

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
GOIANO – CAMPUS RIO VERDE DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-  
GRADUAÇÃO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA APLICADA E SUSTENTABILIDADE

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO  
ELETROQUÍMICO PARA CARACTERIZAÇÃO DE  
EFLUENTE INDUSTRIAL TRATADO PARA FINS DE  
FERTIRRIGAÇÃO**

Autora: Franciane Paula da Cruz  
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Polyana Fernandes Pereira  
Coorientador: Prof. Dr. Bruno Botelho Saleh

Rio Verde - GO  
Dezembro - 2019

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
GOIANO – CAMPUS RIO VERDE DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-  
GRADUAÇÃO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA APLICADA E SUSTENTABILIDADE

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO  
ELETROQUÍMICO PARA CARACTERIZAÇÃO DE  
EFLUENTE INDUSTRIAL TRATADO PARA FINS DE  
FERTIRRIGAÇÃO**

Autora: Franciane Paula da Cruz  
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Polyana Fernandes Pereira  
Coorientador: Prof. Dr. Bruno Botelho Saleh

Dissertação apresentada como parte das exigências para  
obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA  
APLICADA no Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Aplicada e Sustentabilidade do Instituto Federal  
de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio  
Verde – Área de Concentração Sustentabilidade e Energias.

Rio Verde – GO  
Dezembro - 2019

## FICHA CATALOGRÁFICA

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP  
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
**Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano**

CC957d Cruz, Franciane Paula da  
Desenvolvimento de um método eletroquímico para  
caracterização de efluente industrial tratado para  
fins de fertirrigação / Franciane Paula da  
Cruz; orientadora Polyana Fernandes Pereira; co-  
orientador Bruno Botelho Saleh. -- Rio Verde, 2020.  
54 p.

Dissertação ( em Engenharia Aplicada e  
Sustentabilidade) -- Instituto Federal Goiano,  
Campus Rio Verde, 2020.

1. Fertirrigação. 2. Impactos ambientais. 3.  
Métodos eletroquímicos. . I. Fernandes Pereira,  
Polyana , orient. II. Botelho Saleh, Bruno, co-  
orient. III. Título.

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E  
TECNOLOGIA GOIANO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA APLICADA E SUSTENTABILIDADE – CAMPUS RIO  
VERDE


**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO  
ELETROQUÍMICO PARA CARACTERIZAÇÃO DE  
EFLUENTE INDUSTRIAL TRATADO PARA FINS DE  
FERTIRRIGAÇÃO**

Autora: Franciane Paula da Cruz

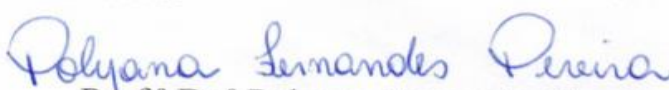
Orientadora: Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup> Polyana Fernandes  
Pereira

*TITULAÇÃO:* Mestre em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade – Área de concentração  
Sustentabilidade e Energias.

APROVADA em 11 de dezembro de 2019.

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Carolina Ribeiro  
Aguiar  
*Avaliadora externa*  
IF Goiano / Rio Verde

  
Prof. Dr. Gilmar Oliveira Santos  
*Avaliador externo*  
UniRV / Rio Verde

  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Polyana Fernandes Pereira  
*Presidente da Banca*  
IF Goiano / Rio Verde



**INSTITUTO FEDERAL**  
Goiano

**Repositório Institucional do IF Goiano - RIIF Goiano**  
**Sistema Integrado de Bibliotecas**

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR PRODUÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DO IF GOIANO**

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Institucional do IF Goiano (RIIF Goiano), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IF Goiano.

**Identificação da Produção Técnico-Científica**

- |  |   |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> Tese  | <input type="checkbox"/> Artigo Científico              |
| <input checked="" type="checkbox"/> Dissertação                      | <input type="checkbox"/> Capítulo de Livro              |
| <input type="checkbox"/> Monografia - Especialização                 | <input type="checkbox"/> Livro                          |
| <input type="checkbox"/> TCC - Graduação                             | <input type="checkbox"/> Trabalho Apresentado em Evento |
| <input type="checkbox"/> Produto Técnico e Educacional - Tipo: _____ |   |

Nome Completo do Autor: Franciane Paula da Cruz

Matrícula: 2017202331440021

Título do Trabalho: Desenvolvimento de um método eletroquímico para caracterização de efluente industrial tratado para fins de fertirrigação

**Restrições de Acesso ao Documento**

Documento confidencial:  Não  Sim, justifique: \_\_\_\_\_

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

O documento está sujeito a registro de patente?  Sim  Não

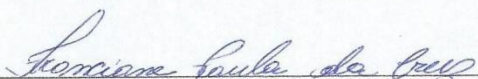
O documento pode vir a ser publicado como livro?  Sim  Não

**DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA**

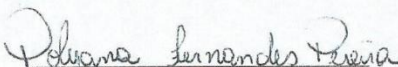
O/A referido/a autor/a declara que:

- o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- obteve autorização de quaisquer materiais incluídos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano.

Rio Verde, 05/06/2020.

  
Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

Ciente e de acordo:

  
Assinatura do(a) orientador(a)

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”  
(José de Alencar)

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Diones e Nilva que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

Às minhas irmãs, Dieybianne e Nidiane por acreditar em mim, pelo apoio e incentivo.

Aos meus sobrinhos, Ana Clara, Juan, Pedro, Isabele, Samara e Joaquim, que são a razão da minha existência.

Ao meu esposo John, que esteve sempre ao meu lado me encorajando, incentivando, que em todos os momentos difíceis me fez acreditar que seria capaz de chegar até aqui.

Amo vocês! ♥

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela vida, por me guiar e abençoar meu caminho durante esta caminhada.

Agradeço as minhas irmãs e meus pais, que sempre me motivaram, entenderam as minhas faltas e me mostraram o quanto era importante estudar, mesmo não tendo eles a mesma oportunidade.

A minha orientadora Polyana, pela paciência, orientação e ensinamentos que tornaram possível a conclusão desta etapa.

A todos os professores do curso de pós-graduação em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade, que foram tão importantes ao longo dessa caminhada, que ensinaram e que mostraram o quanto o estudo é importante.

Às minhas amigas Luciane e Karynna, que me ajudaram tanto ao longo dessa caminhada, pela amizade e pelos os bons momentos compartilhados.

À minha amiga Aline, minha imensa gratidão, pela disponibilidade em me ajudar todas as vezes que precisei, pela enorme paciência em me ensinar, pelos momentos bons que compartilhamos, que tornou os meus dias no laboratório mais divertido, amizade construída no mestrado, mas que quero levar para a vida. Muito obrigada! Sem seu auxílio não teria chegado até aqui.

Aos membros da banca examinadora, pela aceitação e contribuição.

À FAPEG, pelo apoio financeiro

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde, pelo espaço físico concedido.



## BIOGRAFIA DA AUTORA

Franciane Paula da Cruz, filha de Nilva Paula de Jesus e Diones da Cruz, nascida em São Simão, Goiás, em 23 de janeiro de 1991. Ingressou na Universidade de Rio Verde (UniRV) em janeiro de 2010, no curso de Engenharia Ambiental e concluído em dezembro de 2014. Em 2015, iniciou no curso de pós-graduação em Engenharia de Segurança do Trabalho, em agosto de 2017 concluiu, e em setembro do mesmo ano ingressou no Mestrado Profissional em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde, com conclusão em dezembro de 2019.

## ÍNDICE

	Página
RESUMO.....	14
1 INTRODUÇÃO.....	16
1.1 Considerações gerais .....	16
1.2 Fertirrigação .....	16
1.3 Vinhaça.....	18
1.4 Métodos Eletroquímicos.....	19
1.5 Eletrodos de trabalho, referência e auxiliar .....	22
1.5.1. CD Trodo de ouro.....	22
1.5.2. Eletrodo de prata/cloreto de prata.....	23
1.5.3. Eletrodo de fio de aço inox.....	24
1.6 Parâmetros analíticos estudados .....	24
1.6.1 Limite de detecção .....	24
1.6.2 Limite de quantificação.....	25
1.6.3 Seletividade.....	25
1.6.4 Repetibilidade .....	25
1.6.5 Linearidade .....	26
1.6.6 Exatidão (fortificação) .....	27
1.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	28
2. OBJETIVOS .....	32
2.1 Objetivo geral .....	32
2.2 Objetivos específicos.....	32
3. CAPÍTULO I .....	33
3.1 Introdução.....	35
3.2 Material e Métodos.....	36
3.2.1 Reagentes e amostras .....	36
3.2.2 Preparo de soluções.....	37
3.2.3 Instrumentos e aparelhos.....	38
3.3 Resultados e Discussões .....	41
3.3.1 Estudo do comportamento eletroquímico do nitrato e fosfato.....	42
3.4 CONCLUSÕES.....	50

3.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... 51

## ÍNDICE DE TABELAS

	Página
<b>Tabela 1.</b> Lista de reagentes utilizados na pesquisa.....	37
<b>Tabela 2.</b> Resultados obtidos para concentração de nitrato e fosfato e amostras de vinhaça, sem e com fortificação, com os respectivos valores de recuperação.....	49
<b>Tabela 3.</b> Características analíticas de Nitrato.....	49
<b>Tabela 4.</b> Características analíticas de Fosfato. ....	50

## ÍNDICE DE FIGURAS

## Página

<b>Figura 1.</b> Etapas de operação de um sistema BIA com detecção eletroquímica e respectivo pico transiente obtido. (A) antes da injeção; (B) durante a injeção; (C) final da injeção; (D) dispersão e (E) equilíbrio final. ....	22
<b>Figura 2.</b> Célula eletroquímica utilizada na pesquisa. ....	39
<b>Figura 3.</b> CD com adição de HNO <sub>3</sub> à superfície (A); CD após limpeza com água destilada (B); Delimitação de área para corte do eletrodo (C), (1) Área interna; (2) Centro; (3) Área externa. ....	40
<b>Figura 4.</b> Mapa composicional da amostra do CDtrodo. ....	40
<b>Figura 5.</b> Mapa individual da amostra do CDtrodo. ....	41
<b>Figura 6.</b> Espectros por Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) dos elementos constituintes das partículas correspondentes à amostra do CDtrodo. ....	41
<b>Figura 7.</b> Voltamogramas hidrodinâmicos obtidos com o sistema BIA-MPA para 50 mg L <sup>-1</sup> de N e P plotando a média dos picos de corrente em função do pulso de potencial aplicado correspondente para (A) pH 6, (B) pH 8 e (C) pH 10. Eletrólito de suporte: ??? mol L <sup>-1</sup> de ???; Volume de injeção: 150 µL. Fonte: Elaborado pela autora. ....	42
<b>Figura 8.</b> Amperogramas obtidos de injeções sucessivas (n = 10) de soluções contendo 10 mg L <sup>-1</sup> (a) e 50 mg L <sup>-1</sup> (b) de fosfato (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ). Volume de injeção: 150 µL; Eletrólito suporte: tampão borato em 0,04 mg L <sup>-1</sup> em pH 06. Fonte: Elaborado pela autora. ....	43
<b>Figura 9.</b> Amperogramas obtidos de injeções sucessivas (n = 10) de soluções contendo 10 mg L <sup>-1</sup> (a) e 50 mg L <sup>-1</sup> (b) de nitrato (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ). Volume de injeção: 150 µL; Eletrólito suporte: tampão borato em 0,04 mg L <sup>-1</sup> em pH 06. Fonte: Elaborado pela autora. ....	44
<b>Figura 10.</b> Curvas de calibração para fosfato (10,0 a 50,0 mg L <sup>-1</sup> ) nos pulsos de potenciais +1,0 V/700ms (A) e +0,9 V/700ms. ....	45
<b>Figura 11.</b> Curvas de calibração para nitrato (10,0 a 50,0 mg L <sup>-1</sup> ) nos pulsos de potenciais +1,0 V/700ms (A) e +0,9 V/700ms. ....	45
<b>Figura 12.</b> Respostas obtidas (n = 3) com o sistema BIA-MPA para injeções de soluções contendo somente nitrato (a: 50 mg L <sup>-1</sup> ), somente fosfato (b: 50 mg L <sup>-1</sup> ) e a mistura de nitrato + fosfato (c: 50 + 50 mg L <sup>-1</sup> ). ....	46
<b>Figura 13.</b> Amperogramas obtidos através do sistema BIA-MPA após injeções em triplicatas de soluções padrões de fosfato 30 mg L <sup>-1</sup> (a) e 40 mg L <sup>-1</sup> (b), soluções padrões de nitrato 30 mg L <sup>-1</sup> (c) e 40 mg L <sup>-1</sup> (d), amostra de vinhaça devidamente diluída <sup>1</sup> (e) e fortificação da amostra com adição de 10 + 10 mg L <sup>-1</sup> de nitrato + fosfato (f). ....	48

## SIGLAS E ABREVIACÕES

Sigla	Descrição
B	Coefficiente angular ou sensibilidade da calibração
BIA	Análise por injeção e batelada, do inglês, “ <i>batch injection analyses</i> ”
BR	Solução Tampão Britton-Robinson
Dpb	Desvio padrão do branco
DPR	Desvio padrão relativo
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MPA	Amperometria de múltiplos pulsos, do inglês “ <i>Multiple pulse amperometry</i> ”
r	Coefficiente de correlação linear
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
DPx	Desvio padrão da concentração
N	Nitrogênio
P	Fósforo
CD	Compact Disc
PA	Para Análise
ACS	Sociedade Química Americana
PIB	Produto Interno Bruto
V	Volt
t/s	Tempo por segundo

## RESUMO

CRUZ, FRANCIANE PAULA DA. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO, dezembro de 2019. **Desenvolvimento de um método eletroquímico para caracterização de efluente industrial tratado para fins de fertirrigação.** Polyana Fernandes Pereira – Orientadora, Bruno Botelho Saleh – Coorientador.

