilizar modelos para estimar a quantidade de N inorgânico que podem se tonar disponível para as culturas.

Os métodos de incubação do solo por 12 a 32 semanas e modelos matemáticos para estimar o potencial de mineralização de N no solo são muito utilizados (STANFORD; SMITH, 1972; CAMARGO et al., 1997; CAMARGO et al., 2008), como, por exemplo, o modelo exponencial simples proposto por Stanford e Smith (1972). A equação que descreve o modelo é: $Nm = N_0(1 - exp^{-kt})$, onde o Nm (mg kg^{-1}) é a soma do N mineralizado em um determinado período de tempo (semanas), N_0 é o N potencialmente mineralizável (mg kg^{-1}), k é a constante de mineralização em semanas.

A principal vantagem de utilizar experimentos de incubação para determinar a mineralização do N é que as condições podem ser mantidas constantes, entretanto, os valores de N mineralizado geralmente são mais altos do que os medidos no campo, onde as condições ótimas e controladas raramente ocorrem (ADAMS; ATTIWILL, 1986).

Entretanto, as equações simples, como a citada acima, não consideram os processos que influenciam na mineralização separadamente, pois os parâmetros são obtidos em experimentos de incubação pelo ajuste dos dados mineralizados em função do tempo.

Portanto, deve-se considerar que os materiais orgânicos adicionados ao solo sofrem decomposição, que é controlada por vários fatores edáficos, climáticos e relativos à composição do resíduo (MACDUFF; WHITE, 1985; CABRERA; KISSEL, 1988; SIERRA, 1997). Esses processos podem ser representados e examinados pela utilização de modelos de simulação, ao qual são fornecidas informações referentes às condições edáficas e climáticas, sendo assim, uma ferramenta interessante para simular a dinâmica do processo de decomposição e liberação do N da vinhaça.

2.2.2 Modelos de simulação

Os modelos matemáticos podem ser definidos como uma série de algoritmos que descrevem um sistema (JAME; CUTFORTH, 1996). Clarke (1973) define modelo matemático de simulação como a representação simplificada de um sistema complexo

representado por um grupo de equações, junto com hipóteses lógicas, traduzindo as relações entre variáveis e parâmetros.

Assumindo que modelos matemáticos podem definir quantitativamente hipóteses assumidas sobre o sistema real e deduzir suas consequências, muitas modelagens têm sido desenvolvidas para auxiliar os pesquisadores a compreender os funcionamentos dos processos que ocorrem dentro do sistema de cultivo, como por exemplo, fluxo de água no solo, fotossíntese e crescimento de plantas e balanço de nutrientes (JAME; CUTFORTH, 1996). Os modelos de simulação permitem extrapolações para condições ambientais diferentes daquelas que os dados foram obtidos.

Existem vários modelos que simulam o ciclo do N. Em geral os modelos que simulam o N do solo descrevem o fluxo de C da matéria orgânica, sendo a dinâmica do N controlada por estes fluxos, consideram ainda a relação C:N da matéria orgânica do solo.

Os modelos desenvolvidos para simular os processos do N e do C no solo foram bem sucedidos nas simulações nos EUA (MA; SHAFFER, 2001), Europa (JENKINSON, 1990; PAUSTIAN et al., 1997; McGECHAN; WU, 2001) e Austrália (RANATUNGA et al., 2001). A grande diferença entre os modelos consiste no número de frações da matéria orgânica.

2.2.3 Agricultural Production System Simulator (APSIM)

O Agricultural Production System Simulator (APSIM) é uma ferramenta de modelagem que foi desenvolvido com o objetivo de melhorar o planejamento e previsão da produção de culturas em diferentes condições de clima, genótipos, solos e fatores de manejo da Austrália (KEATING et al., 2003).

Este modelo é constituído por uma coleção de módulos que podem ser montados de forma especifica pelo usuário; o APSIM é constituído de 10 componentes que são abordados em detalhes por Keating et al. (2003), sendo eles: cultivo anual, pastagem e floresta, balanço de água e movimento de solutos no solo, matéria orgânica do solo e nitrogênio, resíduos, fósforo, pH do solo, erosão, manejo, inter cultivos e simulação de multipontos.

O componente desenvolvido para o nitrogênio é o SoilN. Este módulo é constituído de três compartimentos capazes de simular o padrão geral de transformações de N em solos que receberam compostos orgânicos e calcular a sua mineralização (PROBERT et al., 1998). As transformações são consideradas em cada camada e estão demostradas na figura 2.1. De

acordo com esse modelo a matéria orgânica do solo está dividida em três compartimentos: Fom, Biom e Hum.

No modelo, os resíduos superficiais e as raízes de plantas são considerados a matéria orgânica fresca do solo denominado fresh organic matter (Fom). A decomposição da Fom resulta na formação da matéria orgânica do solo que compreende Biom e Hum. A decomposição de Fom é controlado pela relação C:N dos seus componentes (carboidratos como celulose e lignina).

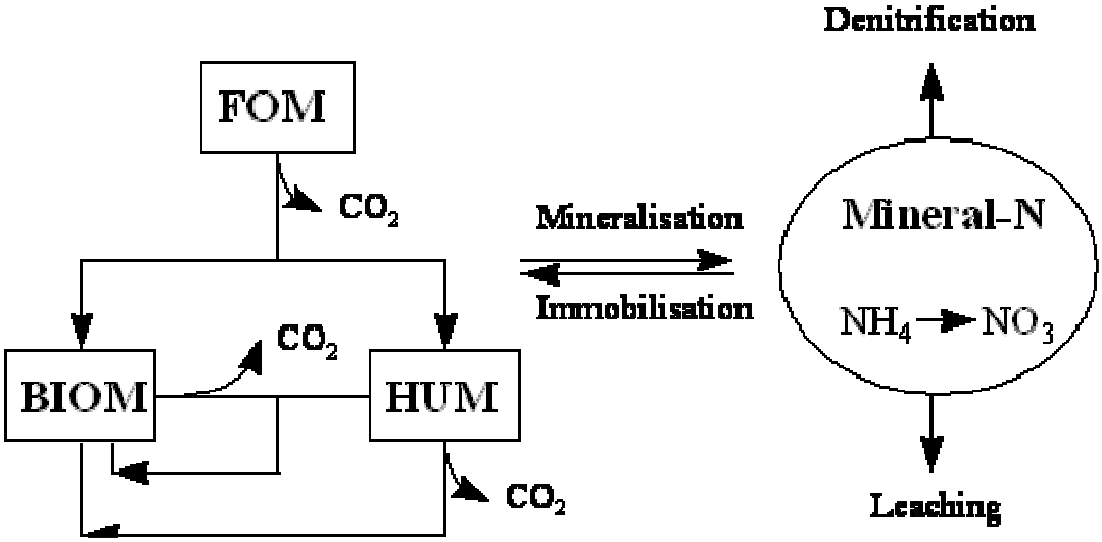

Figura 2.1 - Frações do N e do C no solo representadas pela matéria orgânica fresca do solo (Fom), biomassa microbiana (Biom) e húmus (Hum) e o N mineral do solo. Fonte: Probert et al. (1998)

O Biom representa a fração mais lábil da matéria orgânica do solo associada à biomassa microbiana e seus exsudatos, enquanto que Hum o restante da matéria orgânica, onde pode ser incorporada a fração inerte, que não decompõe. A relação C:N da fração Biom é calculada pelo modelo, e a relação C:N do Hum é obtida a partir da relação C:N do solo que esta sendo analisado. O APSIM assume que a relação C:N de Biom e de Hum não modificam com o tempo.

A liberação do N a partir da decomposição da matéria orgânica do solo é determinada pelos processos de mineralização e imobilização, que no modelo são calculadas diariamente e representa o balanço entre o N mineral disponibilizado durante a decomposição, consumo durante a síntese microbiana e a humificação.

Ambos, NH_4^+ e NO_3^-, são disponibilizados para a imobilização, embora o NH_4^+ seja imobilizado preferencialmente e, quando a liberação do N excede a demanda de N pela imobilização, o resultado é o aumento do NH_4^+ no solo (PROBERT et al., 1998).

A decomposição das frações Biom e Hum são limitada por fatores que envolvem temperatura e umidade em cada camada do solo a partir dos valores fornecidos ao modelo. O valor de FInert atribuído ao modelo é utilizado para permitir uma lenta decomposição da matéria orgânica do solo, assim parte do Hum é considerado não suscetível a decomposição, e é especificado como FInert. O valor FBiom especifica a fração de C de Biom como uma fração do C do Hum que esta sujeita a decomposição

A decomposição da fração Fom (carboidratos, celulose, lignina) depende de: umidade do solo; temperatura do solo; relação C:N; rd_carb, rd_cell, rd_lign onde:

rd_carb	0,2 dia^{-1}	Máxima taxa de decomposição para carboidratos em Fom;
rd_cell	0,05 dia^{-1}	Máxima taxa de decomposição para celulose em Fom;
rd_lign	0,0095 dia^{-1}	Máxima taxa de decomposição para ligninas no Fom;

A decomposição da fração Biom depende: umidade do solo; temperatura do solo; rd_biom onde:

Rd_biom	0.0081 dia^{-1}	Máxima taxa de decomposição para Biom

A decomposição da fração Hum (hum - inert_C) depende: umidade do solo; temperatura do solo; rd_hum onde:

Rd_hum	0.00015 dia^{-1}	Máxima taxa de decomposição para Hum

Os fatores que influenciam no potencial de nitrificação no modulo SoilN segue a cinética de Michaelis-Menten e são controlados pela umidade do solo, temperatura (da mesma forma como para a mineralização) e pelo pH (PROBERT et al., 1998; MEIER et al., 2006).

No SoilN o potencial de desnitrificação depende do C ativo (Hum_C e Fom_C), do NO_3^- disponível e da umidade e temperatura do solo. No modelo a denitrificação não ocorre quando a umidade do solo é abaixo da capacidade de campo.

O carbono ativo pode ser representado pela seguinte equação:

carbon ativo (ppm)= 0.0031 x (hum_C ppm + Fom_C ppm) + 24.5 (2.1)

2.2.4 Parametrização, calibração e análise de sensibilidade do modelo

A parametrização de um modelo apresenta algumas dificuldades como, por exemplo, saber quais parâmetros deve ser ajustado, pois os modelos mecanísticos normalmente contêm um grande número de parâmetros.

Wallach et al. (2001) propuseram escolher um pequeno número de parâmetros para serem ajustados e em seguida realizar o ajuste dos demais; uma outra alternativa seria ajustar os parâmetros mais sensíveis do modelo, pois estes têm uma maior influência sobre a variável que será obtida, identificando quais fatores devem ser medidos mais cuidadosamente e quais fatores devem ser conduzidos preferencialmente (DRECHSLER, 1998).

Em alguns casos, após a parametrização, os resultados gerados são muito diferentes em relação aos dados observados, sendo necessário fazer a calibração do modelo, que consiste na estimativa de alguns ou de todos os parâmetros para melhoria do ajuste entre os dados modelados e os observados, sendo esses parâmetros modificados pelo usuário de modo que os resultados simulados cheguem a um nível pré-determinado (WALLACH et al., 2001). A calibração deve ser conduzida utilizando-se um experimento definido onde o solo e condições meteorológicas são monitorados (JAME; CUTFORTH, 1996).

A análise de sensibilidade é considerada por alguns pesquisadores como um pré-requisito para a construção de um modelo (DRECHSLER, 1998; EVANGELISTA; FERREIRA, 2006; LAMBONI et al., 2009; RIVERA et al., 2008).

