

UFRRJ
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO
SOLO

DISSERTAÇÃO

Emissão de Óxido Nitroso e Metano Proveniente da
Vinhaça em Lagoas e Canais de Distribuição e Após
Ferti-irrigação

Débora da Silva Paredes

2011



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO**

**EMISSÃO DE ÓXIDO NITROSO E METANO PROVENIENTE DA
VINHAÇA EM LAGOAS E CANAIS DE DISTRIBUIÇÃO E APÓS
FERTI-IRRIGAÇÃO**

DÉBORA DA SILVA PAREDES

Sob a Orientação do Pesquisador
Robert Michael Boddey

e Co-Orientação do Professor
Bruno José Rodrigues Alves

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração Ciência do Solo.

Seropédica, RJ
Fevereiro de 2011

633.618

P227e

T

Paredes, Débora da Silva, 1987-

Emissão de óxido nitroso e metano proveniente da vinhaça em lagoas e canais de distribuição e após ferti-irrigação / Débora da Silva Paredes – 2011.

90 f.; il.

Orientador: Robert Michael Boddey.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Agronomia.

Bibliografia: f. 70-75

1. Cana-de-açúcar – Adubos e fertilizantes – São Paulo (Estado) – Teses. 2. Solos – Poluição - Teses. 3. Solos – Movimento de fertilizantes - Teses. 4. Gases estufa – Teses. 5. Poluição ácida de rios, lagos etc – São Paulo (Estado) – Teses. 6. Poluição agrícola – Teses. I. Boddey, Robert Michael, 1948. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Agronomia. III. Título.

É permitida a cópia parcial ou total desta Dissertação, desde que seja citada a fonte.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA – CIÊNCIA DO SOLO

DÉBORA DA SILVA PAREDES

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, área de Concentração em Ciência do Solo.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 28/02/2011

Robert Michael Boddey. Ph.D. Embrapa Agrobiologia
(Orientador)

Eduardo Lima. Dr. UFRRJ

Claúdia Pozzi Jantalia. Dr^a. Embrapa Agrobiologia

“Suba o primeiro degrau com fé. Não é necessário que você veja toda a escada. Apenas dê o primeiro passo.”

Martin Luther King

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus familiares e amigos por me acompanharem com muito carinho e atenção durante toda essa jornada.

Em especial:

Aos meus pais, Paulo César Paredes e Aurelina Rodrigues da Silva Paredes, meus primeiros mestres, que dedicam suas vidas a me apoiar e ensinar o mais importante da vida.

A minha irmã Daniele da Silva Paredes, por todos os momentos que passamos juntas.

Ao meu amado Gleyson dos Santos, pelo companheirismo e dedicação.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por mais essa vitória.

Aos meus pais Aurelina e Paulo César Paredes e a minha irmã Daniele por estarem sempre ao meu lado.

Aos meus familiares, que sempre torceram por mim e me apoiaram em todos os momentos dessa jornada e de minha vida.

Ao meu amado Gleyson, por todo amor e paciência de sempre.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, em especial a todos os funcionários da Coordenação do Curso de Pós Graduação em Agronomia - Ciência do Solo e do Departamento de Solos.

Aos queridos professores do Instituto de Agronomia, pelos ensinamentos e por toda dedicação de sempre.

Aos amigos de curso, pela colaboração e pelos agradáveis momentos juntos. Em especial a minha querida amiga Ana Carolina, que esteve ao meu lado durante todo o curso de graduação e pós-graduação, ajudando em todos os momentos fáceis e difíceis.

A minha amiga Fernanda Caetano pela elaboração do diagrama de distribuição da vinhaça presente nessa dissertação.

A Embrapa Agrobiologia, pela oportunidade e apoio no desenvolvimento dos trabalhos.

Aos Pesquisadores Robert Michael Boddey (BOB), Segundo Urquiaga, Claudia Pozzi Jantalia e em especial ao Dr. Bruno José Rodrigues Alves pela orientação nesse trabalho e por todo apoio, amizade, confiança e ensinamentos de sempre.

Aos colegas do grupo de ciclagem de nutrientes, em especial aos amigos Seleno e Fernando Zuchello pela ajuda de sempre na coleta de vinhaça e na execução dos experimentos, pela convivência e apoio em todos os momentos de execução desse trabalho.

Ao Pessoal do Laboratório de Solos (Altiberto, Monalisa, Gisele, Roberto Grégio e Roberto Andrade), da casa-de-vegetação (Aurélio, Roberto Carlos e Sérgio), do campo experimental (em especial ao Ernani Correa), da Manutenção (Mazinho e Carlinhos) e a todos os funcionários da Embrapa Agrobiologia, pela execução desse trabalho.

A CAPES, pela concessão da bolsa de estudo e ao CNPQ e a FAPERJ pelo financiamento dos projetos.

E a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho,

Muito Obrigada!

BIOGRAFIA

Débora da Silva Paredes, filha de Paulo César Paredes e Aurelina Rodrigues da Silva Paredes, nasceu em 13 de junho de 1987, na cidade de Mesquita, estado do Rio de Janeiro.

Em 2009 graduou-se em Agronomia pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Durante sua graduação sempre esteve envolvida com estágios e projetos de pesquisa, sendo estagiária de Iniciação Científica pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro no Departamento de Fitotecnia e bolsista de Iniciação Científica pela Embrapa Agrobiologia na área de Ciclagem de Nutrientes. Ingressou no Curso de Pós-Graduação em Agronomia-Ciência do Solo da UFRRJ em março de 2009, concluindo seu trabalho de dissertação de Mestrado na presente data.

RESUMO GERAL

PAREDES, Débora da Silva. **Emissão de óxido nitroso e metano proveniente da vinhaça em lagoas e canais de distribuição e após ferti-irrigação.** 2011. 90f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo) - Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2011.

A vinhaça, principal subproduto da produção de etanol, possui características químicas que podem levar à produção de N_2O e CH_4 . Este estudo teve como objetivo avaliar o potencial de emissão de N_2O e CH_4 de lagoas e canais de distribuição de vinhaça, assim como as emissões resultantes da aplicação da vinhaça no solo. As emissões de gases de efeito estufa (GEE) provenientes das lagoas e canais de distribuição foram quantificadas em usina do Estado de São Paulo, sendo avaliadas desde a liberação da usina até um ponto mais distante, localizado a aproximadamente 10 km. Foram avaliadas três lagoas de armazenamento e quatro seções de canais de distribuição. Nas lagoas, câmaras estáticas utilizadas para a coleta dos gases foram colocadas em cinco diferentes pontos, enquanto nos canais, foram utilizadas quatro câmaras por seção espaçadas a cada 40 metros. A quantidade de CH_4 dissolvida na vinhaça foi medida em uma usina em Campos dos Goytacazes – RJ. A vinhaça dessa usina também foi utilizada para avaliar a influência do lodo acumulado no fundo dos canais e lagoas sobre as emissões de CH_4 , o que foi feito em casa-de-vegetação na Embrapa Agrobiologia. Para avaliação das emissões provenientes da aplicação de vinhaça ao solo, realizaram-se dois experimentos, sendo um em casa-de-vegetação e um em campo, ambos em área experimental da Embrapa Agrobiologia. Nesses experimentos, além das emissões diretas de N_2O , foram avaliadas as perdas por volatilização de NH_3 , que são utilizadas para cálculos de emissões indiretas de N_2O . Em casa-de-vegetação, os tratamentos foram aplicação de vinhaça fresca e velha, torta de filtro, uréia e controle. Numa segunda etapa de casa-de-vegetação, e no experimento de campo, os tratamentos adotados foram vinhaça, uréia, vinhaça com posterior aplicação de uréia, uréia com posterior aplicação de vinhaça e controle. As maiores emissões de N_2O e CH_4 foram obtidas nos canais com circulação de vinhaça; em média, $4,23 \pm 0,14 \text{ mg N-N}_2\text{O m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e $515,1 \text{ g CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. A quantidade de CH_4 dissolvido presente nas amostras de vinhaça foi em média de $2,55 \mu\text{g CH}_4 \text{ ml}^{-1}$ vinhaça. A adição de lodo à vinhaça elevou em 4 vezes os fluxos de CH_4 . Com a aplicação de vinhaça ao solo, as maiores percentagens de perda de N na forma de N_2O foram para o tratamento vinhaça, que representou 15%, em condições de casa-de-vegetação, e 0,6 % e 2,5%, para a primeira e a segunda etapa de campo, respectivamente. Apenas o tratamento uréia apresentou resultados significativos de perdas de N por volatilização de NH_3 , sendo as maiores em casa-de-vegetação (32 %) e na primeira etapa do ensaio em campo (28,6% do N aplicado), e a menor, de 2,5 % na segunda etapa de campo. O armazenamento e a distribuição de vinhaça por lagoas e canais de terra a céu aberto representam importantes fontes de CH_4 para a atmosfera, enquanto que sua aplicação no solo favorece a emissão de N_2O , restrita aos 3 primeiros dias após a sua aplicação. A volatilização de NH_3 não ultrapassou 6 % do N existente na vinhaça.

Palavras-chave: Etanol. Gases de efeito estufa. Vinhoto. Adubação. Cana-de-açúcar.

GENERAL ABSTRACT

PAREDES, Débora da Silva. **Nitrous oxide and methane derived from vinasse lagoons and distribution channels and after ferti-irrigation.** 2011. 90p. Dissertation (Master Science in Agronomy, Soil Science) – Agronomy Institute, Soils Department, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2011.

