

INSTITUTO FEDERAL
GOIANO
Câmpus Rio Verde

BACHARELADO EM AGRONOMIA

**AVALIAÇÃO DE METODOLOGIAS PARA A
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA VINHAÇA EM FUNÇÃO
DO TEMPO DE ARMAZENAMENTO**

HELLEN REGINA FERNANDES BATISTA

Rio Verde, GO
2021

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E
TECNOLOGIA GOIANO – CÂMPUS RIO VERDE
BACHARELADO EM AGRONOMIA**

**AVALIAÇÃO DE METODOLOGIAS PARA A CARACTERIZAÇÃO
QUÍMICA DA VINHAÇA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE
ARMAZENAMENTO**

HELLEN REGINA FERNANDES BATISTA

Trabalho de Curso apresentado ao Instituto Federal Goiano – Câmpus Rio Verde, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Bacharel em Agronomia.

Orientador: Prof. Dr. José Milton Alves

Rio Verde – GO
Agosto, 2021

B333a Batista, Hellen Regina Fernandes
Avaliação de metodologias para a caracterização química da
vinhaça em função do tempo de armazenamento
/ Hellen Regina Fernandes Batista; orientador José Milton
Alves. -- Rio Verde, 2021.
39 p.

TCC (Graduação em Bacharelado em Agronomia) --
Instituto Federal Goiano, Campus Rio Verde, 2021.

1. Digestão úmida. 2. Macronutrientes. 3. Composição
Química. I. Alves, José Milton , orient.
II. Título.

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

Nome Completo do Autor: Hellen Regina Fernandes Batista

Matrícula: 2017102200240243

Título do Trabalho: Avaliação de metodologias para a caracterização química da vinhaça em função do tempo de armazenamento

Restrições de Acesso ao Documento

Documento confidencial: Não Sim, justifique: _____

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano: 25/10/2021

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:

1. 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;
2. obteve autorização de quaisquer materiais inclusos 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;

3. 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, 14/10/2021.



Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

Ciente e de acordo:



Assinatura do(a) orientador(a)

HELLEN REGINA FERNANDES BATISTA

AVALIAÇÃO DE METODOLOGIAS PARA A CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA VINHAÇA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ARMAZENAMENTO

Ata nº 131/2021 - GGRAD-RV/DE-RV/CMPRV/IFGOIANO

ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CURSO

Aos 31 dias do mês de agosto de 2021, às 14 horas e 30 minutos, reuniu-se a banca examinadora composta pelos docentes: Dr. José Milton Alves (orientador), MSc. Antônio Carlos de Oliveira Junior (membro externo) e MSc. Matheus Vinícius Abadia Ventura (membro), para examinar o Trabalho de Curso intitulado " Avaliação de metodologias para a caracterização química da vinhaça em função do tempo de armazenamento" da estudante Hellen Regina Fernandes Batista, Matrícula nº 2017102200240243 do Curso de Agronomia do IF Goiano – Campus Rio Verde. A palavra foi concedida ao(a) estudante para a apresentação oral do TC, houve arguição do(a) candidato pelos membros da banca examinadora. Após tal etapa, a banca examinadora decidiu pela APROVAÇÃO do(a) estudante. Ao final da sessão pública de defesa foi lavrada a presente ata que segue assinada pelos membros da Banca Examinadora.

(Assinado Eletronicamente)
José Milton Alves
Orientador(a)

(Assinado Eletronicamente)
Matheus Vinicius Abadia Ventura
Membro

(Assinado Eletronicamente)
Antonio Carlos de Oliveira Junior
Membro

Documento assinado eletronicamente por:

- Antonio Carlos de Oliveira Junior, 2020102320140056 - Discente, em 02/09/2021 09:46:03.
- Matheus Vinicius Abadia Ventura, 2019102320140026 - Discente, em 01/09/2021 15:19:57.
- Jose Milton Alves, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 31/08/2021 16:19:27.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 31/08/2021. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifgoiano.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 304882
Código de Autenticação: cab0b6dadd



AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por iluminar meu caminho e me dar forças para seguir sempre em frente.

A minha família nas pessoas da minha mãe, Claudia Cristina, e do meu pai, Elio Batista, e minha avó Carita Custorio e madrinha Cassia Cristina, por terem me ensinado a caminhar pelo caminho da honestidade e da ética, e por todo apoio que me deram nessa caminhada, e pela dedicação que dispensaram a minha pessoa para me tornar o que me tornei hoje.

Agradeço ao meu esposo, Matheus Vinicius, pela paciência, carinho e todo apoio que me deu diariamente, nos dias de trabalho e de muita luta.

Agradeço ao professor José Milton Alves, pela valiosa orientação, sendo de fundamental importância para o desenvolvimento desse trabalho.

Agradeço aos meus amigos de trabalho, em especial a amiga Stefane Cristina por toda a ajuda, e pela força em tudo que precisei nessa caminhada.

E agradeço ao Josimar Alves por toda a ajuda, e parceria no Laboratório Solotech Cerrado, no desenvolvimento deste trabalho, sempre esteve disponível quando precisei.

RESUMO

BATISTA, Hellen Regina Fernandes. Avaliação de metodologias para a caracterização química da vinhaça em função do tempo de armazenamento. 21. 33p. Monografia(Curso de Bacharelado em Agronomia). Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Câmpus Rio Verde, Rio Verde, GO, 2021.

Objetivou-se com esse trabalho, avaliar métodos analíticos de digestão via úmida eficientes ao método de análise oficial, de mistura de ácido nítrico e ácido perclórico ($\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$), para a análise de vinhaça e verificar também os efeitos dos nutrientes na vinhaça armazenada. Os métodos analíticos comparados foram: 1) Nitroperclórico (HNO_3), 2) Nítrico (HNO_3); 3) Clorídrico + Peróxido de Hidrogênio ($\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$); 4) Sulfúrico + Peróxido de Hidrogênio ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$) e 5) Solubilização com ácido clorídrico 1 molar ($\text{HCl} 1 \text{ mol/L}^{-1}$). Foram determinados fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre, ao longo de diferentes prazos de armazenamento, sendo esses nutrientes analisados com 5, 30, 90 e 150 dias de armazenamento, para verificar o comportamento desses nutrientes ao longo do tempo que fica armazenada em condições de laboratório. A eficiência dos métodos foi avaliado comparando-se os resultados do método nitroperclórico obtidos para cada nutriente com os resultados obtidos dos outros métodos. Os resultados evidenciaram que as digestões Nítrica (HNO_3) e Clorídrica + Peróxido de Hidrogênio ($\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$), apresentaram boa à excelente precisão equivalente a digestão Nitroperclórica (HNO_3), para os nutrientes analisados. O método de solubilização com ácido clorídrico 1 molar ($\text{HCl} 1 \text{ mol/L}^{-1}$) apresentou uma baixa exatidão e não apresentou a eficiência esperada para quantificação de nenhum nutriente analisado. Com exceção dos teores de potássio (K), todos os outros nutrientes analisados no trabalho reduziram ao final dos dias de armazenamento da vinhaça.

Palavras-chave: Digestão úmida, Macronutrientes, Composição Química.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Tipos de digestão, metodologias e processos analíticos realizados para análise química na determinação de Ca, Mg, P, K e S nas amostras de vinhaça coletadas na represa e no canal da Destilaria Nova União 16
- Tabela 2.** Avaliação dos diferentes métodos de digestões ácidas em sistema aberto na extração e quantificação de nutrientes para a análise da composição química da vinhaça coletada na represa da Destilaria Nova União 19
- Tabela 3.** Avaliação dos diferentes métodos de digestões ácidas em sistema aberto na extração e quantificação de nutrientes para a análise da composição química da vinhaça coletada no canal da Destilaria Nova União 20
- Tabela 4.** Valores de referência mínimos e máximos dos nutrientes para a composição química para a vinhaça in natura não concentrada. 24
- Tabela 5.** Avaliação da determinação do teor de nitrogênio por diferentes técnicas de solubilização úmida nas vinhaças coletadas na represa e no canal da destilaria Nova União 25

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Efeito no teor de cálcio da vinhaça coletada na represa da destilaria Nova União em função do tempo de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias	24
Gráfico 2. Efeito no teor de magnésio da vinhaça coletada na represa da destilaria Nova União em função do tempo de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias	24
Gráfico 3. Efeito no teor de fósforo da vinhaça coletada na represa da destilaria Nova União em função do tempo de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias	25
Gráfico 4. Efeito no teor de potássio da vinhaça coletada na represa da destilaria Nova União em função do tempo de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias	25
Gráfico 5. Efeito no teor de enxofre da vinhaça coletada na represa da destilaria Nova União em função do tempo de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias	25
Gráfico 6. Efeito no teor de cálcio na vinhaça coletada no canal da destilaria Nova União em função do tempo de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias	26
Gráfico 7. Efeito no teor de magnésio na vinhaça coletada no canal da destilaria Nova União em função do tempo de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias	26
Gráfico 8. Efeito no teor de fósforo na vinhaça coletada no canal da destilaria Nova União em função do tempo de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias	6
Gráfico 9. Efeito no teor de potássio na vinhaça coletada no canal da destilaria Nova União em função do tempo de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias	26
Gráfico 10. Efeito no teor de enxofre na vinhaça coletada no canal da destilaria Nova União em função do tempo de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias	26
Gráfico 11. Regressão da análise de variância do teor de nitrogênio nas vinhaças coletadas na represa da destilaria Nova União em função do tempo de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias	29