Conforme Ooi (2008) existem dois tipos de análise de sensibilidade: local e global. A primeira é realizada modificando-se o valor de cada parâmetro, um de cada vez, mantendo os outros fixos em um valor padrão e verificando os resultados em diferentes variáveis de saída do modelo. Já a sensibilidade global analisa todos os parâmetros potenciais de modo conjunto, tendo como objetivo apresentar uma indicação geral de como o resultado de saída varia em resposta às variações de entrada.

2.3 Material e Métodos

2.3.1 Experimento de incubação

Para determinar a mineralização líquida do N do solo que recebeu três doses de vinhaça não concentrada e vinhaça concentrada foi instalado um experimento de incubação aeróbia no laboratório de Fertilidade do Solo (CENA) de acordo com a norma técnica da CETESB P4.230 (1999) em delineamento inteiramente casual com quatro repetições.

As amostras de terra foram coletadas na mesma área estudada no experimento do Capitulo 1, no município de Batatais, Estado de São Paulo (20° 54' S e 47° 22' O) na profundidade de 0 - 0,20 m nas entrelinhas da soqueira da cultura. Depois de secas ao ar, as amostras de terra foram destorroadas e peneiradas em malha dois mm. As determinações químicas e físicas estão apresentadas na Tabela 1.1 no capitulo 1.

A vinhaça não concentrada (VNC) foi coletada em usina de cana-de-açúcar obtida pela fermentação e destilação do mosto misto e apresentava grande quantidade de água; a vinhaça concentrada (VC) foi obtida após a eliminação de água da VNC por evaporação. Algumas determinações químicas das vinhaças utilizadas estão apresentadas na tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Determinações químicas da vinhaça não concentrada (VNC) e da vinhaça concentrada (VC) aplicadas no experimento de incubação aeróbia

Vinhaça	pH	Na^+	CO	NTotal	NH_4^+	NO_3^-	K^+	Ca^{+2}	Mg^{+2}	PO_4^{-3}	SO_4^{-2}
		mg L^{-1}	---------- g L^{-1} ----------		----- mg L^{-1} -----		---------- g L^{-1} ----------				
VNC	4,3	7,90	30,04	0,46	22,90	8,0	0,95	0,36	0,39	0,09	6,2
VC	5,3	54,9	99,03	2,70	36,15	22,0	4,04	2,10	2,49	1,62	1,84

CO = carbono orgânico; Determinações realizadas no laboratório do Departamento de Ciência de Solo da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (Esalq)

A dose da vinhaça utilizada no experimento foi escolhida em função da necessidade de K pela cana-de-açúcar, 180 kg K_2O ha^{-1}, e calculada com base na quantidade de K presente na composição da VNC e da VC.

Os tratamentos foram constituídos de três doses de VNC e de VC equivalentes a 90, 180 e 270 kg K_2O ha^{-1} e um tratamento controle, sem aplicação de vinhaça. As quantidades de VNC e VC, assim como as quantidades de N adicionadas através das vinhaças estão apresentadas na Tabela 2.2.

Antes de aplicar as vinhaças, a umidade do solo foi elevada a 70% da capacidade máxima de retenção de umidade em todos os tratamentos pela adição de água destilada. Como a VC é um líquido viscoso, seria difícil a sua aplicação, principalmente no volume menor, por isso a VC foi misturada a mesma quantidade de água utilizada para elevar a umidade do solo, para facilitar a aplicação.

Tabela 2.2 - Volume de vinhaça não concentrada (VNC) e de vinhaça concentrada (VC) e a quantidade de N no experimento de incubação aeróbia

Doses	0	1	2	3	1	2	3
			VNC			VC	
Volume (m^3 ha^{-1})	0	78,6	157,3	236,0	18,5	37,0	55,5
ml em 100 g solo	0	3,9	7,8	11,8	0,9	1,8	2,8
N (kg ha^{-1})	0	36,17	72,35	108,46	49,95	99,9	149,85

As vinhaças foram incubadas em frascos de polietileno com 100 gramas de terra e permaneceram no local escuro com temperatura de 26°C (±2). As tampas dos potes foram mantidas a fim de minimizar as perdas de água, porém sem fechá-las completamente, com o objetivo de permitir que ocorressem trocas gasosas (Figura 2.2) e, toda semana as tampas foram removidas e abanadas sobre os potes para garantir renovação do ar.

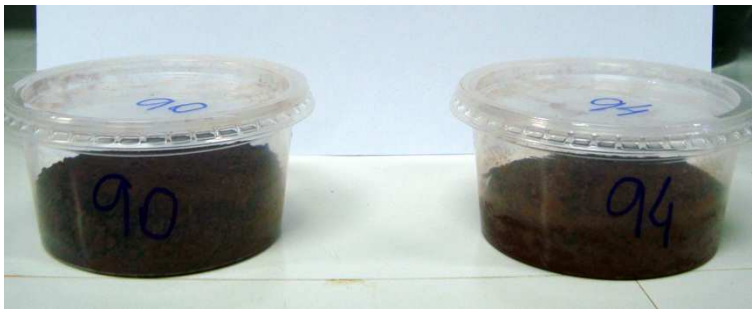

Figura 2.2 - Amostra de terra incubada com a vinhaça concentrada e com a vinhaça não concentrada em frascos de polietileno

As amostras foram analisadas no dia que receberam os resíduos, tempo 0 e após 1, 2, 4, 6, 10, 14 e 18 semanas de incubação onde foram determinados: NH_4^+, (NO_3^- + NO_2^-), N total e pH $CaCl_2$ (RAIJ et al., 2001). Foram determinados os teores de Na^+ e condutividade elétrica nas amostras analisadas na 18º semana (RAIJ et al., 2001).

2.3.2 Experimento de biodegradação

Utilizou-se técnica de respirometria para avaliar a biodegradação da vinhaça aplicada ao solo. O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições, com os mesmos tratamentos descritos no experimento de mineralização líquida do N no item 2.3.1: tratamento controle, três doses de VNC e três doses de VC, totalizando 32 parcelas.

As VNC e VC foram aplicadas em 100 g de terra seca coletada na área do experimento descrita no capitulo 1 no município de Batatais (SP) nas entrelinhas da soqueira de cana na profundidade entre 0 e 0,20 m (Tabela 1.1). As amostras de terra foram secas ao ar, destorroadas e peneiradas em malha dois mm.

Os frascos de vidro foram mantidos fechado com tampa de rosca, no escuro em condições de temperatura controlada (26ºC ±2), contendo um frasco com 20 mL de uma solução com 0,5 mol L^{-1} de NaOH disposto sobre a superfície do solo para captura do CO_2 liberado (Figura 2.3). A troca dos frascos com a solução de NaOH foi realizada diariamente até a 3ª semana de incubação. A partir da 4ª até a 21ª semana de incubação a troca dos frascos com a solução de NaOH foi realizada semanalmente.

Figura 2.3 - Recipiente fechado com tampa de rosca contendo um frasco com 20 mL de um solução com 0,5 mol L^{-1} NaOH disposto sobre a superfície do solo para captura do CO_2 liberado

Cada frasco contendo a solução de NaOH foi submetido à determinação da condutividade elétrica (CE), pois a medida que o CO_2 é liberado ocorre consumo de íons OH^-

(dissociados na solução de NaOH), como resultado há formação de íons CO_3^{-2} de menor mobilidade em solução, o que causa decréscimo da CE. A redução da CE é proporcional ao consumo de NaOH e, portanto, à captura de CO_2 (RODELLA; SABOYA, 1999).

Durante o período de incubação, a manutenção da umidade foi feita periodicamente mediante pesagem dos frascos e reposição da água perdida. A quantidade em miligramas de CO_2 absorvido foi calculada pela seguinte equação:

$$CO_2\ (mg) = mL\ NaOH \times (NaOH) \times 22 \times \frac{(CE\ NaOH - CE\ amostra)}{(CE\ NaOH - CE\ Na_2CO_3)}$$

Onde: 22 = massa molar (CO_2/2 = 44/2); CE = condutividade elétrica (mS cm^{-1}).

2.3.3 Análises estatísticas

O potencial de mineralização do N orgânico fornecido pela vinhaça acrescentado ao N orgânico nativo do solo (N_0) e a constante de mineralização (k) foram obtidos a partir dos valores acumulados de nitrogênio mineral (Nm) em função do tempo (t), utilizando o modelo proposto por Stanford e Smith (1972) estimado por análise de regressão não-linear: $Nm = N_0(1 - exp^{-kt})$.

Foi utilizado o programa SigmaPlot (Versão 11.0), que utiliza o algoritmo de Levemberg-Marquardt e um processo interativo para estimar os parâmetros não lineares.

Foram realizadas (a) análises de regressão entre: as doses de vinhaça e os valores de Nm; doses de vinhaça e os valores de CE e os teores Na^+; valores do pH em função do tempo para cada dose de vinhaça e, (b) análises de correlação entre a liberação de CO_2 e Nm e, entre N total e Nm (quando significativo, os coeficientes de probabilidades foram indicados no texto).

2.3.4 Ajuste do módulo SoilN no APSIM

O modelo foi configurado para simular um estudo simples de incubação aeróbia envolvendo uma camada de solo sob condições de temperatura e radiação constantes e, o teor de umidade variando de acordo com a quantidade de água que cada dose de vinhaça incorporou.

A parametrização e avaliação do módulo SoilN do APSIM foi realizada utilizando-se dados obtidos em dois experimentos de incubação, um deles sendo o descrito no item 2.3.1 e, o outro, conduzido da mesma maneira, porém utilizando-se um solo com as seguintes características: matéria orgânica = 14,67 g dm^{-3}; pH = 4,43; P = 3,33 mg dm^{-3}; K = 0,57 $mmol_c$ dm^{-3}; Ca = 5,53 $mmol_c$ dm^{-3}; Mg = 1,33 $mmol_c$ dm^{-3}; Na = 0,33 $mmol_c$ dm^{-3}; Al+H = 30,33 $mmol_c$ dm^{-3}; CTC = 27,37 $mmol_c$ dm^{-3}; S = 1,00 mg dm^{-3}; areia = 873 g kg^{-1}; silte = 27 g kg^{-1}; argila = 100 g kg^{-1}; densidade aparente do solo = 1,58. As determinações foram realizadas de acordo com metodologia descrita por Raij et al. (1996), Blake e Hartge (1986) e Gee e Bauder (1986).

A composição química da VNC e da VC aplicadas no experimento de incubação aeróbia com o solo 2 estão apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Composição química da vinhaça não concentrada (VNC) e da vinhaça concentrada (VC) utilizada no experimento de incubação aeróbia do solo 2

	pH	Na	C total	N total	NH_4^+	NO_3^-	K
		mg L^{-1}	g L^{-1}	g L^{-1}	mg L^{-1}	mg L^{-1}	g L^{-1}
VNC	4,4	2,80	10,04	0,83	11,04	6,4	4,7
VC	4,7	6,40	109,63	5,92	24	15,0	11,50

2.3.4.1 Parametrização, calibração e análise de sensibilidade do modelo

Os parâmetros fornecidos para o módulo SoilN calcular produção diária do NH_4^+ e NO_3^- para cada tratamento estão apresentadas nas Tabelas 2.4 e 2.5. Após os modelos serem parametrizados foi realizada sua calibração a fim de obter uma similaridade entre os dados observados e simulados pela variação de alguns parâmetros internos.

Os parâmetros modificados foram àqueles alterados em função da aplicação de cada vinhaça, VNC e VC e em função da dose: volume de água adicionado, carbono orgânico, FInert, FBiom, NH_4^+ e NO_3^- e pH. As demais variáveis de entrada nos modelos não foram

modificadas na calibração, pois se trata de características meteorológicas e edáficas que não se alteram pela aplicação da vinhaça.