Diversas atividades industriais vêm se expandindo, principalmente as indústrias canavieiras, que geram diariamente grande volume de águas residuais, podendo acarretar prejuízos ao meio ambiente e à saúde humana, fazendo-se necessário a busca por soluções que minimizem esses impactos. A fertirrigação é uma das alternativas, porém, por se tratar de resíduos líquidos industriais, pode haver contaminantes que torna sua aplicação inviável. Desta forma, são necessárias análises de caracterização da água residuária após tratamento. Nesse sentido o presente trabalho tem como objetivo detectar e quantificar os nutrientes Nitrogênio (N) e Fósforo (P) presentes na vinhaça através do desenvolvimento de um método eletroquímico novo. As amostras de vinhaça foram coletadas em uma usina de etanol no interior de Goiás. Uma solução de ácido sulfúrico foi preparada como eletrólito para estudos posteriores do fosfato. Como eletrólito para os testes em pH 06, 08 e 10 utilizou-se o tampão borato. Na determinação de P foi utilizado molibdato de sódio. Para as análises eletroquímicas foi utilizado uma célula cilíndrica de polietileno impressa em 3D com 3 (três) eletrodos, sendo Ag/AgCl (KCl<sub>sat.</sub>) como eletrodo de referência, uma agulha de aço inox como auxiliar e um CDtrodo de ouro como eletrodo de trabalho conectados a um potenciostato, desenvolvido em laboratório na própria instituição. O estudo do comportamento eletroquímico do nitrato foi realizado a partir do preparo de solução tampão, utilizando o tampão borato com valores de pH 2, 4, 6, 8 e 10 em diferentes potenciais. Os testes com nitrato, em pH abaixo de 06, não tiveram boa resposta. O nitrato e o fosfato podem ser determinados simultaneamente em potenciais +0,9 V e +1,0 V, utilizando o princípio da absorvância o princípio da absorvância aditiva adaptada em eletroquímica (corrente aditiva) para quantificação de cada espécie O método desenvolvido tem diversas vantagens como simplicidade de operação, rapidez nas análises, baixo consumo de reagentes e boa precisão.

**Palavras-chave:** Indústrias canavieiras. Fertirrigação. Impactos ambientais. Métodos eletroquímicos.

## ABSTRACT

CRUZ, FRANCIANE PAULA DA. Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde - GO, December 2019. **Development of an electrochemical method for industrial effluent characterization treated for fertigation purposes.** Polyana Fernandes Pereira - Advisor, Bruno Botelho Saleh - Co-advisor.

Several industrial activities have been expanding, mainly the sugar cane industries, which generate a large volume of wastewater on a daily basis, which can cause damage to the environment and human health, making it necessary to search for solutions that minimize these impacts. Fertigation is one of the alternatives, however, since it is industrial liquid waste, there may be contaminants that make its application unfeasible. Thus, analysis of waste water characterization after treatment is necessary. In this sense, the present work aims to detect and quantify the nutrients Nitrogen (N) and Phosphorus (P) present in vinasse through the development of a new electrochemical method. The stillage samples were collected in an ethanol plant in the interior of Goiás State. A sulfuric acid solution was prepared as an electrolyte for further studies of the phosphate. Borate buffer was used as the electrolyte for the pH 06, 08 and 10 tests. To determine P the sodium molybdate was used. For the electrochemical analyzes, a cylindrical 3D printed polyethylene cell with 3 (three) electrodes was used, being Ag/AgCl (KCl sat.) as the reference electrode, a stainless steel needle as an auxiliary and a gold CDtrode as the working electrode connected to a potentiostat, developed in laboratory in the institution itself. The study of the nitrate electrochemical behavior was performed from the preparation of a buffer solution, using the borate buffer with pH values 2, 4, 6, 8 and 10 at different potentials. Tests with nitrate, at pH below 06, did not have a good response. Nitrate can be determined without phosphate interference at potential 0.9 V and for potential phosphate at 1 V. The method developed has several advantages such as simplicity of operation, quick analysis, low reagent consumption and good accuracy.

Keywords: Sugarcane industries. Fertigation. Environmental impacts. Electrochemical methods.



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações gerais

A água é o recurso natural mais valioso do mundo. A população crescente, as mudanças climáticas e a conversão de terras agrícolas complicam ainda mais o problema da alocação adequada de água, fazendo com que algumas regiões se encaminhem para a falência da água (KHEDUN et al., 2014). Dentre as atividades humanas que mais consomem água está a atividade industrial. As indústrias demandam grandes quantidades de água, espera-se que a demanda de água exceda a oferta atual em 40% até 2030 por essa atividade (PLESSIS, 2019).

A escassez de água não se refere apenas a volume, mas também a qualidade desse recurso, uma vez que com o aumento de atividades industriais, tem-se o aumento dos impactos ambientais em relação ao alto consumo de água. Neste contexto, exemplifica-se o processo produtivo industrial da cana-de-açúcar como grande consumidor de recursos hídricos e grande gerador da vinhaça, efluente resultante do processamento da cana-de-açúcar.

Para efetuar melhorias socioambientais deste tipo de linha de produção, verifica-se a crescente necessidade de buscar novas estratégias para o uso racional de água, e o reuso de efluentes tratados, configura uma alternativa que entra em consonância com o conceito de desenvolvimento sustentável. Vale ressaltar que esta alternativa não é uma novidade, de acordo com Barros et al. (2015), uma vez que na Grécia antiga houve relatos que essa prática foi utilizada com a disposição de esgotos através de sistemas de irrigação.

É preciso lembrar ainda que o volume de efluentes como a vinhaça lançados nos corpos d'água diariamente pode ocasionar degradação ambiental, surgindo a necessidade da implementação de medidas que fortaleçam o gerenciamento adequado dos recursos hídricos. Sendo assim, a utilização de águas residuais para a fertirrigação surge como alternativa para a utilização da água de forma mais sustentável (CARVALHO et al., 2014).

## 1.2 Fertirrigação

O crescimento econômico proporciona melhores condições de vida para as pessoas, assim como pode facilitar ao acesso e a diversidade de produtos e serviços através do surgimento de indústrias em diversas modalidades. Contudo, trouxe também muitos problemas ambientais, principalmente em relação à geração de efluentes (TAVARES; WEBER, 2014).

Um dos principais desafios do processo produtivo industrial, engloba os recursos hídricos e equilibrar a demanda exigida com a disponibilidade de água potável existente, que é cada vez mais escassa, exigindo políticas de gerenciamento para minimizar os impactos gerados pelas várias atividades humanas. Uma alternativa é a reutilização de águas residuais na agricultura, uma vez que esta atividade econômica é a que mais usa a água em seu processo produtivo (HENZ et al., 2016).

Carvalho et al. (2014) pontua que o Brasil apesar de ser um país com grande disponibilidade hídrica, vem sofrendo com problemas relacionados a água, pelo uso inadequado desse recurso, principalmente pela poluição, comprometendo não só sua quantidade, mas também sua qualidade em diversas regiões do país. Desta forma, o uso de águas residuais pode ser uma alternativa de grande relevância para o uso sustentável desse recurso.

A destilação do etanol gera quantidades significativas de vinhaça, um efluente com elevadas concentrações de elementos orgânicos e inorgânicos que podem causar prejuízos ao meio ambiente se dispostos de maneira incorreta, uma alternativa para a destinação desses poluentes é a utilização na irrigação (NAKASHIMA; OLIVEIRA JUNIOR, 2018). Durante as últimas duas décadas, o uso desses efluentes na fertirrigação aumentou consideravelmente (GARIGLIO et al., 2014).

A fertirrigação é uma prática em que a irrigação e a fertilização de uma cultura é feita conjuntamente, e pode ser considerado um excelente método de adubação, pois alia a água e nutrientes, além dos elementos meteorológicos em um mesmo processo, formando um conjunto de elementos extremamente importantes para a produção agrícola (DALRI et al., 2014).

O Conselho Nacional de Recursos Hídricos, determina através da sua Resolução nº 54/2005, que considerando a escassez de água em algumas regiões do Brasil, custos elevados no tratamento de água por causa da contaminações de corpos hídricos e nos objetivos relacionados ao uso sustentável da água, estimula a prática de reuso direto não potável em todo o país, uma vez que essa prática diminui o lançamento de efluentes em corpos hídricos e conseqüentemente reduz contaminação de águas superficiais.

Além da redução de contaminantes sob águas superficiais os benefícios do reuso na irrigação incluem diversos pontos, como o aumento da eficiência e produtividade da água, operação e gerenciamento aprimorados dos sistemas de irrigação, e inclui a implantação de novas culturas, a qualidade de vida dos agricultores (TARJUELO et al., 2015).

### **1.3 Vinhaça**

O setor canavieiro no Brasil vem se expandindo gradativamente, tornando-se líder mundial na produção de açúcar e etanol. Por este motivo, a grande produção gera uma carga elevada de resíduos, principalmente efluentes líquidos como a vinhaça (GARIGLIO et al., 2014).

Dados da Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura - FAO (2011), relatam que 32% da energia ofertada no Brasil é de biocombustíveis como o etanol e o biodiesel, colocando o país como líder mundial no setor da agroenergia, evidenciando que em média, 48% de toda a energia gerada no país é produzida através de fontes renováveis como a biomassa, que é extraída da cana-de-açúcar.

Além disso, as exportações mensais de etanol pela Região Centro-Sul do país configuram o volume total de 1.445.028 m<sup>3</sup> (UNICA – União da Indústria de Cana-de-Açúcar, 2018), ressaltando sua importância na economia brasileira, juntamente com a produção de açúcar. Lembrando ainda que os dados da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB, 2019) ressaltam que na safra de 2018/2019 a área cultivada de cana-de-açúcar chegou a 8,7 milhões de hectares, com produção de açúcar em 633.261,9 mil toneladas e produção de 27,76 bilhões de litros de etanol.

O que caracteriza a indústria canavieira como fonte de desenvolvimento econômico muito expressiva no país, ponderando também que este imenso volume de produção gera ainda uma carga de resíduos significativa. Neste sentido, Ribas-Doll e Foresti (2010), pontuam que são gerados em média 12 litros de vinhaça para cada 1 litro de etanol produzido, ou seja, o volume é muito maior que a quantidade do volume do produto final.

A vinhaça é composta por diversos nutrientes, como fósforo, nitrogênio, além de possuir altas concentrações de matéria orgânica, que são essenciais para o bom desenvolvimento de plantas e melhoramento na fertilidade do solo. (PINTO; ARAUJO, 2019).

Basso et al. (2013) concorda que a utilização do resíduo líquido proveniente do processo produtivo da cana-de-açúcar na fertirrigação caracteriza como excelente alternativa, pois o efluente possui grande potencial fertilizante, trazendo benefícios para a maior parte das culturas agrícolas por suas características nutricionais.

Segundo Gariglio et al. (2014) a prática de fertirrigação utilizando a vinhaça, avançou a partir de uma Portaria nº 323 de 1978, que resolve proibir o lançamento da vinhaça em águas superficiais. A partir disso, essa prática se intensificou, mas não só pela necessidade de fazer a destinação correta dos efluentes, mas também pela necessidade de aumentar a produtividade das culturas atendendo a demanda de alimentos para a população. É evidente que a vinhaça é um composto rico de nutriente para as culturas, mas seu lançamento no solo de forma exorbitante pode ocasionar impactos negativos ao meio ambiente (ASSAD, 2017).

Essa prática vem causando preocupação por profissionais da área ambiental, pois seu uso inadequado pode causar contaminação do solo e águas subterrâneas pelo excesso de nutrientes, ou por contaminantes presentes em sua composição (PELUCO et al., 2013), favorecendo a criação de novos métodos para analisar os resíduos líquidos provenientes do processo produtivo da cana-de-açúcar.

Entretanto, para que esta prática seja viabilizada são necessárias ações como o tratamento prévio, seguido de uma análise recorrente dos resíduos líquidos industriais, pois estes podem conter em sua composição substâncias contaminantes, impedindo sua aplicação. Desta forma, torna-se primordial dar ênfase na caracterização de efluentes após tratamento prévio.

#### **1.4 Métodos Eletroquímicos**

A eletroquímica é o ramo da físico-química que estuda o conceito da transferência de cargas elétricas através de soluções. A utilização do método ocorre em diversas áreas, desde o campo da saúde até na área ambiental. Na detecção de produtos químicos esse método pode ser visto no estudo de He; Liu, 2020, que utilizou um Biossensor eletroquímico com sondas eletroativas na detecção de um nutriente encontrado em certos alimentos.

Na detecção de nutrientes como o fósforo e nitrogênio, produtos analisados neste estudo, a eletroquímica também tem um emprego de grande relevância. Shrivastava (2019) utilizou Nanopartículas de prata para detecção seletiva de pesticidas com fósforo

contendo porções de nitrogênio, chegando à conclusão que o método possui vantagens, pois é simples e rápido, seletivo e de baixo custo para detecção.

Existem diversos métodos de análises para detecção de compostos, sendo a maioria baseada em métodos como Espectrofotometria e Cromatografia (MANEA et al., 2010). Análises químicas são de suma importância em diversas áreas, e hoje essas técnicas são as mais empregadas, porém, são métodos que podem tornar análises rotineiras inviáveis, principalmente a cromatografia, que Pereira (2016) evidencia que é uma técnica que possui alto custo com aquisição do equipamento, requer uso de reagentes de alta pureza, além de difícil operação e manutenção.

Verifica-se que os métodos eletroquímicos vêm ganhando força na determinação de compostos, pois são seletivos, simples, rápidos, baratos e não requerem tratamento de amostras, tendo como destaque os métodos amperométricos e voltamétricos (SANTOS et al., 2011).

A técnica de voltametria cíclica é uma técnica que permite a obtenção de informações qualitativas através de reações eletroquímicas, normalmente é a primeira medida a ser realizada em estudos eletroanalíticos. Essa técnica mede a corrente decorrente do potencial que foi aplicado, formando um voltamograma cíclico, que é um gráfico que correlaciona corrente e potencial (BARBOSA, 2012).