Gráfico 12. Análise de regressão do pH in natura obtidos pelo método do pHmetro para a vinhaça da represa da destilaria Nova União em função dos dias de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias g.L ⁻¹	30
Gráfico 13. Análise de regressão do pH in natura obtidos pelo método do pHmetro para a vinhaça do canal da destilaria Nova União em função dos dias de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias	30
Gráfico 14. Análise de regressão da MO obtidos pelo método volumétrico na vinhaça da represa da destilaria Nova União em função dos dias de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias	31
Gráfico 15. Análise de regressão da MO obtidos pelo método volumétrico na vinhaça do canal da destilaria Nova União em função dos dias de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias	31

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Lagoa de armazenamento e distribuição de vinhaça (Represa) da Destilaria Nova União..... 15

Figura 2. Canal de condução de vinhaça da Destilaria Nova União 15

LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

Ca	cálcio;
Mg	magnésio;
P	fósforo;
K	potássio;
S	enxofre;
N	nitrogênio
MO	matéria orgânica;
pH	potencial hidrogeniônico;
ml	mililitros;
nm	nanômetro;
máx	máximo;
mín	mínimo;
H ₂ SO ₄	ácido sulfúrico;
H ₂ O ₂	peróxido de hidrogênio;
HNO ₃	ácido nítrico;
HClO ₄	ácido perclórico;
HCl	ácido clorídrico;
BaCl ₂	cloreto de bário;
Embrapa	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária;

SUMÁRIO

1. Introdução	15
2. Revisão de Literatura	16
2.1. Composição química da vinhaça	16
2.2. Análise química da vinhaça	17
3. Material e Métodos	18
3.1. Obtenção da Vinhaça	18
3.2. Épocas de análises	19
3.3. Procedimentos Experimentais	18
3.3.1. Parte Experimental 1: Digestão da vinhaça e análise de cálcio (Ca), magnésio (Mg), fósforo (P), potássio (K) e enxofre (S)	18
3.3.2. Parte Experimental 2: Análise de N	20
3.3.3. Parte Experimental 3: Determinação de Matéria Orgânica (MO), Umidade e pH	21
4. Resultados e Discussões	21
4.1. Caracterização Química: Determinação dos nutrientes: Cálcio (Ca), magnésio (Mg), fósforo (P), potássio (K) e enxofre (S) para a vinhaça da represa e do canal	21
4.1.1. Vinhaça Represa	21
4.1.2. Vinhaça Canal	22
4.2. Tempos de Armazenamento: Teores de nutrientes ao longo de 5, 30, 90 e 150 dias de armazenamento para a vinhaça da represa e do canal	24
4.2.1. Vinhaça Represa	24
4.2.2. Vinhaça Canal	25
4.3. Nitrogênio.....	28
4.3.1. Análise química de nitrogênio para as vinhaças da represa e do canal	28
4.3.2. Teor de nitrogênio em relação aos tempos de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias para as vinhaças da represa e do canal	29
4.4. Análise de pH, Matéria Orgânica, Umidade.....	29
4.4.1. pH	29
4.4.2. Matéria Orgânica (MO)	31
4.4.3. Umidade	32
5. Conclusão	32
6. Referências Bibliográficas	33

1 INTRODUÇÃO

A vinhaça é um líquido residual, produto da calda na destilação do licor de fermentação do álcool da cana-de-açúcar, também conhecido, regionalmente, por restilo e vinhoto (BAFFA et al., 2009). É resultante da produção de álcool, resultado da fermentação do caldo da cana-de-açúcar ou do melaço no processo de fabricação (POVEDA, 2014).

As destilarias brasileiras tem uma produção entre 7 a 15 litros de vinhaça por litro de etanol dependendo do porte da instalação e tecnologia empregada (SALOMON, 2007). No Brasil, são gerados aproximadamente 250 milhões de m³ de vinhaça por safra (POVEDA, 2014), com isso, o uso da vinhaça para fertirrigar os canaviais tem sido a solução empregada para destinar o enorme volume produzido, promovendo mudanças nas propriedades químicas e físicas do solo, como elevação do potencial hidrogeniônico (pH), aumento na disponibilidade nutricional e na capacidade de troca cátions (BEBÉ et al., 2009).

Outro fator importante em sua aplicação na agricultura, seja por adubação clássica ou por irrigação do solo no plantio de cana-de-açúcar (FORMAGINI, 2011). Trata-se de um material com cerca de 2 a 6% de constituintes sólidos, onde se destaca a matéria orgânica, em maior quantidade, e em termos minerais apresenta uma quantidade alta de potássio e média de cálcio e magnésio (ROSSETTO, 1987). Destacando-se o fornecimento de potássio, que corresponde cerca de 20% do total de compostos orgânicos e minerais (MARQUES, 2006), além de nitrogênio, cálcio, magnésio e fósforo em menores concentrações (SEIXAS et al., 2016).

Desta forma, é importante o estudo dos seus componentes químicos, dado que na vinhaça existem quantidades desbalanceadas e diferentes de elementos minerais e orgânicos (SILVA et al., 2007). Mas, para a realização da sua caracterização química, é necessário a adaptação dos métodos analíticos a serem empregados nas diferentes determinações, devido a literatura a respeito dos métodos de análise química na vinhaça ser escassa, e muitas vezes os métodos preconizados são excessivamente complexos ou morosos, e perigosos, conforme propostos por FORT et al. (1939) e PAYNE (1968), onde os fosfatos foram determinados pelo método volumétrico comum, que é muito limitado devido alguns requerimentos básicos para o sucesso de uma titulação como estequiometria e/ou velocidade da reação e visualização do ponto final.

Além do enxofre e o magnésio, também mencionados no trabalho de FORT et al. (1939) e PAYNE (1968), foram filtrados através de um tapete de asbestos que é um filtro com fibra de amianto (substância extremamente perigosa) na sua composição, para obtenção dos respectivos extratos.

Geralmente as técnicas analíticas adaptadas para a análise dos resíduos de usina de açúcar e destilarias, são aqueles já estabelecidos para a análise de outros materiais, como folhas, onde a decomposição do tecido vegetal, visando a determinação dos nutrientes essenciais às plantas, é realizada por via úmida, através da solubilização com ácidos nítrico e perclórico (EMBRAPA, 2000), sendo adaptada para a análise da vinhaça.

Com isso esse trabalho, objetivou-se avaliar diferentes métodos de digestão e solubilização ácida por via úmida para a análise química da vinhaça, em função ao tempo de armazenamento em laboratório, definindo: se alguma outra digestão apresenta equivalência ao método tradicional (Oficial da Embrapa) de decomposição nítro-perclórica e se existem perdas de nutrientes ao longo do tempo de armazenamento em condições laboratoriais.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Composição Química Da Vinhaça

A composição química da vinhaça é bastante variável, e está ligada ao tipo de mosto utilizado em sua produção. O mosto é submetido ao processo de destilação, que resulta na produção do álcool, e por fim gera a vinhaça. De acordo com LONGO (1994), outros fatores que influem diretamente na composição da vinhaça são principalmente: a origem e composição da matéria-prima; o sistema utilizado no preparo do mosto e o modo de conduzir a fermentação adotada.

As características físicas e químicas das vinhaças são variáveis, dependendo dos processos utilizados na indústria (GLÓRIA et al., 1984). Sua composição química pode variar também devido a fatores como as características do solo, variedade da cana e período da safra (SALOMON et al., 2009).

Dentre os principais componentes da vinhaça destacam-se uma concentração significativa de matéria orgânica e de potássio, além de outros nutrientes em concentrações relativamente baixas (LYRA et al., 2003). Como demonstrado no trabalho de (SILVA et al., 1981), que após analisarem a composição química de diferentes tipos de vinhaça produzida em diferentes regiões do Brasil, mostraram que a vinhaça é muito rica em matéria orgânica e nutrientes minerais, tais como potássio e cálcio.

Segundo NASCIMENTO (2003), a vinhaça é composta por uma fração variável de sólidos totais dissolvidos (2 a 8%), dentre os quais 70% são orgânicos. Dentre os sólidos inorgânicos, o potássio apresenta-se em maior concentração (aproximadamente 10%). No trabalho de (LELIS NETO, 2008), após realizar a caracterização química de uma amostra de vinhaça, obteve as concentrações dos nutrientes N, P, K, Ca, Mg e S, sendo 0,35; 0,06; 1,91;

0,97; 0,20 e 0,47 g.L⁻¹ respectivamente.

A composição química da vinhaça é muito heterogênea, em função do tipo de matéria-prima e outros aspectos, concluindo que: a vinhaça proveniente de mosto de melaço é mais rica em matéria orgânica e de nutrientes que a do mosto misto e a do caldo; o potássio é o elemento predominante, seguindo-se do cálcio, enxofre (sulfato), nitrogênio, fósforo e magnésio (SILVA et al., 1981).