Tabela 2.4 - Parâmetros de entrada no modelo APSIM

Parâmetros		Unidade
Metereological parameters°		
Amplitude de temperatura	amp	ºC
Temperatura média anual	Tav	ºC
Temperatura maxima	maxT	ºC
Temperatura mínima	minT	ºC
Radiação solar	rand	MJ m^{-2}
Chuva	raim	Mm
Latitude	Lat	Graus
SoilWat parameters°		
Números de camada do solo		
Espessura das camadas do solo		Mm
Densidade do Solo	BD	g cm^{-3}
Capacidade de campo (0,33 Bar)	DUL	mm/mm
Ponto de murcha permanente (15 Bar)	LL	mm/mm
Solo saturado (0,1 Bar)	SAT	mm/mm
Volume de água	SW	mm/mm
SoilN parameters		
Carbono orgânico	OC	%
Proporção de C orgânico assumido como inerte	FInert	0-1 fraction
Fração assumida como lábil do solo	FBiom	0-1 fraction
Nitrogênio amoniacal inicial	NH_4^+	Ppm
Nitrogênio nitrico inicial	NO_3^-	Ppm
pH do solo	pH	
Relação C:N do solo	Soil_CN	
Peso inicial de raízes no solo Fom	Root_wt	kg/ha
Relação C:N inicial dos resíduos de raízes	root_CN	

Para representar as condições durante as incubações foram atribuídos valor zero para radiação (mJ/m) e chuva (mm/dia), pois as incubações foram conduzidas no escuro e a água foi fornecida no momento da instalação do experimento para elevar a umidade a capacidade máxima de retenção. A temperatura média foi 26ºC e as incubações foram simuladas em apenas uma camada de solo (0,20 m).

Quando a calibração adequada do modelo para descrever o processo no solo controle foi encontrada, foi mantida essa calibração e alterando-se o valor de algumas variáveis (Tabelas 2.7 e 2.8). Com isso, foi possível avaliar variação nos resultados do modelo decorrentes de alterações nos dados de entrada.

Tabela 2.5 - Parâmetros de entrada no modelo APSIM para o solo 1 e 2

Parâmetros	BD	LL15	DUL	SAT	RotC:N	Rootweit
Solo 1	1,44	0,33	0,42	0,46	107,14	2685,61
Solo 2	1,58	0,06	0,13	0,21	102,86	2328,57

BD: densidade do solo; DUL: Capacidade de campo (0,33 Bar); LL15: Ponto de murcha permanente (15 Bar); SAT Solo saturado (0,1 Bar); RotC:N: relação C:N do solo; Rootweit: peso das raízes

2.3.4.2 Validação do modelo

Na tentativa de validação dos modelos, foram utilizados os resultados dos experimentos conduzidos em condições de laboratório com o solo 1 e 2 descritos anteriormente.

Para avaliar se o modelo simulou satisfatoriamente a produção de NH_4^+ e NO_3^-, foram plotados os pontos observados com as respectivas barras de erros e os pontos simulados pelo modelo. Assim, quando os modelos simularam dentro desse intervalo foram considerados satisfatórios em estimar a cinética da variável em questão.

2.4 Resultados e Discussão

2.4.1 Mineralização líquida e potencial de N

A mineralização líquida do N orgânico das vinhaças em adição ao N nativo do solo foi variável em função dos resíduos e das doses aplicadas (Figura 2.4). As quantidades acumuladas de N mineral (NH_4^+ e NO_3^- + NO_2^-) gerado entre a 2ª e 18ª semana de incubação variaram entre 344,97 e 754,29 mg kg^{-1} nos tratamentos com VC e, 161,35 e 837,11 mg kg^{-1} nos tratamentos com VNC; o Nm no tratamento que não recebeu vinhaça apresentou 145,80 mg kg^{-1}.

Os resultados de N mineralizado no mesmo dia da aplicação da vinhaça e na 1ª semana após a aplicação foram desconsiderados para os cálculos de Nm, pois a mineralização inicial que ocorreu na primeira semana pode estar associada à manipulação das amostras, o que levou ao aumento da atividade microbiana devido ao manuseio e molhamento

do solo (CAMARGO et al., 1997; RHODEN et al., 2006). Nesta condição ocorre a destruição dos agregados e aeração do solo, estimulando a atividade dos micro-organismos e alterando a dinâmica do N (DRURY et al., 2003; MENGEL, 1996). Stanford e Smith (1972) recomendam desprezar as duas primeiras semanas de incubação para iniciar os cálculos do potencial de mineralização.

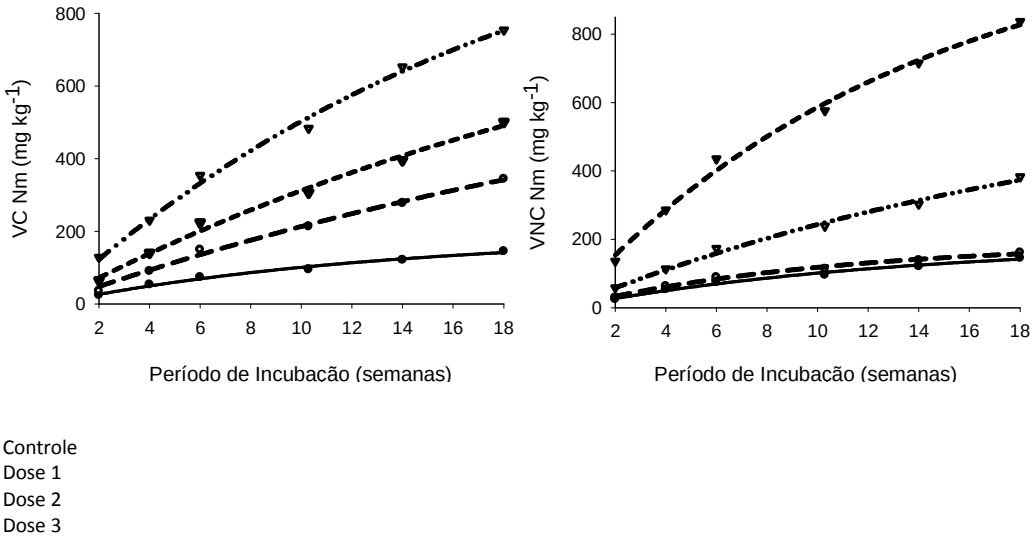

Figura 2.4 - Nitrogênio mineralizado acumulado (Nm) (mg kg^{-1}) entre a 2ª e 18ª semana de incubação do solo com três doses de vinhaça concentrada (VC), vinhaça não concentrada (VNC) e do tratamento controle

O N mineralizado em um determinado período de tempo depende de fatores como: tipo de solo (LI et al., 2003), pH (MIEGROET; COLE, 1985), temperatura (SIERRA, 2002), conteúdo de água e aeração (KATTERER et al., 1998) e quantidade e natureza do material orgânico adicionado ao solo (MARY et al., 1996). Como os dois primeiros fatores foram iguais para todos os tratamentos, as diferenças nos valores de N mineralizado ocorreram em função da natureza da vinhaça e das doses aplicadas, que produziram efeitos diferenciados sobre o N nativo do solo.

O tratamento controle apresentou menores valores de Nm comparada aos tratamentos com vinhaças, pois foram adicionadas substancias orgânicas de fácil decomposição, estimulando a atividade dos micro-organismos do solo devido à grande disponibilidade de energia; na literatura este efeito é denominado *priming effect*, que corresponde a uma decomposição extra do N nativo do solo pela adição de substancias orgânicas de fácil decomposição (DIJKSTRA et al., 2006).

De acordo com dados da bibliografia, a maior parte dos compostos orgânicos da vinhaça de cana-de-açúcar é formada de sacarose, glicerol, ácido lático, etanol, ácido acético (DECLOUX; BORIES, 2002; DOWDET et al., 1994), celulose, hemicelulose e proteínas (BENKE et al., 1998) e, 60% do N total da vinhaça é encontrado no líquido sobrenadante após a centrifugação composto por glicerol e leveduras.

O Nm obtido entre a 2ª e a 18ª semana de incubação foi proporcional à quantidade de N adicionada pela VC (R^2 = 0.99*), o qual aumentou em função das doses. Contudo, não houve aumento linear do Nm em função das doses da VNC, pois a dose 2 da VNC apresentou valor superior de Nm, apesar da maior quantidade de N adicionada na dose 3 (Tabela 2.2).

A VNC é um resíduo com grande quantidade de água, conforme foi possível observar no momento da instalação do experimento o excesso de água no solo quando a dose 3 foi aplicada, promovendo o surgimento de condições anóxicas e, provavelmente perdas de N por desnitrificação, uma vez que este processo ocorre a partir de 60% de saturação do espaço poroso com água (REDDY; PATRICK, 1976). Nestas situações, os micro-organismos anaeróbios usam os compostos inorgânicos oxidados como o NO_3^- em lugar do O_2 como aceptor final de elétrons (STEVENSON; COLE, 1999).

A dose 2 de VNC também apresentou valor de Nm maior do que a dose 2 e a dose 3 da VC (Figura 2.4). O Nm obtido entre a 2ª e 18ª semana de incubação do solo com a VC foi 501,27 e 754,29 mg kg^{-1} respectivamente, enquanto a dose 2 de VNC apresentou 837,11 mg kg^{-1} apesar da quantidade N fornecida pelas doses 2 e 3 da VC ter sido maior à fornecida pela dose 2 da VNC (Tabela 2.2).

A soma das 18 semanas de incubação no tratamento com a dose 2 da VNC apresentou 53,12 mg kg^{-1} de NH_4^+ e 783,99 mg kg^{-1} de NO_3^-; enquanto a soma dos valores de NH_4^+ e NO_3^- foram 152,10 e 349,17 mg kg^{-1} para a dose 2 e, 239,48 e 514,81 mg kg^{-1} para a dose 3 da VC. Estes resultados indicam que quase todo o NH_4^+ gerado durante a decomposição dos compostos orgânicos da vinhaça foi rapidamente convertido em NO_3^- no tratamento com a dose 2 da VNC.

Uma possível razão para o Nm no tratamento com a dose 2 da VNC apresentar valor maior do que o tratamento com as doses 2 e 3 da VC, mesmo estas últimas introduzirem maior quantidade de N, pode ser atribuída à imobilização do N mineral pela biomassa microbiana e alguma perda por desnitrificação, pois a VC introduz quantidades grandes de compostos orgânicos ao solo e, consequentemente, a atividade dos micro-organismos heterotróficos é aumentada.

A desnitrificação é um processo que pode ocorrer em microambientes anaeróbios em solos bem drenados, onde o NO_3^- pode ser perdido por um tempo curto, particularmente quando a energia é disponível na forma de resíduos orgânicos com relação C:N baixa, grande quantidade de C facilmente decomponível ou elevada DBO (STEVENSON; COLE, 1999), exemplo da VC que apresenta, em média, 112 g L^{-1} enquanto que a VNC 15,1 g L^{-1} de DBO (Tabela 1.2 do capitulo 1). Consequentemente, nos tratamentos com as doses mais altas de VC, ocorreu elevada demanda por O_2, que se esgotou nos microporos rapidamente, favorecendo as condições para ocorrer a desnitrificação.

Pode ainda ter ocorrido imobilização do N pela biomassa microbiana, pois este é um processo constante e intenso no solo (BJARNASON, 1988). Nos tratamentos com VC foram adicionadas quantidades grandes de N, consequentemente, ocorreu maior consumo de C por micro-organismos devido ao aumento da atividade da população dos decompositores, que pode ter acumulado mais N na biomassa (CABRERA, 2005; JARVIS, 2001; MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

Foi possível observar que a atividade dos micro-organismos heterotróficos na degradação desse material foi elevada nos tratamentos que receberam VC, o que pode ser comprovado pela produção de CO_2 (Figura 2.5). Quando se adiciona resíduos orgânicos ao solo parte do C em decomposição é liberado como CO_2 (TEKLAY et al., 2007), que neste trabalho apresentou correlação positiva significativa (R = 0,96*) com o Nm para todas as doses da VC.