The vinasse, the main residue from ethanol production, has chemical characteristics that can lead to production of N_2O and CH_4 . This study aimed to evaluate the potential emission of N_2O and CH_4 from vinasse lagoons and distribution channels, and the emissions resulting from the application of vinasse in soil. Emissions of greenhouse gases (GHG) from the lagoons and channels were quantified in a sugar mill plant of São Paulo, being evaluated from the release of the plant until a point farther, at approximately 10 km far. Three lagoons and four channel sections were considered. Static chambers used to gas sampling were placed at five different points in each lagoon, whilst four chambers spaced every 40 meters were used for each channel section. The amount of dissolved CH_4 in vinasse was measured at a plant in Campos dos Goytacazes - RJ. The vinasse of this plant was also used to evaluate the contribution of accumulated mud at the bottom of the channels and lagoons on the emissions of CH_4 , which was done in a greenhouse at Embrapa Agrobiologia. For the evaluation of N_2O emissions from the application of vinasse to soil, two experiments, one in a greenhouse and another in the field were carried out, both in the experimental area of Embrapa Agrobiologia. In these experiments, the direct N_2O emissions were assessed along with losses through NH_3 volatilization, which are used for calculations of indirect emissions of N_2O . For the greenhouse, the treatments applied were fresh and old vinasse, filter cake, urea and control. In a second step, at the greenhouse and at field conditions, the treatments were vinasse, urea, urea with a subsequent application of vinasse, vinasse with a subsequent application of urea and control. The largest N_2O and CH_4 emissions were obtained in the vinasse channels; on average, $4.23 \pm 0.14 \text{ mg N}_2\text{O-N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ and $515.1 \text{ g CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. The amount of dissolved CH_4 present in samples of vinasse was an average of $2.55 \mu\text{g CH}_4 \text{ mL}^{-1}$ vinasse. The addition of mud to the vinasse increased 4 folds CH_4 fluxes. With the application of vinasse to soil, the highest percentages of N emissions as N_2O were found for the vinasse treatment, which represented 15% under greenhouse conditions, and 0.6% and 2.5% for the first and second phases of the field experiment, respectively. Only the urea treatment showed significant N losses through NH_3 volatilization, the highest under greenhouse (32%) and in the first phase of the field experiment (28.6% of applied N), and the lowest (2.5%) in the second phase of the field experiment. The storage of vinasse in lagoons and its distribution by channels are important sources of CH_4 to the atmosphere, whilst its application to soil favors N_2O emissions, restricted to the first 3 days after application. The volatilization of NH_3 did not exceed 6% of N existing in the vinasse.

Keywords: Ethanol. Greenhouse gases. Stillage. Fertilization. Sugarcane.

ÍNDICES DE TABELAS

Tabela 1. Caracterização físico-química da vinhaça; média de 64 amostras de 28 usinas do Estado de São Paulo.....	6
Tabela 2. Caracterização das seções de canais avaliadas.	20
Tabela 3. Quantidade de CH ₄ dissolvido na vinhaça que pode ser emitido no momento da aspersão da cana de açúcar.	25
Tabela 4. Fluxos de CH ₄ proveniente da vinhaça pura e com adição de lodo do fundo do canal de distribuição da vinhaça.	27
Tabela 5. Caracterização da vinhaça das lagoas e dos canais avaliados	27
Tabela 6. Estimativa da vazão nos canais com circulação de vinhaça.	28
Tabela 7. Emissões de N ₂ O de vinhaça existente em lagoas e canais de distribuição, e de canais sem vinhaça.	29
Tabela 8. Emissões de CH ₄ de vinhaça existente em lagoas e canais de distribuição, e de canais sem vinhaça.	30
Tabela 9. Dose de aplicação dos tratamentos vinhaça fresca, vinhaça velha, uréia, torta de filtro e controle na primeira etapa do experimento em casa-de-vegetação.....	38
Tabela 10. Relação entre a quantidade de N aplicado e N perdido na forma de N ₂ O e NH ₃ ..	46
Tabela 11. Emissões de CH ₄ dos tratamentos vinhaça, uréia e controle no primeiro dia da segunda etapa do experimento de casa-de-vegetação, com coleta a cada três horas....	47
Tabela 12. Parâmetros químicos do solo ao final do experimento em condições controladas.	47
Tabela 13. Análise de solo realizada antes da instalação do experimento de cana-de-açúcar em condições de campo.	48
Tabela 14. Relação entre a quantidade de N aplicado e de N perdido na forma de N ₂ O e NH ₃ nos três primeiros dias de avaliação da primeira etapa do experimento em condições de campo.	54
Tabela 15. Relação entre a quantidade de N aplicado e de N perdido na forma de N ₂ O e NH ₃ após os três primeiros dias de avaliação da primeira etapa do experimento em condições de campo.	54
Tabela 16. Relação entre a quantidade de N aplicado e de N perdido na forma de N ₂ O e NH ₃ durante todo o período de avaliação da primeira etapa do experimento em condições de campo.	55
Tabela 17. Relação entre a quantidade de N aplicado e de N perdido na forma de N ₂ O e NH ₃ nos três primeiros dias de avaliação da segunda etapa do experimento em condições de campo.....	61
Tabela 18. Quantidades de N aplicado e de N perdido na forma de N ₂ O e NH ₃ após os três primeiros dias de avaliação da segunda etapa do experimento em condições de campo.	62
Tabela 19. Quantidades de N aplicado e de N perdido na forma de N ₂ O e NH ₃ durante todo o período de avaliação na segunda etapa do experimento em condições de campo.....	62
Tabela 20. Caracterização da vinhaça aplicada nos experimentos de campo.	63

ÍNDICES DE FIGURAS

Figura 1. Evolução da produção de etanol e açúcar no Brasil.....	3
Figura 2. Fluxograma simplificado da produção de açúcar e álcool e dos subprodutos oriundos dessa produção.....	4
Figura 3. Avaliação da influência do lodo acumulado no fundo dos reservatórios na emissão de GEE. (A) – Visão geral do experimento e (B) – Coleta do gás.....	18
Figura 4. Distribuição média das chuvas ao longo do ano, com base em dados de precipitação coletados durante oito anos no mesmo município da usina avaliada (CIIAGRO, 2010). As barras indicam o erro padrão das médias.	18
Figura 5. Representação dos pontos avaliados ao longo do processo de distribuição da vinhaça na Usina avaliada.....	19
Figura 6. Câmara flutuante utilizada para coleta de amostra de gás nas lagoas e canais com circulação de vinhaça.....	21
Figura 7. Câmara estática utilizada para coleta de gás em canais sem circulação de vinhaça.....	22
Figura 8. Visão geral do posicionamento das câmaras a cada 40 metros nos canais com circulação de vinhaça.....	23
Figura 9. Solubilidade do metano em água.....	25
Figura 10. Emissão de N-N ₂ O do solo sob condições controladas de casa-de-vegetação com a aplicação dos tratamentos de uréia, vinhaça velha, vinhaça fresca, torta de filtro e controle para todo o período de avaliação (A) e de forma amplificada para o período iniciado após três dias (B). As barras indicam o erro padrão das médias.	43
Figura 11. Emissão de N-N ₂ O do solo, sob condições controladas de casa-de-vegetação, com a aplicação dos tratamentos de uréia, vinhaça fresca e controle durante os primeiros quatro dias, sendo a avaliação feita a cada três horas. As barras indicam o erro padrão das médias.....	44
Figura 12. Emissão de N-N ₂ O do solo, sob condições controladas de casa-de-vegetação, após os primeiros quatro dias (Figura 11), com a aplicação de vinhaça no tratamento que continha uréia e de uréia no tratamento que continha vinhaça, sendo a avaliação feita diariamente, durante cinco dias. As barras indicam o erro padrão das médias.	44
Figura 13. Teor de Nitrato e Amônio no solo durante o período de avaliação da primeira etapa para os tratamentos de torta de filtro, uréia, vinhaça fresca, vinhaça velha e controle.....	45
Figura 14. Temperatura (°C) e Espaço poroso saturado com água (% EPSA) durante o período de avaliação, sendo utilizados os valores médios de todos os tratamentos.....	46
Figura 15. Dados de precipitação, temperatura do ar e temperatura do solo na camada de 0-5 cm nas condições de campo para a primeira etapa do experimento de campo. Os dados de temperatura do solo foram coletados no momento da amostragem de N ₂ O entre 08h e 10 h.....	48
Figura 16. % Espaço poroso saturado por água (%EPSA) na primeira etapa do experimento de campo.....	49
Figura 17. Emissão de N-N ₂ O do solo na primeira etapa do experimento de campo para todo o período de avaliação (A), e de forma amplificada para o período iniciado após 3 dias da última aplicação de tratamentos (B). As barras indicam o erro padrão das médias.....	50
Figura 18. Teor de Nitrato no solo, de 0-10 cm (A) e de 10-20 cm (B), durante o período de avaliação do primeiro experimento sob condições de campo para os tratamentos de	

	Vinhaça, Uréia, Vinhaça+Uréia, Uréia+Vinhaça e Controle. As barras indicam o erro padrão das médias.....	51
Figura 19.	Teor de Amônio no solo, de 0-10 cm (A) e de 10-20 cm (B), durante o período de avaliação do primeiro experimento sob condições de campo para os tratamentos de Vinhaça, Uréia, Vinhaça+Uréia, Uréia+Vinhaça e Controle. As barras indicam o erro padrão das médias.....	52
Figura 20.	Volatilização de N-NH ₃ quantificado a cada três dias para cada tratamento no primeiro experimento em condições de campo. As barras indicam o erro padrão das médias.....	53
Figura 21.	Dados de precipitação, temperatura do ar e temperatura do solo na camada de 0-5 cm na segunda etapa em condições de campo. Os dados de temperatura do solo foram coletados no momento da amostragem de N ₂ O entre 08h e 10 h.	55
Figura 22.	Espaço poroso saturado por água (%EPSA) na segunda etapa do experimento de campo.....	56
Figura 23.	Emissão de N-N ₂ O para todo o período de avaliação da segunda etapa do experimento de campo (A) com amplificação dos fluxos observados após os três primeiros dias da última aplicação dos tratamentos (B). As barras indicam o erro padrão das médias.....	57
Figura 24.	Teor de Nitrato no solo, de 0-10 cm (A) e de 10-20 cm (B), durante o período de avaliação do segundo experimento sob condições de campo para os tratamentos de Vinhaça, Uréia, Vinhaça+Uréia, Uréia+Vinhaça e Controle. As barras indicam o erro padrão das médias.....	58
Figura 25.	Teor de Amônio no solo, de 0-10 cm (A) e de 10-20 cm (B), durante o período de avaliação do segundo experimento sob condições de campo para os tratamentos de Vinhaça, Uréia, Vinhaça+Uréia, Uréia+Vinhaça e Controle. As barras indicam o erro padrão das médias.....	59
Figura 26.	Volatilização de N-NH ₃ quantificado a cada três dias para cada tratamento no segundo experimento em condições de campo. As barras indicam o erro padrão das médias.....	60