2.2. Análise Química Da Vinhaça

Estudos anteriores estabeleceram procedimentos para determinação de elementos químicos em amostras foliares, pelo uso de ácidos inorgânicos concentrados e altas temperaturas, como por exemplo (TEDESCO et al., 1995), que efetuou digestões via úmida de resíduos com H₂SO₄ + H₂O₂, HNO₃ + HClO₄, em sistema aberto com blocos digestores, com o objetivo de favorecer a condensação e o refluxo dos gases e vapores gerados na digestão.

Alguns pesquisadores descreveram estes métodos de digestão de forma bastante detalhada, ZASOSKI et al. (1977), descreveram a mistura de HNO₃ e HClO₄ como processo de digestão; HNO₃ sozinho na digestão foi citado por HALVIN et al. (1980); e JONES JR et al. (1990) descreveram o método que usa H₂SO₄ e H₂O₂ no processo de oxidação. ISAAC (1980), também sugere o uso dos ácidos HNO₃ e HClO₄ nos processos de digestão úmida.

De acordo com KINGSTON et al. (1988) e KRUG (2000), os ácidos mais comumente empregados são o ácido nítrico que é o agente oxidante mais utilizado na digestão de amostras orgânicas, o ácido perclórico (HClO₄), que a altas temperaturas, é um forte agente oxidante, apresenta baixo poder complexante e o seu manuseio requer cuidados especiais. É pertinente salientar que a digestão nitroperclórica, em sistema aberto, é um método amplamente utilizado, sendo a metodologia oficial para análise foliar segundo a EMBRAPA, sendo utilizado também para a análise da vinhaça .

O ácido clorídrico (HCl), comercializado com alto grau de pureza a 36 – 38% (11,6 a 12,4 mol L⁻¹), é um ácido forte, mas não possui propriedades oxidantes, sendo então combinado com outros agentes como o peróxido de hidrogênio (H₂O₂), em função do seu poder oxidante, sendo um dos oxidantes mais versáteis que existe. Misturas de ácidos com peróxido de hidrogênio são particularmente eficientes na oxidação (KINGSTON et al., 1988) e (KRUG, 2000). O ácido sulfúrico (H₂SO₄) é útil para o desprendimento de produtos voláteis, apresenta boas propriedades desidratantes (reduz-se para SO₂ , SO e H₂S) e é frequentemente empregado combinado com HNO₃ ou H₂O₂ , elevando o ponto de ebulição da mistura, além de agilizar o processo de oxidação, agindo como oxidante inicial das misturas ácidas (KINGSTON et al.,

1988) e (KRUG, 2000).

O processo sem digestão com HCl 1 mol L⁻¹ apresenta as vantagens de gerar menos poluição do ambiente (pela menor geração de gases e de vapores tóxicos ou corrosivos), além de ser um método simples. Nos resultados de CARNEIRO (2006), indicaram também que a extração sem digestão com HCl mostrou-se eficiente pela rapidez, simplicidade e elevado grau de solubilização, quando comparado a digestão nitroperclórica.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Obtenção Da Vinhaça

As amostras de vinhaça foram obtidas na Usina Destilaria Nova União S/A (Denusa), situada no município de Jandaia - Goiás, com Latitude de 17° 16' 13.11" S e Longitude de 50° 8' 10.39" O, com elevação média de 500 m. Durante a coleta, foram utilizadas garrafas plásticas de 500 mL. As amostras foram coletadas no mesmo dia, em garrafas diferentes para serem analisadas com tempos diferentes de armazenamento. As garrafas foram tampadas e abertas apenas na realização de cada análise.

As amostras de vinhaça foram coletadas na época chuvosa, no dia 30 de outubro de 2020, em dois locais diferentes: vinhaça da represa, coletada na represa impermeabilizada, conhecida como lagoa de distribuição (Fig. 1), onde fica armazenada para ser utilizada na fertirrigação e vinhaça no canal, onde a vinhaça é retirada de tanques de contenção (represa) e lançada em canais principais, onde material atinge os sulcos de irrigação abertos nas entrelinhas do canavial (Fig. 2), sendo feitas 4 repetições de cada amostra para os diferentes métodos de digestão.



Fig. 1. . Lagoa de armazenamento e distribuição de vinhaça (Represa) da Destilaria Nova União



Figura 2. Canal de condução de vinhaça da Destilaria Nova União

3.2. Épocas De Análises

As amostras coletadas foram armazenadas garrafas plásticas de 500 ml, ficando no laboratório de Análises de solo e Tecido foliar do Instituto Federal Goiano- Campus Rio Verde, em temperatura ambiente, para simular a condição real de armazenamento na Usina. As análises foram realizadas as amostras recém coletadas e com 30, 90 e 150 dias após a coleta das vinhaças, sendo o período de armazenamento avaliado para determinar se existem alterações nos teores dos nutrientes analisados na composição química da vinhaça.

As épocas de análises das amostras de vinhaça foram com as amostras recém coletadas, nos dias 07/11 a 16/11/2020, após 30 dias de armazenamento sendo entre 14/12/2020 a 22/12/2020, após 90 dias, sendo analisadas nos dias 25/02/2021 a 12/03/2021, e as ultimas análises foram realizadas nos dias 18/05/2021 a 04/06/2021, após 150 dias armazenadas.

3.3. Procedimentos Experimentais

Os procedimentos experimentais serão desenvolvidos em três partes, sendo:

Parte experimental 1: Determinação química dos nutrientes: cálcio (Ca), magnésio (Mg), fósforo (P), potássio (K) e enxofre (S).

Parte experimental 2: Análise de Nitrogênio (N)

Parte experimental 3: Determinação do Matéria Orgânica (MO), Umidade e pH

Todos as partes experimentais supracitadas, foram realizados com o tempo de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias.

3.3.1. Parte experimental 1: digestão da vinhaça e análise de cálcio (Ca), magnésio (Mg), fósforo (P), potássio (K) e enxofre (S)

Foram testados 4 formas diferentes de digestão por via úmida, sendo elas: digestão nítrico perclórica, sulfúrica, nítrica, clorídrica e um processo sem digestão realizada com HCl 1 mol L⁻¹ para determinação dos teores de cálcio, magnésio, fósforo, potássio e enxofre, conforme metodologia e processos analíticos apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Tipos de digestão, metodologias e processos analíticos realizados para análise química na determinação de Ca, Mg, P, K e S nas amostras de vinhaça coletadas na represa e no canal da Destilaria Nova União.

DIGESTÃO	METODOLOGIA	PROCESSO ANALÍTICO
Nitroperclórica	(Embrapa, 2000): As amostras serão solubilizadas com ácido nítrico (65%) e perclórico (72%), em proporção 3:1.	2 ml da vinhaça em tubo digestor e 8 ml da mistura ácida. Aquece gradativamente o bloco até 120°C, em seguida para 200°C, até se obter fumos brancos de HClO ₄ e o extrato se apresentar incolor. Esfriar e adicionar 25 ml de água destilada.
Nítrica	(Embrapa, 2009): Ácido nítrico P.A. (65%)	2 ml da vinhaça em tubos para digestão e 10 ml de HNO ₃ P.A., procedendo à digestão em bloco digestor, aumentando a temperatura gradativamente até cerca de 200°C; até se tornar incolor, esfriar, completar com 25 ml de água destilada. (Método adaptado do método nitroperclórico).
Sulfúrica	Será baseado na oxidação da matéria orgânica: H ₂ SO ₄ 98% + H ₂ O ₂ 30%, (Método kjeldahl adaptado para análise de macronutrientes).	2 ml da vinhaça, 3 ml de H ₂ SO ₄ e 1 ml de peróxido de hidrogênio, procedendo à digestão em bloco digestor, até cerca de 110°C de forma gradativa; esfriar, após a digestão da matéria orgânica, ficando incolor, esfriar e completar o volume com 25 ml de água destilada.
Clorídrica	(Não tem metodologia oficial). É usado na água régia, mais não isolado. Amostras serão solubilizadas com HCl P.A (85%) + H ₂ O ₂	2 ml da vinhaça em tubos para digestão, 3 ml de HCL e 1 ml de peróxido de hidrogênio, procedendo à digestão em bloco digestor, até cerca de 110°C; até ficar um líquido incolor, esfriar e adicionar 25 ml de água destilada. (Método adaptado do método nitroperclórico).
HCl 1 mol L⁻¹	(Embrapa, 2009): Ácido Clorídrico 1 mol L ⁻¹ HCL 83 ml para 1L	2 ml da vinhaça para frasco de vidro + 25 ml de HCL 1 mol L ⁻¹ , anota o peso total. Aquece por 15 minutos em banho maria a 80°C, agitar 15 minutos no agitador circular a 250 rpm. Esfriar, repor a água evaporada até o peso inicial e filtrar.

As determinações analíticas de Ca, Mg, P, K e S foram realizadas após a etapa de digestão, submetidas ao preparo dos extratos 1 e 2. O extrato 1 foi obtido do processo das digestões úmidas e do processo de solubilização com HCL 1 mol L⁻¹. O extrato 2 foi obtido de 5 ml do extrato 1 e 20 ml de água destilada.

A determinação dos teores de Ca e Mg foi obtido de 0,5 ml do extrato 2 + 2,5 mL de solução de cloreto de estrôncio (48,7 g para 1 L) e 23 ml de água destilada, e leitura em espectrômetro de absorção atômica. O fósforo foi determinado por colorimetria pela metodologia azul de molibdato, com 1 ml do extrato 2 + 20,5 ml de água destilada + 2,5 mL de

solução de molibdato (725) + 1 ml de solução de ácido ascórbico (0,04 gramas em 25 ml de água destilada) e agitar. Após repouso de 20 minutos, realiza-se a leitura em espectrofotômetro a 725 nm.