Parnaudeau et al. (2008), conduzindo estudo incubações de solo com vinhaça de cana-de-açúcar, vinhaça não concentrada e vinhaça concentrada observaram que a VC induziu imobilização líquida do N nos primeiros 40 dias de incubação e mineralização lenta após esse período. De acordo com esses autores, a quantidade de matéria seca e os compostos fenólicos foram muitos maiores na VC do que na VNC, devido às altas temperaturas utilizadas no processo de concentração, que induziram modificações na matéria orgânica, como evaporação de substâncias voláteis e a condensação de compostos orgânicos produzindo moléculas mais complexas.

Com base nos valores de Nm foram obtidos os parâmetros do modelo exponencial simples apresentado na tabela 2.6, onde é possível identificar o N_0, o qual constitui o reservatório de N mineralizável dos resíduos acrescentados ao N nativo do solo (CABRERA et al., 2005).

Tabela 2.6 - Parâmetros cinéticos de mineralização do nitrogênio obtidos pelo modelo de Stanford e Smith (1972)

	Doses	N_0 [3] mg kg^{-1}	k [4]	R^2 [5]	Nt [6] g kg^{-1}	N_0/Nt [7] %	$t_{1/2}$ [8]
VC [1]	0	190,68	0,076	0,99	1,756	10,858	9,12
	1	801,18	0,031	0,99	1,854	43,213	22,35
	2	1008,79	0,037	0,99	1,951	51,706	18,73
	3	1230,50	0,052	0,99	2,043	60,230	13,32
VNC [2]	1	192,40	0,095	0,99	1,809	10,635	7,29
	2	1131,33	0,073	0,99	1,872	60,434	9,49
	3	674,83	0,044	0,99	1,925	35,056	15,75

[1] Vinhaça concentrada; [2] Vinhaça não concentrada; [3] N potencialmente mineralizável (mg kg^{-1}); [4] Constante de mineralização; [5] Coeficiente de determinação do modelo exponencial simples; [6] Nitrogênio total (g kg^{-1}). [7] Percentual do nitrogênio total potencialmente mineralizável [(N_0/Ntotal)*100]; [8] Tempo de meia vida do N_0 ($t_{(1/2)}$ = lnk/2); obtidos a partir da equação: $Nm = N_0(1 - exp^{-kt})$

A mineralização acumulada do N se ajustou satisfatoriamente ao modelo exponencial de primeira ordem, que apresentou coeficiente de determinação elevado para todos os tratamentos (R^2 = 0,99*). Os valores de N_0 estimados variaram entre 801,18 e 1230,50 mg kg^{-1} nos tratamentos com VC e entre 192,40 e 1131,33 mg kg^{-1} N nos tratamentos com VNC.

Da mesma forma como ocorreu para os valores de Nm, o percentual de N_0 em relação ao N total (N_0/Nt) no tratamento com a dose 2 da VNC foi maior aos valores das doses 2 e 3 da VC, apesar da elevada quantidade de N fornecido nessas últimas.

Nos tratamentos com as doses 2 e 3 de VC também foi verificada o menor valor da constante de mineralização (k), indicando que na temperatura de 26°C o N remanescente será liberado para a solução do solo em torno de 0,037 e 0,052 por semana em sucessivas semanas de incubação, enquanto na dose 2 da VNC será liberado mais rápido, 0,073 por semana.

Menores valores de k estão associados à ocorrência da imobilização do N pelos micro-organismos, reduzindo a velocidade que este N é liberado. O que pode ser confirmado pelos valores de meia vida, que representa uma estimativa do tempo necessário para que metade do N_0 seja mineralizado. Pelos dados apresentados na tabela 2.6, o $t_{1/2}$ da dose 2 da VNC é 9,5 semanas, enquanto nos tratamentos com a dose 2 e 3 da VC, 22 e 18 semanas respectivamente.

Por ser inversamente proporcional ao k, o $t_{1/2}$ apresentou os maiores valores para a VC independente da dose, explicando a presença de N que ainda será liberado, lentamente, o que

é endossado pelos valores elevados do N potencialmente mineralizável (N_0) obtidos na dose 2 e 3 da VC: 1008,79 1230,50 mg kg^{-1} respectivamente (Tabela 2.6).

Considerando os cálculos entre a 2ª e 18ª semana de incubação verifica-se que os valores de k apresentaram, em média, 0,05 por semana para os tratamentos com VC e VNC, mas considerando os cálculos a partir do dia da aplicação das vinhaças, a média dos tratamentos foi 0,15 por semana. A mineralização inicial das frações orgânicas de fácil decomposição, estimulada pela aeração resultante do preparo e manuseio das amostras de solo que induz a um aumento da atividade microbiana, pode explicar os valores mais altos de k quando os cálculos iniciaram desde o inicio das incubações (STANFORD; SMITH, 1972; YAGI et al., 2009).

No solo sem aplicação de vinhaça, o valor de k foi de 0,1 desde o dia aplicação, diminuindo para 0,076 quando considera os cálculos a partir da 2ª semana. Os valores de k encontrados em estudos de incubação de solo obtidos por Stanford e Smith (1972) apresentaram a média de 0,054 por semana de 38 solos diferentes.

Para os tratamentos com a VC verificou-se que ocorreu correlação positiva entre o N total e o Nm e o N_0 (R = 0,99* e 0,96*), não sendo, no entanto, significativa para a VNC. Vários trabalhos demostram elevada e significativa correlação entre o N total e o N mineralizado do solo (POTTKER; TEDESCO, 1979; GONÇALVES; MENDES; SASAKI, 2001; LI et al., 2003; RHODEN et al., 2006; YAGI et al., 2009).

2.4.2 Biodegradação

A liberação diária de CO_2 na primeira semana de incubação (somatório dos sete primeiros dias) apresentou um total de 88,97 mg CO_2 kg^{-1} para o tratamento controle, equivalente a 13% do total determinado em 21 semanas. Para os tratamentos com as doses 1, 2 e 3 VNC: 470,42, 546,98 e 416,62 mg CO_2 kg^{-1}, equivalentes a 23,17, 14,24 e 16,84% e, para os tratamentos com a dose 1, 2 e 3 de VC: 489,73, 573,88, 549,74 mg CO_2 kg^{-1}, equivalentes a 14,53, 14,57 e 10,34% (Figura 2.5).

A partir da segunda semana de incubação as somas diárias das determinações foram: 61,39 mg CO_2 kg^{-1} para o tratamento controle (9,14%); 351,79, 531,81 e 367,64 mg CO_2 kg^{-1} para os tratamentos com aplicação de VNC (17,33, 13,85, 14,86%); 477,32, 560,78 e 509,04 mg CO_2 kg^{-1} para os tratamentos com VC (14,26, 14,24, 9,58%).

Na terceira semana de incubação o somatório diário foi: 50,35 mg CO_2 kg^{-1} no tratamento controle (7,49%); 279,34, 387,65 e 242,79 mg CO_2 kg^{-1} nos tratamentos com a VNC (13,76, 10,09 e 9,81%); 444,89, 531,12 e 493,18 mg CO_2 kg^{-1} nos tratamentos com a VC (13,20, 13,48 e 9,28%).

Da quarta semana em diante as trocas dos frascos com a solução de NaOH foram realizadas semanalmente, pois no início da incubação a atividade do micro-organismos para decompor é elevada, consequentemente a respiração também, diminuindo com o tempo, assim a liberação de CO_2 é decrescente (LATHAN, 1974). Fato observado em todos os tratamentos, que pela análise de regressão apresentaram coeficientes significativos para o controle (R^2 = 0,83*), as doses 1, 2 e 3 da VNC (R^2 = 0,56*; 0,88*; 0,77*) e para as doses de VC (R^2 = 0,78*; 0,75*; 0,92*).

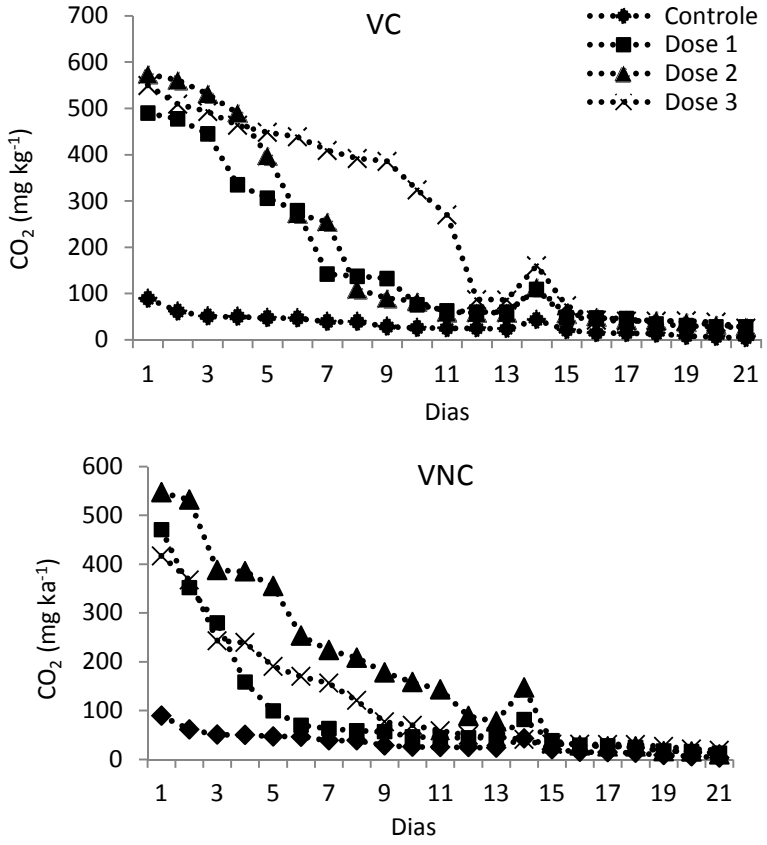

Figura 2.5 - Liberação de CO_2 (mg kg^{-1}) das amostras de terra incubadas com as doses 1, 2 e 3 da vinhaça concentrada (VC) e da vinhaça não concentrada (VNC)

A primeira semana de incubação apresentou grande liberação de CO_2, pois como comentado anteriormente, a manipulação das amostras e a aplicação da água e das vinhaças promoveu aumento na atividade dos micro-organismos nos primeiros dias.

A maior liberação de CO_2 foi observada até a 4ª semana, sendo que após a decomposição dos compostos mais lábeis, restou os compostos orgânicos de maior estabilidade proporcionando uma decomposição mais lenta e diminuição da liberação de CO_2.

O pico de CO_2 observado na 14ª semana de incubação em todos os tratamentos, com exceção do tratamento com a maior dose de VNC (VNC dose 3), deve-se a aplicação de água destilada para repor a água perdida.

A dose 3 da VNC apresentou baixos valores de CO_2 liberados devido as condições de anaerobiose do tratamento, pois a atividade das bactérias sob condições anaeróbias é menor do que a atividade das bactérias aeróbias (JARVIS et al., 1996), verificado pela menor liberação de CO_2 através da respiração (Figura 2.5).

Em relação ao CO_2 acumulado verificou-se que houve maior liberação em todos os tratamentos com vinhaça comparados ao tratamento controle, que produziu 671,73 mg de CO_2 kg^{-1} nas 21 semanas de incubação (Figura 2.6).