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1 Cana-de-açúcar	3
2.2 Vinhaça.....	5
2.3 Emissão de Gases de Efeito Estufa.....	8
2.4 Volatilização de Amônia	10
3. CAPÍTULO I – EMISSÃO DE ÓXIDO NITROSO E METANO PROVENIENTE DA VINHAÇA EM LAGOAS E CANAIS DE DISTRIBUIÇÃO.	12
3.1 RESUMO.....	13
3.2 ABSTRACT	14
3.4 MATERIAL E MÉTODOS	17
3.4.1 Avaliação do CH ₄ dissolvido na vinhaça em diferentes pontos de distribuição na Usina.....	17
3.4.2 Avaliação da influência do lodo presente nos canais de vinhaça na emissão de CH ₄	17
3.4.3 Emissão de CH ₄ e N ₂ O em lagoas e canais de distribuição de vinhaça.....	18
3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
3.5.1 Avaliação do metano dissolvido na vinhaça em diferentes pontos de distribuição na Usina.....	25
3.5.2 Avaliação da influência do lodo presente nos canais de vinhaça na emissão de metano (CH ₄).....	26
3.5.3 Emissão de CH ₄ e N ₂ O em lagoas e canais de distribuição de vinhaça.....	27
3.6 CONCLUSÕES.....	32
4. CAPÍTULO II – EMISSÃO DE ÓXIDO NITROSO E METANO E VOLATILIZAÇÃO DE AMÔNIA PROVENIENTE DA VINHAÇA APLICADA AO SOLO EM CONDIÇÕES DE CASA-DE-VEGETAÇÃO E DE CAMPO.....	33
4.1 RESUMO.....	34
4.2 ABSTRACT	35
4.3 INTRODUÇÃO	36
4.4 MATERIAL E MÉTODOS	38
4.4.1 Emissão de N ₂ O, CH ₄ e volatilização de NH ₃ proveniente da vinhaça aplicada ao solo em condições controladas.....	38
4.4.2 Emissão de N ₂ O e volatilização de NH ₃ de vinhaça aplicada ao solo em condições de campo.....	40
4.5 RESULTADOS	42
4.5.1 Emissão de N ₂ O, CH ₄ e volatilização de NH ₃ proveniente da vinhaça aplicada ao solo em condições controladas.....	42
4.5.2 Emissão de N ₂ O e volatilização de NH ₃ de vinhaça aplicada ao solo em condições de campo.....	48
4.6 DISCUSSÃO	64
4.6.1 Emissões de óxido nitroso e metano.....	64
4.6.2 Volatilização de amônia	66
4.7 CONCLUSÕES.....	68

5. CONCLUSÕES GERAIS	69
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70

1. INTRODUÇÃO GERAL

Introduzida no Brasil pelos portugueses em 1532, a cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) tornou-se, já no período colonial, uma das principais fontes de recursos financeiros devido ao grande valor do açúcar no mercado internacional.

Com o advento da crise do petróleo em 1975 essa cultura voltou a exercer papel fundamental no país, quando foi criado o Programa Nacional do Álcool (Proálcool) que visava à substituição em larga escala dos combustíveis veiculares derivados de petróleo por álcool. Esse programa, que teve seu auge entre 1983 e 1988, levou ao aumento expressivo da venda de carros movidos à álcool, além da expansão da área de produção de cana-de-açúcar e da indústria alcooleira.

Atualmente, a área ocupada pela cana-de-açúcar no País está em ampliação, passando de cerca de 6 Mha plantados em 2006 para 9,9 Mha já em 2010 (IBGE, 2010). Segundo Soares et al. (2009), essa rápida expansão pode ser atribuída a uma expectativa de aumento do consumo interno e de exportações de álcool combustível, devido ao alto preço internacional do petróleo em 2008 e a pressão internacional para o aumento da utilização de combustíveis renováveis.

O Brasil é líder mundial na produção de cana-de-açúcar, tendo processado cerca de 569 milhões de toneladas na safra 2008/2009, sendo 90% do total na principal região produtora do País, a Centro-Sul, e 10% no Nordeste (UNICA, 2010).

Os números finais da safra 2009/2010 na região Centro-Sul do país mostram um crescimento de 7,32% da moagem de cana-de-açúcar em relação à safra 2008/2009, com 541,94 milhões de toneladas computadas entre o início da safra 2009/10 e 31 de março de 2010. Desse total, 42,59% foi destinado à produção de açúcar e 57,41% para o etanol (CANA OESTE, 2010). Esses dados comprovam que apesar de inicialmente a cultura de cana-de-açúcar ter sido utilizada quase exclusivamente para a produção de açúcar, nas últimas décadas essa se tornou um novo paradigma de energia limpa e renovável.

O aumento significativo da produção de álcool no país acarreta também na geração de grande quantidade de subprodutos, dentre os quais se destaca a vinhaça, que é produzida em uma taxa média de 13 litros para cada litro de álcool, sendo considerada, portanto o principal subproduto da indústria sucroalcooleira, principalmente nas agroindústrias brasileiras. Segundo dados da UNICA (2010), a produção de etanol no Brasil na safra 2008/2009 atingiu cerca de 27,5 bilhões de litros, levando a uma produção de vinhaça em torno de 357,5 bilhões de litros no mesmo período.

Atualmente com o lançamento de carros bicombustível, com o aumento das exportações e a criação de um mercado de créditos de carbono, um dos maiores desafios na produção do álcool é que essa ocorra de modo sustentável para atender as demandas interna e mundial.

A sustentabilidade de biocombustíveis, como o etanol, pressupõe um balanço energético (razão entre a energia total contida no biocombustível produzido e a energia fóssil investida em sua produção) positivo, e redução nas emissões de gases de efeito estufa (GEE) em comparação aos combustíveis fósseis que eles substituem.

Em todas as fases do cultivo da cana-de-açúcar há emissão de GEE. Como por exemplo, na produção e disposição dos subprodutos como vinhaça e bagaço, sendo os principais gases emitidos o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄) e o óxido nitroso (N₂O) (OLIVEIRA et al., 2009). Portanto, para a avaliação do balanço de GEE na produção de etanol é necessário quantificar todas as emissões ao longo de todo o ciclo produtivo da cana-de-açúcar, inclusive na gestão dos subprodutos gerados na indústria.

Após diversos estudos realizados, especialistas brasileiros chegaram a um consenso de que o balanço energético na produção de etanol a partir da cana-de-açúcar é de aproximadamente 9 (SOARES et al., 2009). Porém, a existência de poucos ou de nenhum dado sobre a emissão de N_2O e CH_4 da vinhaça, faz com que na maioria dos estudos o balanço final de GEEs seja estimado apenas com base nos fatores de emissão propostos pelo IPCC, ou até mesmo desprezados, o que pode levar a um erro no cálculo desse balanço.

A vinhaça possui características como pH próximo de 4, cerca de $6,6 \text{ g L}^{-1}$ de sólidos dissolvidos voláteis (SDV) e 356 mg L^{-1} de N (ELIA NETO & NAKAHONDO, 1995). Os sólidos voláteis, como acetato, são precursores de CH_4 , enquanto que o N pode proporcionar emissões de N_2O .

De acordo com dados do IPCC (2006), um kg de CH_4 na atmosfera tem um potencial de aquecimento global (efeito estufa) 21 vezes maior do que a de CO_2 , enquanto que um kg de N_2O apresenta potencial 310 vezes maior.

Dessa forma, uma emissão aparentemente pequena de CH_4 durante o processo de fermentação da vinhaça tem efeito significativo em termos de potencial de aquecimento global, e, portanto, eleva o “carbon footprint” do etanol. Além disso, no trajeto da usina até o campo, a vinhaça é transportada em canais, na maioria dos casos a céu aberto, os quais resultam em emissão de GEE para atmosfera, embora pouco se conheça a respeito (OLIVEIRA et al., 2009).

O aumento programado da produção de etanol, previsto para alcançar 66 bilhões de litros em 2030 (MME, 2007), ampliará consideravelmente o volume de vinhaça produzido, tornando indispensável o desenvolvimento de pesquisas sobre a real contribuição desse subproduto para o efeito estufa, além do desenvolvimento de alternativas de disposição e aproveitamento desse efluente.

Dessa forma, o presente estudo teve como objetivo geral avaliar o potencial de emissão de N_2O e CH_4 de lagoas e canais de distribuição de vinhaça, assim como as emissões resultantes da aplicação da vinhaça no solo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

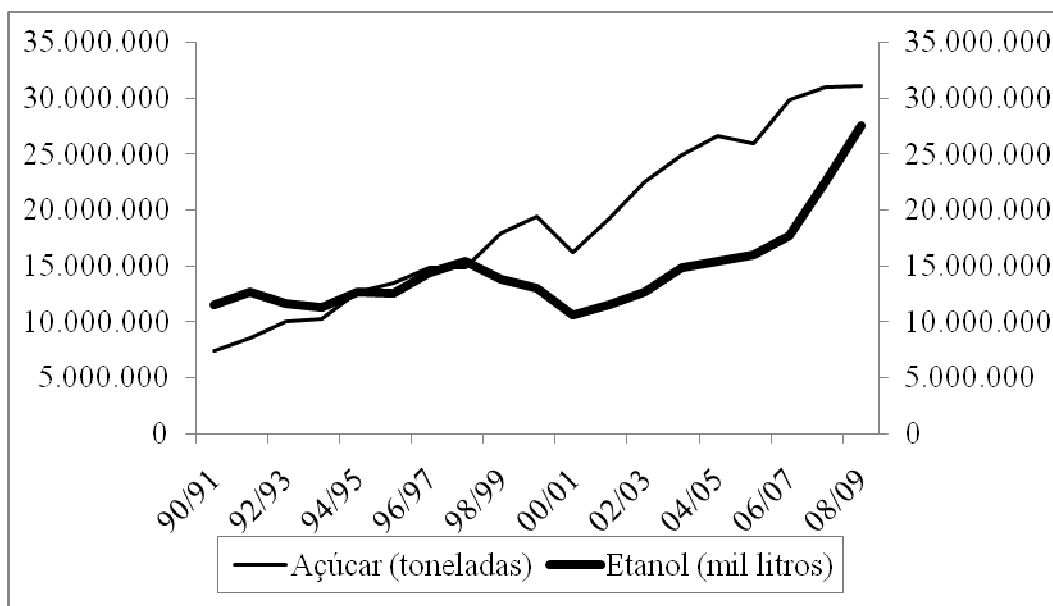
2.1 Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar é uma planta semiperene, pertencente à família Poaceae, originária do sudeste da Ásia, que se destaca pelo seu elevado potencial para transformar energia solar em energia química, representada principalmente pela sacarose.