- Solução 725: 1 g de subcarbonato de bismuto, 136 ml de H₂SO₄, 20 g de molibdato de amônio para 1L.

O potássio foi determinado pelo fotômetro de chamas, com 1 ml do extrato 2 + 24 ml de água destilada. Agitou-se alguns segundos e realizou-se a leitura. A determinação de enxofre foi por turbidimetria, com 10 ml do extrato 2 + 1 ml de HCL 6N e uma pitada de BaCl₂. Agitou e após 5 minutos, realizou-se a leitura em espectrofotômetro a 420 nm.

A análise da composição química das vinhaças da represa e do canal, em relação as diferentes métodos de digestões em sistema aberto e tempos de armazenamento foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas pelo teste Tukey, ao nível de significância de 5% para as digestões e pelo teste de regressão, para o tempo de armazenamento.

3.3.2. Parte experimental 2: análise de nitrogênio (N)

Os teores de nitrogênio foram determinados por técnicas de solubilização úmida, seguida por destilação a vapor e titulação para a quantificação do NH₄. A solubilização sulfúrica (H₂SO₄ + catalisadores) transforma proteína e aminoácidos do tecido vegetal em N-NH₄⁺ que é destilado e complexado em ácido bórico com indicador misto, e titulado com solução padronizada de H₂SO₄ diluído.

Metodologia 1: Digestão úmida com H₂S0₄

Foi colocado 2 ml da vinhaça + 1 g da mistura digestora de K₂SO₄ e CuSO₄ (10:1) + 10 ml de H₂SO₄ P.A. 98% no tubo digestor. Em seguida foram colocados no bloco digestor aquecido lentamente até 350 °C, até obter de um liquido esverdeado. Após esfriar, foi colocado 40 ml de água destilada. Transferiu-se 10 ml para outro tubo digestor + 10 ml de NaOH 40%* + 10 gotas de NaOH 0,025 M**. Colocou- se o tubo no destilador de nitrogênio, e um béquer na saída do destilador com 25 ml de H₃BO₃ 2% + 10 gotas de difenilamina. Destilou- se até o volume de 45 mL, e foi titulado com HCl 0,01 mol L⁻¹ e o ponto final da titulação foi a coloração vinho.

Metodologia 2- Digestão úmida com H₂S0₄ + H₂O₂

Foi colocado 2 ml da vinhaça + 1 g da mistura digestora de K₂SO₄ e CuSO₄ (10:1) + 3 ml de H₂S0₄ 98% e 1 ml de H₂O₂ 30% no tubo digestor. Após isso levou- se ao bloco digestor

, aquecendo lentamente até 350 °C até obtenção de um líquido esverdeado. Após esfriar, colocou-se 50 ml de água destilada. Foi levado o tubo digestor ao destilador + 10 ml de NaOH 40%* e na saída do destilador foi colocado um béquer com 25 ml de H₃BO₃ 2%. Em seguida destilou-se até completar o volume de 45 ml e foi titulado com HCL 0,01 mol L⁻¹. O ponto final da titulação foi a coloração vinho.

*NaOH 40%- 400 g p/ 1L.

**NaOH 1M- 40 g p/ 1L e NaOH 0,025 M: 25 mL do NaOH 1M p/ 1L.

Os dados foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas pelo teste Tukey, ao nível de significância de 5% para as duas digestões analisadas e pelo teste de regressão, para o tempo de armazenamento.

3.3.3. Parte experimental 3: determinação de matéria orgânica (MO), umidade e pH.

A MO foi determinada pelo método volumétrico, baseada na oxidação da matéria orgânica, quando em contato com ácido sulfúrico e dicromato do potássio, e posterior titulação para dosagem, com solução padrão de sulfato ferroso amoniacal (BEZERRA et al., 2011). A umidade foi determinada pelo método da estufa, que se baseia na remoção da água por aquecimento, sendo 24 horas em temperatura de 105° C. O pH foi determinado pelo método simples do pHmetro (método potenciométrico), onde após o medidor ser calibrado por tampão, o eletrodo é mergulhado na amostra e a leitura é realizada .

Os dados foram submetidos à análise de regressão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Não foi observado efeito na interação entre digestão x tempo, havendo efeito somente nos tratamentos isolados. Desta forma, os resultados para digestão e para tempo de armazenamento foram apresentados e discutidos de forma separada.

4.1. Caracterização Química: Determinação Dos Nutrientes: Cálcio (Ca), Magnésio (Mg), Fósforo (P), Potássio (K) e Enxofre (S) Para a Vinhaça Da Represa e Do Canal.

4.1.1. Vinhaça represa

A análise da composição química da vinhaça da represa da Usina Nova União, com os diferentes métodos de digestões em sistema aberto foram descritas na Tabela 2.

Tabela 2. Avaliação dos diferentes métodos de digestões ácidas em sistema aberto na extração e quantificação de nutrientes para a análise da composição química da vinhaça coletada na represa da Destilaria Nova União.

Digestões	Ca	Mg	P	K	S
	----- g/L -----				
Nitroperclórica (Controle)	0,65 a	0,13 a	0,017 a	1,78 a	0,47 b
Nítrica	0,65 a	0,12 a	0,015 a	1,58 a	0,46 b
Sulfúrica	0,65 a	0,13 a	0,016 a	1,37 ab	1,10 a
Clorídrica	0,64 a	0,12 a	0,015 a	1,43 a	0,45 b
Clorídrica 1 mol L ⁻¹	0,27 b	0,04 b	0,010 b	0,94 b	0,19 c
CV (%)	17,55	24,93	18,83	28,68	36,17

Os nutrientes Ca, Mg e P apresentaram o mesmo comportamentos nas digestões: nitroperclórica, nítrica, sulfúrica e clorídrica, com superioridade destas digestões em relação a solubilização clorídrica de 1 mol L⁻¹. Em relação ao K, a superioridade foram nas digestões: nitroperclórica, nítrica e clorídrica em relação a digestão clorídrica de 1 mol L⁻¹, havendo similaridade da digestão sulfúrica com as demais digestões.

Em relação ao S, o maior teor observado foi na digestão sulfúrica, apresentando um teor superestimado em relação as digestões nitroperclórica (controle), nítrica e clorídrica, sendo a digestão clorídrica 1 mol/L⁻¹, o teor mais subestimado, devido a formação do sulfato de amônio durante a digestão com ácido sulfúrico.

4.1.2. Vinhaça canal

A análise da composição química da vinhaça do canal da Usina Nova União, com os diferentes métodos de digestões em sistema aberto foram descritas na Tabela 3.

Tabela 3. Avaliação dos diferentes métodos de digestões ácidas em sistema aberto na extração e quantificação de nutrientes para a análise da composição química da vinhaça coletada no canal da Destilaria Nova União.

Digestões	Ca	Mg	P	K	S
	----- g.L ⁻¹ -----				
Nitroperclórica (Controle)	0,61 a	0,09 a	0,010 a	1,70 a	0,39 b
Nítrica	0,59 a	0,09 a	0,010 a	1,71 a	0,38 b
Sulfúrica	0,63 a	0,09 a	0,010 a	1,47 a	0,67 a
Clorídrica	0,61 a	0,09 a	0,011 a	1,52 a	0,40 b
Clorídrica 1 mol L ⁻¹	0,15 b	0,03 b	0,009 a	0,58 b	0,20 c
CV (%)	20,68	36,51	29,03	29,89	22,10

Os nutrientes Ca, Mg, P e K apresentaram o mesmo comportamentos nas digestões: nitroperclórica, nítrica, sulfúrica e clorídrica, com superioridade destas digestões em relação a digestão clorídrica de 1 mol L⁻¹. Em relação ao S, foi observado o mesmo, que na vinhaça 1, o maior teor observado foi na digestão sulfúrica, apresentando um teor superestimado em relação as outras digestões, e a solubilização clorídrica 1 mol L⁻¹, foi o teor mais subestimado.

Comparando o método HNO₃, no trabalho de FERREIRA (2014), com os resultados das concentrações dos nutrientes das amostras padrão, obtidas pela extração com o método nitroperclórico, verificou que para as extrações dos nutrientes K e Ca nas amostras analisadas, as concentrações mantiveram-se dentro do intervalo de confiança. Também no trabalho de FERREIRA (2014), para os nutrientes S, P e Mg, constatou-se a exatidão de 70, 80 e 90%, respectivamente, em relação com o método nitroperclórico.

A mistura H₂SO₄+ H₂O₂ é utilizada na digestão do tecido vegetal para a determinação de N total, mais não foi viável para determinar o S, pois a digestão é feita com ácido sulfúrico fumegante para produzir a oxidação, formando o sulfato de amônio, o que pode formar teores altíssimos de S (ARUAJO, 2019). Além disso o ácido sulfúrico concentrado, quando aquecido, oxida muitos elementos, sendo ele próprio reduzido a SO₃, enxofre elementar ou H₂S (FERREIRA, 2014), o que pode justificar uma quantificação super estimada de S, como observado nas duas vinhaças..