Como discutido anteriormente, a vinhaça contém quantidade grande de substancias facilmente degradáveis (DECLOUX; BORIES, 2002; DOWD et al., 1994; PARNAUDEAU et al., 2008) e apresenta micro-organismos ativos (LISBOA et al., 2011), que promoveram elevada liberação de CO_2 em resposta a presença de C e nutrientes, especialmente N, em formas facilmente decomponíveis, conforme verificado por Reis e Rodella (2002), Teklay et al. (2007) e Vasconcelos et al. (2010).

Reis e Rodella (2002) incubaram um Cambissolo Háplico distrófico e verificaram liberação de 600 mg de CO_2 em 0,5 kg de solo por 75 dias; esse mesmo solo incubado com vinhaça liberou cerca de 2000 mg de CO_2. Vasconcelos et al. (2010) observaram em experimento de incubação de solo com vinhaça que ao final de 98 dias a emissão de CO_2 foi de 2726 mg kg^{-1}, e no tratamento controle 445 mg CO_2 kg^{-1} de solo.

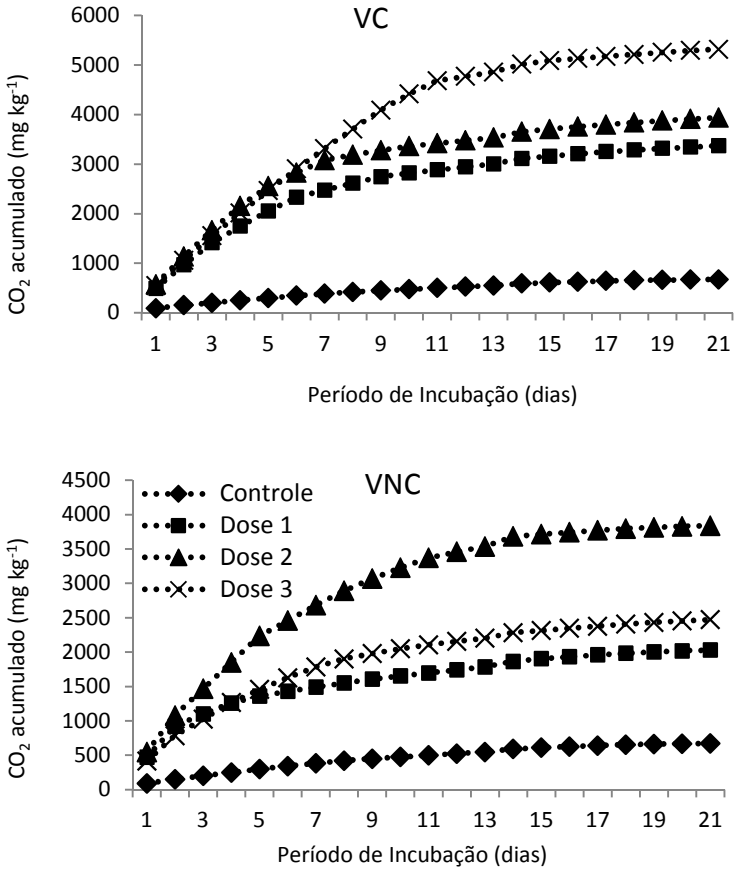

Figura 2.6 - CO_2 acumulado em 21 semanas de incubação do solo com as doses 1, 2 e 3 de vinhaça concentrada (VC) e de vinhaça não concentrada (VC)

2.4.3 Valores de pH ($CaCl_2$)

Os valores de pH nos tratamentos que receberam a VC e a VNC foram influenciados pela aplicação dos resíduos que, na primeira semana apresentaram valores mais altos do que o tratamento controle (5,1), 5,8, 6,1 e 6,7 para cada doses de VC e, 5,2, 5,5 e 6,0 para cada dose de VNC (Figura 2.7).

Apesar de a vinhaça ser um resíduo ácido (pH 4,4 para a VNC e 5,3 para a VC) promove elevação gradativa do pH da terra, como verificado por Almeida et al. (1950) e por Reis e Rodella (2002).

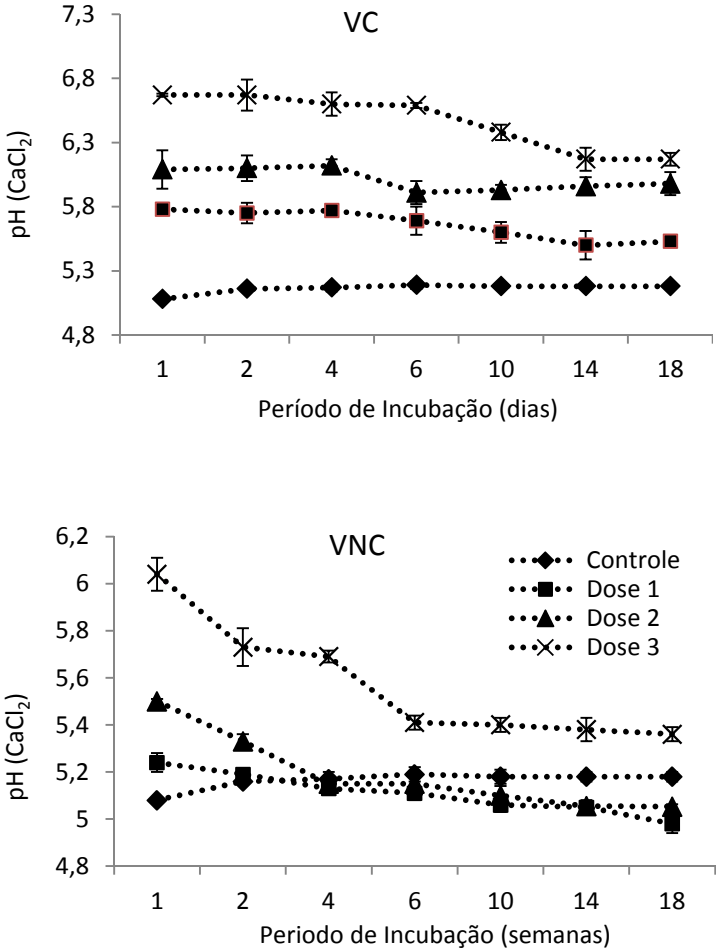

Figura 2.7 - Valor de pH do solo com as doses 1, 2 e 3 de vinhaça concentrada (VC) e de vinhaça não concentrada (VNC) em 18 semanas de incubação

O aumento do pH do solo é resultante das reações de complexação que ocorrem entre o Al^{+3} e os colóides da vinhaça, reações de redução que consomem íons de H^+, pelo aumento de cátions de caráter básicos, principalmente o K^+ incorporadas pela aplicação de vinhaça, pois esses cátions deslocam prótons e Al^+ dos sítios de troca contribuindo para o aumento da saturação de bases no solo, descarboxilação de ânions orgânicos acumulados nesses material e pela desaminação de aminoácidos (YAN; SCHUBERT; MENGEL, 1996).

Contudo, esse efeito no pH foi temporário, pois com exceção da dose 2 e 3 da VC, os demais tratamentos tiveram seus valores reduzidos. Rodella et al. (1983) afirmam que os efeitos da vinhaça no pH do solo são efêmeros, voltando aos valores originais após um determinado período de tempo.

O pH nos tratamentos com as doses 1 e 2 da VNC diminuíram ao longo das 18 semanas (R^2 = 0,91* e R^2 = 0,65*), e ao final da incubação apresentaram valores de 4,98 e 5,05, inferior ao tratamento controle (5,18), enquanto, a maior dose da VNC, apesar da

diminuição significativa (R^2 = 0,66*), proporcionou pH de 5,36, superior ao da testemunha. Já, o tratamento com a menor dose de VC, mesmo com redução significativa do pH (R^2 = 0,95*) ainda conferiu alto valor. Camargo et al. (1984) estudaram a vinhaça concentrada e observaram aumento no pH do solo pela sua aplicação, o qual diminuiu entre o 3° e 60° dias de incubação.

A acidificação do solo pode ser atribuído à ionização do H^+ dos ácidos carboxílicos, fenólicos e alcoóis terciários da matéria orgânica (CAMARGO et al., 1984), aliado a mineralização de compostos orgânicos, como os sulfatos que ao sofrerem oxidação podem liberar prótons para a solução do solo (WAINWRIGHT, 1984) e à nitrificação, que é um processo acidificante (YAN; SCHUBERT; MENGEL, 1996).

2.4.4 Valores de CE (1:5) e Na^+

A CE do solo na 18ª semana de incubação foi influenciada significativamente pela aplicação da VC no solo, que aumentou linearmente em função das doses aplicadas (R^2 = 0,88*), o que pode ser explicado em parte, por cerca de 50 mg Na^+ L^{-1} presente nos resíduos, pois o teor de Na^+ também aumentou significativamente em função da doses de VC (R^2 = 0,98*). Já para a VNC esse aumento não foi significativo (Figura 2.8), pois este resíduo apresenta teores de Na^+ bem inferiores (7,9 mg Na^+ L^{-1}).

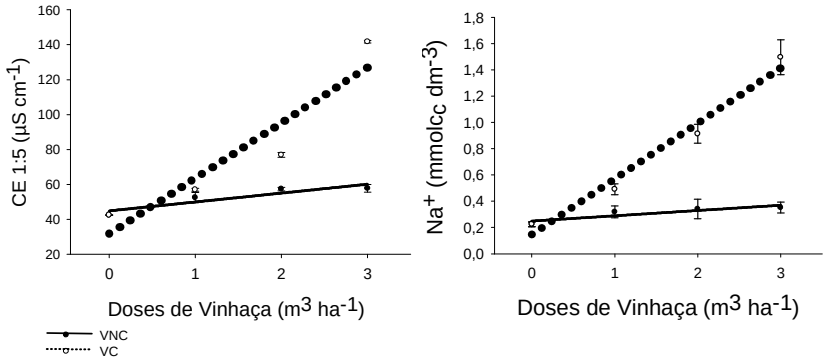

Figura 2.8 - Valores da condutividade elétrica do solo (CE) e de Na^+ no solo em função das doses 1, 2 e 3 de vinhaça de não concentrada (VNC) e das doses 1, 2 e 3 de vinhaça concentrada (VC)

Medidas da CE são frequentemente utilizadas para avaliar a concentração de sais solúveis no solo. Um solo com CE abaixo de 2000 µS cm^{-1} de forma geral não afeta o cultivo de cana-de-açúcar, contudo valores de CE em extrato de saturação maiores que esse valor caracteriza solos salinos (RICHARDS, 1984).

A CE de todos os tratamentos com VC não alcançou esse valor proposto por Richards (1984), sendo que a maior dose da VC atingiu cerca de 141,7 µS cm^{-1}. Porém, deve-se ressaltar que a adoção desse valor não fornece uma indicação segura quanto ao grau de salinização do solo, pois esse critério foi adotado pelo autor com base nas determinações da CE no extrato de saturação.

2.4.5 NH_4^+ e NO_3^- simulados pelo modelo APSIM

Não foram considerados os resultados de nitrogênio mineralizado desde a primeira semana de incubação. Para o solo 1 foi utilizado a partir da 14ª dia e para o solo 2 foi utilizado a partir da 7º dia, pois a mineralização inicial foi atribuída à manipulação das amostras, manuseio e molhamento do solo estimulando a atividade microbiana e alterando a dinâmica do N (DRURY et al., 2003; MENGEL, 1996).

As Figuras 2.9 e 2.10 apresentam os resultados do NH_4^+ e NO_3^- observados nas incubações e os resultados simulados obtidos no modelo APSIM. Como referência para os valores simulados foi inserida a barra do desvio padrão.

Para cada tratamento, foi parametrizado e calibrado um modelo diferente, pois os valores de pH, carbono orgânico, NH_4^+ e NO_3^- iniciais, volume de água variaram entre a VNC e a VC e respectivas doses (Tabelas 2.7 e 2.8).