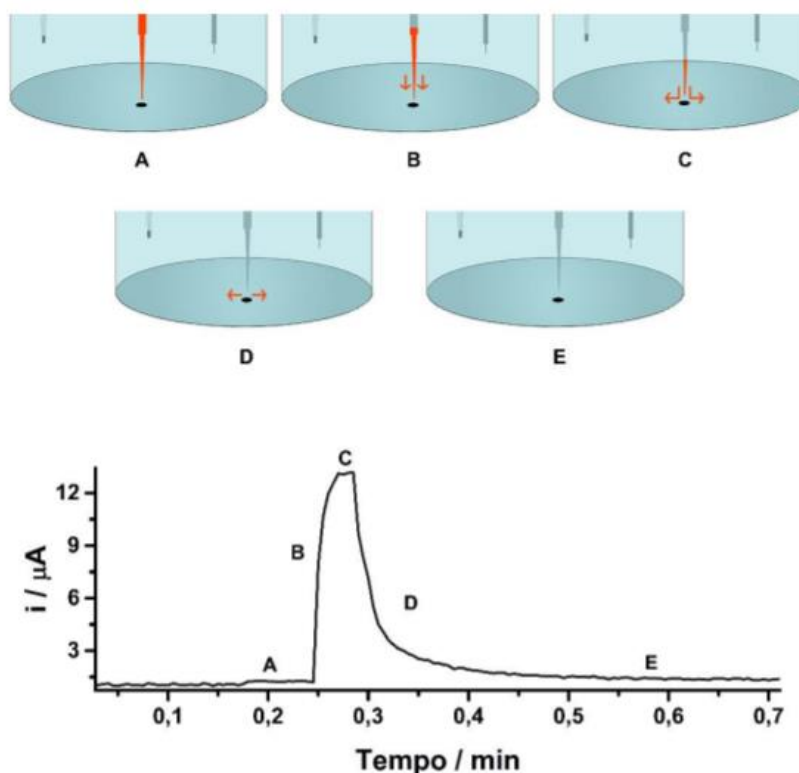
Chailapakul et al. (2006) esclarece que o método amperométrico é uma técnica em que um potencial é aplicado no eletrodo de trabalho, ocorrendo a oxidação ou redução do composto de interesse. Para detecção amperométrica é utilizado um conjunto de três eletrodos, sendo um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e um auxiliar.

O principal problema da amperometria é a deposição de impurezas na superfície do eletrodo. Desta forma, a limpeza do eletrodo de trabalho é essencial para garantir uma boa reprodutibilidade, pois pode ocorrer a adsorção de impurezas na superfície do eletrodo, podendo causar interferência negativa nas suas análises (CHAILAPAKUL et al., 2006). Porém, tal problema pode ser reparado utilizando a técnica de amperometria de modo pulsado, e a limpeza do eletrodo pode ocorrer durante a realização das análises, aplicando potenciais em função do tempo (PEREIRA, 2016).

De acordo com Silva et al. (2017) a técnica de amperometria de múltiplos pulsos (MPA) se acoplada ao sistema de Análise por injeção e batelada (BIA) permite a detecção simultânea de mais de dois compostos, sendo desta forma, um método bastante vantajoso, permitindo maior rapidez na realização das análises.

Para Silva (2012) os métodos eletroquímicos em comparação com outros métodos convencionais possuem diversas vantagens como alto grau de seletividade e sensibilidade, rapidez nas análises, baixo custo e fácil operação. Por este motivo investir no desenvolvimento de um método eletroquímico, com técnicas como voltametria e anemometria, é altamente relevante, por apresentar a vantagem de ser uma ferramenta promissora para a caracterização de nutrientes dos efluentes de forma mais ágil, evidenciando que desde a aquisição, operação, até a manutenção, os custos são relativamente menores. Ressaltando ainda, a possibilidade de análises laboratoriais mais acessíveis para as indústrias, que solidifica dentre outros aspectos, o conceito de sustentabilidade já mencionado, que engloba o uso de novas tecnologias para geração de resultados por um custo menor e que facilitem a proteção ambiental.

Uma dessas técnicas é a análise por injeção em batelada (BIA, do inglês “Batch Injection Analysis”), constituída por um sistema de injeção sem fluxo introduzido por Wang e Taha em 1991. Ela se baseia na injeção de uma amostra superfície do eletrodo de trabalho com auxílio de uma micropipeta, gerando picos de resposta transitória, que são observados na passagem da amostra pelo detector (WANG e TAHA, 1991). Nesta técnica, utiliza-se uma célula eletroquímica ou célula BIA para adicionar o eletrólito suporte (TORMIN, 2012). A célula BIA, é composta por três eletrodos sendo o de trabalho, referência e o auxiliar mergulhado em um eletrólito ou em solução contendo a espécie de interesse (TORMIN, 2016). O sistema BIA é composto por etapas conforme figura 1.



**Figura 1.** Etapas de operação de um sistema BIA com detecção eletroquímica e respectivo pico transiente obtido. (A) antes da injeção; (B) durante a injeção; (C) final da injeção; (D) dispersão e (E) equilíbrio final. Fonte: Pereira (2016).

Como explicado na figura 1, antes da injeção se observa uma corrente residual obtida a partir do eletrólito suporte (A), posteriormente ao injetar sobre a superfície do eletrodo de trabalho a amostra com a espécie de interesse, a corrente tem grande aumento até o limite máximo (C), por causa do processo de oxirredução do analito, posteriormente há queda da corrente sentido a linha base (D), pois a intensidade do pico está relacionada a concentração da amostra, até a corrente atingir seu equilíbrio novamente (E) (PEREIRA, 2016).

## 1.5 Eletrodos de trabalho, referência e auxiliar

### 1.5.1. CD Trodo de ouro

Na presente pesquisa foi utilizado um eletrodo de ouro, obtido a partir de discos compactos (CDs), para as análises eletroquímicas. O uso de materiais alternativos para o desenvolvimento de biossensores vem aumentando, principalmente em análises eletroquímicas, pela sua simplicidade para a construção, baixo custo e ótimo desempenho analítico. (PINGARRÓN et al., 2008).

O uso de eletrodos com superfície de ouro vem sendo bastante empregado na eletroquímica, por possuir fatores essenciais para uma análise como pureza, estabilidade, além de ser inerte aos compostos estudados, e bastante utilizado em análises complexas, como análises ambientais (FOGUEL et al., 2009).

Eletrodos construídos a partir de CDs graváveis foi proposto por Angnes (2000), e tem sido utilizado em diversas aplicações. As vantagens desse tipo de eletrodo, é que pode ser descartado, quando a superfície for degradada ou contaminada, é de fácil construção e não necessita de tratamento prévio.

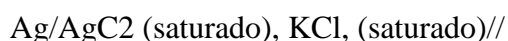
Diversos estudos foram desenvolvidos utilizando o CDtrodo de ouro como eletrodo de trabalho, pelas diversas vantagens citadas. Fu et al. (2019) utilizou-se do eletrodo de ouro para fabricar uma detecção eletroquímica eficiente de íons de prata. Honeychurch (2017) estudou o uso de eletrodos de ouro e prata como tendências na aplicação de discos compactos e discos versáteis digitais para química eletroanalítica, ressaltando o seu baixo custo.

### **1.5.2. Eletrodo de prata/cloreto de prata**

Um eletrodo de referência se baseia em um método potencimétrico, que mede a força eletromotriz de uma célula galvânica, possui potencial fixo e constante, portanto o potencial não varia com a concentração da espécie química a ser determinada, e normalmente é constituído por prata/cloreto de prata (ROSA, 2015). Os eletrodos de referência prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) são largamente utilizados em medições eletroquímicas, pelas inúmeras vantagens, como baixos custos, fácil preparação, manutenção e aplicabilidade (KOMODA et al. 2019).

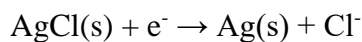
O eletrodo consiste basicamente em um fio de prata revestido com uma camada de cloreto de prata a partir de uma eletrólise e imerso em solução contendo cloreto de potássio, com 3,5 m ou saturada (VOGEL, 2011).

Os sensores eletroquímicos são essenciais em análises eletroquímicas e têm como função manter um potencial constante, mesmo em condições diversas (SILVA JR. e ARAÚJO FILHO, 2000). O eletrodo de prata/cloreto de prata é representado como:



O potencial do eletrodo é determinado pela semirreação abaixo:





### 1.5.3. Eletrodo de fio de aço inox/Auxiliar

O eletrodo auxiliar ou contra eletrodo é utilizado em estudos de polarização, é responsável por receber a corrente decorrente da aplicação de potencial no eletrodo de trabalho, ou seja, tem função de minimizar os erros causados no controle de potenciais (SKOOG, 2012).

É bastante usual o contra eletrodo de platina devido a sua inércia e velocidade nas suas reações (Ramanathan, 1988). Porém, outros materiais mais baratos pode ser utilizado como o de aço inox, que é resistente a corrosão, possui ótima condutividade elétrica, e boa estabilidade, uma vez que o contra eletrodo fica imerso na solução, sendo extremamente importante esta estabilidade para que não reaja como analito (KOVENDHAN E COLABORADORES, 2019).

## 1.6 Parâmetros analíticos estudados

### 1.6.1 Limite de detecção

O limite de detecção (LD) é a menor quantidade do analito que o método proposto detecta, ou seja, em amostras com baixa concentração é importante saber o menor valor de concentração que o método consegue detectar.

Os resultados são obtidos com a curva analítica, que considera o ruído presente nos sinais de resposta. O LD é expresso em termos de concentração e serão calculados utilizando a Equação 1:

$$\text{LD} = 3 \times \frac{\text{DPb}}{b} \quad (1)$$

Em que:

LD - limite de Detecção;

DPb - desvio padrão do branco (n = 10);

b - sensibilidade da curva de calibração (INMETRO, 2011).

### 1.6.2 Limite de quantificação

O limite de quantificação (LQ) é a menor quantidade do analito que o método proposto quantifica. Os resultados são gerados a partir da curva analítica, que considera ruídos presente nos sinais de resposta. LQ, assim como o LD é expresso em termos de concentração e serão calculados utilizando a Equação 2:

$$LQ=10 \times \frac{DPb}{b} \quad (2)$$

Em que:

LQ - limite de Quantificação;

DPb - desvio padrão do branco (n = 10);

b - sensibilidade da curva de calibração (INMETRO, 2011).

Os LD e LQ do método para a caracterização de efluentes tratados são essenciais para o estabelecimento da capacidade analítica na determinação quantitativa dos nutrientes presentes (INMETRO, 2011).

### 1.6.3 Seletividade

Nas amostras podem conter compostos que interferem nos sinais de respostas, podendo reduzir ou aumentar esses sinais, sendo a concentração também um fator interferente. No estudo da seletividade é essencial que faça análise utilizando como referência soluções padrões, testes com e sem o analito e também se faz necessário para que seja possível fazer a detecção do composto desejado (INMETRO, 2011).

### 1.6.4 Repetibilidade

Para verificar a repetibilidade do método nas condições otimizadas, sucessivas injeções (n = 10) de soluções padrões contendo concentrações dentro da faixa linear serão injetadas no sistema BIA-MPA.

Os ensaios serão realizados sobre uma mesma amostra e em condições estáveis, tais como: mesmo laboratório, mesmo analista, mesmo equipamento, mesmos tipos de

reagentes e intervalos de tempo. O resultado neste estudo será expresso como desvio padrão relativo (RSD) de uma série de medidas, conforme a Equação 3. (PEREIRA, 2016).

$$\text{RSD} = \frac{\text{DP}_x}{\bar{x}} \times 100 \quad (3)$$

Em que:

RSD - Desvio padrão relativo;

DP<sub>x</sub> - desvio padrão da concentração;

$\bar{x}$  - média da concentração encontrada.

Quanto menor for o valor de RSD, mais preciso é o método. Serão considerados adequados valores de RSD menores que 5%, indicando que houve concordância entre os resultados de medidas sucessivas (PEREIRA, 2016).

A repetibilidade pode ser determinada quantitativamente a partir dos resultados encontrados após testes com soluções padrões, sendo realizados utilizando a mínima e a máxima concentração dentro da curva de calibração (INMETRO, 2011).

### 1.6.5 Linearidade

Concentrações crescentes (mínimo 5) de soluções padrões das espécies de interesse serão injetadas em triplicatas no sistema BIA-MPA, seguindo os parâmetros utilizados anteriormente (THOMPSON et al., 2002).

As correntes serão monitoradas continuamente durante a injeção dessas soluções e suas médias serão utilizadas para a construção da curva de calibração (corrente vs. concentração). A equação da curva de calibração é  $y = a + bx$ , em que  $y$  é a resposta medida,  $a$  é o coeficiente linear (interseção com eixo  $y$ , quando  $x = 0$ ),  $b$  é o coeficiente angular (inclinação da curva analítica: sensibilidade) e  $x$  é a concentração (INMETRO, 2011).

A partir dos pontos experimentais obtidos, calcula-se o coeficiente de correlação linear ( $r$ ), que permitirá a estimativa da qualidade da curva obtida. Quanto mais próximo

r for de 1,0, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão (a e b) estimados. A faixa de concentração escolhida será a que apresentar  $r > 0,99$  (RIBANI et al., 2004).

Este estudo permite avaliar a capacidade do método em apresentar resultados que sejam proporcionais com a concentração da espécie de interesse, dentro de uma determinada faixa de aplicação.

### **1.6.6 Exatidão (fortificação)**

Para avaliar a exatidão de um método, normalmente é através do uso de materiais de referência certificado (MRC) e comparação de métodos e ensaios de recuperação (INMETRO, 2011).

As análises devem ser efetuadas em triplicata, utilizando os dois métodos sobre as mesmas amostras, de acordo com as concentrações definidas no estudo de linearidade. Além disso, será usado o Test-t para avaliar a igualdade dos desvios padrão dos resultados obtidos pelos dois métodos (PEREIRA, 2016).