Sua importância pode ser atribuída à sua múltipla utilização, já que a mesma pode ser empregada *in natura*, sob a forma de forragem, para alimentação animal, ou como matéria prima para a fabricação de rapadura, melado, aguardente, açúcar e álcool (AMARAL et al., 2001).

É cultivada numa extensa área territorial, compreendida entre os paralelos 35° de latitude Norte e Sul do Equador, apresentando melhor comportamento nas regiões quentes. O clima ideal é aquele que apresenta duas estações distintas, uma quente e úmida, para proporcionar a germinação, perfilhamento e desenvolvimento vegetativo, seguido de outra fria e seca, para promover a maturação e conseqüente acúmulo de sacarose nos colmos, sendo a melhor temperatura para essa cultura em torno de 30° a 34°C (AMARAL et al., 2001). Por essa razão, a produção de cana-de-açúcar no mundo está localizada predominantemente na faixa tropical do planeta, nos países em desenvolvimento da América Latina, África e do Sudeste Asiático, sendo a produção mundial de aproximadamente 1,5 bilhão de toneladas (UNICA, 2010).

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, tendo processado cerca de 569 milhões de toneladas na safra 2008/2009. O país também é o maior produtor e exportador de açúcar, sendo responsável, em termos mundiais, por aproximadamente 20% da produção e 40% das exportações. A produção de açúcar no Brasil na safra 2008/2009 atingiu cerca de 31,3 milhões de toneladas, dois quais cerca de 21,1 milhões foram destinados à exportação. Já com relação à produção de etanol, o país ocupa a segunda posição no ranking mundial, com uma produção de aproximadamente 27,5 bilhões de litros na safra 2008/2009, sendo ultrapassado apenas pelos Estados Unidos (MAPA, 2009; UNICA, 2010).



Fonte: UNICA (2010)

Figura 1. Evolução da produção de etanol e açúcar no Brasil.

Atualmente no país existem 434 usinas cadastradas, sendo 250 unidades mistas, 16 produtoras de açúcar e 168 produtoras de álcool (MAPA, 2010).

Do processo de industrialização da cana-de-açúcar, obtêm-se como principais produtos o açúcar e o álcool, além dos subprodutos oriundos dessa produção como a vinhaça, a torta de filtro, o bagaço, dentre outros (Figura 2).

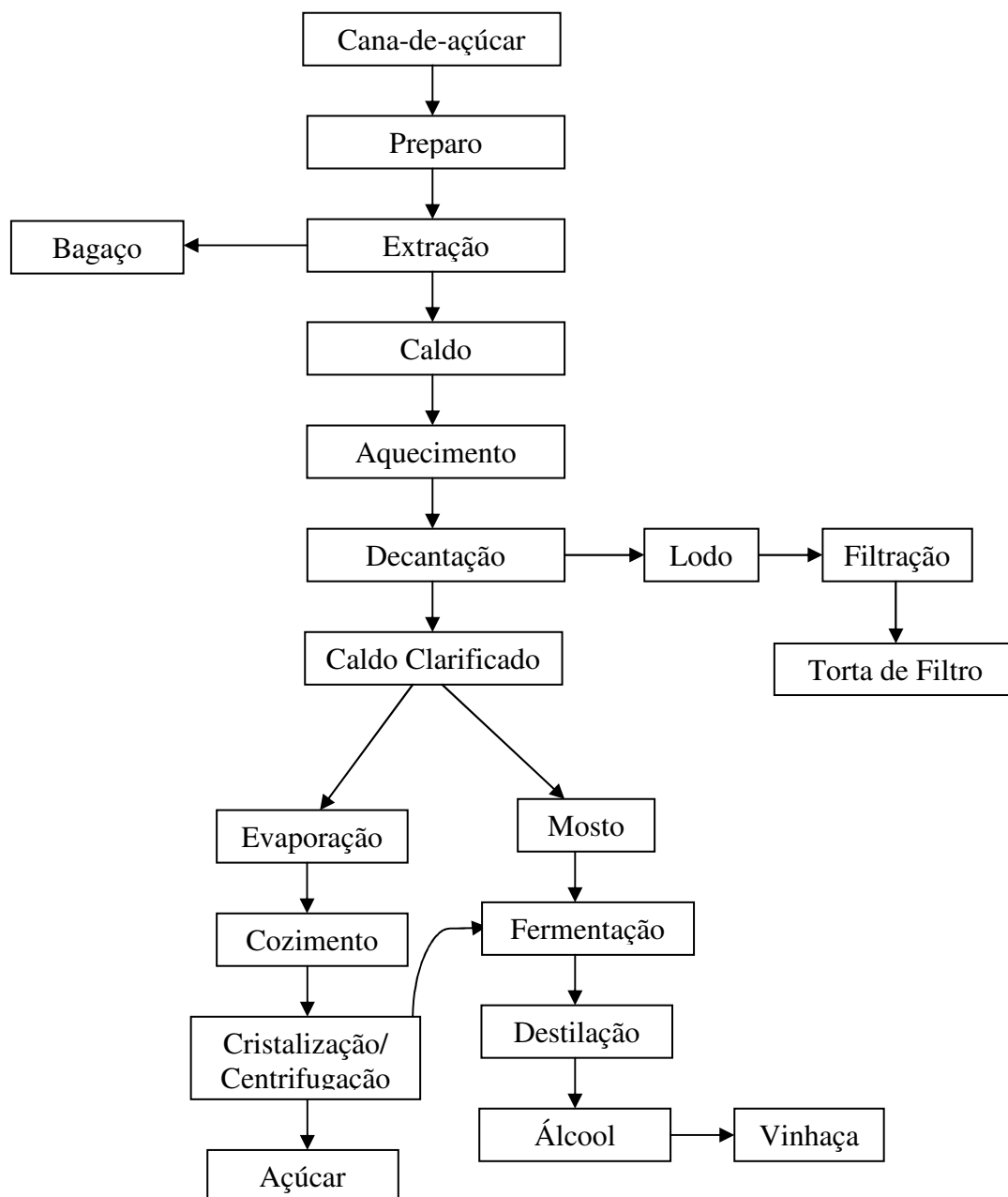


Figura 2. Fluxograma simplificado da produção de açúcar e álcool e dos subprodutos oriundos dessa produção.

A agroindústria canavieira, em razão de extensas áreas de produção, é geradora de grandes quantidades de subprodutos, dos quais se destaca a vinhaça devido à grande quantidade com que essa é produzida, principalmente nas agroindústrias brasileiras. Entretanto, pela natureza orgânica, ausência de contaminantes e baixa concentração de metais e outros compostos indesejáveis, esses subprodutos tem alto valor agregado. São utilizados

como fertilizantes ou como fonte de energia e, dessa forma, contribuem para maior eficiência do sistema produtivo da cana-de-açúcar.

Avanços tecnológicos nos processos e equipamentos industriais foram responsáveis pela geração de menores quantidades de subprodutos por tonelada de cana moída. A água de lavagem da cana, consumida em grandes quantidades no passado, teve seu uso racionalizado pela introdução de processos de reciclagem ou mesmo pela ausência de lavagem da cana nos sistemas de colheita mecanizada. Já a quantidade de vinhaça gerada por tonelada de cana, em média de 13 litros, também diminuiu por causa da maior eficiência, tanto da fermentação como do processo de destilação, chegando a reduzir pela metade a quantidade de vinhaça produzida quando o teor alcoólico da fermentação chega a 16%. Essa diminuição também ocorreu para o bagaço, devido principalmente a adoção de cultivares de cana com maior riqueza em açúcar e menor teor de fibra, além da utilização desse subproduto para a geração de energia (IVO et al., 2008).

A utilização agrícola dos subprodutos da agroindústria canavieira passou por várias mudanças ao longo dos anos. Além da preocupação com a maior eficiência agrônômica e a otimização no gerenciamento do uso desses subprodutos, a maior consciência ecológica mundial, desenvolvida após os anos de 1990, exigiu que o setor reduzisse a quantidade de subprodutos gerados e a contaminação do lençol freático em consequência dos elementos químicos lixiviados. E mais recentemente, devido à preocupação mundial com o aquecimento global, as emissões de GEE provenientes da produção da cana tornaram-se alvo de estudos.

2.2 Vinhaça

A vinhaça, também conhecida como vinhoto, calda, tiborna, restilo, garapão, vinhote, caxixi, mosto, *still bottoms*, *slops*, *vinasse*, *dunder*, *stillage*, *cachaza*, entre outras definições, é o subproduto líquido gerado pelas destilarias de álcool ao se efetuar a separação do etanol do mosto fermentado, caracterizada principalmente pela alta demanda biológica de oxigênio (DBO). Sua produção está na faixa de 13 litros para cada litro de álcool produzido, o que faz com que a vinhaça seja considerada o principal subproduto da indústria sucroalcooleira (FREIRE & CORTEZ, 2000). Entre os principais elementos químicos que compõe este subproduto tem-se o potássio, o nitrogênio e grande porcentagem de matéria orgânica, porém sua composição é bastante variada (LYRA et al., 2003).