Tabela 2.7 - Parâmetros de entrada do solo 1 fornecidos para o modelo APSIM

Vinhaça	Dose	pH	NH_4^+	NO_3^-	CO	FBiom	FInert	SW
			-------- ppm --------		%			mm/mm
	0	4,60	14,34	10,66	2,007	0,005	0,030	0,372
	75	5,00	14,85	14,88	2,021	0,010	0,150	0, 395
VNC	150	5,15	10,00	126,09	2,039	0,059	0,200	0,431
	300	5,69	39,31	19,01	2,052	0,116	0,300	0,467
	7,5	5,77	23,83	12,76	2,027	0,140	0,600	0,386
VC	15	6,12	28,81	35,92	2,040	0,220	0,780	0,400
	30	6,60	84,24	44,36	2,060	0,300	0,880	0,414

CO: Carbono orgânico; FBiom: fração considerada lábil; FInert: fração considerada inerte; SW: volume de água adicionado ao solo

Tabela 2.8 - Parâmetros de entrada do solo 2 fornecidos para o modelo APSIM

Vinhaça	Dose	pH	NH_4^+	NO_3^-	CO	FBiom	FInert	SW
			-------- ppm --------		%			mm/mm
	0	4,62	15,12	6,69	1,799	0,020	0,008	0,180
	75	4,66	11,92	7,027	1,814	0,042	0,056	0,190
VNC	150	5,20	20,65	7,57	1,816	0,044	0,104	0,206
	300	5,00	16,50	7,34	1,817	0,046	0,150	0,213
	7,5	5,77	23,83	12,76	1,914	0,130	0,100	0,185
VC	15	6,10	28,81	35,92	1,916	0,200	0,200	0,190
	30	6,60	84,24	44,36	1,919	0,270	0,300	0,196

CO: Carbono orgânico; FBiom: fração considerada lábil; FInert: fração considerada inerte; SW: volume de água adicionado ao solo

Primeiramente foram fornecidos os parâmetros de entrada para o solo controle, sem adição de vinhaça, que simulou a formação de amônio e nitrato. Os resultados dessa

simulação foram ajustados aos valores observados nas incubações através da calibração com os valores de FBiom e FInert (Tabelas 2.7 e 2.8).

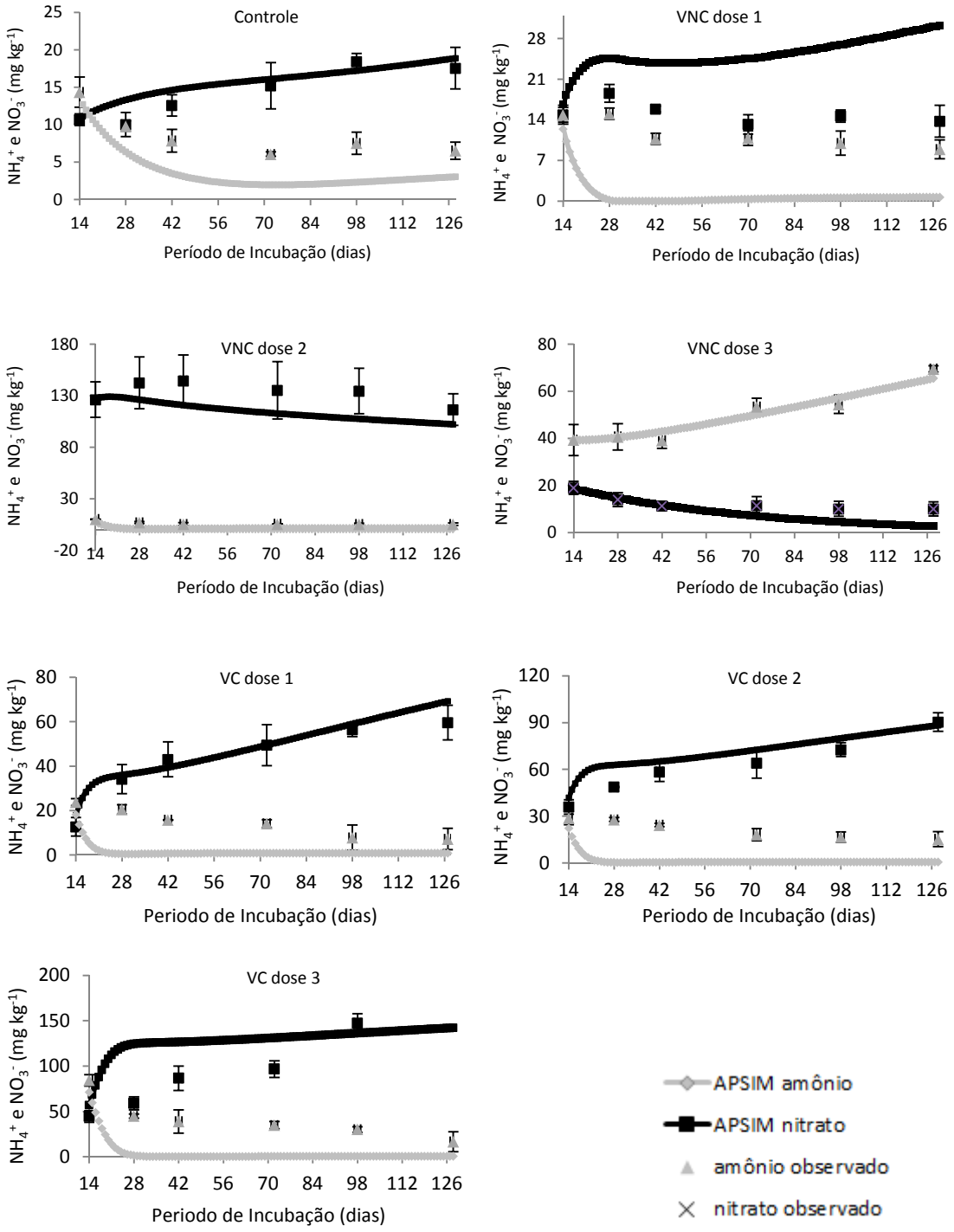

Figura 2.9 - Valores de NH_4^+ e NO_3^- observados entre o 14º e 126º dia de incubação aeróbia e os valores simulados obtidos no módulo SoilN do modelo APSIM para o solo 1: controle, e para os tratamentos com as doses 1, 2 e 3 de vinhaça não concentrada (VNC) e vinhaça concentrada (VC)

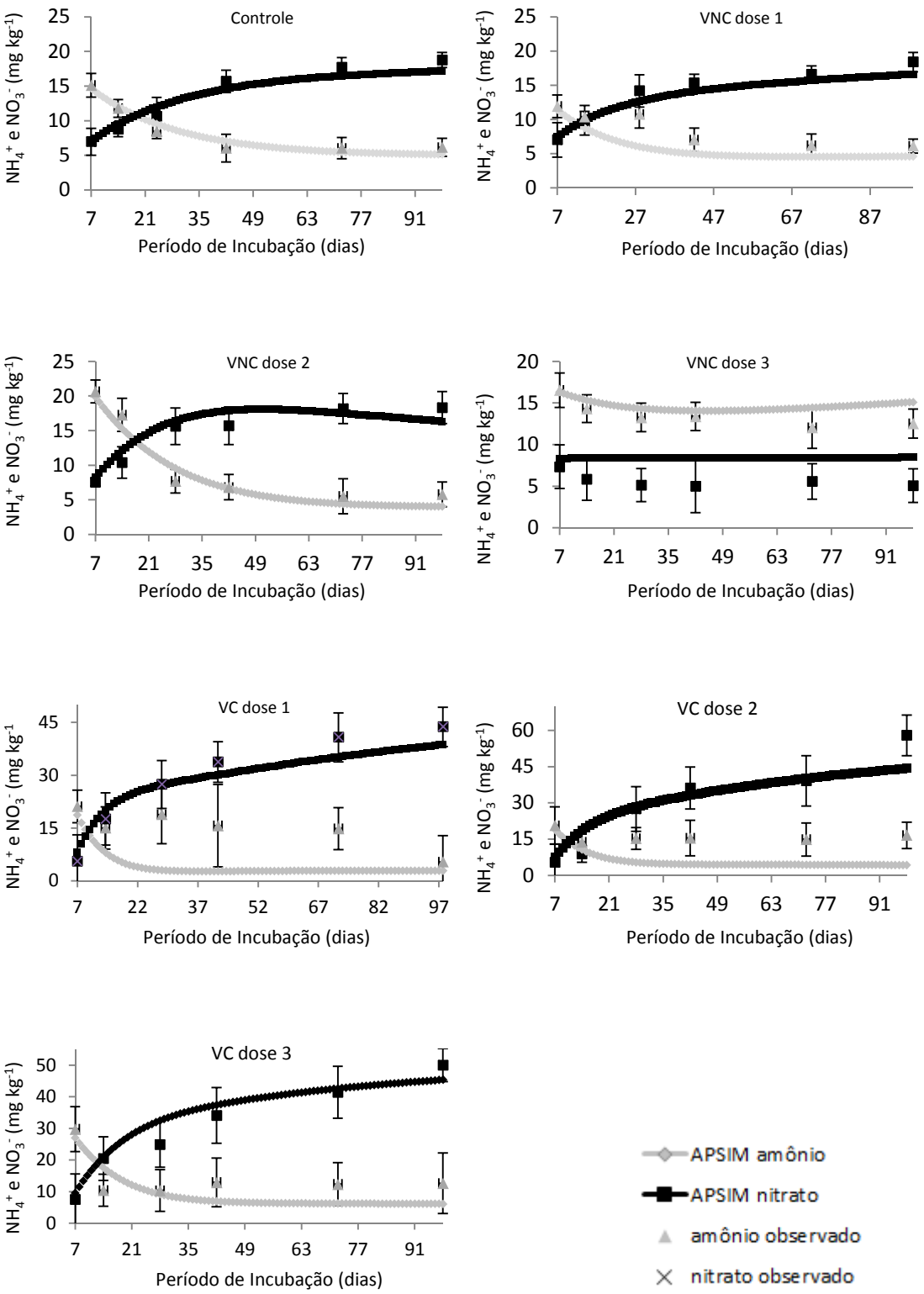

Figura 2.10 - Valores de NH_4^+ e NO_3^- observados entre o 7º e 98º dia de incubação aeróbia e os valores simulados obtidos no módulo SoilN do modelo APSIM para o solo 2: controle, e para os tratamentos com as doses 1, 2 e 3 de vinhaça não concentrada (VNC) e vinhaça concentrada (VC)

O módulo SoilN do APSIM ajustou-se bem aos teores de nitrato e amônio no tratamento controle do solo 2, no entanto, para o solo 1 o modelo não apresentou bom desempenho, pois o modelo subestimou os valores de NH_4^+, ajustando-se melhor aos teores de NO_3^- (Figura 2.9 e 2.10).

Para o solo 1, o modelo se ajustou bem aos tratamentos com VNC dose 2 e VNC dose 3. Para os tratamentos com as doses 1 e 2 de VC, o modelo subestimou os valores de NH_4^+. Este comportamento está atrelado ao fato da imobilização ocorrer predominantemente com NH_4^+ (JANSSON, 1958; RECOS et al., 1988; PORBERT et al., 1998), e o modulo SoilN calcula o desaparecimento do amônio do sistema, que tende a zero na maioria das simulações realizadas.

Para VNC 1 e VC 3 no solo 1 o modelo apresentou discrepâncias acentuadas. Já, para o solo 2 o modelo se ajustou aos valores observados satisfatoriamente em todos os tratamentos.

Entre os fatores que influenciam nos cálculos da nitrificação tem-se a umidade do solo, temperatura e pH (PROBERT et al., 1998; MEIER et al., 2006); esses valores são fornecidos para modelo que calcula a nitrificação diariamente (Figuras 2.11, 2.12 e 2.13).