Com este estudo, espera-se que o  $t_{\text{calculado}}$  a partir do Teste t de *Student* seja menor que o  $t_{\text{crítico}}$ , que indicará os resultados médios de ambos os métodos, em um nível de confiança de 95%, são semelhantes e, portanto, comprovará a exatidão do método proposto (PEREIRA, 2016).

## 1.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGNES, L.; RICHTER, E. M.; AUGELLI, M. A.; KUME, G. H. **Gold electrodes from recordable CDs**. Analytical Chemistry. v.72,21, p. 5503-5506, 2000

ASSAD, L. **Aproveitamento de resíduos do setor sucroalcooleiro desafia empresas e pesquisadores**. Ciência e Cultura. v.69, n.4, 2017.

BARBOSA, T. G. G. **Determinação eletroquímica do Glicerol em Biodiesel por Amperometria de Múltiplos Pulsos com Eletrodo de Ouro**. Dissertação (Mestrado em Química) – UFU – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

BARROS, H. M. M; VERIATO, M. K. L; SOUZA, L. P; CHICÓ, L. R; BAROSI, K. X. L. **Reuso de água na agricultura**. Revista verde de agroecologia e desenvolvimento sustentável. v.10, n.5, 2015.

BASSO, C. J.; SANTI, A. L.; LAMEGO, F. P.; SOMAVILLA, L.; BRIGO, T. J. **Vinhaça como fonte de potássio: resposta da sucessão aveia-preta/milho silagem/milho safrinha e alterações químicas do solo na Região Noroeste do Rio Grande do Sul**. Ciência Rural, v. 43, n. 4, p. 596-602, Santa Maria, 2013.

CARVALHO, N. L.; HENTZ, P.; SILVA, J. M.; BARCELLOS, A. L. **Reutilização de águas residuárias**. Revista Monografias Ambientais, REMOA. v.14, n.2, p.3164-3171, 2014.

CHAILAPAKUL, O.; NGAMUKOT, P.; YOOSAMRAN, A.; SIANGPROH, W.; WANGFUENKANAGUL, N. **Recent Electrochemical and Optical Sensors in Flow-Based Analysis**. p.1383-1410, 2006.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Boletim: Acompanhamento da safra brasileira 2019/2020**. Site. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safra/cana> . Acesso em 26 setembro de 2019.

DALRI, A. B.; CARVALHO NETO, O. F.; MAZZONETTO, F.; CORBANI, R. Z. **Fertirrigação com vinhaça concentrada no desenvolvimento da alfaca**. Revista Agrogeoambiental, v.6, n.2, 2014.

FU, L; WanG, A; XIE, K; ZHU, J; CHEN, F; WANG, H; ZHANG, H; SU, W; WANG, Z; ZHOU, C; RUAN, S. **Electrochemical detection of silver ions by using sulfur quantum dots modified gold electrode**. Sensors and Actuators B: Chemical. v.304, 2019.

GARIGLIO, H. A. de A.; MATOS, A. T. DA.; MONACO, P. A. V. LO. **Alterações físicas e químicas em três solos que receberam doses crescentes de vinhaça**. Irriga, Botucatu, v.19, n.1, p.14-24, 2014.

HENZ, F. M; PAULA, L. R; NEVES, M. I, RIBEIRO, N. T; BORTOLINI, J. **Reuso da água para fins agrícolas**. Anais da X SEAGRO - Agronomia - FAG; Cascavel -PR. 2016.

HONEYCHURCH, K. C. **Cheap and disposable gold and silver electrodes: Trends in the application of compact discs and digital versatile discs for electroanalytical chemistry.** *Trac trends in analytical chemistry*. v. 93, p. 51-66. Ago 2017.

INMETRO, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos, DOQ-CGCRE-008.** ed.04, 2011.

KHEDUN, C. P; FLORES, R. S; RUGHOONUNDUN, H; KAISER, R.A. **World Water Supply and Use: Challenges for the Future.** *Encyclopedia of Agriculture and Food Systems*. p.450-465, 2014.

KOMODA, M; SHITANDA, I; HOSHI, Y; ITAGAKI, M. Instantaneously usable screen-printed silver/silver sulfate reference electrode with long-term stability. **Electrochemistry Communications**, v. 103, p. 133-137, 2019. MANEA, F; REMES, A; REDOVAN, C; PODE, R; PICKEN, S; SCHOONMAN, J. **Simultaneous electrochemical determination of nitrate and nitrite in aqueous solution using Ag-doped zeolite-expanded graphite-epoxy electrode.** *Talanta*. p.66–71. 2010.

NAKASHIMA, R. N; OLIVEIRA JÚNIOR, S. de. **Avaliação exergética da geração e uso de biogás no setor sucroenergético.** 2018. **Universidade de São Paulo**, São Paulo, 2018. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3150/tde-27082018-153742/pt-br.php> >.

Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO). Disponível em: <http://www.fao.org/in-action/agronoticias/detail/es/c/508929/>. Acesso em 3 de novembro de 2019.

PELUCO, R. G.; JÚNIOR, J. M.; SIQUEIRA, D. S.; PEREIRA, G. T.; BARBOSA, R. S.; TEIXEIRA, D. B.; ADAME, C. R.; CORTEZ, L. A. **Suscetibilidade magnética do solo e estimação da capacidade de suporte à aplicação de vinhaça.** *Pesquisa Agropecuária Brasileira*. v.48, n.6, p.661-672, 2013.

PEREIRA, P. F. **Uso do eletrodo de diamante dopado com boro acoplado a um sistema BIA para determinação simultânea de princípios ativos em medicamentos.** Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

PINTO, L. E. V; ARAUJO, F. F. **Uso de vinhaça como biofertilizante: efeito na nodulação, crescimento e acúmulo de nutrientes no cultivo da soja.** *Colloquium Agrariae*, v.15, n.5, p.97-109, 2019.

PINGARRÓN, J. M.; YÁÑEZ-SEDEÑO, P.; GONZÁLEZ-CORTÉS, A.; **Electrochim. Acta**, v.53, p.5848. 2008.

PLESSIS, A. **Freshwater and Industries.** Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. 2019.

RAMANATHAN, L.V. **Corrosão e seu controle.** Ryoki Inoue Produções. p.339, 1988.

ROSA, G; GAUTO, M; GONÇALVES, F. **Química Analítica: Práticas de Laboratório** - Série Tekne. Bookman Editora, p.128, 2015.

RIBANI, M; BOTTOLI, C. B. G; COLLINS, C. H; JARDIM, I. C. S. F; MELO, L. F. C. **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos**. Química Nova, v.27, n.5, São Paulo, 2004

RIBAS-DOLL, M. M; FORESTI, E. **Efeito do bicarbonato de sódio no tratamento de vinhaça em AnSBBR operado a 55° e 35°C**. Revista de engenharia sanitária e ambiental, p.275-282. 2010.

SANTOS, P; W. T.; GIMENES, D. T.; RICHTER, E. M.; ANGNES, L. **Análise por injeção em fluxo com detecção amperométrica de múltiplos pulsos: potencialidades e aplicações**. Revista Química Nova, v.34, n.10, p.1753-1761, 2011.

SHRIVAS, K; SAHU, S; SAHU, B; KURREY, R; PATLE, T. K; KANT, T; KARBHAL, I; SATNAMI, M. L; DEB, M. K; GHOSH, K. K. **Silver nanoparticles for selective detection of phosphorus pesticide containing  $\pi$ -conjugated pyrimidine nitrogen and sulfur moieties through non-covalent interactions**. Journal of Molecular Liquids, v.275, p. 297-303, 2019.

SILVA, G. A. DA. **Avaliação das tecnologias de disposição de vinhaça de cana de açúcar quanto ao aspecto de desenvolvimento ambiental e econômico**. Tese doutorado (Escola de Engenharia de São Carlos). São Carlos. 2012.

SILVA, W. P; SILVA, L. A. J; MUÑOZ, R. A. A; RICHTER, E. M. **Determinação rápida e simultânea de propifenzona, paracetamol e cafeína utilizando análise por injeção em batelada com detecção amperométrica**. Química Nova, v.40, n.10, São Paulo. 2017

SILVA, H. F. F. **Deteção eletroquímica da norfloxacin e trimetoprim em amostras de urina utilizando polímero molecularmente impresso modificado e grafeno**. Dissertação (Mestrado em Computação e Instrumentação Médica) - Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto. Portugal, 2012.

TARJUELO, J. M; DIAZ, J. A. R; ABADÍA, R; CAMACHO, E; ROCAMORA, C; MORENO, M. A. **Efficient water and energy use in irrigation modernization: Lessons from Spanish case studies**. Agricultural Water Management. v.162, p.67-77, 2015.

TAVARES, E. T.; WEBER, M. I. **Impactos ambientais e tratamentos gerados pelos efluentes de abatedouros de bovinos**. 17f. Artigo (Pós-graduação MBA em sustentabilidade e gerenciamento ambiental/empresarial) - Universidade Tuiuti do Paraná, Paraná, 2014.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L.; WOOD, R. **Hamonized guidelines for simple-laboratory validation of methods of analyses (IUPAC Technical Report)**. Pure and Applied Chemistry. 2002.

União da Indústria de Cana-de-Açúcar (UNICA). **Relatório final safra 2018/2019** - região centro-sul do Brasil. 2018.

VOGEL, A. I. *Análise Analítica Quantitativa*, LTC, 6<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro, 2011.

WANG, J , TAHA, Z. Batch injection with potentiometric detection. *Analytica Chimica Acta*. v. 252, p. 215-221, 1991.



## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Desenvolver novos procedimentos usando análise por injeção em batelada (BIA) com detecção amperométrica e CDtrodo de ouro como eletrodo de trabalho para a determinação de nutrientes (N e P) em amostras de vinhaça.

### 2.2 Objetivos específicos

- I. Avaliar o comportamento eletroquímico de N e P usando CDtrodo de ouro e eletrólito suporte adequado;
- II. Escolher melhores parâmetros da técnica BIA-AMP (pulsos de potenciais a serem aplicados na determinação simultânea e, caso necessário, na limpeza eletroquímica do eletrodo de trabalho);
- III. Validação do método proposto através dos estudos de linearidade, seletividade, repetibilidade (precisão), limite de detecção, limite de quantificação e exatidão;
- IV. Aplicação do método proposto na análise de amostras de vinhaça.

### 3. CAPÍTULO I

#### DETERMINAÇÃO DE NITRATO E FOSFATO NA VINHAÇA ATRAVÉS DE MÉTODO ELETROQUÍMICO

(normas de acordo com Journal of Environmental Sciences)

#### RESUMO

Um novo procedimento analítico para determinação rápida e simultânea de nitrato e fosfato em amostras de vinhaça foi desenvolvido. O método se baseia na Análise por Injeção em Batelada com detecção Amperométrica de Múltiplos Pulsos (BIA-MPA) e CDtrodo de ouro como eletrodo de trabalho, o qual oferece várias características desejáveis, como simplicidade, custos reduzidos, robustez, boa precisão ( $RSD < 10\%$ ,  $n = 10$ ), alta frequência analítica (até  $\sim 150$  injeções  $h^{-1}$ ) e geração de pequeno volume de resíduos por análise. Uma alíquota de amostra ( $100 \mu L$ ) foi injetada diretamente em um CDtrodo de ouro imerso em  $0,04 \text{ mol/L}$  de solução tampão borato em pH 06. O eletrodo de trabalho proposto é uma maneira de reutilizar materiais descartáveis. O procedimento BIA-MPA forneceu faixa linear de 10 a  $50 \text{ mg L}^{-1}$  tanto para nitrato quanto para fosfato, com limites de detecção de  $0,167 \text{ mg L}^{-1}$  e  $0,197 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{mg L}^{-1}$  para nitrato e fosfato, respectivamente.

**Palavras-chave:** Vinhaça. Análise por Injeção em Batelada. Detecção amperométrica de Múltiplos Pulsos. Eletrodos alternativos

## ABSTRACT

A new analytical procedure for the rapid and simultaneous determination of nitrate and phosphate in vinasse samples was developed. The method is based on Batch Injection Analysis with Multiple Pulse Amperometric detection (BIA-MPA) and gold CD electrode as working electrode, which offers several desirable characteristics, such as simplicity, reduced costs, robustness, good precision (RSD <10%, n = 10), high analytical frequency (up to ~ 150 injections h<sup>-1</sup>) and generation of small residues volume per analysis. A sample aliquot (100 µL) was injected directly into a gold CDtrode immersed in 0.04 mol/L<sup>-1</sup> of borate buffer solution at pH 06. The proposed working electrode is a way to reuse disposable materials. The BIA-MPA procedure provided a linear range of 10 to 50 mg L<sup>-1</sup> for both nitrate and phosphate, with detection limits of 0.167 mg L<sup>-1</sup> and 0.197 mg L<sup>-1</sup> mg L<sup>-1</sup> for nitrate and phosphate, respectively.

Key-Words: Vinasse. Batch Injection Analysis. Multiple pulse amperometric detection. Alternative electrodes

### 3.1 Introdução

Com o crescente aumento populacional a agricultura precisará atender a demanda de alimentos para suprir as necessidades da população mundial que vem crescendo em ritmo acelerado, podendo chegar a 9,7 bilhões de pessoas em 2050, segundo dados da Organização das Nações Unidas (ONU, 2018). Para atender essa demanda, o agronegócio precisa aliar a produção de alimentos à sustentabilidade, sendo necessário o desenvolvimento de tecnologias inovadoras para produzir gerando o mínimo de impacto possível sobre o meio ambiente (BERTANI et al., 2019). Uma das alternativas é a utilização de efluentes industriais tratados como a vinhaça, na fertirrigação.

Em relatório da CONAB a estimativa da produção de etanol no Brasil é de 30,3 bilhões de litros para a safra de 2019/2020. No estado de Goiás, a estimativa de produção de biocombustíveis é de 4,9 bilhões de litros (CONAB, 2019). Para cada litro de etanol produzido é gerado cerca de 13 litros de vinhaça (ASSAD, 2017), ou seja, geração de 63 bilhões de litros desse efluente somente no estado de Goiás.