Segundo Ivo et al. (2008), um dos motivos pelo qual a composição da vinhaça é bastante variável, diz respeito a sua origem. Quando se utiliza o caldo de cana para a fermentação, a vinhaça resultante é sempre menos concentrada que a vinhaça proveniente de mosto de melaço ou de mosto misto. Além disso, a concentração da vinhaça varia de usina para usina e, dentro de cada usina, existindo ainda variações nos diversos dias da safra, e até em um mesmo dia, em decorrência da moagem de diferentes cultivares provenientes de variados solos e níveis de fertilidade, entre outros fatores. Segundo Freire & Cortez (2000) essa heterogeneidade da composição da vinhaça torna difícil a recomendação de uma dosagem fixa de vinhaça a ser aplicada como fertilizante, sendo necessário primeiro realizar análise química da vinhaça em questão para que se conheça o equivalente em fertilizante.

Tabela 1. Caracterização físico-química da vinhaça; média de 64 amostras de 28 usinas do Estado de São Paulo.

Descrição	Concentração			Padrão/ litro de álcool
	Mínimos	Média	Máximos	
Caracterização da vinhaça				
pH	3,50	4,15	4,90	-
Temperatura (°C)	65,00	89,16	110,50	-
Demanda bioquímica oxigênio (DBO ₅) (mg/L)	6.680,00	16.949,76	75.330,00	175,13 g
Demanda química oxigênio (DQO ₅) (mg/L)	9.200,00	28.450,00	97.400,00	297,60 g
Sólidos totais (ST) (mg/L)	10.780,00	25.154,61	38.680,00	268,90 g
Sólidos suspensos totais (SST) (mg/L)	260,00	3.966,84	9.500,00	45,71 g
Sólidos suspensos fixos (SSF) (mg/L)	40,00	294,38	1.500,00	2,69 g
Sólidos suspensos voláteis (SSV) (mg/L)	40,00	3.632,16	9.070,00	43,02 g
Sólidos dissolvidos totais (SDT) (mg/L)	1.509,00	18.420,06	33.680,00	223,19 g
Sólidos dissolvidos voláteis (SDV) (mg/L)	588,00	6.579,58	15.000,00	77,98 g
Sólidos dissolvidos fixos (SDF) (mg/L)	921,00	11.872,36	24.020,00	145,21 g
Subprodutos sedimentáveis (RS) 1 hora (mL/L)	0,20	2,29	20,00	24,81 mL
Nitrogênio (mg/L N)	90,00	356,63	885,00	3,84 g
Nitrogênio amoniacal (mg/L N)	1,00	10,94	65,00	0,12 g
Potássio total (mg/L K ₂ O)	814,00	2.034,89	3.852,00	21,21 g
Etanol - CG (mL/L)	0,10	0,88	119,00	9,1 mL
Glicerol (mL/L)	2,60	5,89	25,00	62,1 mL
Levedura (base seca) (mg/L)	114,01	403,56	1.500,15	44,1 g

Adaptada de Elia Neto & Nakahondo (1995).

Devido ao seu elevado poder poluidor, a eliminação da vinhaça era o principal problema das indústrias. Inicialmente, nos anos 50, a vinhaça era despejada diretamente nos rios, o que levava a uma intensa mortandade de peixes. Porém por meio do Decreto-Lei nº 303, de 28 de fevereiro de 1967, ficou proibido à disposição da vinhaça nos rios, lagos e cursos d'água. Após essa proibição, a primeira solução encontrada foi a aplicação da vinhaça nas chamadas *áreas de sacrifício*, que eram áreas muito próximas às destilarias que eram submetidas à deposição de grande quantidade de vinhaça, ano após ano. Estas áreas ficavam praticamente inutilizadas para a agricultura, principalmente pelo efeito de salinidade do solo, tornando-o improdutivo e de difícil remediação.

Com o advento do Proálcool, e conseqüente expansão da indústria alcooleira do país, ocorreu um aumento significativo da produção de álcool, e também da geração de vinhaça, que atingiu cerca de 357 bilhões de litros na safra de 2008/2009 (UNICA, 2010).

Atualmente a principal utilização da vinhaça é a ferti-irrigação, sendo essa uma prática muito difundida entre as usinas e destilarias brasileiras. De modo geral, o uso da vinhaça promove melhorias na produtividade agrícola da cana, benefícios químicos, biológicos e físicos ao solo, além de gerar economia com a aquisição de fertilizantes. Entretanto, quando a mesma é aplicada em excesso, pode causar sérias alterações na qualidade da matéria-prima para a indústria, como a diminuição da qualidade tecnológica do caldo, além de grandes danos ambientais (IVO et al., 2008). Por essa razão, em alguns casos, como o de Estado de São Paulo, essa aplicação é regulamentada por normas como a Norma Técnica CETESB P4.231 que determina todos os critérios e procedimentos para o armazenamento, transporte e aplicação de vinhaça no solo.

A aplicação de vinhaça no solo para fins de fertilidade começou a ser realizada através de gravidade em sulcos, o que ocorreu até o início da década de 70. Posteriormente verificou-se que se a vinhaça fosse aplicada em menores quantidades através de caminhões – tanques os resultados obtidos eram mais satisfatórios, passando-se então a adotar essa técnica. Na tentativa de diminuir custos e melhorar a eficiência de aplicação, começou a ser testada, a aplicação por aspersão, inicialmente com aspersores semifixos, onde a vinhaça era bombeada dos canais principais por motos-bomba, que alimentavam tubulações laterais, onde eram acoplados os aspersores. De aspersores semifixos, o sistema evoluiu para aspersão com canhão hidráulico. De qualquer modo a aspersão foi implantada graças a testes realizados por várias usinas, onde se comprovou a eficiência da aplicação a custo mais baixo que a aplicação por caminhão. Dentre as limitações do caminhão-tanque, destacava-se a compactação do solo, dificuldade de aplicação em dias de chuva, a aplicação em grandes distâncias, o elevado custo operacional, pequeno rendimento diário, e a vazão desuniforme (MUTTON et al., 2007; FREIRE & CORTEZ, 2000).

Inovações tecnológicas na aplicação de vinhaça por ferti-irrigação ainda estão em andamento por meio da utilização de uma barra irrigadora de 36 m a 54 m de largura, com aspersores spray para vazão de $25\text{m}^3\text{ h}^{-1}$ a $150\text{m}^3\text{ h}^{-1}$. A barra é adaptada na extremidade da mangueira do carretel enrolador e permite redução na pressão de aplicação, melhorando a uniformidade (IVO et al., 2008). Além disso, equipamentos de pivô central rebocável também estão sendo testados. Porém pesquisa realizada por Nunes Júnior et al. (2005) em 54 usinas do país, verificou que atualmente a vinhaça é distribuída, preferencialmente, por canais e aplicada por aspersão. De modo que a aplicação via canais representou em média 82,5%, chegando a 100% na região Norte/Nordeste, enquanto que via caminhão a média foi de apenas 17,5%.

Porém, apesar da vinhaça ser uma importante fonte de nutrientes para a cultura de cana-de-açúcar, essa normalmente não possui elevados teores de nitrogênio, o que faz com que seja necessária uma complementação com adubo mineral, uma vez que o nitrogênio é um

dos nutrientes mais requeridos por essa cultura, com valores de recomendação próximos a 120 kg N ha⁻¹ para cana soca com produtividade superior a 100 t ha⁻¹ (ROSSETO & DIAS, 2005).

No Brasil, as culturas de cana e milho consomem mais de 1 milhão de toneladas de N por ano, ou algo próximo a 50% do total de fertilizantes nitrogenados consumidos no País, com base nos números do ano de 2008 (ANDA, 2008). Das diversas fontes de N presentes na agricultura brasileira, as mais utilizadas na cultura da cana são a uréia e o sulfato de amônio (CONTIN, 2007).

Estudo realizado por Schultz (2009) mostrou que a adubação com vinhaça + 80 kg de N ha⁻¹ na forma de uréia incorporada ao solo proporcionou maior rendimento de colmos quando comparado a aplicação de vinhaça ou uréia pura para cana de primeira soca, indicando melhor aproveitamento pela planta do N-fertilizante quando ambos os fertilizantes são aplicados no solo.

Contudo, pouco se conhece sobre os efeitos dessa mistura na dinâmica de nitrogênio no solo, principalmente no que diz respeito às emissões de N₂O e às perdas por volatilização de NH₃. Muitos estudos sobre os efeitos da vinhaça no solo, ao longo do tempo, concluíram que: a vinhaça eleva o pH dos solos, aumenta a CTC, fornece e aumenta a disponibilidade de alguns nutrientes, melhora a estrutura do solo, aumenta a retenção de água e melhora a atividade biológica. A ocorrência de eventuais efeitos negativos causados aos solos e as plantas são relacionados, geralmente, a doses excessivas (IVO et al., 2008). Porém, também são poucos os estudos que avaliaram o real potencial poluidor da vinhaça, principalmente com relação à emissão de gases de efeito estufa provenientes deste subproduto.

Segundo o Plano Nacional de Energia (PNE) 2030 a produção de etanol deverá dobrar nos próximos dez anos, chegando a 48 bilhões de litros já em 2020. Esse aumento na produção de etanol ampliará também o volume de vinhaça produzido, tornando indispensável o desenvolvimento de pesquisas sobre a real contribuição desse subproduto para o efeito estufa, além do desenvolvimento de alternativas de disposição e aproveitamento desse efluente de modo sustentável.

2.3 Emissão de Gases de Efeito Estufa

Para que a substituição das fontes fósseis de energia pelos biocombustíveis possa ser considerada sustentável, é necessário quantificar as emissões de GEE ao longo de todo o ciclo produtivo da cana-de-açúcar, inclusive na gestão dos subprodutos gerados na indústria.