No modelo a temperatura é um parâmetro importante que, de modo geral, o aumento acelera as reações químicas e o metabolismo dos micro-organismos (SERRANO, 1997; SIERRA, 2002). A mineralização é alta quando a temperatura está na faixa de 25 a 35°C e menor para temperaturas acima ou abaixo desses valores (REIS; RONDELLA, 2002; KEENEY; BREMNER, 1966; CABRERA, 1993).

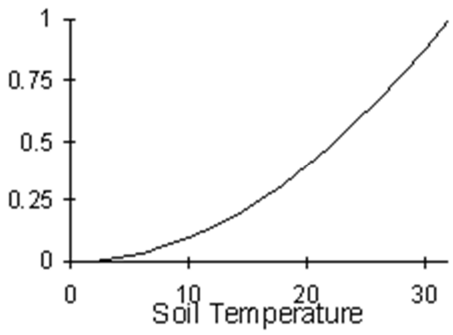

Figura 2.11 - Influência do fator temperatura na mineralização do N do solo. Fonte: APSIM

A disponibilidade de água no solo depende, principalmente, da textura e estrutura do solo. A deficiência ou o excesso de umidade limitam a atividade biológica e, consequentemente o processo de nitrificação (KATTERER et al., 1998). A condição ótima para que a nitrificação ocorra é a umidade equivalente à tensão de 0,33 Bar (SIERRA, 1997) (Figura 1.12).

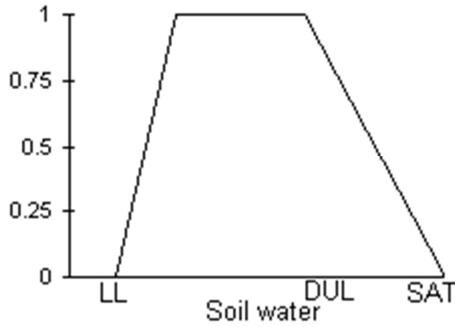

Figura 2.12 - Água no solo representada pelo: ponto de murcha permanente (LL) potencial 15 Bar, capacidade de campo (DUL), potencial 0,33 bar, e solo saturado (SA), potencial 0,1 Bar. Fonte: APSIM

Outro fator com grande influência no processo de nitrificação é a acidez do solo. Os micro-organismos responsáveis pelos processos de nitrificação são sensíveis a valores baixos de pH, sendo que demandam um valor na faixa neutra a alcalina para alcançar seu crescimento ideal. A nitrificação começa a ocorrer a partir do pH 4,5 e é máxima entre valor de pH 6 e 8 (MIEGROET; COLE, 1985) (Figura 2.13).

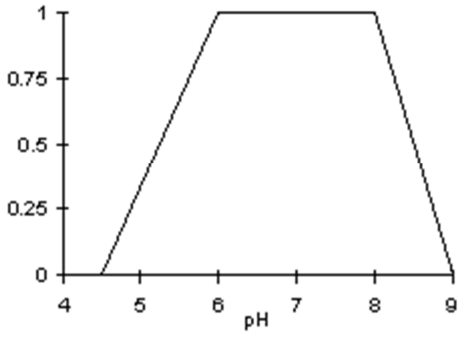

Figura 2.13 - Influencia do fator pH na mineralização do N no solo. Fonte: APSIM

Como a temperatura de 26ºC (±2) foi constante para todos os tratamentos nos dois solos, a umidade do solo e o pH foram fatores influenciaram nos cálculos de nitrificação do

modelo. Todos os tratamentos apresentaram valores de pH e umidade adequados para que ocorra nitrificação, com exceção da maior dose de VNC, onde o volume de água adicionado ao solo foi excessivo e proporcionou condições para que o modelo calculasse perdas de N por desnitrificação (Figuras 2.9 e 2.10).

O modelo calcula a desnitrificação através dos valores da curva de retenção do solo e o volume de água adicionado (PROBERT et al., 1998). De acordo com as Figuras 2.11 e 2.14 é possível visualizar a influência da umidade do solo nos processos de nitrificação e desnitrificação.

De acordo com os valores da curva de retenção do solo 1 (Tabela 2.5), as condições ótimas para a desnitrificação ocorrem partir de 0,464 mm mm^{-1} (ponto SAT, potencial de 0,1 Bar) e, o volume de água adicionado no tratamento com a dose 3 da VNC foi de 0,467 mm mm^{-1}, que levou os teores de NO_3^- à zero (Figura 2.9).

Semelhante ao solo 2 que apresenta condições ótimas para a desnitrificação ocorrer a partir de 0,215 mm mm^{-1} (Tabela 2.5) e, no tratamento com a dose 3 da VNC foi aplicado um volume de 0,213 mm mm^{-1}, que levou os teores de NO_3^- a diminuir, porém não chegou a zero (Figura 2.10).

Portanto, o modelo pode calcular e predizer a ocorrência de perdas de N por desnitrificação desde que se conheça a curva de retenção de água no solo e em função do volume de água adicionado pela vinhaça.

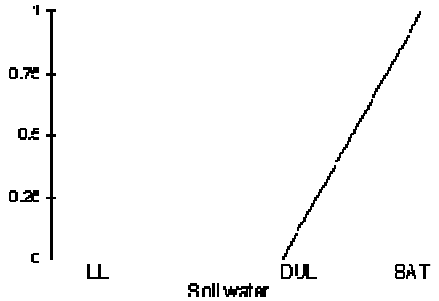

Figura 2.14 - Influência do fator umidade na desnitrificação do nitrato em cada camada do solo. Fonte: APSIM.

Os valores de FBiom e FInert aumentaram em função das doses de vinhaça. O FBiom (que representa a fração mais lábil da matéria orgânica) consiste em um parâmetro muito sensível, variando entre 0-1 e, na calibração do modelo, foram atribuídos valores maiores em função das doses, pois as informações disponíveis na literatura sugerem que a maior parte dos

constituintes orgânicos da vinhaça de cana-de-açúcar é composta por glicerol, acido lático, etanol, ácido acético (DECLOUX; BORIES, 2002; DOWD et al., 1994) celulose, hemicelulose e proteína (BENKE et al., 1998).

Esses componentes sofrem alterações diferenciadas no solo, como a celulose e a hemicelulose que são degradadas rapidamente, e as proteínas que se acumulam devido à formação de tecido microbiano (biomassa microbiana). Dessa maneira, quanto maior a dose da vinhaça, maior a quantidade desses componentes de fácil decomposição fornecidos pelo resíduo.

Da mesma maneira procedeu-se com o FInert, que teve seus valores aumentados em função das doses, pois além de componentes de fácil degradação, a vinhaça contém melanoidinas e compostos fenólicos (FITZGIBBON et al., 1998) e, os valores de FInert atribuídos aos tratamentos com VC foram ainda maiores, pois no processo de concentração há o aparecimento de ácidos insolúveis, aumentando a fração inerte do resíduo (PARNAUDEAU et al., 2008).

5 Conclusões

Os resultados da mineralização líquida do N (Nm), percentual de N_0 em relação ao N total (N_0/Nt) e os valores da constante de mineralização (k) indicaram ter ocorrido imobilização do N mineral pela biomassa microbiana nos tratamentos com as maiores doses de VC, que apresentaram elevada atividade da população dos decompositores, comprovado pela maior liberação de CO_2 nesses tratamentos, nos quais os valores de N_0 e de meia vida, foram altos indicando a presença de N que pode ser liberado lentamente;

A VNC é um resíduo com grande quantidade de água e quando são aplicadas doses elevadas ocorre o surgimento de condições anóxicas e, provavelmente perdas de N por desnitrificação; essa tendência foi capturada com acurácia pelo módulo SoilN do APSIM, que foi bem sucedido em calcular as perdas de N no tratamento com a maior dose de VNC para os dois solos modelados a partir dos valores da curva de retenção e do volume de água aplicada no solo.

O módulo SoilN do APSIM apresentou bom desempenho em simular a produção de NO_3^- para a maioria dos tratamentos nos dois solos estudados, pois a nitrificação calculada

diariamente a partir da parametrização e calibração do modelo foram estimados de forma coerente com as tendências reais.

Apesar de a vinhaça ser um resíduo ácido quando aplicada no solo promoveu elevação gradativa do pH da terra; contudo esse efeito foi temporário, exceto para as maiores doses de VC, que não apresentaram diminuição dos valores até a 18º semana;

A CE de todos os tratamentos aumentou com as doses das VC e da VNC, sendo que a maior dose da VC atingiu cerca de 141,7 $\mu S\ cm^{-1}$.

Referências

ADAMS, M. A.; ATTIWILL, P. M. Nutrient cycling and nitrogen mineralization in eucalypt forests South-Easthern. Australia. I. Nutrient cycling and nitrogen turnover. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 9, n. 2, p. 319-339, 1986.

ALMEIDA, J. R. La vinasse dans 1´ Agriculture. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DAS INDÚSTRIAS AGRÍCOLAS, 8., 1950, Bruxelas. **Anais...** Bruxelas, 1950. p. 13-21.

BENKE, M. B.; MERMUT, A. R.; CHATSON, B. Carbon-13 CP/MAS NMR and DR-FTIR spectroscopic studies of sugarcane distillery waste. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v. 78, n. 1, p. 227-236, 1998.

BJARNASON, S. Calculation of gross nitrogen immobilization and mineralization in soil. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 39, n. 3, p. 393-406, 1988.

CABRERA, M. L. Modeling the flush of nitrogen mineralization caused by drying and rewetting soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 57, n. 1, p. 63-66, 1993.

CABRERA, M. L.; KISSEL, D. E. Evaluation of a method to predict nitrogen mineralized from soil organic matter under field conditions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 52, n. 1-2, p. 1027-1031, 1988.

CABRERA, M. L.; KISSEL, D. E.; VIGIL, M. F. Nitrogen Mineralization from Organic Residues: Research Opportunities. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 34, n. 1, p. 75-79, 2005.

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 Agronômico de Campinas, 1983. 30 p. (Boletim Técnico, 76).

CAMARGO, O. A. et al. Alterações de características químicas em um latossolo roxo distrófico incubado com resíduo da indústria álcool açucareira. **Bragantia**, Campinas, v. 43, n. 1, p. 125-139, 1984.

CAMARGO, O. A. et al. **Aplicação de vinhaça no solo e efeito no teor de nitrogênio, fósforo e enxofre inorgânicos e no de alguns metais pesados**. Campinas: Instituto Agronômico, 1987. 15 p. (Boletim Técnico, 96).

CAMARGO, F. A.; GIANELLO, C.; VIDOR, C. Potencial de mineralização do nitrogênio em solos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo,** Viçosa, v. 21, n. 1, p. 575-579, 1997.

CAMARGO, F. A. O. et al. Nitrogênio orgânico do solo. In: SANTOS, G. A. et al. (Ed.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo**: ecossistemas tropicais & subtropicais. Porto Alegre: Metrópole, 2008. p. 87-99.

CHEN, W. et al. Nitrogen and sulfur dynamics of contrasting grazed pastures. **Australian Journal of Agricultural Research**, Melbourne, v. 50, n. 2, p. 1381-1392, 1999.

CLARKE, R. T. A review of some mathematical models used in hydrology with observation on their calibration and use. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 19, n. 1, p. 1-20, 1973.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **P4.231: Vinhaça -** Critérios e Procedimentos para Aplicação no Solo Agrícola: norma técnica. São Paulo: CETESB, 2005. 17 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **P4.230: Aplicação de biossólidos em áreas agrícolas -** Critérios para projeto e operação: norma técnica. São Paulo: CETESB, 1999. 31 p.

DECLOUX, M.; BORIES, A. Stillage treatment in the French alcohol fermentation industry. **International Sugar Journal**, London, v. 104, n. 1247, p. 509–517, 2002.