O método que faz a combinação de ácido não oxidante, HCl com o peróxido de hidrogênio, foi eficiente quando comparado a digestão usando a mistura de ácidos nítrico e perclórico. Misturas de ácidos com peróxido de hidrogênio são particularmente eficientes na oxidação (KINGSTON et al., 1988) e (KRUG, 2000), sendo equivalente ao método mais utilizado, tendo eficiência na quantificação de nutrientes na vinhaça. A utilização de ácido clorídrico e sulfúrico normalmente

resulta em interferências pela formação de alguns cloretos e sulfatos pouco solúveis em algumas amostras, mais nesse caso da vinhaça, isso não ocorreu com o HCl, apenas com o H₂SO₄.

A solubilização clorídrica 1 mol L⁻¹, para todos os nutrientes quantificados: Ca, Mg, P, K e S, foi a que extraiu os menores teores, para as duas vinhaças, que pode ser explicada pelo fato de seu poder de oxidação, ser bem menor comparado com a digestão nitroperclórica (PERKIN, 1973) e outras digestões utilizadas, sendo o mesmo comportamento observado no trabalho de (NOVA et al., 2012).

Extração com soluções de ácidos diluídos (métodos com HCL 1 mol/L⁻¹ sem digestão), teve a principal desvantagem do método ter a extração parcial dos nutrientes, obtendo os menores valores para todos os nutrientes nas duas vinhaças, como no trabalho de FERREIRA (2014), que concluiu que a utilização do método de extração de nutrientes com HCL 1 mol/L⁻¹, resultou em concentrações baixas de nitrogênio, fósforo, cálcio e enxofre, evidenciando que, os resultados ficaram abaixo dos intervalos de confiança indicados.

Resultados semelhantes ao deste trabalho foram encontrados por SOUZA et al. (2012), que observaram a superioridade significativa da recuperação na digestão por via úmida com a mistura de ácido nítrico e perclórico. De modo geral, os métodos Nítrico e Clorídrico apresentaram precisão boa a excelente.

4.2. Tempos de armazenamento: teores de nutrientes ao longo de 5, 30, 90 e 150 dias de armazenamento para a vinhaça da represa e do canal

4.2.1. Vinhaça represa

As análises de regressão referentes ao tempo de armazenamento para a vinhaça coletada na represa na Usina Nova União estão descritos no gráfico 1, 2, 3, 4 e 5.

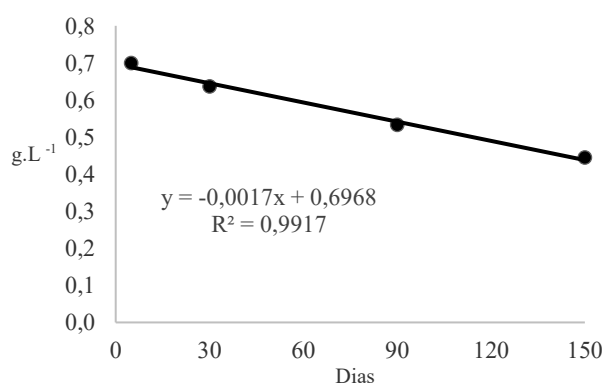


Gráfico 1. Efeito no teor de cálcio da vinhaça coletada na represa da destilaria Nova União em função do tempo de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias.

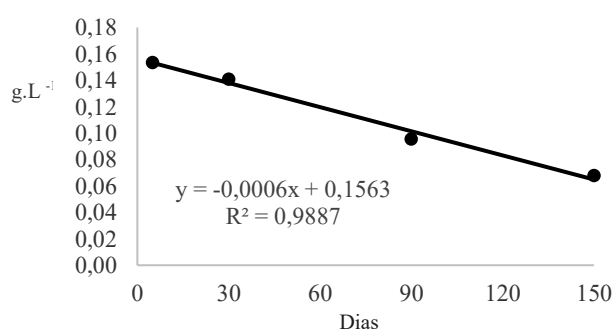


Gráfico 2. Efeito no teor de magnésio da vinhaça coletada na represa da destilaria Nova União em função do tempo de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias.

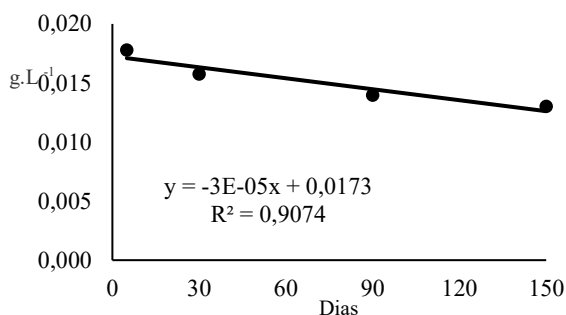


Gráfico 3. Efeito no teor de fósforo na vinhaça coletada na represa da destilaria Nova União em função do tempo de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias.

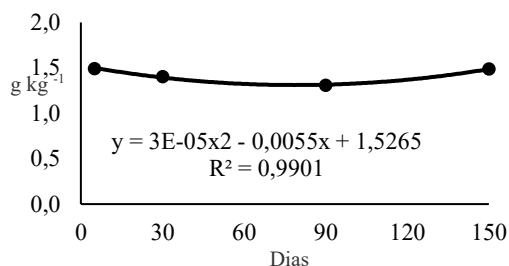


Gráfico 4. Efeito no teor de potássio na vinhaça coletada na represa da destilaria Nova União em função do tempo de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias.

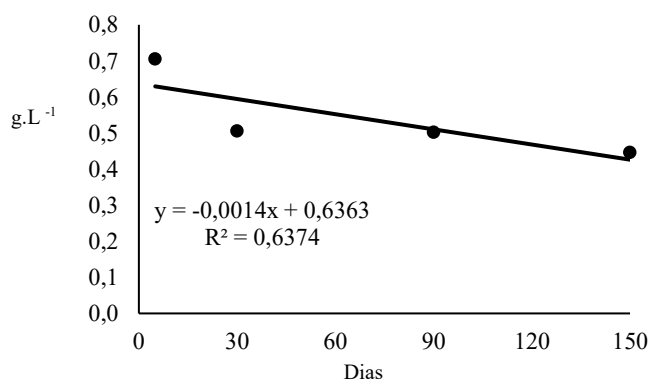


Gráfico 5. Efeito no teor de enxofre na vinhaça coletada na represa da destilaria Nova União em função do tempo de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias.

Os nutrientes Ca, Mg, P e S, tiveram um modelo de regressão linear, com queda de 36,41%; 55,70%; 26,96%; 36,78 %, respectivamente, ao longo dos 150 dias de armazenamento. O K apresentou um modelo de regressão quadrático, com queda aos 30 e 90 dias de armazenamento, e posterior aumento no teor aos 150 dias de armazenamento.

4.2.2. Vinhaça canal

As análises de regressão referentes ao tempo de armazenamento para a vinhaça coletada no canal na Usina Nova União estão descritos no gráfico 6, 7, 8, 9 e 10.

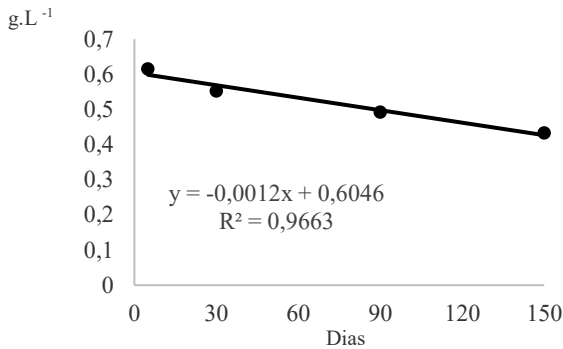


Gráfico 6. Efeito no teor de cálcio na vinhaça coletada no canal da destilaria Nova União em função do tempo de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias.

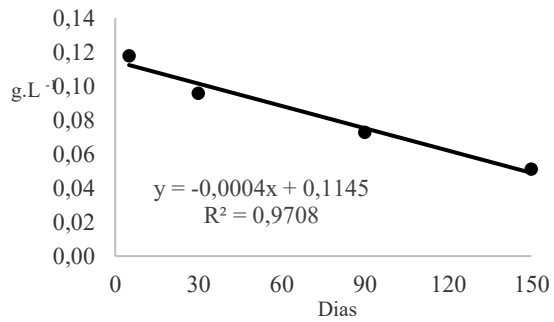


Gráfico 7. Efeito no teor de magnésio na vinhaça coletada no canal da destilaria Nova União em função do tempo de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias.

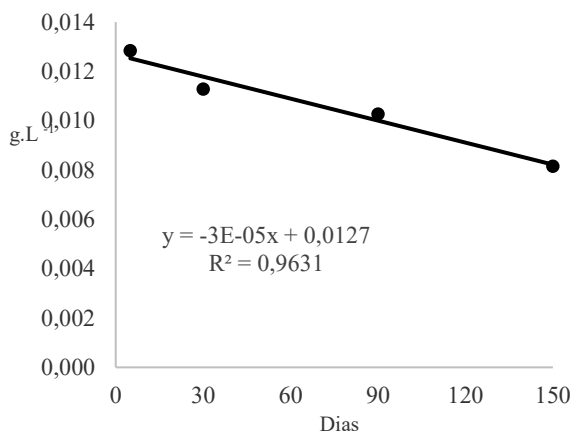


Gráfico 8. Efeito no teor de fósforo na vinhaça coletada no canal da destilaria Nova União em função do tempo de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias.