Características químicas da vinhaça como pH próximo de 4, cerca de 6,6 g L⁻¹ de sólidos dissolvidos voláteis (SDV) e 356 mg L⁻¹ de N (Tabela 1), podem levar a produção de N₂O e CH₄, já que os sólidos voláteis, como acetato, são precursores de CH₄, enquanto que o N pode proporcionar emissões de N₂O.

A produção de N₂O no solo ocorre pelos processos microbiológicos de nitrificação e desnitrificação, sendo diversos os fatores que determinam sua formação e emissão. Dentre os principais fatores estão a temperatura, o pH do solo, a presença de NH₄⁺ e NO₃⁻, a matéria orgânica, a porosidade do solo e a umidade. Destes, o fator dominante que regula a formação de N₂O no solo é o espaço poroso saturado por água (EPSA) aliado à temperatura. Assim, solos aerados que apresentem um EPSA de 35 a 60% têm formação de N₂O como um subproduto da nitrificação. Já com o EPSA acima de 70%, ocorrem condições que facilitam as reações de desnitrificação (JANTALIA et al., 2006; DENECA, 2009; DOBBIE & SMITH, 2001). Em ambos os processos, a formação de N₂O somente ocorre se houver substrato e presença de bactérias específicas.

Já o CH₄ é o produto final da decomposição anaeróbica de compostos orgânicos. Sua produção ocorre pelo processo de metanogênese e é realizado por bactérias anaeróbicas obrigatórias, as quais possuem alta especificidade, com habilidade apenas em usar compostos

carbônicos de baixo peso molecular para a produção de energia, como o acetato, o metanol, o etanol, dentre outros. Características como teor de matéria orgânica, teor de água no solo, potencial de redução, pH e temperatura determinam sua formação e emissão para a atmosfera (AGOSTINETTO et al., 2002; PONNAMPERUMA, 1972).

A produção de CH₄ da vinhaça pode ocorrer principalmente nas lagoas de armazenamento e canais de irrigação, já que após a aplicação no solo dificilmente se obtém condições anaeróbicas por período suficiente para a produção do gás. Pouco se conhece sobre a formação e emissão de CH₄ para a atmosfera desses reservatórios de vinhaça, porém as características químicas e as condições de armazenamento sugerem alto potencial. Como o lodo que se deposita e se acumula no fundo dos canais e lagoas de irrigação e pode ser fonte de material orgânico e microorganismos, afetando conseqüentemente a produção de CH₄.

Outra questão diz respeito ao mecanismo de transporte para a atmosfera que deve ocorrer por ebulição e difusão, uma vez que nos canais e nas lagoas de irrigação de vinhaça não há vegetação que permita fluxos através do aerênquima, como ocorre na cultura do arroz. A principal forma de transporte pode ser pelo mecanismo de ebulição, já que a taxa de difusão de CH₄ na água sob temperatura entre 30° e 50°C é muito baixa, cerca de 0,0002 a 0,0003 cm² s⁻¹ (SACHS, 1998), porém são necessários estudos que avaliem esse potencial diretamente nos reservatórios de vinhaça.

Dados do IPCC (2006) mostram que um kg de CH₄ na atmosfera tem um potencial de efeito estufa 21 vezes maior do que a de CO₂, enquanto que um kg de N₂O apresenta potencial 310 vezes maior.

Dessa forma, uma emissão aparentemente pequena de CH₄ e N₂O durante o processo de distribuição e aplicação de vinhaça no solo tem efeito significativo em termos de potencial de aquecimento global, e, portanto, eleva o “carbon footprint” do etanol.

De modo generalizado, as doses de vinhaça variam de 80 a 150m³ por ha⁻¹ ano⁻¹ podendo chegar até valores de 200m³ por ha, as quais carregam consigo significativa quantidade de material orgânico e nutrientes que podem afetar a dinâmica de N no solo. Além disso, de acordo com Soares et al. (2009), como a vinhaça frequentemente contém ao redor de 1 a 2% de carbono solúvel, e a água da lavagem da cana também é contaminada com algo de açúcar, isto poderia resultar em emissões de CH₄ e N₂O.

Atualmente, toda vinhaça produzida em usinas é distribuída nas lavouras de cana-de-açúcar por ferti-irrigação, chegando até os locais de aplicação por canais abertos. A temperatura da vinhaça recém produzida se aproxima dos 100°C, a qual inicialmente é disposta em uma lagoa de armazenamento, e posteriormente vai esfriando-se no canal de distribuição. A produção de metano pode ocorrer na fase termofílica (~60°C) e na mesofílica (~40°C), sendo a última mais ativa. Após a aplicação da vinhaça na lavoura não se espera emissão de CH₄ do solo, ao menos que condições anaeróbicas ocorram por várias horas (SOARES et al., 2009). Ainda assim, não existem estudos que permitam estimar possíveis emissões de CH₄ dos canais de distribuição, portanto, Soares et al. (2009) considerou que um valor arbitrário de 0,2% do carbono contido na vinhaça é emitido como CH₄, estimando a emissão de CH₄ em 2,56 kg ha⁻¹, ou 197,1 kg ha⁻¹ de CO₂ eq..

Com relação às emissões de N₂O, essas têm sido constantemente estimadas com base na metodologia do IPCC (2006) uma vez que não existem dados disponíveis sobre o processo no Brasil. De acordo com a metodologia, cerca de 1% do N aplicado é emitido como N₂O. Considerando-se que se aplicam 80m³ de vinhaça no campo, contendo 20 kg N ha⁻¹, são perdidos anualmente 314 g ha⁻¹ de N₂O, ou 97,3 kg ha⁻¹ de CO₂ eq. (SOARES et al., 2009). Ainda, segundo Soares et al. (2009), no que se refere ao período que vai do plantio a colheita da cultura de cana-de-açúcar, são necessários mais dados sobre as emissões de N₂O e CH₄ originadas da aplicação de fertilizantes e, principalmente, de subprodutos orgânicos, derivados dos compostos tortas de filtro e vinhaça, geralmente aplicados a esta cultura.

Estudo realizado por Amaral Sobrinho et al. (1983) em solo da região canavieira de Campos dos Goytacazes, Norte do Estado do Rio de Janeiro, avaliou o potencial de desnitrificação e imobilização de nitrogênio a partir da aplicação de vinhaça em diferentes doses (0, 100, 200, 400 e 800 m³ ha⁻¹), misturada com nitrato (300 mg N-NO₃⁻ kg⁻¹ de solo). Os resultados obtidos mostraram que quanto maior a dose de vinhaça aplicada maior a emissão de N₂O, sendo os maiores valores obtidos na segunda semana para a dose de 800 m³ ha⁻¹ (24 µg g⁻¹ solo), o que correspondeu a um teor quatro vezes maior que o nível observado na dose de 400 m³ ha⁻¹ (6 µg g⁻¹ solo) na primeira semana. As perdas de N-NO₃⁻ total do sistema sob a forma de N₂O oscilaram entre 1 e 18% para as doses de 0 e 800 m³ ha⁻¹, respectivamente. Esses resultados, segundo o autor, confirmam que a adição de fontes de carbono prontamente metabolizável estimula as taxas de desnitrificação do solo, uma vez que aumenta a atividade microbiana, interferindo na dinâmica do nitrogênio.

Estudo realizado por Oliveira et al. (2009) na usina São Martinho no Nordeste do Estado de São Paulo também mostrou o efeito favorável da vinhaça nas emissões de CH₄ e N₂O ao avaliar a emissão em quatro pontos do canal de distribuição da vinhaça, encontrando valores de CH₄ que variaram de 9.538 a 18.153 mg CO₂ equivalente m⁻² h⁻¹, e de 13 a 22 mg CO₂ equivalente m⁻² h⁻¹ para N₂O. Os maiores valores encontrados para CH₄ seriam decorrentes, provavelmente, da presença dos microrganismos metanogênicos devido às condições de anaerobiose, proporcionadas pela vinhaça. Ainda, segundo Oliveira et al. (2009), a variação na emissão entre os pontos na lagoa e canais mostra a necessidade de amostragem mais representativa em todo o canal de distribuição de vinhaça, além de um melhor acompanhamento das emissões de GEE derivadas da vinhaça ao longo do ano agrícola, no percurso da usina até o campo.

Além das emissões diretas de N₂O, que são aquelas provenientes da adição de fertilizantes orgânicos e minerais, do cultivo de plantas fixadoras de N₂, da incorporação de subprodutos da colheita e da mineralização de N associado ao cultivo de solos orgânicos, é necessário contabilizar também as emissões indiretas, que se refere à porção do N adicionado que é perdida por volatilização de NH₃ e posteriormente é depositada nos solos e corpos d'águas, assim como as perdas por lixiviação.

Segundo dados do IPCC (2006) cerca de 1% do N aplicado na forma de fertilizante é emitido de forma direta como N₂O, enquanto as perdas por volatilização de NH₃ são de 10% e 20% para adubos químicos e orgânicos, respectivamente, e de 30% por lixiviação. Do total de N volatilizado parte será depositada, resultando em emissões indiretas de N₂O que são estimadas em 1%, enquanto o N lixiviado proporcionará emissões indiretas de N₂O próximas a 0,75%.

Dessa forma, a avaliação das perdas de N-N₂O provenientes da aplicação de vinhaça no solo, com ou sem complementação com uréia, envolve também o estudo das perdas indiretas, que nesse trabalho ficaram restritas as perdas por volatilização de NH₃.

2.4 Volatilização de Amônia

Além das emissões de GEE, outra grande preocupação referente à aplicação de vinhaça no solo é a volatilização de amônia, uma vez que esse processo pode resultar na redução do potencial fertilizante desse subproduto além de causar danos ambientais.

Segundo Bouwman & Boumans (2002) dentre os vários impactos causados pela amônia estão à neutralização de grande parte dos ácidos produzidos por óxidos de enxofre e nitrogênio, a formação dos aerossóis atmosféricos que agem como núcleos de condensação de nuvens que consistem basicamente sulfato neutralizado por NH₃. Além do retorno à superfície com as chuvas, causando a acidificação do solo e contribuindo para eutrofização de ecossistemas naturais e perda da biodiversidade.