DIJKSTRA, F. A.; CHENG, W.; JOHNSON, D. W. Plant biomass influences rhizosphere priming effects on soil organic matter decomposition in two differently managed soils. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 38, n. 9, p. 2519-2526, 2006.

DRECHSLER, M. Sensitivity analysis of complex models. **Biological Conservation**, Barking, v. 86, n. 3, p. 401-412, 1998.

DOWD, M. K. et al. Low molecular weight organic composition of ethanol stillage from sugarcane molasses, citrus waste, and sweet whey. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Eaton, v. 42, n. 2, p. 283–288, 1994.

DRURY, C.F. et al. Impacts of zone tillage and red clover on corn performance and soil physical quality. **Soil Science Society of America Journal,** Madison, v. 67, n. 3, p. 867-877, 2003.

EVANGELISTA, A. W. P.; FERREIRA, P. A. Análise de sensibilidade do Sistema De Drenagem Agrícola - DAS mediante variação dos parâmetros de entrada. **Ciência Agrotecnologia**, Lavras, v. 30, n. 1, p. 133-139, 2006.

FITZGIBBON, F. et al. The effect of phenolic acids and molasses spent wash concentration on distillery wastewater remediation by fungi. **Process Biochemistry**, Oxford, v. 33, n. 8, p. 799-803, 1998.

GARCIA, O. O enxofre e suas transformações microbianas. In: CARDOSO, E.; SAITO, M. T.; NEVES, M. C. P. **Microbiologia do solo**. Campinas: SBCS, 1992. p. 243-255.

GONÇALVES, J. L. M.; MENDES, K. C. F. S.; SASAKI, C. M. Mineralização de nitrogênio em ecossistemas florestais naturais e implantados do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 3, p. 601-616, 2001.

JANSSON, S. L. Tracer studies on N transformations in soil with special attention to mineralization-immobilization relationships. **Kungl. Lantbrudes-Hogakol Ann**, Annals of the Royal Agricultural College of Sweden, Stockholm, v. 24, n. 1, p. 101-161, 1958.

JAME, Y. W.; CURTFORTH, H. W. Crop growth models for decision support systems. **Canadian Journal of Plant Science**, Ottawa, v. 76, n. 1, p. 9-19, 1996.

JARVISS, C. et al. Nitrogen mineralisation in temperate agricultural soils: processes and measurement. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 57, n., p. 187-235, 1996.

JENKINSON, D. S. The turnover of organic carbon and nitrogen in soil. **Philosophical Transactions: Biological Sciences,** London, v. 329, n. 1255, p. 361-368, 1990.

KATTERER, T.; REICHSTEIN, M.; ANDREN, O. Temperature dependence of organic matter decomposition: Acritical review using literature data analyzed with different models. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 27, n. 1, p. 258-262, 1998.

KEATING, B. A. et al. An overview of APSIM, a model designed for farming systems simulation. **European Journal of Agronomy,** Oxford, v. 18, n. 3-4, p. 267–288, 2003.

KEENEY, D. R.; BREMNER, J. M. Comparison and evaluation of laboratory methods of obtaining an index of soil nitrogen availability. **Agronomy Journal**, Madison, v. 58, n. 2, p. 498-503, 1966.

KUZYAKOV, Y.; FREIDEL, J. K.; STAHR, K. Review of mechanisms and quantification of priming effects. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 32, n. 11, p. 1485-1498, 2000.

LAMBONI, M. et al. Multivariate global sensitivity analysis for dynamic crop models. **Field Crops Research**, Amsterdam, v. 113, n. 3, p. 312-320, 2009.

LAHLAH, J. et al. Geochemical resilience of a ferralsol subjected to anoxia and organic matter amendment. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 73, n. 6, p. 1958-1971, 2009.

LI, H.; HAN, Y.; CAI, Z. Nitrogen mineralization in paddy soils of the Taihu region of China under anaerobic conditions: Dynamic and model fitting. **Geoderma,** Amsterdam, v. 115, n. 3, p. 161-175, 2003.

LISBOA, C. C.; BUTTERBACH-BAHL, K.; MAUDER, M.; KIESE, R. Bioethanol production from sugarcane and emissions of greenhouse gases – known and unknowns. **Global Change Biology Bioenergy**, Oxford, v. 3, n. 4, p. 277-292, 2011.

MA, L.; SHAFFER, M. J. A review of carbon and nitrogen processes in nine U.S. soil nitrogen dynamics models. In: SHAFFER, M. J.; MA, L.; HANSEN, S. (Ed.). **Modeling carbon and nitrogen dynamics for soil management**. Boca Raton: Lewis Publishers, 2001. p. 55-102.

MACDUFF, J. H.; WHITE, R. E. Net mineralization and nitrification rates in a clay soil measured and predicted in permanent grassland from soil temperature and moisture content. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 86, n. 2, p. 151-72, 1985.

MARY, B. et al. Interaction between decomposition of plant residues and nitrogen cycling in soil. **Plant and soil**, Dordrecht, v. 181, n. 1, p. 71-82, 1996.

MCGECHAN, M. B.; WU, L. A review of carbon and nitrogen processes in European soil nitrogen dynamics models. In: SHAFFER, M. J.; MA, L.; HANSEN, S. **Modeling carbon and nitrogen dynamics for soil management**. Boca Raton: Lewis Publishers, 2001. p. 103-171.

MENGEL, K. Turnover of organic nitrogen in soil and its availability to crops. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 181, n. 1, p. 83-93, 1996.

MEIER, E.A. et al. The availability of nitrogen from sugarcane trash on contrasting soils in the wet tropics of North Queensland. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Heidelberg, v. 75, n. 3, p. 101-114, 2006.

McGECHAN, M. B.; WU, L. A review of carbon and nitrogen processes in European soil nitrogen dynamics models. In: SHAFFER, M. J.; MA, L.; HANSEN, S. (Ed.). **Modeling carbon and nitrogen dynamics for soil management**. Boca Raton: Lewis Publishers, 2001. p. 103-171.

MIEGROET, H. van; COLE, D. W. Acidification sources in red alder and Douglas-fir soils: importance of nitrification. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 49, n. 1, p. 1274-1279, 1985.

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

OOI, H. B. **Global sensitivity analysis of fault location algorithms**. 2008. 87 f. (Master's Thesis) – University of Adelaide, Adelaide, 2008.

PARNAUDEAU, V. et al. Vinasse organic matter quality and mineralization potential, as influenced by raw material, fermentation and concentration processes. **Biorecource Technology**, Essex, v. 99, n. 6, p. 1553-1562, 2008.

PAUSTIAN, K.; AGREN, G. I.; BOSATTA, E. Modelling litter quality effects on decomposition and soil organic matter dynamics. In: CADISCH, G.; GILLER, K. E. (Ed.). **Driven by nature**: plant litter quality and decomposition. Wallingford: CAB International, 1997. p. 313-335.

PÖTTKER, D.; TEDESCO, M. J. Efeito do tipo e tempo de incubação sobre a mineralização matéria orgânica e nitrogênio total em solos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 3, n. 1, p. 20-24, 1979.

PROBERT, M. E. et al. APSIM's water and nitrogen modules and simulation of the dynamics of water and nitrogen in fallow systems. **Agricultural System**, Amsterdam, v. 56, n. 1, p. 1-28, 1998.

RANATUNGA, K. et al. Comparative application of APSIM, RothC and Century to predict soil carbon dynamics. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON MODELLING AND SIMULATION, 2001, Canberra, Australia. Canberra: The Australian National University, 2001. p. 733-738.

RAIJ, B. van et al. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. 285 p.

RICHARDS, L. A. Diagnosis and improvement of salinity and álcali soils. Washington, DC: Department of Agriculture, 1984. 160 p.

REDDY, K. R.; PATRICK, W. H. Effect of alternate aerobic and anaerobic conditions on redox potential, organic matter decomposition, and nitrogen loss in a flooded soil. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 7, n. 2, p. 87-94, 1975.

REIS, T. C.; RODELLA, A. A. Cinética de degradação da matéria orgânica e variação do ph do solo sob diferentes temperaturas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 3, p. 619-626, 2002.

RHODEN, A. C. et al. Mineralização anaeróbia do nitrogênio em solos de várzea do Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 36, n. 6, p. 1780-1787, 2006.

RIVERA, R. N. C. et al. Modelo aplicado à dinâmica da água e do potássio no solo sob irrigação por gotejamento - análise de sensibilidade. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v. 28, n. 3, p. 448-459, 2008.

RODELLA, A. A.; SABOYA, L. V. Calibration for conductimetric determination of carbon dioxide. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 31, n. 4, p. 2059-2060, 1999.

RODELLA, A. A.; ZAMBELLO JÚNIOR, E.; ORLANDO FILHO, J. Effects of vinasse added to soil on pH and exchangeable aluminium content. In: CONGRESS OF INTERNATIONAL SOCIETY OF SUGAR CANE TECHNOLOGISTS, 18., 1983, La Habana. **Anais...** La Habana: ISSCT, 1983. p. 189-214.

ROSSETTO, R. et al. Potássio. In: DINARDO-MIRANDA, L. L.; VASCONCELOS, A. C. M.; LANDELL, M. G. A. **Cana-de-açúcar**. Campinas: IAC, 2008. v. 1, p. 289-312.

SERRANO, M. I. P. **Mineralização, absorção e lixiviação de nitrogênio em povoamentos de *Eucalyptus grands* sob cultivo mínimo e intensivo do solo**. 1997. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1997.

SIERRA, J. Temperature and soil moisture dependence of n mineralization in intact soil cores. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 29, n. 9, p. 1557-1563, 1997.

SIERRA, J. Nitrogen mineralization and nitrification in a tropical soil: effects of fluctuating temperature conditions. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 34, n. 8, p. 1219-1226, 2002.

STANFORD, G.; SMITH, S. J. Nitrogen mineralization potential of soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 36, n. 28, p. 465-472, 1972.

STEVENSON, F. J.; COLE, M. A. **Cycles of soil**: carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur and micronutrients. New York: John Wiley, 1999. 448 p.

TEKLAY, T. et al. Carbon mineralization of leaves from four Ethiopian agroforestry species under laboratory and field conditions. **Applied Soil Ecology**, Amsterdam, v. 35, n. 1, p. 193–202, 2007.

TECIMEN, H. B.; SEVGI, O. Heating induced changes in mineral nitrogen and organic carbon in relation with temperature and time. **Journal Environmental Biology**, New Dehli, v. 32, n. 3, p. 295-300, 2010.

THORNLEY, J. H. M.; JOHNSON, I. R. **Plant and crop modelling –** A mathematical approach to plant and crop physiology. New Jersey: The Blackburn Press, 2000. 669 p.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA DE AÇÚCAR. Disponível em: <http://www.unica.com.br>. Acesso em: 12 nov. 2011.

VASCONCELOS, E. et al. Carbon and nitrogen mineralization of organic wastes from sugarcane distilleries: vinasse and yeast waste. Disponível em: <http://www.repository.utl.pt/bitstream/10400.5/2608/1/REP-Ramiran2010_PAPERS.pdf>. Acesso em: 23 maio 2012.

WALLACH, D. et al. Parameter estimation for crop models: A new approach and application to a corn model. **Agronomy Journal**, Madison, v. 93, n. 4, p. 757-766, 2001.

YAN, F.; SCHUBERT, S.; MENGEL, K. Soil pH increase due to biological decarboxylation of organic anions. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 28, n. 4, p. 617-624, 1996.

YAGI, R. et al. Mineralização potencial e líquida de nitrogênio em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, n. 1, p. 385-394, 2009.

WAINWRIGHT, M. Sulfur oxidation in soils. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 37,

p. 349-396, 1984.