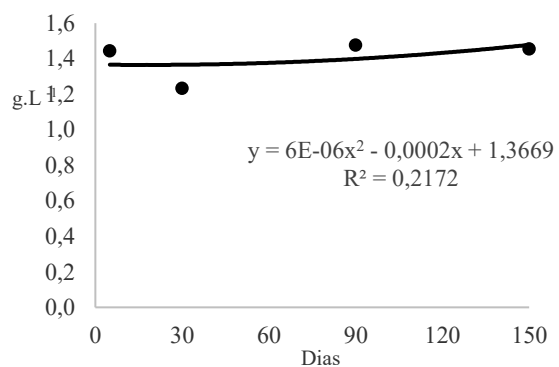


Gráfico 9. Efeito no teor de potássio na vinhaça coletada no canal da destilaria Nova União em função do tempo de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias.

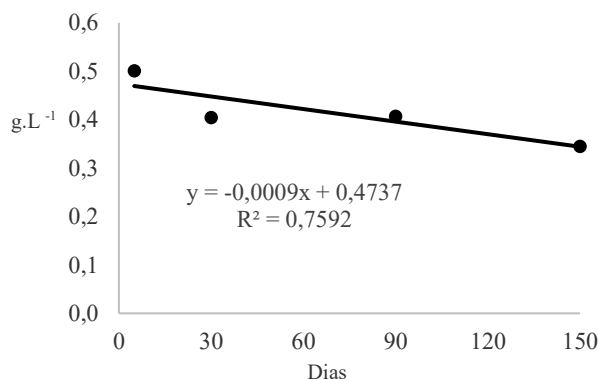


Gráfico 10. Efeito no teor de enxofre na vinhaça coletada no canal da destilaria Nova União em função do tempo de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias.

O cálcio teve uma queda linear de 29,55%, reduzindo de 0,6149 g/kg⁻¹ para 0,4332 g/kg, ao final dos 150 dias de armazenamento (gráfico 6). Os nutrientes Mg, P e S também apresentaram um queda linear, 56,48 %; 35,93%; 31,14%; respectivamente (gráficos 7, 8 e 10). O nutriente K obteve uma regressão quadrática (gráfico 9), tendo uma queda após 30 dias de armazenamento e aumentando novamente os teores após 90 e 150 dias armazenamento.

Todos os nutrientes tiveram seus teores reduzidos após 30 dias de armazenamento, o que pode ter sido causado pelo processo anaerobiose durante seu armazenamento. A anaerobiose, no reduz o teor de nutrientes (KONZEN, 2006).

Obtendo comportamento similar ao trabalho de GOTARDO (2017), que teve por objetivo avaliar a magnitude das concentrações e a evolução de cátions, ânions e carbono nos dejetos líquidos suínos em tratamento anaeróbico. Suas características variam ao longo do tempo, as espécies químicas reduziram ou mantiveram suas concentrações. Os íons N, SO₄, K⁺ e Mg²⁺ reduziram suas concentrações. Essa perda de nutrientes estão fortemente ligados aos processos de volatilização e mineralização dos compostos.

No trabalho de ANTUNES et al. (2017), testando o efeito do armazenamento nas características químicas do gongocomposto, onde concluiu que o armazenamento dos substratos orgânicos durante o período de três meses foi capaz de proporcionar variações nos valores de pH e nos teores de macronutrientes avaliados, e revelou que o armazenamento promoveu redução nos níveis de N orgânico para os substratos.

Essa queda nos teores de nutrientes pode ter ocorrido devido a ligações químicas iônicas realizadas entre os elementos minerais, ao longo do período de armazenamento, formando moléculas minerais estáveis. Essas ligações são formadas pela atração eletrostática entre íons de cargas opostas, com a transferência definitiva de elétrons (FOGAÇA, 2021), o que dificulta a quantificação desses elementos.

A concentração atômica é determinada pela medida da absorção ou da emissão de radiação dos elementos, envolvido na quantificação da energia absorvida dessa fonte, em função da agitação os elétrons dos elementos no estado fundamental, por exemplo: Ca²⁺, Mg²⁺ e K⁺. Dessa forma, a formação de compostos estáveis leva à uma dissociação incompleta do elemento a ser analisado, devido a formação de compostos refratários; como o Ca, em presença de SO₄²⁻ ou de PO₄³⁻, impedindo a quantificação destes (SARAN, 2021).

Apesar de serem observados quedas nos teores dos nutrientes Ca, Mg, P e S, os valores obtidos ao final dos 150 dias de armazenamento, ainda se adequam dentro dos teores (máx e mín) esperados para a vinhaça, conforme os valores de referência apresentados na tabela 4.

Tabela 4. Valores de referência mínimos e máximos dos nutrientes para a composição química para a vinhaça in natura não concentrada.

Elemento	Valores de Referência		
	Marques (2006)	Elias Neto & Nakahodo (1995)	Orlando Filho e Leme (1984)
	----- g.L ⁻¹ -----		
Fósforo	0,001 - 0,021	0,009 - 0,018	0,009 - 0,050
Potássio	1,2 - 2,1	0,814 - 3,85	1,01 - 2,00
Cálcio	0,13 - 1,54	0,071 - 1,09	0,13 - 0,76
Magnésio	0,2 - 0,49	0,047 - 0,25	0,066 - 0,31
Enxofre	0,6 - 0,76	0,79	-

4.3. Nitrogênio

4.3.1. Análise química de nitrogênio para as vinhaças da represa e do canal.

A interação Digestões x Tempo não foi significativa para nenhuma das vinhaças analisadas. As variáveis Digestão e Tempo foram significativas de forma isolada para a vinhaça da represa, dessa forma, foram apresentadas de forma isolada. E somente a variável Digestão foi significativa para a vinhaça do canal.

Os valores de nitrogênio obtidos nas duas metodologias utilizadas, para as duas vinhaças estão apresentadas na tabela 5.

Tabela 5. Avaliação da determinação do teor de nitrogênio por diferentes técnicas de solubilização úmida nas vinhaças coletadas na represa e no canal da destilaria Nova União.

Metodologia	Vinhaça Represa	Vinhaça Canal
	----- g.L ⁻¹ -----	
Sulfúrica (H ₂ SO ₄)	0,26 b	0,33 b
Sulfúrica + Peróxido de Hidrogênio (H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂)	0,53 a	0,65 a

A metodologia sulfúrica + peróxido de Hidrogênio se mostrou superior a metodologia que utiliza apenas ácido sulfúrico. De acordo com os resultados obtidos dos teores de nitrogênio das duas mostras de vinhaça, os valores obtidos pelo método H₂SO₄ + H₂O₂ foram um pouco maiores que os obtidos pelo método H₂SO₄, o que pode ser explicado pelo fato de na metodologia H₂SO₄ + H₂O₂, haver maior recuperação do nitrogênio. No trabalho de ARAUJO (2019), também foi observado essa tendência.

O método 2, usa o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) para promover a oxidação da matéria orgânica, que é o agente oxidante mais usado, e tem mostrado ser melhor nas digestões que não

requerem pré-tratamento da amostra (FERREIRA, 2014).

Desta forma, a melhor metodologia para a determinação do nitrogênio é a sulfúrica + peróxido de hidrogênio, que de acordo também com SOARES (2013), o uso do peróxido de hidrogênio, têm demonstrado ser mais eficiente nos processos de digestão.

4.3.2. Teor de nitrogênio em relação aos tempos de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias para as vinhaças da represa e do canal.

A análise de variância da regressão para a vinhaça 1, mostrou efeito significativo para o modelo linear, conforme descrito no gráfico 11.

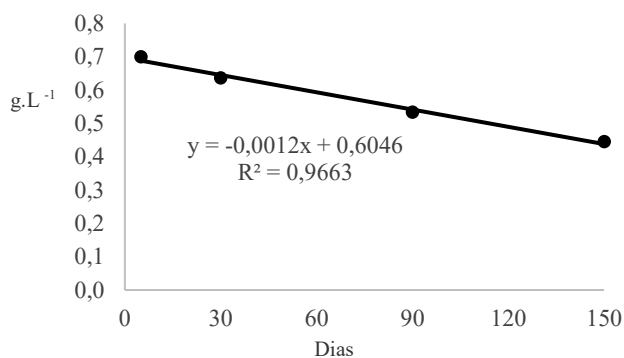


Gráfico 11. Regressão da análise de variância do teor de nitrogênio nas vinhaças coletadas na represa da destilaria Nova União em função do tempo de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias.

Observou-se uma queda nos teores de nitrogênio, que pode ser explicado pela diminuição também do pH da amostra, pois de acordo com o pH do meio, há uma predominância do nitrogênio amoniacal na forma iônica, ou seja, a forma não tóxica deste elemento (GOMES, 2016).

Quanto mais elevado for o pH, maior será a concentração de N-NH₃ (Nitrogênio Amoniacal). Essa relação da amônia não ionizada com o pH e a temperatura deve-se ao fato de que o processo de nitrificação tem melhor desempenho em ambiente pouco alcalino (VIDAL, 2018). A relação entre o pH, a alcalinidade e a amônia inicia-se a partir do acúmulo de matéria orgânica (VIDAL, 2018).