Dentre as alternativas para a destinação final adequada para esse efluente é a fertirrigação, utilizando a vinhaça. Um composto rico em nutrientes essenciais para o solo e plantas, como o fósforo, nitrogênio e potássio. Porém, surge a preocupação ambiental, porque em sua composição também existem compostos que em quantidade excessiva podem contaminar os solos, águas superficiais e subterrânea. Segundo Lima et al. (2016), a vinhaça possui 70% de matéria orgânica e DBO acima de  $15.000 \text{ mg L}^{-1}$ .

A utilização da vinhaça como fertilizante melhora a qualidade do solo, aumentando sua fertilidade e conseqüentemente a produção vegetal, se aplicada corretamente. Além de benefícios para o solo e as plantas, reduz custos com fertilizantes químicos. Porém, para a aplicação desse efluente na fertirrigação é necessário a realização de estudos da caracterização e quantificação dos compostos presentes em sua composição, a correta dosagem para não haver contaminações e outros prejuízos ambientais.

Os principais motivos que levam à quantificação de compostos produzidos na vinhaça estão em relação a quantidades desequilibradas de elementos minerais e orgânicos que podem levar à lixiviação dos íons, principalmente do nitrato e do fosfato, podendo ser transportado a águas subterrâneas (SILVA et al., 2013). A aplicação do produto aumenta tanto a concentração de nitrogênio e fosfato que deve ser aplicada em condições adequadas de clima para que não gere excessos desses compostos (CANTARELLA et al., 2016).

Outras possíveis limitações da fertirrigação considerando o destino do nitrogênio e do fósforo, são em relação aos níveis excessivos de nitrogênio tendem a aumentar o teor de água nos tecidos das plantas, levando ao acúmulo de culturas de grãos e a perdas no teor de carboidratos em matérias-primas ricas em açúcar. Além disso, a lixiviação desses nutrientes, juntamente com o escoamento superficial também podem gerar efeitos negativos importantes, considerando a eutrofização dos cursos de água doce (FUESS et al., 2017). Dados como esses demonstram a importância da análise de concentração dessas substâncias.

Existem diversos métodos comerciais para análises de efluentes como a cromatografia (Giger, 2009) espectrofotometria (Collins e Silva, 2011), e outros como os titulométricos e colorimétricos (Aquino e Silva, 2006). porém essas técnicas possuem altos valores comerciais, por causa dos equipamentos de análises utilizados. Nos dias atuais vem surgindo novas ferramentas, eficientes e com menor custo, tais como os métodos eletroquímicos, que têm ganhado destaque, pela simplicidade na operação, eficiência e baixo custo.

É possível encontrar na literatura alguns trabalhos que utilizam métodos eletroquímicos na determinação de nitrato e, ou fosfato, baseados no uso de eletroforese capilar (Soares, 2007), métodos voltamétricos (Machado, 2010), métodos amperométricos (Gamboa, 2011) e métodos potenciométricos (Simões, 2008). No entanto, até o momento, não foi encontrado na literatura nenhum trabalho que o foco é a utilização da técnica bia-mpa e material alternativo como eletrodo de trabalho (eletrodo a partir de cds) para a determinação simultânea de nitrato e fosfato, podendo assim ser considerado um trabalho inovador.

Sendo assim, neste trabalho é apresentado um método simples, rápido e de baixo custo para a determinação simultânea de nitrato e fosfato em amostras de vinhaça através da técnica BIA-MPA e CDtrodo de ouro como eletrodo de trabalho.

## **3.2 Material e Métodos**

### **3.2.1 Reagentes e amostras**

Os reagentes utilizados foram todos de alto grau de pureza, conforme Tabela 1.

**Tabela 1.** Lista de reagentes utilizados na pesquisa.

Reagentes	Nomenclatura	Pureza %	Empresa
Nitrato de sódio	NaNO <sub>3</sub>	PA	Neon
Fosfato de sódio tribásico	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	PA	Cinética
Hidróxido de sódio	NaOH	PA-ACS	Alphatec
Molibdato de sódio	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	PA-ACS	Proquímios
Ácido bórico	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	PA-ACS	Qhemis
Ácido acético	CH <sub>3</sub> COOH	PA	Neon
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	PA	Dinâmica
Ácido fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	PA-ACS	Dinâmica
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	PA	Dinâmica

PA: Para análise (reagente com alto poder de pureza). ACS: Atende as norvas da sociedade química americana.

Os reagentes NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O foram utilizados como soluções padrões dos compostos em estudo. As amostras de vinhaça foram coletadas em uma usina de etanol no interior de Goiás.

### 3.2.2 Preparo de soluções

Todas as soluções utilizadas foram preparadas com água Milli-Q. Como todos os reagentes usados nos estudos foram de grau analítico a purificação prévia não foi necessária. Para os testes iniciais de estudo de pH, foi preparada uma solução tampão Britton Robinson (BR) 0,04 mol L<sup>-1</sup> e faixa de pH de 2 a 10. Para o preparo dessa solução, 1,366 ml de ácido fosfórico, 1,236 g de ácido bórico e 1,156 ml de ácido acético foram diluídos em água destilada para um volume final de 500 ml. Posteriormente foram distribuídos em 5 balões volumétricos de 100 ml cada e o pH de cada foi ajustado com solução contendo 1 mol L<sup>-1</sup> de NaOH para valores mais alcalinas.

O tampão BR somente foi usado para estudo de pH e potencial ótimo do nitrato, já que em sua composição se encontra o ácido fosfórico, este é um interferente para a detecção e quantificação do fosfato, assim outras soluções tiveram que ser preparadas para o estudo de pH e potencial do fosfato.

Solução de ácido sulfúrico 0,04 mol L<sup>-1</sup> foi preparada como eletrólito (pH 2,0 e 4,0) para estudos posteriores do fosfato. Para o preparo foi diluído 1,09 ml de ácido sulfúrico em água destilada em um balão de 200 ml, para ajuste do pH utilizou NaOH

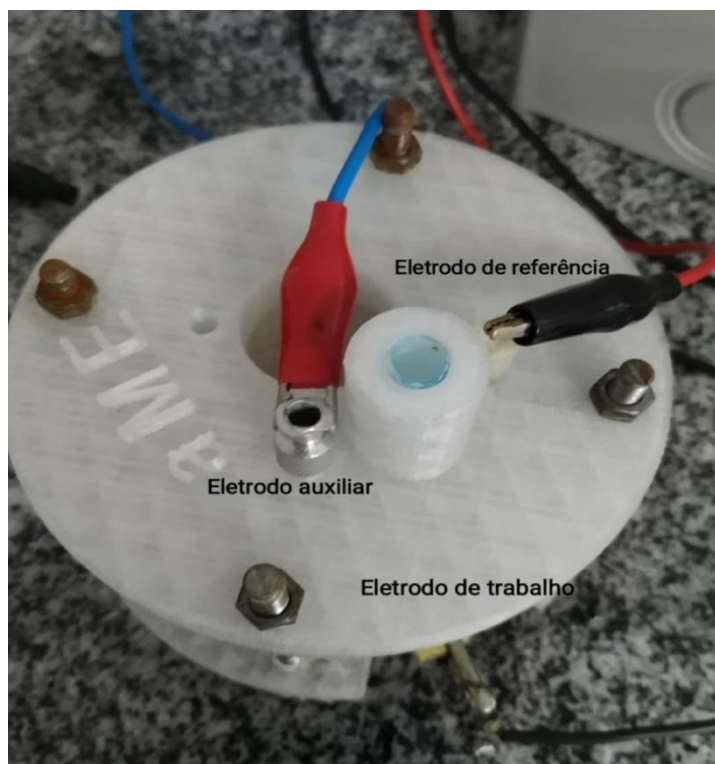
com concentração de  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Para os testes em pH 06, 08 e 10, utilizou-se o tampão borato  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ , e foi pesado  $1,235 \text{ g}$  de ácido bórico e diluído em  $500 \text{ ml}$  de água destilada.

Soluções estoques de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  foram preparadas para uso como soluções padrões., Para nitrato foi pesado  $0,0250\text{g}$  de nitrato de sódio e para fosfato foi pesado a mistura de  $0,0250\text{g}$  de fosfato de sódio tribásico e  $0,0250\text{g}$  de molibdato de sódio, e os mesmos foram diluídos em água destilada em balão volumétrico de  $25 \text{ ml}$  cada. Todas soluções posteriores foram preparadas a partir da solução estoque.

O uso do molibdato de sódio é bastante utilizado na determinação de P através da formação de complexo com molibdato de sódio, e o complexo é constituído através da reação do  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  em meio ácido e assim formar um anion Keggin (NAGUL, 2015).

### 3.2.3 Instrumentos e aparelhos

Os estudos eletroquímicos foram realizados utilizando um potenciostato construído no próprio laboratório, interfaceado a um microcomputador raspberry pi 3, que controla técnicas eletroquímicas com o auxílio do software Qt-design com linguagem de programação Phyton (PyQt). As análises por injeção em batelada foram realizadas através do uso de uma célula eletroquímica cilíndrica (diâmetro interno =  $6 \text{ cm}$ , altura =  $4 \text{ cm}$ , volume  $\approx 80 \text{ mL}$ ), fabricada pelo Laboratório de Microfluídica e Eletroforese da Universidade Federal de Goiás a partir de uma impressora 3D utilizando filamento ABS (Acrilonitrila Butadieno Estireno). Nesta célula o CDtrodo de ouro ( $1,0 \times 3,0 \text{ cm}$ ) foi fixado na parte inferior, em uma área previamente definida na impressão da célula, e os eletrodos de referência e auxiliar foram posicionados na parte superior, como pode ser observado na Figura 2.



. **Figura 2.** Célula eletroquímica utilizada na pesquisa.

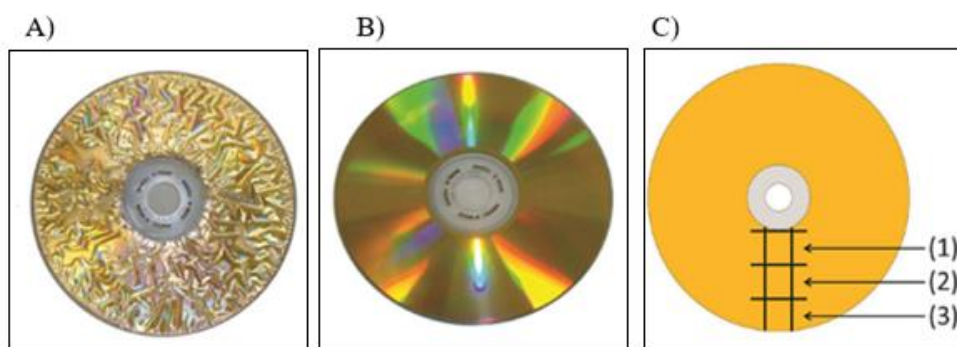
A extensão da superfície do eletrodo de trabalho em contato com a solução durante a análise é definida por um “o-oring” de borracha com aproximadamente 0,4 cm de diâmetro. As injeções das soluções foram realizadas com o auxílio de uma micropipeta manual que permite um volume de 100 a 1000  $\mu\text{L}$ , com injeções de 150  $\mu\text{L}$ , com a ponteira posicionada adequadamente sobre a abertura acima do eletrodo de trabalho (~2 mm). A limpeza prévia do CDtrodo foi realizada com etanol e a água Milli-Q. Este tipo de eletrodo não pode ser mecanicamente polido por causa de sua fina camada de ouro (50 a 100 nm) (Foguel et al, 2009). Previamente cada análise, tratamentos eletroquímicos foram realizados com o uso da voltametria cíclica aplicando a faixa de potencial de 0 a +1,2 V (número de ciclos = 20) em meio a solução eletrolítica de trabalho. Para as injeções das soluções padrão e amostras nos estudos de amperometria, foi utilizada uma micropipeta eletrônica motorizada (Eppendorfmultipette® stream).

### 3.2.4. Preparo do eletrodo de trabalho

Primeiramente foram adicionadas gotas de ácido nítrico concentrado 68-70% P.A. à superfície do CD para a retirada da camada superficial, após alguns minutos com o  $\text{HNO}_3$ , foi lavado a superfície do CD com água destilada, para a remoção da camada



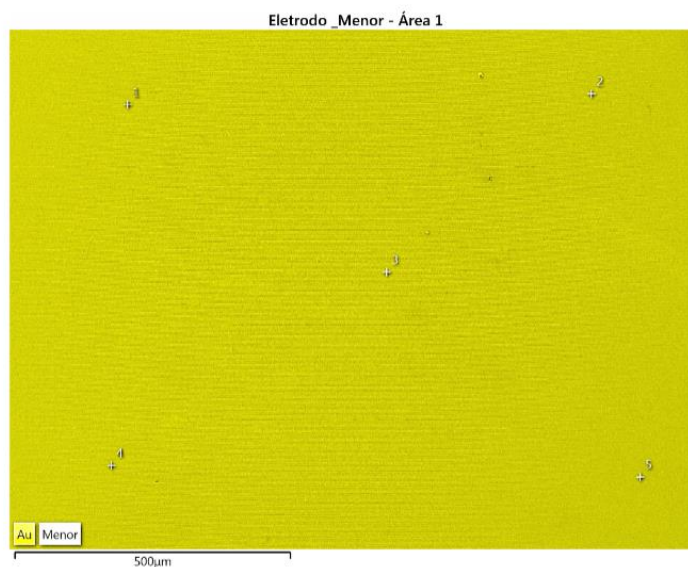
superficial restando apenas a camada que contém ouro. Posteriormente, o CD foi cortado de acordo com a abertura na célula BIA. (Figura 3).