Diversos fatores afetam a perda de N por volatilização de NH_3 , como a temperatura, o fluxo de ar, a umidade relativa, o pH, a textura, a CTC, dentre outros (COSTA et al., 2004). Características da vinhaça como o elevado teor de nutrientes, o alto teor de matéria orgânica de constituição coloidal facilmente decomponível, o favorecimento ao desenvolvimento de microorganismos e o aumento da retenção de água no solo podem promover a volatilização da amônia, e conseqüentemente, afetar a dinâmica de nitrogênio no solo (LARA CABEZAS et al., 1994; SENGİK et al., 2001). Nesse caso, esse efeito contribuiria mais para emissões de N_2O indiretas, sendo os fluxos de N_2O medidos nos locais de aplicação da vinhaça, abaixo do esperado com base em fatores de emissão do IPCC (2006).

Ainda segundo Lara Cabezas et al. (1994), além desses aspectos, a adição de cátions trocáveis no solo como K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} através da aplicação da vinhaça, levaria a uma concorrência com o NH_4^+ no complexo de troca do solo. Esse íon não sendo retido pelo solo seria levado à superfície por fluxo de massa, onde na solução do solo entraria no equilíbrio ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$), ficando exposto a perda por volatilização.

A avaliação das perdas de N por volatilização de NH_3 provenientes da aplicação de uréia no solo, em complementação ou não a adubação com vinhaça, também precisam ser avaliadas, já que constituem a principal causa da baixa eficiência no uso desse fertilizante (COSTA et al., 2003). Além disso, as perdas por lixiviação e por desnitrificação também devem ser consideradas como fatores relevantes na redução do potencial fertilizante desse adubo, assim como ocorre para vinhaça.

Por essa razão, diversas medidas capazes de reduzir essas perdas e aumentar a eficiência na utilização da uréia vem sendo recomendadas, como a incorporação do adubo, a utilização de inibidores de urease, de inibidores de nitrificação, utilização de adubos de liberação lenta, dentre outras (CANTARELLA, 2007; 2010).

Estudo realizado por Lara Cabezas et al. (1994) mostrou que aplicação de uréia em complementação a vinhaça tende a elevar a taxa de volatilização de N, uma vez que a vinhaça melhora as condições químicas do solo, aumenta a oferta de material orgânico com compostos voláteis de fácil decomposição, favorece a hidrólise da uréia pelo aumento na retenção de água e o aumento da atividade da urease pelo aumento do número de microorganismos no solo.

Por outro lado, estudo realizado por Guedes (2002) mostrou que a aplicação de vinhaça no solo após a aplicação da uréia reduz a volatilização de amônia em mais de 10 vezes, uma vez que a ferti-irrigação com vinhaça estaria favorecendo a incorporação natural da uréia no solo. Além disso, o autor cita diversas outras características da vinhaça que poderiam reduzir a volatilização de amônia proveniente da uréia, como a acidez residual da vinhaça que pode ter mantido o pH ácido nos primeiros momentos após a aplicação, favorecendo a manutenção do N na forma mais estável (NH_4^+), e a adição de matéria orgânica de características coloidais, levando ao aumento da CTC e da retenção do íon amônio no sistema, reduzindo conseqüentemente as perdas por volatilização. Da mesma forma, estudo realizado por Silva (2004) verificou menores perdas por volatilização no sistema com queima no tratamento onde houve aplicação de uréia e vinhaça, quando comparado ao tratamento uréia pura.

Dessa forma, a existência de dados contrastantes na literatura faz com que estudos que avaliem o efeito da aplicação de uréia em complementação a adubação com vinhaça nas perdas por volatilização de NH_3 e nas emissões de GEE ainda sejam necessários, para encontrar a forma de manejo mais adequada, que possibilite o aumento da eficiência na adubação e a redução nos impactos ambientais.

**3. CAPÍTULO I – EMISSÃO DE ÓXIDO NITROSO E
METANO PROVENIENTE DA VINHAÇA EM LAGOAS E CANAIS DE
DISTRIBUIÇÃO.**

3.1 RESUMO

A ferti-irrigação é a principal forma de utilização da vinhaça pelas usinas, sendo seu armazenamento e distribuição feitos através de lagoas e canais a céu aberto que podem resultar em emissões de GEE para a atmosfera. Esse estudo teve como objetivos quantificar as emissões de N_2O e CH_4 nas lagoas e canais de distribuição da vinhaça, avaliando sua relação com as características químicas da vinhaça desde a produção até os canais de distribuição mais distantes; avaliar a quantidade de metano dissolvido na vinhaça que pode ser emitido para atmosfera no momento da aspersão e avaliar a contribuição do lodo que se acumula no fundo das lagoas e canais de distribuição para as emissões de GEE. As avaliações foram realizadas em uma usina no Estado de São Paulo ao longo do percurso de distribuição de vinhaça, desde sua liberação pela usina até um ponto mais distante localizado a aproximadamente 10 km. As coletas foram conduzidas em três lagoas de armazenamento e quatro seções de canais de distribuição de vinhaça. Nas lagoas as câmaras estáticas utilizadas para a coleta dos gases foram colocadas em cinco diferentes pontos, enquanto nos canais foram utilizadas quatro câmaras por seção espaçadas a cada 40 metros. A avaliação da quantidade de metano dissolvido na vinhaça foi feita em uma usina de Campos dos Goytacazes – RJ, enquanto que a influência do lodo acumulado no fundo dos canais e lagoas de armazenamento nas emissões de CH_4 foi avaliada em casa-de-vegetação da Embrapa Agrobiologia, com tratamentos de vinhaça com e sem a adição de lodo. Nas lagoas e canais de distribuição, as maiores emissões de N_2O e CH_4 foram obtidas nos canais com circulação de vinhaça, as quais representaram em média $4,23 \pm 0,14 \text{ mg N-N}_2\text{O m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ e $515,1 \text{ g CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, respectivamente. A quantidade de CH_4 dissolvido presente nas amostras de vinhaça foi em média de $2,55 \mu\text{g CH}_4 \text{ ml}^{-1}$ vinhaça, representando uma parcela muito pequena para o balanço de GEE da cana-de-açúcar. A adição de lodo à vinhaça elevou os fluxos de CH_4 , resultando em uma média de $53,5 \text{ mg CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, enquanto a vinhaça pura apresentou fluxos médios de $12,9 \text{ mg CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ no período de avaliação. Em equivalentes de CO_2 , as emissões de N_2O representam menos de 0,1% das emissões de CH_4 , sendo os canais de distribuição (não revestidos) as vias mais relevantes de emissão de CH_4 por área. A presença do lodo está associada a níveis mais altos de produção de CH_4 em reservatórios de vinhaça, e a ebulição parece ser a principal forma de transferência desse gás para a atmosfera.

3.2 ABSTRACT

Ferti-irrigation is the main form of applying vinasse to the sugarcane crop, and its storage in lagoons and distribution through canals can result in GHG emissions to the atmosphere. This study aimed to quantify the emissions of CH₄ and N₂O from lagoons and distribution channels for vinasse taking into account their relationship with the chemical characteristics of vinasse; to evaluate the amount of methane dissolved in vinasse that can be emitted to the atmosphere at the time of sprinkle irrigation; and to evaluate the contribution of the sediment that accumulates in the bottom of lagoons and channels to GHG emissions. The evaluations were conducted in a sugarcane plantation of São Paulo, from the release of vinasse by the factory to a point, located approximately at 10 km distance. Samplings were conducted in three lagoons and four canal sections. Static chambers used to collect gas samples were placed at five different points in the lagoons, while four chambers spaced every 40 meters were used in each section of the canals. The evaluation of the quantity of dissolved methane in the vinasse was determined at a cane-processing plant in Campos dos Goytacazes - RJ, while the contribution of the sediment, accumulated at the bottom of the lagoons and channels to CH₄ emissions was evaluated in a greenhouse at Embrapa Agrobiologia, using vinasse treatments of with and without the addition of sediment. The highest N₂O and CH₄ emissions were obtained in the canals, which represented on average 4.23 ± 0.14 mg N₂O-N m⁻² h⁻¹ and 515.1 g CH₄ m⁻² h⁻¹. The amount of dissolved CH₄ present in samples of vinasse was an average of 2.55 µg CH₄ mL⁻¹ vinasse, representing a very small contribution to the GHG balance of sugarcane. The addition of sediment to the vinasse increased the fluxes of CH₄, resulting in an average of 53.5 mg CH₄ m⁻² h⁻¹, while for pure vinasse it was 12.9 mg CH₄ m⁻² h⁻¹. In equivalents of CO₂, N₂O emissions represent less than 0.1% of CH₄ emissions, and the distribution channels unlined were the most important pathway of CH₄ emission per unit area. The presence of sediment is associated with increased levels of CH₄ production in the reservoirs, and ebullition seems to be the major form of transfer of this gas to the atmosphere.

3.3 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por biocombustíveis no Brasil e no mundo resultou em aumento significativo da produção de álcool no país e conseqüentemente a geração de uma grande quantidade de subprodutos, dentre os quais se destaca a vinhaça que vem sendo reaproveitada na cultura de cana-de-açúcar através da sua utilização na forma de ferti-irrigação.

De modo geral, o corte da cana e a produção de vinhaça ocorrem nos meses de abril a outubro, compreendendo aproximadamente 200 dias, embora esse período possa variar de ano para ano em função do clima e da oferta de produto. Durante o período de safra, a ocorrência de elevadas precipitações não interfere no dia-a-dia da usina, uma vez que dificilmente essa precipitação atingirá toda a área da usina que está sendo colhida. Porém, isso pode ocorrer no período final de safra, já que a área colhida é bem menor e a ocorrência de elevadas precipitações impede o fluxo de caminhões que são responsáveis por levar a cana para moagem, interferindo conseqüentemente na produção de vinhaça.

Apesar da grande variação do manejo adotado entre usinas, a distribuição dessa vinhaça é feita de modo geral através de lagoas e canais, onde a vinhaça produzida segue para uma lagoa de armazenamento, que pode ou não estar presente no sistema, passando posteriormente para os canais de distribuição que levarão a vinhaça para os locais mais distantes de aplicação no campo.