4.4. Análise de pH, matéria orgânica e Umidade.

4.4.1. pH

A análise de variância da regressão para o pH ao longo dos dias de armazenamento para a vinhaça da represa, mostrou efeito significativo para o modelo linear, conforme descrito no gráfico 12, e para a vinhaça do canal também mostrou efeito significativo para o modelo linear (gráfico 13).

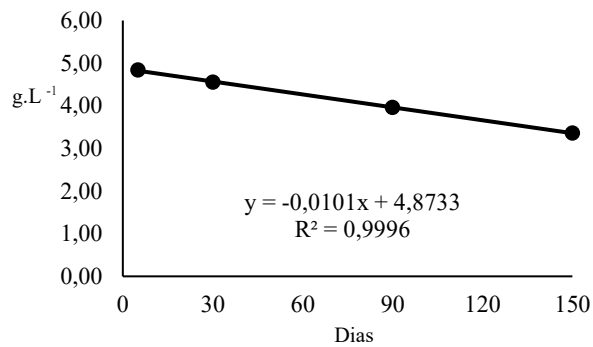


Gráfico 12. Análise de regressão do pH in natura obtidos pelo método do pHmetro para a vinhaça da represa da destilaria Nova União em função dos dias de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias.

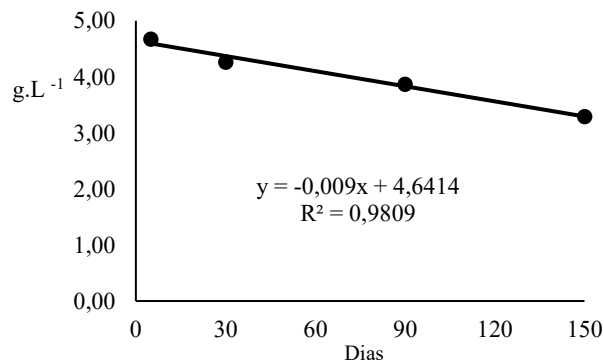


Gráfico 13. Análise de regressão do pH in natura obtidos pelo método do pHmetro para a vinhaça do canal da destilaria Nova União em função dos dias de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias.

As duas vinhaças apresentaram um pH ácido, sendo um pH inicial de 4,84 para a vinhaça da represa, e 4,67 para a vinhaça do canal, e ao final dos 150 dias de armazenamento, houve uma acidificação nos valores de pH das duas vinhaças, reduzindo para 3,36 e 3,29, para a vinhaça da represa e do canal respectivamente.

A acidez do efluente se deve principalmente à presença do ácido sulfúrico que é adicionado ao mosto durante a etapa de fermentação, além da presença de matéria orgânica que se encontra basicamente sob a forma de ácidos orgânicos (SEIXAS, 2016). Mesmo a a vinhaça sendo um resíduo ácido, ela é capaz de proporcionar aumento no pH dos solos, devido as reações de redução (que consomem H⁺) que ocorrem após a aplicação de vinhaça; além da neutralização do H⁺, Al³⁺ e Fe³⁺ do solo pelas cargas negativas de grupos funcionais da matéria orgânica fornecido pela vinhaça (ROSADO et al., 2007).

4.4.2. Matéria orgânica (MO)

A análise de variância da regressão da Matéria Orgânica para a vinhaça 1, está apresentada no gráfico 14, e para a vinhaça do canal no gráfico 15. Ambas regressões mostraram efeito significativo para o modelo linear.

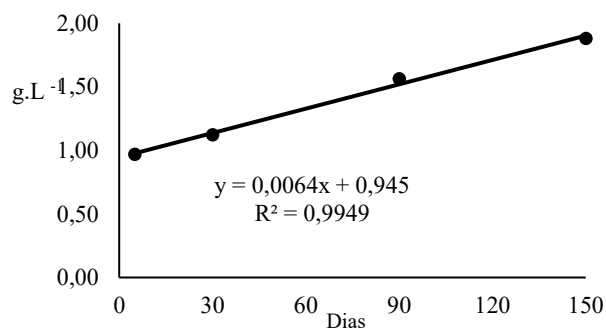


Gráfico 14. Análise de regressão da MO obtidos pelo método volumétrico na vinhaça da represa da destilaria Nova União em função dos dias de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias.

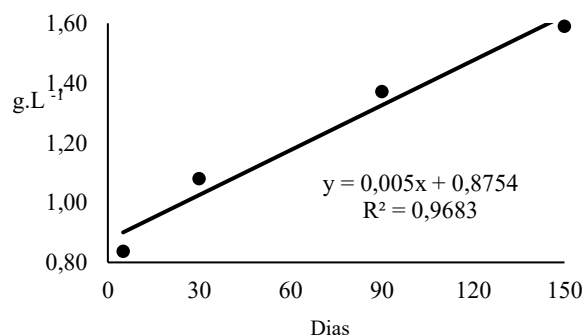


Gráfico 15. Análise de regressão da MO obtidos pelo método volumétrico na vinhaça do canal da destilaria Nova União em função dos dias de armazenamento de 5, 30, 90 e 150 dias.

Para as duas vinhaças, houve um acréscimo de MO ao longo dos dias de armazenamento, como mostra na tabela 7. Sendo de 93% de aumento no teor de MO para a vinhaça da represa, e 89% para a vinhaça do canal.

O trabalho de EBELING (2008) indica que com o aumento dos teores de matéria orgânica, ocorre redução dos valores de pH. O teor de matéria orgânica correlacionou positiva e significativamente com a acidez potencial, ou seja, quanto maior o teor de matéria orgânica, maior tenderá a ser a acidez (EBELING, 2008).

Foi relatado por (ASSAD, 2017) e (SILVEIRA, 2015), que existe um grupo de microrganismos neste resíduo (vinhaça) que atuam no aumento dos teores de matéria orgânica, causado pela sua multiplicação, que transformam os compostos minerais em orgânicos.

Em condições aeróbias, ocorre a imobilização de nutrientes, como a matéria orgânica, A biomassa microbiana imobiliza a matéria orgânica, e essa MO imobilizada pela comunidade microbiana podem atingir valores elevados, mas a sua reciclagem e liberação são mais rápidas do que as de outras frações da matéria orgânica do solo, e à medida que ocorre a morte dos microrganismos, estes são rapidamente mineralizados pelos microrganismos remanescentes, liberando os nutrientes imobilizados no processo conhecido como remineralização (MARY et al., 1996).

4.4.3. Umidade

A variável Umidade não foi significativa. O teor de umidade das duas vinhaças se mantiveram em torno de aproximadamente 98%, durante todo o período de armazenamento.

No trabalho de (FERREIRA, 2013), a vinhaça analisada também apresentou um alto teor de umidade, em torno de 96%. Não houve diferença no teor de umidade durante os 150 dias de armazenamento, se mantendo constante.

5 CONCLUSÃO

As digestões nítrica (HNO_3) e clorídrica ($\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$), tiveram equidade em todos os aspectos, sendo assim podem ser usadas em substituição da digestão mais utilizada, a nitro-perclórica.

Na determinação de nitrogênio, a metodologia Sulfúrica + Peróxido de Hidrogênio ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$), se torna mais recomendada, pelo fato de ter uma quantificação de nutrientes, e precisar de um menor volume de ácido sulfúrico, o que gera economia e precisão.

Quanto ao tempo de armazenamento, nas duas vinhaças, a perda dos nutrientes não foi significativa, pelo fato de que mesmo após as quedas dos teores, ao longo dos 150 dias de armazenamento, os teores de Ca, Mg, P, e S, ainda se encontravam dentro dos limites mínimos esperados para a vinhaça. O K não teve queda uma queda linear ao longo dos dias, não sendo influenciado pelo prazo armazenamento.

O pH teve um queda, ou seja, uma acidificação ao longo dos 150 dias que a amostra ficou armazenada, que pode ser explicado pelo aumento da MO, e diminuição do N-NH_3 das amostras, porque quanto menor for o pH, menor é a concentração de N-NH_3 , e pelo aumento da MO das amostras, que causa acidificação do meio. As umidades das duas vinhaças não tiveram alteração ao longo do tempo, permanecendo próximo a 98%.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTUNES, L. F. S.; CRUVINEL, F. F.; SOUZA, R. G.; SILVA, D. G.; CORREIA, M. E. F. C.; MARTELLETO, L. A. P. Effect of storage on the chemical characteristics of millicompost. In: **VI CONGRESSO LATINO AMERICANO, X CONGRESSO BRASILEIRO e V SEMINÁRIO DO DF E ENTORNO**, 13, 2017, Anais... Brasília, Cadernos de Agroecologia, 2017.

ARAÚJO, M. A. **Revisão bibliográfica: avaliação do método de Kjeldahl na determinação de nitrogênio e sua aplicação na análise foliar**. 2019. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Química Industrial) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.

ASSAD, L. Aproveitamento de resíduos do setor sucroalcooleiro desafia empresas e pesquisadores. **Ciência e Cultura**, v. 69, p. 13-16, 2017.

BAFFA, D. C. F.; FREITAS, R. G.; BRASIL, R. P. C. O uso da vinhaça na cultura da cana de açúcar. **Nucleus**, v. 1, p. 31-45, 2009.