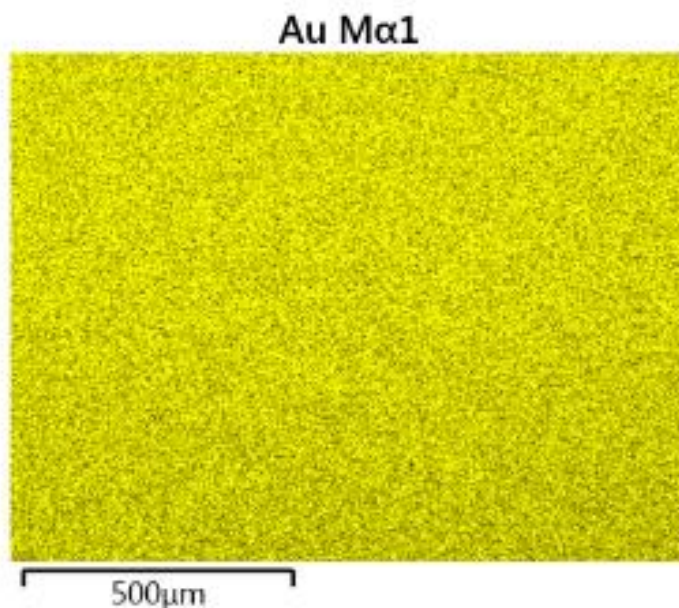
**Figura 3.** CD com adição de  $\text{HNO}_3$  à superfície (A); CD após limpeza com água destilada (B); Delimitação de área para corte do eletrodo (C), (1) Área interna; (2) Centro; (3) Área externa.

### 3.2.5. Caracterização do eletrodo de trabalho

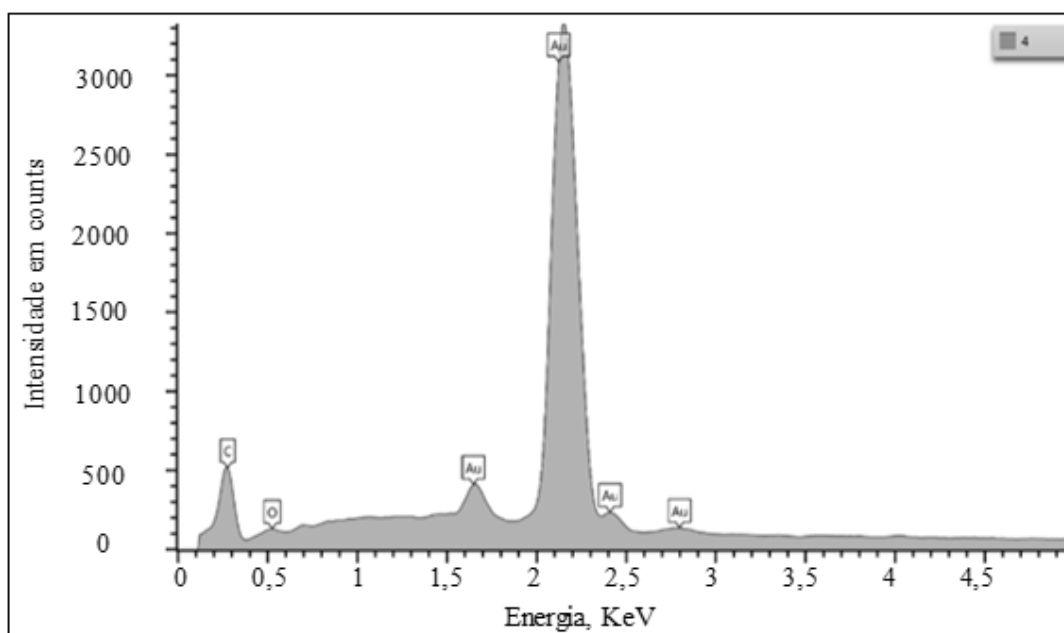
Para os testes o eletrodo foi submetido a uma microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a caracterizá-lo usou-se de dados extraídos das figuras 4, 5 e 6.



**Figura 4.** Mapa composicional da amostra do CDtrodo.



**Figura 5.** Mapa individual da amostra do CDtrodo.



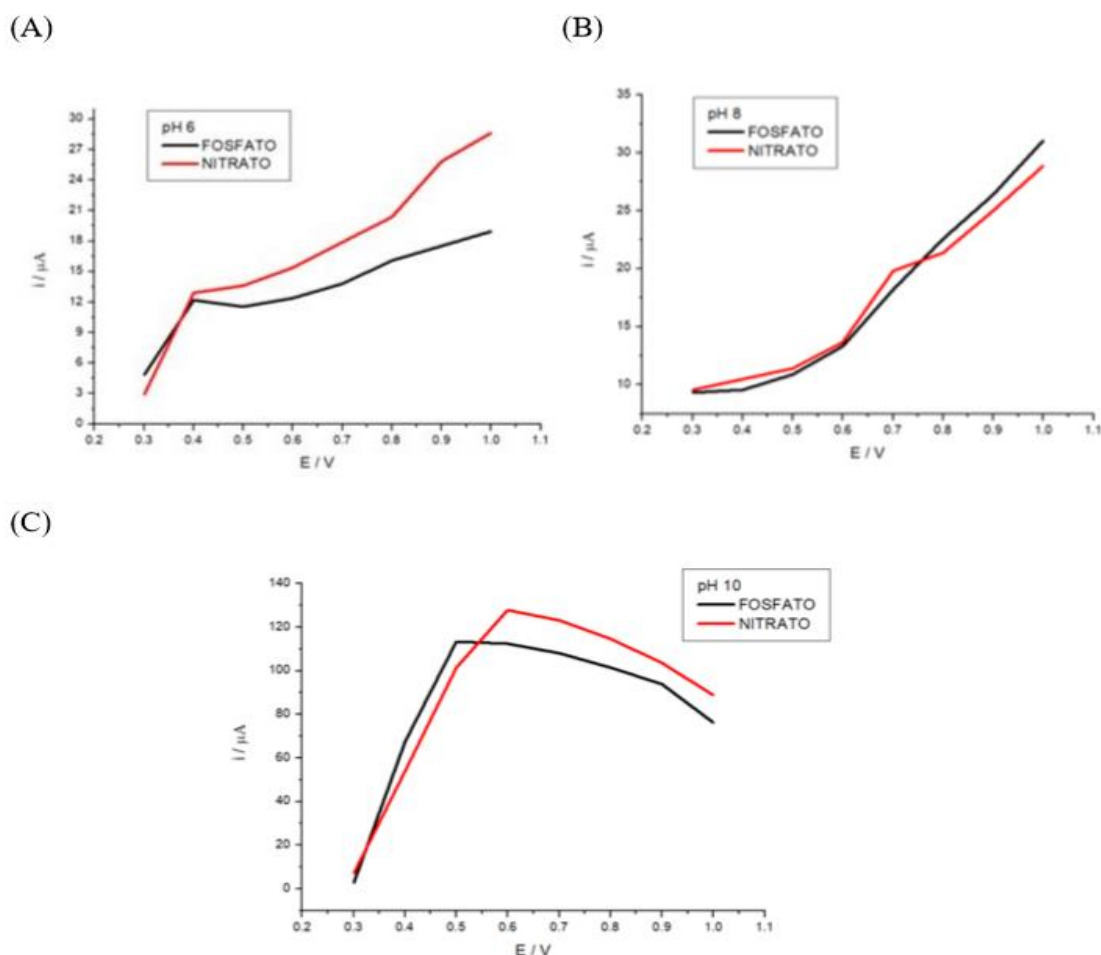
**Figura 6.** Espectros por Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) dos elementos constituintes das partículas correspondentes à amostra do CDtrodo.

A partir da caracterização da superfície do CD apresentados nas figuras 4, 5 e 6 é possível observar que o elemento de maior proporção em sua composição é o ouro.

### 3.3 Resultados e Discussões

### 3.3.1 Estudo do comportamento eletroquímico do nitrato e fosfato

O comportamento eletroquímico do N e P também foi investigado usando o sistema BIA-MPA (condição hidrodinâmica). Este estudo foi realizado em duas etapas para cada valor de pH (2, 4, 6, 8 e 10), e, em cada etapa, 10 pulsos de potenciais sequenciais com duração de 700 ms cada (+0,1; +0,2; +0,3; +0,4; +0,5; +0,6; +0,7; +0,8; +0,9 e +1,0V) foram aplicados continuamente no CDtrodo de ouro posicionado no sistema BIA-MPA. A corrente detectada em cada pulso de potencial foi monitorada continuamente durante a injeção das duas soluções de composições diferentes: (i) 50 mg L<sup>-1</sup> de N ou (ii) 50 mg L<sup>-1</sup> de P. A média das correntes detectadas (n = 3) em cada pulso de potencial foram usadas para construir o voltamograma hidrodinâmico para N e P na faixa de pH estudada (Figura 7).

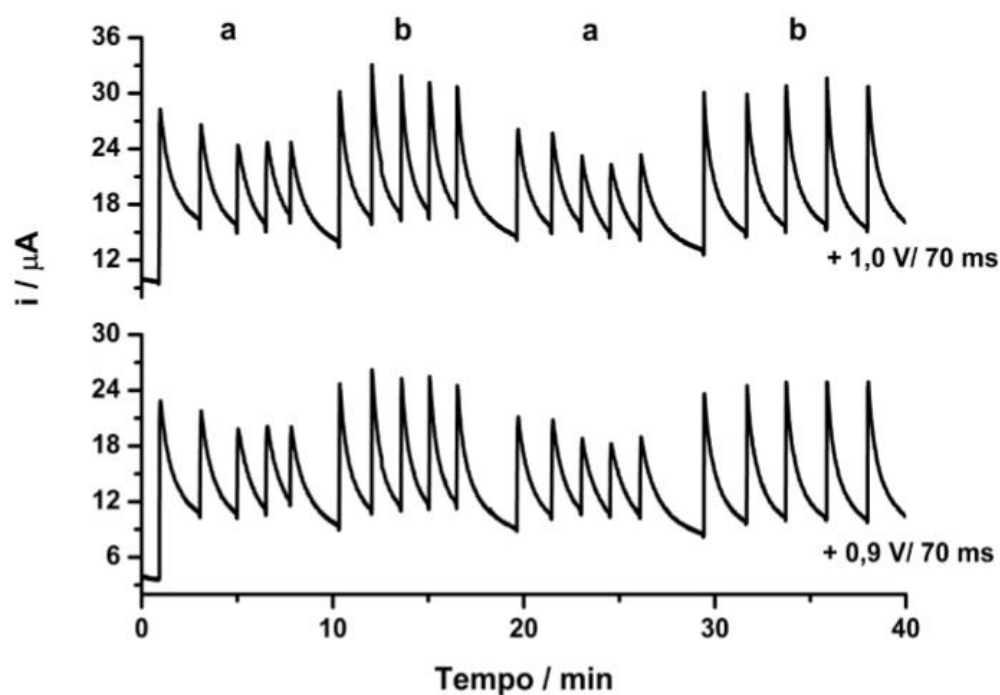


**Figura 7.** Voltamogramas hidrodinâmicos obtidos com o sistema BIA-MPA para 50 mg L<sup>-1</sup> de N e P plotando a média dos picos de corrente em função do pulso de potencial aplicado correspondente para (A) pH 6, (B) pH 8 e (C) pH 10. Eletrólito de suporte: ??? mol L<sup>-1</sup> de ???; Volume de injeção: 150 μL. Fonte: Elaborado pela autora

O sistema não estabilizou em pH abaixo de 06 e por isso os resultados não foram apresentados. Como pode ser observado na Fig. 8, houve uma variação mais significativa do valor de corrente entre N e P em pH 6,0 (Fig. 8A) nos pulsos de potenciais +0,9 e +1,0 V/700ms. Para pHs 8,0 e 10,0 não houve variação significativa. Portanto, os estudos subsequentes foram realizados utilizando como eletrólito suporte solução tampão borato 0,04 mol L<sup>-1</sup> (pH=6) com aplicação dos pulsos de potenciais +0,9V e +1,0V/700ms.

### 3.3.2.2 Estudo de Repetibilidade

Para avaliar a repetibilidade do método, foram realizadas 10 injeções (n= 10) separadamente dos padrões de nitrato e fosfato, sendo 5 injeções de 10 mg L<sup>-1</sup> e 5 injeções de 50 mg L<sup>-1</sup> de fosfato (Figura 8) e nitrato (Figura 9) respectivamente.