BEBÉ, F. V.; ROLIM, M. M.; PEDROSA, E. M. R.; SILVA, G. B.; OLIVEIRA, V. S. Avaliação de solos sob diferentes períodos de aplicação com vinhaça. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, p.781-787, 2009.

BEZERRA NETO, E.; BARRETO, L. P. **Análises químicas e bioquímicas em plantas**. Recife: Editora Universitária da UFRPE, 2011.

CARNEIRO, C.; REISSMANN, C. B.; MARQUES, R. Comparação de métodos de análise química de K, Ca, Mg e Al, em folhas de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). **CERNE**, v. 12, p. 113-122, 2006.

EBELING, A. G.; ANJOS, L. H. C. D.; PEREZ, D. V.; PEREIRA, M. G.; VALLADARES, G. S. Relação entre acidez e outros atributos químicos em solos com teores elevados de matéria orgânica. **Bragantia**, v. 67, p. 429-439, 2008.

EMBRAPA- CARMO, C. D. S.; ARAUJO, W. S.; BERNARDI, A. D. C.; SALDANHA, M. F. C. **Métodos de análise de tecidos vegetais utilizados na Embrapa Solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos - Circular Técnica (INFOTECA-E), 2000.

FERREIRA, M. S. Avaliação bromatológica dos resíduos da industrialização da mandioca e seu aproveitamento em ração para animais ruminantes. **Revista Brasileira de Agropecuária Sustentável**, v. 3, p. 105-109, 2013.

FERREIRA, A. K. C. **Avaliação de métodos de análises químicas de nutrientes em tecido vegetal**. 2014. 91 f. Dissertação (Mestrado em Manejo de Solo e Água) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2014.

FOGAÇA, J. R. V. **Exercícios Sobre Ligações Iônicas. Ligações Iônicas**. Mundo Educação, 2021. Disponível em: <https://exercicios.mundoeducacao.uol.com.br/exercicios/quimica/exercicios-sobre-ligacoes-ionicas-ligacoes-ionicas.htm>. Acesso em: 30 setembro. 2021.

FORMAGINI, E. L. **Estabilização do pH na digestão anaeróbica da vinhaça utilizando bicarbonato de sódio e uréia**. 2011. 78 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2011.

FORT, C. A.; N. McKAIG Jr. **Comparative chemical composition of juices of different varieties of Louisiana sugar cane**. Washington: Technical Bulletin n.º 688. U.S.D. of Agriculture, 1939.

GLÓRIA, N. A.; ORLANDO FILHO. Aplicação de vinhaça: um resumo e discussão sobre o que foi pesquisado: primeira parte. **Alcool & Açúcar**. v. 14, p. 24-35, 1984.

GOMES, N. A.; RIBEIRO, L. S.; ALMEIDA, M. V. A.; GOMES, G. L.; MONTEIRO, V. E. D. Análise do comportamento do nitrogênio amoniacal produzido em um aterro experimental. In: **VII Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental Campina Grande/PB**. Anais, Campina Grande, 2016.

GOTARDO, R. Evolução e magnitude das concentrações de cátions, ânions e carbono no dejetos líquido de suínos em fase de terminação. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v. 10, p. 849-871, 2017.

HALVIN, J. L.; SOLTANPOUR, P. N. A nitric acid plant digest method for use with inductively coupled plasma. **Commun. Soil Science and Plant Analysis**, v. 11, p. 869-880, 1980.

ISAAC, R. A. Atomic absorption methods for analysis of soil extracts and plant tissue digests, **Journal Association of Official Analytical Chemists**, vol. 63, p. 788-796, 1980.

JONES JR, J. B.; CASE, V. W. Sampling handling, and analyzing plant tissue samples. In: WESTERMAN, R. L (org). **Soil testing and plant analysis**. Madison: SSSA Book Series nº 3, 1990.

KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B.; **Introduction to Microwave Sample Preparation - Theory and Practice**, Washington: ACS Professional Reference Book, 1988.

KONZEN, E. A. **Viabilidade ambiental e econômica de dejetos de suínos**. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2006.

KRUG, F. J. **Métodos de Decomposição de Amostras**. São Carlos: III Workshop sobre preparo de Amostras, 2000.

LELIS NETO, J. A. **Monitoramento de componentes químicos da vinhaça aplicados em diferentes tipos de solo**. 2008. 89f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

LYRA, M. R. C. C.; ROLIM, M. M.; SILVA, J. A. A. Topossequência de solos fertigados com vinhaça: contribuição para a qualidade das águas do lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 7, p. 525-531, 2003.

LONGO, R. M. **Efeito da vinhaça in natura e biodigerida em propriedades de um solo cultivado com cana-de-açúcar**. 1994. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola)

– Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

MARQUES, M. O. Aspectos técnicos e legais da produção, transporte e aplicação de vinhaça. In: SEGATO, S. V.; PINTO, A. S.; JENDIROBA, E.; NÓBREGA, J. C. M. (Org.). **Atualização em produção de cana-de-açúcar**. Piracicaba: Livro Ceres, 2006. p. 369-375.

MARY, B.; RECOUS, S.; DARWIS, D.; ROBIN, D. Interactions between decomposition of plant residues and nitrogen cycling in soil. **Plant and Soil**, v. 181, p. 71-82, 1996.

NASCIMENTO, C. L. **Avaliação econômica do aproveitamento do vinhoto concentrado como fertilizante**. 2003. 87 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2003.

NOVA, P. C. C. V.; ARRUDA, E. J.; OLIVEIRA, L. C. S.; SANTOS, G.; ROEL, A. R.; STROPA, J. M. Avaliação de método convencional e digestão úmida para determinação de níveis de Fe, Mn, Ni, Cu, Co, Mg, Zn, Ca, Mo e Se em amostras secas de tomates orgânicos (*Solanum lycopersicum* L.) por Absorção Atômica de Chama (FAAS). **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 3, p. 159-165, 2012.

PAYNE, J. H. **Sugar Cane Factory Analytical Control**. Amsterdam: Elsevier Publishing Co., 1968.

PERKIN-ELMER. **Analytical methods for atomic absorption espectrophotometry**. Norwalk. Perkin-Elmer Corporation, não paginado, 1973.

ROSADO, T. L.; SILVA, C. M.; SILVA, A. L.; ALMEIDA, G. D.; PASSOS, R. R.; ANDRADE, F. V. **Variação do pH em função da aplicação de doses de vinhaça em amostras de dois solos cultivados com brachiaria decumbes**. In: XI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, 2007, Anais... Universidade do Vale do Paraíba, 2007.

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

SALOMON, K. R. **Avaliação técnico-econômica e ambiental da utilização do biogás proveniente da biodigestão da vinhaça em tecnologias para geração de eletricidade**. 2007. 247f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2007.

SALOMON, K. R.; LORA, E. E. S. Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogas in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, p. 1101-1107, 2009.

SARAN, L. M. **Espectroscopia de Absorção Atômica**. FCVA/ UNESP JABOTICABAL, 2021. Disponível em: [https://www.fcav.unesp.br/Home/departamentos/tecnologia/LUCIANAMARIA SARAN/espectroscopia-de-absorcao-atomica-versao-final.pdf](https://www.fcav.unesp.br/Home/departamentos/tecnologia/LUCIANAMARIA%20SARAN/espectroscopia-de-absorcao-atomica-versao-final.pdf). Acesso em: 30 set. 2021.

SILVEIRA, E. Vinhaça para gerar energia. *Revista Pesquisa FAPESP*, nº 238. 2015.

SILVA, G. M. A.; ORLANDO FILHO, J. Caracterização da composição química dos diferentes tipos de vinhaça no Brasil. **Boletim Técnico PLANALSUCAR**, v. 3, p. 5-22, 1981.

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**, v. 11, p. 108-114, 2007.

SEIXAS, F. L.; GIMENES, M. L.; MACHADO N. R. C. F. Tratamento da vinhaça por adsorção em carvão de bagaço de cana de açúcar. **Química Nova**, v. 39, p. 172-179, 2016.

SOARES, H. R.; NETO, E. B.; BARRETO, L. P.; LIRA, R.M.; LUCENA, E. H. L.; LIMA, N. S.; SILVA, M. A.. Comparação de metodologias para determinação de n-total em tecido vegetal. In: **XIII JORNADA DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO – JEPEX 2013 – UFRPE**. Anais.. Recife, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2013.

SOUZA, D. M.; MADARI, B. E.; SENA, M. M. Aplicação de métodos quimiométricos na otimização da extração de Ca, Mg, K, Fe, Zn, Cu e Mn em folhas de braquiária. **Revista Química Nova**, v. 35, p. 175-179, 2012.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995.

VIDAL, F. S.; NAKAO, C. J. H. **A relação entre o pH, a alcalinidade e a amônia na piscicultura**. Grupo Integrado de Aquicultura, 2018. Disponível em: <<https://gia.org.br/portal/a-relacao-entre-o-ph-a-alcalinidade-e-a-amonia-na-piscicultura/>>. Acesso em: 20 jul. 2021.

ZASOSKI, R.J; BURAU. R. G. A rapid nitric acid digestion method for multi-element tissue analysis. **Commun. Soil Sci. Plant Anal**, v. 8, p. 425–443, 1977.