**Figura 8.** Amperogramas obtidos de injeções sucessivas (n = 10) de soluções contendo 10 mg L<sup>-1</sup> (a) e 50 mg L<sup>-1</sup> (b) de fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>). Volume de injeção: 150 μL; Eletrólito suporte: tampão borato em 0,04 mg L<sup>-1</sup> em pH 06. Fonte: Elaborado pela autora

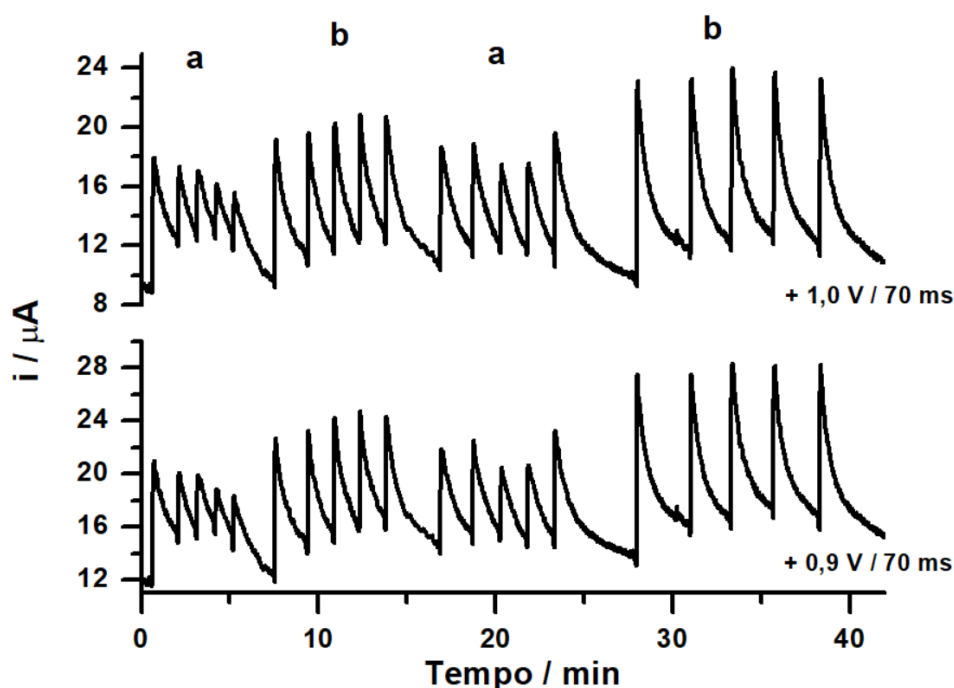
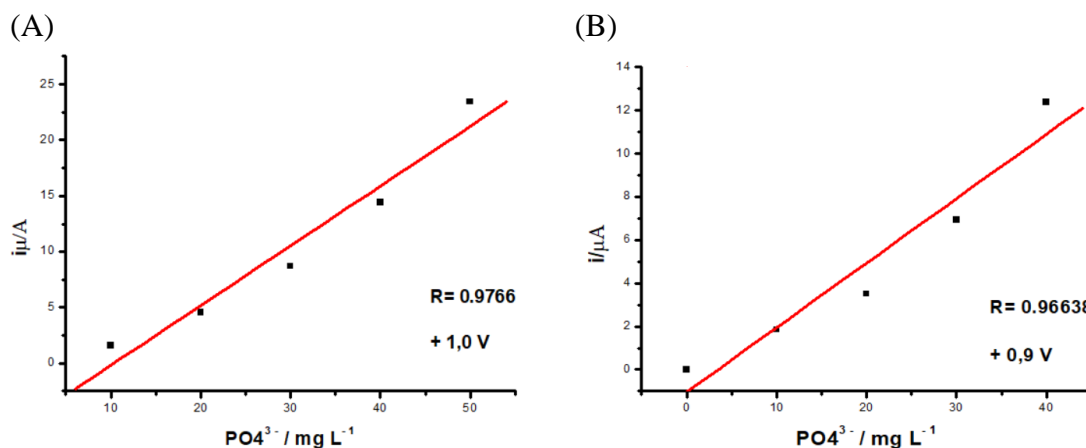


Figura 9. Amperogramas obtidos de injeções sucessivas ( $n = 10$ ) de soluções contendo  $10 \text{ mg L}^{-1}$  (a) e  $50 \text{ mg L}^{-1}$  (b) de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). Volume de injeção:  $150 \mu\text{L}$ ; Eletrólito suporte: tampão borato em  $0,04 \text{ mg L}^{-1}$  em pH 06. Fonte: Elaborado pela autora

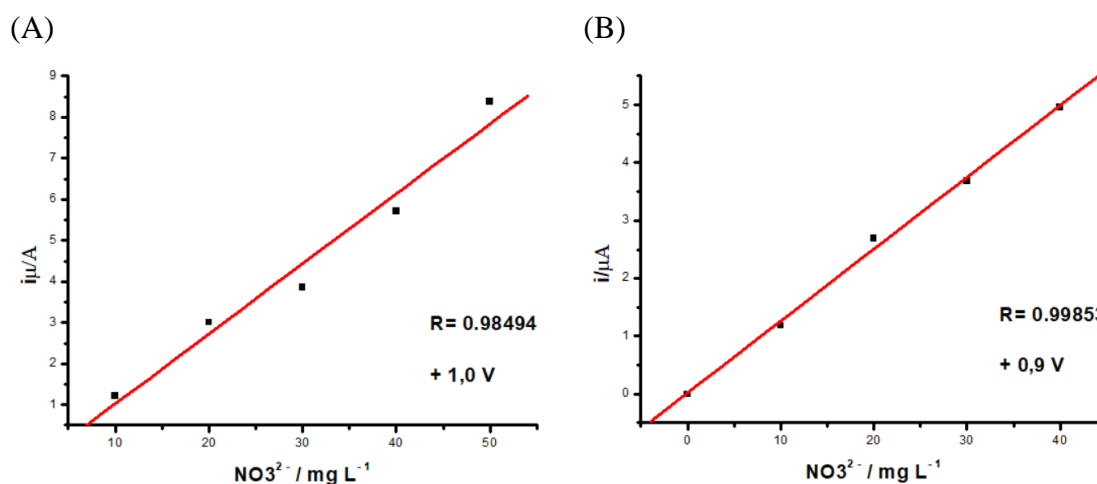
A repetibilidade é expressa por desvio padrão relativo (DPR), que apresenta a precisão do método. Neste estudo os DPRs ( $n = 10$ ) para fosfato foram de 5,0% (a) e 1,0% (b) em  $+0,9 \text{ V}$  e de 4,0% (a) e 2,0% (b) em  $+1,0 \text{ V}$  e para nitrato foram de 9,0% (a) e 5,0% (b) em  $+0,9 \text{ V}$  e de 10,0% (a) e 5,0% (b) em  $+1,0 \text{ V}$ . Estes resultados demonstraram que o sistema BIA-MPA apresenta boa repetibilidade, provando que o fenômeno de contaminação ou passivação do eletrodo foi evitada, durante as injeções mesmo com altas concentrações, mostrando boa estabilidade, sem necessidade de realizar limpeza na superfície do eletrodo de ouro.

### 3.3.2.1 Linearidade

O estudo da linearidade foi realizado injetando em triplicata soluções contendo concentrações crescentes de nitrato ou fosfato ( $10,0$  a  $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) no sistema BIA-MPA. As curvas de calibração para fosfato e nitrato nos pulsos de potenciais de  $+0,90$  e  $+1,0 \text{ V}/700\text{ms}$  são apresentadas nas Figuras 10 e 11, respectivamente



**Figura 10.** Curvas de calibração para fosfato (10,0 a 50,0  $\text{mg L}^{-1}$ ) nos pulsos de potenciais +1,0 V/700ms (A) e +0,9 V/700ms.



**Figura 11.** Curvas de calibração para nitrato (10,0 a 50,0  $\text{mg L}^{-1}$ ) nos pulsos de potenciais +1,0 V/700ms (A) e +0,9 V/700ms.

As curvas de calibração apresentaram boa linearidade na faixa de concentração estudada, com a obtenção das seguintes equações de calibração:

$$\text{PO}_4^{3-} (+1,0 \text{ V}): i (\mu\text{A}) = -5.53577 \pm 2.25937 + 0.53577 \pm 0.06812c(\text{mgL}^{-1}); \quad (4)$$

$$r = 0.976$$

$$\text{PO}_4^{3-} (+0,9): i (\mu\text{A}) = -1.032 \pm 1.12336 + 0.29854 \pm 0.04586c(\text{mgL}^{-1}); \quad (5)$$

$$r = 0.966$$

$$\text{NO}_3^{-} (+1,0 \text{ V}): i (\mu\text{A}) = -1.032 \pm 1.12336 + 0.29854 \pm 0.04586c(\text{mgL}^{-1}); \quad (6)$$

$$r = 0.984$$

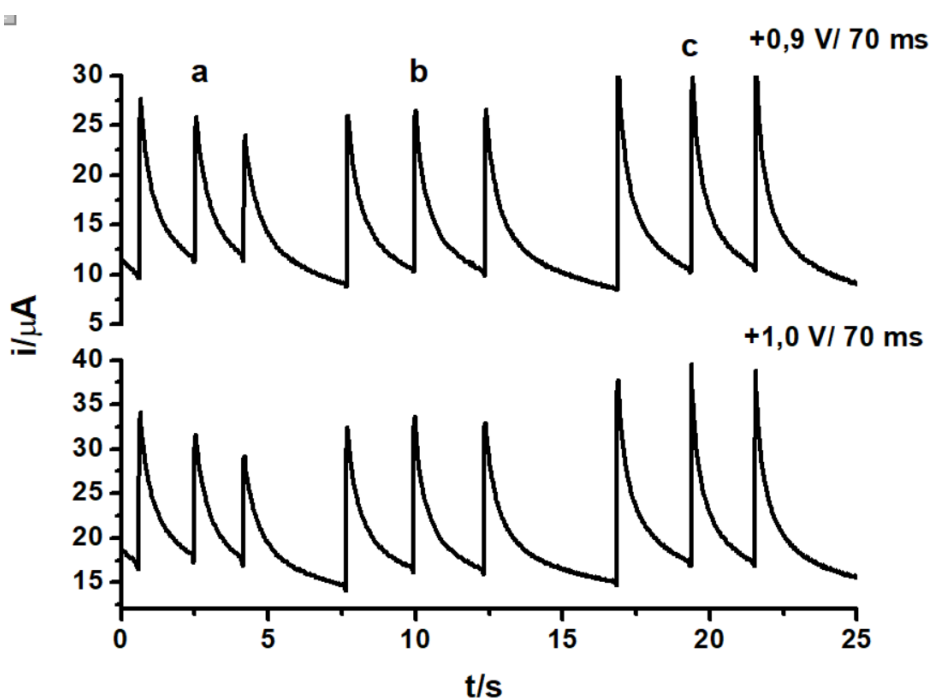
$$\text{NO}_3^{-} (+0,9 \text{ V}): i (\mu\text{A}) = 0.0164 \pm 0.0955 + 0.12428 \pm 0.0039c(\text{mgL}^{-1}); \quad (7)$$

$$r = 0.998$$

A linearidade expressa a capacidade do método em apresentar resultados proporcionais em relação a concentração da espécie dentro de uma determinada faixa de concentração. Sendo assim, os resultados das equações demonstram que os coeficientes de correção linear obtidos foi acima de 0,96, ou seja houve linearidade na faixa de concentração de 10 a 50 mg L<sup>-1</sup>.

### 3.3.2.3 Estudo de seletividade

A Figura 12 apresenta os amperogramas obtidos em +0,90 V/70 ms e em +1,0 V/70 ms para injeções em triplicata de soluções contendo 50,0 mg L<sup>-1</sup> de fosfato ou 50,0 mg L<sup>-1</sup> de nitrato ou ambos os compostos na mesma concentração (50,0 + 50,0 mg L<sup>-1</sup> de fosfato + nitrato).



**Figura 12.** Respostas obtidas ( $n = 3$ ) com o sistema BIA-MPA para injeções de soluções contendo somente nitrato (a: 50 mg L<sup>-1</sup>), somente fosfato (b: 50 mg L<sup>-1</sup>) e a mistura de nitrato + fosfato (c: 50 + 50 mg L<sup>-1</sup>).

A partir dos resultados apresentados na Fig. 13 foi possível observar que tanto fosfato quanto nitrato oxidam em +0,90 e + 1,00 V. Foi observado também que a soma das correntes de oxidação detectadas em + 0,90 V e em +1,00V para a solução contendo apenas fosfato (16,2 μA em +0,90V e 16,5 μA em +1,00V) ou apenas nitrato (15,0 μA em +0,90V e 10,5 μA em +1,00V) foram semelhantes a corrente de oxidação detectada

para a solução contendo ambos os compostos na mesma concentração (Fig. 13c; 22,0  $\mu\text{A}$  em +0,90V e 24,2  $\mu\text{A}$  em +1,00V).

Como os dois compostos oxidam nos mesmos potenciais, não é possível obter a corrente proveniente apenas de fosfato ou de nitrato de forma direta. Para contornar esse problema foi utilizado o princípio da absorvância aditiva de Franco Junior et al., (2001) Alternativas analíticas para determinação de ferro e titânio em cimento Portland, adaptada para eletroquímica (corrente aditiva). De acordo com o princípio da absorvância aditiva, duas espécies que apresentam absorvância no mesmo comprimento de onda, e que não interagem entre si, podem ser determinadas simultaneamente utilizando a seguinte expressão matemática:

$$A_{(\lambda_1)} = \varepsilon_1bc_1 + \varepsilon_2bc_2$$

$$A_{(\lambda_2)} = \varepsilon_1bc_1 + \varepsilon_2bc_2$$

Onde A é a absorvância total em cada comprimento de onda,  $\varepsilon$  é o coeficiente de absorvidade molar, o qual pode ser obtido a partir do coeficiente angular da curva de calibração, b é o tamanho da cubeta (valor constante) e c é a concentração da espécie. Adaptando essa equação para corrente aditiva, a seguinte equação é obtida:

$$I_{(+1,0 \text{ V})} = a_1 [\text{NO}_3^-] + a_2 [\text{PO}_4^{3-}]$$

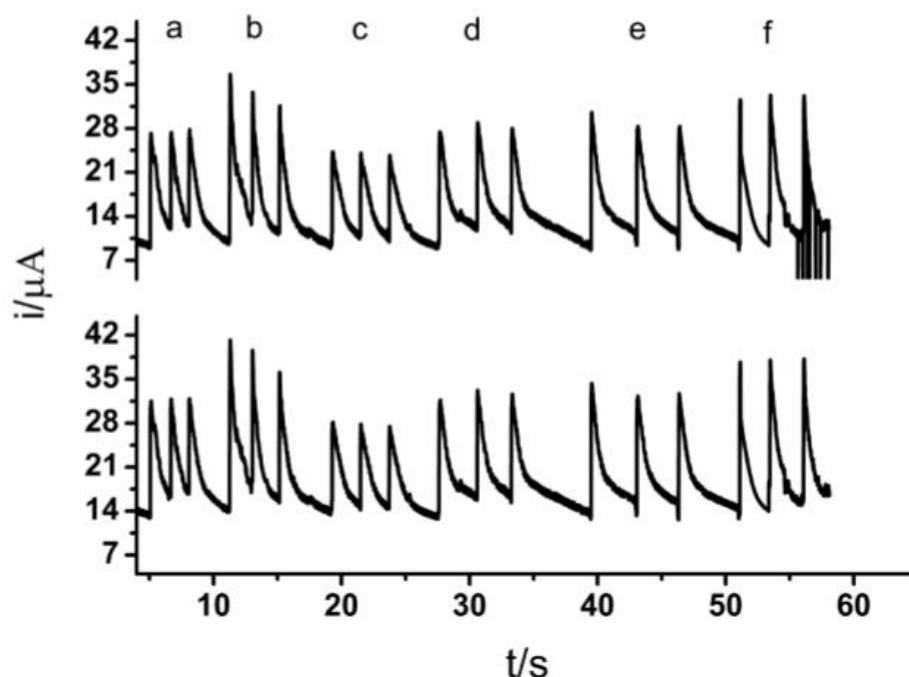
$$I_{(+0,9 \text{ V})} = a_1 [\text{NO}_3^-] + a_2 [\text{PO}_4^{3-}]$$

Em que I é a corrente total ( $i_N + i_P$ ) em cada potencial,  $a_1$  e  $a_2$  são coeficientes angulares da curva de calibração para nitrato e fosfato, respectivamente, e  $[\text{NO}_3^-]$  ou  $[\text{PO}_4^{3-}]$  são as concentrações das espécies. É importante salientar que os coeficientes angulares devem ser determinados em cada procedimento de calibração, pois pequenas variações podem ocorrer entre as análises realizadas em dias diferentes. Essas equações foram aplicadas para o cálculo das concentrações e estudos de recuperação das espécies estudadas.



### 3.3.2.4 Quantificação de Nitrato e Fosfato em amostra de vinhaça e estudo de fortificação.

A Figura 13 apresenta os amperogramas obtidos para injeções em triplicata de uma solução contendo apenas fosfato (a: 30,0 mg L<sup>-1</sup>; b: 40,0 mg L<sup>-1</sup>), apenas nitrato (c: 30,0 mg L<sup>-1</sup>; d: 40,0 mg L<sup>-1</sup>), amostra de vinhaça devidamente diluída (e) e fortificação da amostra (f: adição de 10,0 + 10,0 mg L<sup>-1</sup> de fosfato + nitrato).



**Figura 13.** Amperogramas obtidos através do sistema BIA-MPA após injeções em triplicatas de soluções padrões de fosfato 30 mg L<sup>-1</sup> (a) e 40 mg L<sup>-1</sup> (b), soluções padrões de nitrato 30 mg L<sup>-1</sup>(c) e 40 mg L<sup>-1</sup> (d), amostra de vinhaça devidamente diluída<sup>1</sup> (e) e fortificação da amostra com adição de 10 + 10 mg L<sup>-1</sup> de nitrato + fosfato (f).

A curva de calibração obtida (não mostrada) foi plotada forçando a intersecção no ponto 0, e as seguintes equações foram obtidas:

$$[\text{NO}_3^-]: I_{(+1,0 \text{ V})} = 0,1519[\text{NO}_3^-]; r = 0,988$$

$$I_{(+0,9 \text{ V})} = 0,1329[\text{NO}_3^-]; r = 0,994$$

$$[\text{PO}_4^{3-}]: I_{(+1,0 \text{ V})} = 0,3147[\text{PO}_4^{3-}]; r = 0,963$$

$$I_{(+0,9 \text{ V})} = 0,3174[\text{PO}_4^{3-}]; r = 0,963$$

Os compostos foram quantificados em amostra de vinhaça utilizando as equações da corrente aditiva abaixo:

(Equações 10 e 11)

$$\begin{aligned} i/\mu\text{A} (1,0 \text{ V}) &= 0,1519 [\text{NO}_3^-] + 0,3147 [\text{PO}_4^{3-}] = 19,2682 \text{ V} \\ i/\mu\text{A} (0,9 \text{ V}) &= 0,1329 [\text{NO}_3^-] + 0,3174 [\text{PO}_4^{3-}] = 19,07405 \text{ V} \end{aligned} \quad (10)$$

No estudo de fortificação, as equações abaixo foram utilizadas para determinar o valor recuperado:

$$\begin{aligned} I/\mu\text{A} (+1,0 \text{ V}) &= 0,1519 [\text{NO}_3^-] + 0,3147 [\text{PO}_4^{3-}] = 23,71167 \text{ V} \\ I/\mu\text{A} (+0,9 \text{ V}) &= 0,1329 [\text{NO}_3^-] + 0,3174 [\text{PO}_4^{3-}] = 23,17857 \text{ V} \end{aligned} \quad (11)$$

Os resultados obtidos na análise da amostra sem e com fortificação são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Resultados obtidos para concentração de nitrato e fosfato e amostras de vinhaça, sem e com fortificação, com os respectivos valores de recuperação.

	Amostra		
	Sem fortificação	Com fortificação	Recuperação (%)
$[\text{NO}_3^-]/\text{mgL}^{-1}$	17,70	27,03	93,3
$[\text{PO}_4^{3-}]/\text{mgL}^{-1}$	52,68	61,71	90,3

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>: Nitrato; PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>: Fosfato

A partir da avaliação da amostra com e sem fortificação, foi obtida uma recuperação de 93,3 e 90,3% para nitrato e fosfato, respectivamente. Com base nestes resultados, é possível afirmar que o método proposto é preciso, exato e não possui efeitos significativos de matriz para a determinação simultânea de nitrato e fosfato amostras de vinhaça.

As características do método BIA-MPA para determinação de N e P simultaneamente são apresentados na Tabela 3 e 4.

**Tabela 3.** Características analíticas de Nitrato.

Características	+1,0 V	+0,9 V
Faixa linear	10 a 50mg L <sup>-1</sup>	10 a 50mg L <sup>-1</sup>
r	0,98	0,99
Frequência analítica (injeções h <sup>-1</sup> )	20	20
LD (mg L <sup>-1</sup> )	0,167	0,433
LQ (mg L <sup>-1</sup> )	0,557	1,443

LD: Limite de detecção; LQ: Limite de quantificação; r: Coeficiente de correlação linear; V: Volts.

**Tabela 4.** Características analíticas de Fosfato.

Características	P +1,0 V	+ 0,9 V
Faixa linear	10 a 50mg L <sup>-1</sup>	10 a 50mg L <sup>-1</sup>
r	0,97	0,96
Frequência analítica (injeções h <sup>-1</sup> )	20	20
LD (mg L <sup>-1</sup> )	0,197	0, 183
LQ (mg L <sup>-1</sup> )	0,655	0,550

LD: Limite de detecção; LQ: Limite de quantificação; r: Coeficiente de correlação linear; V: Volts.

As tabelas 3 e 4 apresentam as características analíticas de nitrato e fosfato em +1, 0 V e + 0,9 V. Na faixa de concentração estudada, a curva de calibração que apresentou boa linearidade foi de 10 a 50mg L<sup>-1</sup>.

Os resultados de r obtidos para determinação dos compostos foram bem próximos de 1, evidenciando que há correlação linear entre as correntes de pico e as concentrações do analito, ou seja, os resultados foram proporcionais com as concentrações injetadas das espécies em estudo.

Os limites de detecção e quantificação obtiveram baixos valores, demonstrando que o método proposto consegue detectar e quantificar o analito mesmo em baixas concentrações.

### 3.4 CONCLUSÕES

O presente trabalho demonstrou com sucesso a utilização da técnica análise por injeção em batelada com detecção amperométrica de múltiplos pulsos (BIA-MPA), empregando CDtrodo de ouro como eletrodo de trabalho, para determinação de nitrato e

fosfato em amostra de vinhaça. Os estudos propostos apresentaram bons resultados em relação à sensibilidade, seletividade, repetibilidade (DPR < 10%) e exatidão (recuperação > 90,3%) mesmo usando um eletrodo não comercial (CDtrodo). O método desenvolvido apresenta inúmeras vantagens em relação a outros métodos disponíveis na literatura, tais como: simplicidade, portabilidade, alta frequência analítica (20 injeções h<sup>-1</sup>), baixo custo (de aquisição e manutenção), etapas simples de preparo das amostras (somente dissolução e/ou diluição), ecologicamente sustentável (menor descarte e consumo de amostra e reagentes, além do uso de materiais alternativos para a construção dos eletrodos) e potencialidade para ser empregado em análises fora do laboratório (em campo).

### 3.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSAD, L. **Aproveitamento de resíduos do setor sucroalcooleiro desafia empresas e pesquisadores.** Ciência e Cultura, vol.69, n4, São Paulo, 2017.

AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q.; CHERNICHARO, C. A. L. **Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios.** Rev. Eng. San. Amb., v.11 (4) 296-305. 2006.

AMBOA, J. C. M. **Fabricação de sensores eletroquímicos para determinação de espécies químicas de relevância ambiental.** 2011. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, [S. l.], 2011.

BAFFA, D.C.F; FREITAS, R.G; BRASIL, R.P.C. **O uso da vinhaça na cultura da cana-de-açúcar.** Nucleus, Edição Especial, 2009.

BERTANI, R. M. A.; SILVA, S. P.; DEUS, A. C. F.; ANTUNES, A. M.; FISCHER, I. H. **Doses de nitrogênio no desenvolvimento de mudas altas de maracujá-amarelo.** Revista de Agricultura Neotropical, Cassilândia-MS, v. 6, n. 1, p. 29-35, 2019.

CANTARELLA, H; LOURENÇO, K. S; SOARES, J, R; CARMO, J. B; VITTI, A. C; ROSSETTO, R; MONTEZANO, Z.F; KURAMAE, E. E. **Nitrous oxide emission from N fertilizer and vinasse in sugarcane.** Proceedings of the International Nitrogen Initiative Conference, "Solutions to improve nitrogen use efficiency for the world. Melbourne, Austrália, 2016.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. **Boletim: Acompanhamento da safra brasileira 2019/2020.** Site. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safra/cana> . Acesso em 26 setembro de 2019.

FOGUEL, M. V; ULIANA, C. V; TOMAZ, P. R. U; MARQUES, P. **Avaliação da limpeza de CDtrodo construídos a partir de CD de ouro gravável/fita adesiva de galvanoplastia.** Eclética Química, Jan de 2009.

FUESS, L. T; RODRIGUES, I. J; GARCIA, M. **Fertirrigation with sugarcane vinasse: Foreseeing potential impacts on soil and water resources through vinasse characterization.** Journal of Environmental Science and Health, Part A, 52:11, 1063-1072, 2017.

FRANCO JÚNIOR, J. O. ; KORN, M.G.A. ; COSTA, A. C. S. ; TEIXEIRA, L. S. G. ; SANTOS JÚNIOR, A. F. . **Alternativas Analíticas para Determinação de Ferro e Titânio em Cimento Portland.** Química Nova , São Paulo, v. 24, n.2, p. 195-199, 2001.

Giger, W.; Anal. **Bioanal.** Chem. 2009, 393, 37.

INMETRO, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia.**Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos, DOQ-CGCRE-008.** Edição 04-julho/2011.

LIMA, F. A; SANTOS JUNIOR, A. C; MARTINS, L. C; SARROUH, B; LOFRANO, R. C. Z.**Revisão sobre a toxicidade e impactos ambientais relacionados à vinhaça, efluente da indústria sucroalcooleira.** CadernosUniFOA, Volta Redonda, n. 32, p. 27-34, 2016.

MACHADO, G. C. **Determinação sequencial de nitrato e nitrito por voltametria de pulso diferencial empregando um ultramicroeletrodo de ouro.** 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, [S. l.], 2010.

MERUSI, C.; CORRADINI, C., CAVAZZA, A.; BORROMEI, C.; & SALVADEO, P. **Determination of nitrates, nitrites and oxalates in food products by capillary electrophoresis with pH-dependent electroosmotic flow reversal.** Food Chemistry, v.120(2), p.615–620. 2009

NAGUL, E. A.; MCKELVIE, I. D; WORSFOLD, P; KOLEV, S. D.**The molybdenum blue reaction for the determination of orthophosphate revisited: Opening the black box.** AnalyticaChimica Acta. v. 890, p. 60-82, 2015.

PEREIRA, P. F.; MARRA, M. C.; CUNHA, R. R.; SILVA. W. P. da; MUNOZ, R. A. A.; RICHTER, E. M.**Two simple and fast electrochemical methods for simultaneous determination of promethazine and codeine.** **Journal of Electroanalytical Chemistry** v.713, p.15, 2014.

SANTOS, W. T. P.; GIMENES, D. T.; ANGNES, L.; RICHTER, E. M.; **Análise por injeção em fluxo com detecção amperométrica de múltiplos pulsos: Potencialidades e aplicações.** Química Nova, v. 34, p. 1753-1761, 2011

SILVA, M. A. S. da; KLIEMANN, H. J.; DE-CAMPOS, A. B.; MADARI, B. E.; BORGES, J. D.; GONÇALVES, J. M. **Effects of vinasse irrigation on effluent ionic concentration in Brazilian Oxisols.** African Journal of AgriculturalResearch, v. 8(45), p. 5663-5671, 21, 2013.

SILVA, C.G.A. & COLLINS, C.H. **Aplicações de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência para o Estudo de Poluentes Orgânicos Emergentes**. Química Nova, v. 34, n. 4, p. 665-676. 2011.

SIMÕES, M. **Métodos cromatográficos, volumétricos e potenciométricos para análise química quantitativa de água subterrânea e sua aplicação no aquífero cenozoico da bacia do Baixo Tejo, Portugal**. Geociências. São Paulo, UNESP, v.27, n.2, p.161-169, 2008.

SOARES, D. DO CARMO. **Aplicação da eletroforese capilar para análise de nitrito e nitrato em ambientes aquáticos: teoria e prática**. 2007. Dissertação (Mestrado em ecologia aplicada ao manejo e conservação dos recursos hídricos) - Universidade Federal de Juiz de Fora, [S. 1.], 2007.

ONU, Organização das Nações Unidas. Mundo terá 2,2 bilhões de pessoas a mais até 2050, indica ONU. 2018. Disponível em: <https://nacoesunidas.org/mundo-tera-22-bilhoes-de-pessoas-a-mais-ate-2050-indica-onu/>. Acesso em 22 de agosto de 2019.

VIANA, E. M; KIEHL, J. C. **Doses de nitrogênio e potássio no crescimento do trigo**. Bragantia vol.69 no.4 Campinas Dec. 2010