Quando presente no sistema, a lagoa de armazenamento funciona como um reservatório de segurança, que impede a aplicação em excesso da vinhaça e a eliminação desta em lugares impróprios como nas áreas de sacrifício, já que nos dias de elevada produção nem toda a vinhaça pode ser aplicada no campo. Além disso, essas lagoas podem servir de local para o abastecimento de caminhões-tanque que juntamente com os sistemas de aspersão representam as principais formas de distribuição e aplicação da vinhaça no campo.

Os canais de terra, ou revestidos, distribuem a vinhaça por toda a usina a céu aberto e, portanto podem resultar em emissões de gases de efeito estufa para atmosfera, já que a vinhaça possui uma razoável quantidade de N e de sólidos dissolvidos voláteis, como o acetato, que podem levar a produção de N_2O e CH_4 , respectivamente. Além disso, como a vinhaça possui elevado teor de sólidos em sua composição, o seu constante transporte por meio de lagoas e canais, com ou sem revestimento, pode resultar na deposição e no acúmulo desses materiais orgânicos e também de microorganismos, levando a formação de uma camada de lodo no fundo, que podem aumentar a emissão de CH_4 .

Da mesma forma, a presença de carbono dissolvido na vinhaça pode ser uma importante fonte de CH_4 para a atmosfera, principalmente no fundo das lagoas, sob colunas de vinhaça da ordem de 3 a 5 m. O bombeamento da vinhaça a partir do fundo dos reservatórios (lagoas e poços), em áreas de abastecimento de caminhões e de aspersão no campo, pode liberar o metano para a atmosfera em função do alívio de pressão, tal como ocorre nas hidrelétricas (FEARNSIDE, 2004; 2008).

A sustentabilidade de biocombustíveis, como o etanol, requer a redução das emissões de GEE em comparação aos combustíveis fósseis que eles substituem, sendo necessário avaliar as emissões que ocorrem em todas as etapas do processo produtivo desse combustível para que se conheça o verdadeiro potencial de mitigação proveniente dessa substituição. O aumento programado da produção de etanol que ocorrerá já nos próximos anos ampliará consideravelmente o volume de vinhaça produzido tornando indispensável, portanto o desenvolvimento de pesquisas sobre a real contribuição desse subproduto para o efeito estufa, além do desenvolvimento de alternativas de disposição e aproveitamento desse efluente.

Com isso, o objetivo desse capítulo foi quantificar os fluxos de N_2O e CH_4 ao longo dos canais de distribuição da vinhaça, bem como nas lagoas de armazenamento; realizar a caracterização química da vinhaça desde a produção até os canais de distribuição mais distantes, avaliando sua relação com a emissão desses gases; avaliar a influência do lodo acumulado no fundo dos reservatórios nas emissões dos GEE e quantificar o metano dissolvido presente na vinhaça que pode ser emitido para a atmosfera no momento da aspersão.

3.4 MATERIAL E MÉTODOS

3.4.1 Avaliação do CH₄ dissolvido na vinhaça em diferentes pontos de distribuição na Usina

O experimento foi realizado no dia 04 de novembro de 2009, em usina de Campos dos Goytacazes no Rio de Janeiro. Para coleta do gás adotou-se a técnica do equilíbrio em *headspace*, onde duas amostras de 40 mL de vinhaça de três diferentes pontos de distribuição foram retiradas e colocadas em frascos de 120 mL, os quais foram posteriormente lacrados e agitados manualmente durante um minuto. Após a agitação, coletou-se 20 mL de gás presente na atmosfera de cada frasco com o auxílio de uma seringa, o qual foi transferido para frascos de cromatografia previamente evacuados com o auxílio de uma bomba de vácuo manual. Foram retiradas também amostras de ar em cada local de amostragem.

A quantificação do metano foi realizada em um cromatógrafo de gás (Perkin Elmer, Autosystem) equipado com coluna de 1 metro e 1/8" empacotada com "Porapak N" e com detector de ionização em chamas (FID - "Flame Ionization Detector"). No momento das análises, o gás carreador utilizado era o N₂ 4.6, com fluxo de 35 mL min⁻¹, e as temperaturas do forno, do injetor e do detector eram 70°C, 100°C e 250°C, respectivamente. As amostras contidas nos frascos eram injetadas com o auxílio de uma seringa. Antes do início das análises, realizou-se a calibração do equipamento com o auxílio de padrões com diferentes concentrações.

O cálculo de metano dissolvido na vinhaça foi realizado com base na seguinte equação: $CH_{4\text{dissolvido}} (g CH_4 L^{-1}) = [\Delta C V (M Vm^{-1})(T_{CNTP} T_{medido}^{-1})] v^{-1}$, onde:

- ΔC é a mudança de concentração de CH₄ da amostra em relação ao ar, em $\mu L L^{-1}$;
- M é o peso molecular de CH₄ em $\mu g \mu mol^{-1}$;
- V é o volume do *headspace*, em L;
- Vm é o volume molecular nas CNTP em $\mu mol 22,4 \mu L^{-1}$;
- $T_{CNTP} T_{medido}^{-1}$ é o fator de correção do volume molar para as condições de amostragem;
- v é o volume de vinhaça no frasco em L;

3.4.2 Avaliação da influência do lodo presente nos canais de vinhaça na emissão de CH₄.

O experimento foi instalado no dia 9 de novembro de 2009, em casa de vegetação da Embrapa Agrobiologia, Seropédica, RJ, com dois tratamentos e duas repetições. Foram utilizadas câmaras, que consistiam de garrafas do tipo PET de 2,5 litros, onde foram implantados os dois tratamentos, sendo o primeiro constituído apenas por 1,25 litros de vinhaça, e o segundo por 500 mL de lodo, que se depositou no fundo da garrafa, juntamente com 780 mL de vinhaça, de forma que o nível de vinhaça fosse o mesmo em ambos os tratamentos (Figura 3). Tanto a vinhaça quanto o lodo utilizados nesse experimento foram coletados no dia anterior na usina de Campos dos Goytacazes – RJ.

As tampas das garrafas foram adaptadas com válvulas do tipo "luer lock" para amostragem de gás. As amostras de gás foram retiradas com o auxílio de seringas e analisadas imediatamente após a coleta, a fim de se evitar perda do gás (Figura 3). O tempo de incubação foi de 30 minutos e as amostras foram analisadas em cromatógrafo da Embrapa Agrobiologia tal como mencionado anteriormente (item 3.4.1), sendo o cálculo do metano realizado pela integração dos fluxos encontrados durante o período de avaliação.



Figura 3. Avaliação da influência do lodo acumulado no fundo dos reservatórios na emissão de GEE. (A) – Visão geral do experimento e (B) – Coleta do gás.

3.4.3 Emissão de CH₄ e N₂O em lagoas e canais de distribuição de vinhaça.

O estudo foi conduzido em uma Usina da região Centro-Leste do Estado de São Paulo, em novembro de 2010 no período de final de safra de cana-de-açúcar plantada sobre Latossolo Vermelho. A região se caracteriza por apresentar um clima subtropical, com temperatura máxima de 38°C e mínima de 6°C, e precipitação média anual de 1.500mm.

As chuvas na região se distribuem principalmente entre os meses de novembro a março, com baixíssimas precipitações nos meses de junho, julho e agosto (Figura 4).

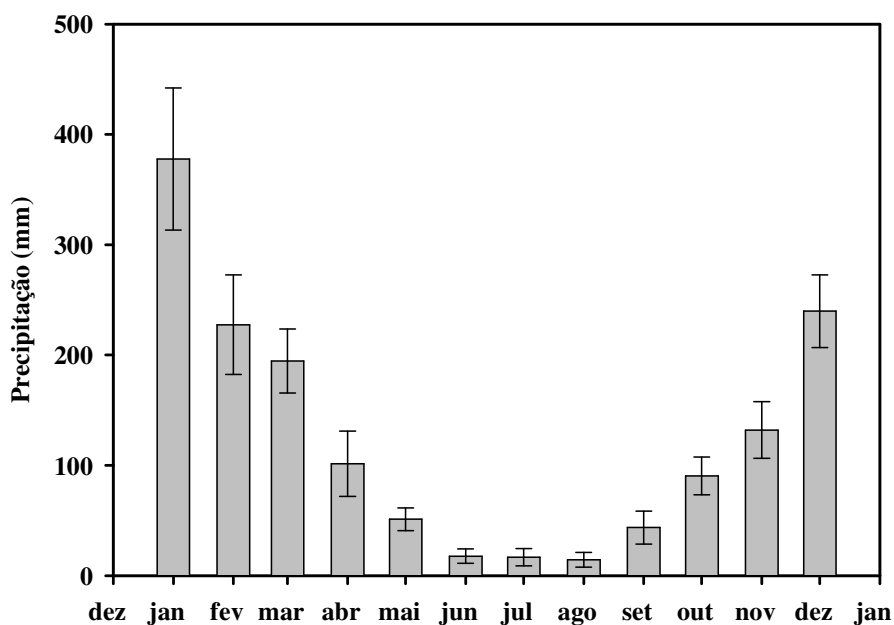


Figura 4. Distribuição média das chuvas ao longo do ano, com base em dados de precipitação coletados durante oito anos no mesmo município da usina avaliada (CIAGRO, 2010). As barras indicam o erro padrão das médias.

A área de cana-de-açúcar controlada pela Usina é de 75.000 ha, sendo parte da cana colhida destinada para a produção de açúcar e parte para álcool, informação que não foi detalhada pelos gerentes da Usina.

Porém, no pico de produção, a vazão da vinhaça chegava a mais de $800 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Nesse estudo, assumiu-se um valor médio de $600 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ para 200 dias de moagem, com uma eficiência de produção de 6500 L etanol por ha e de 13 L de vinhaça para cada litro de etanol produzido. Com esses números chega-se a uma área de 34 mil hectares de cana colhida, dos quais, considerando-se uma renovação a cada 5 cortes, seria, aproximadamente, 41 mil ha de cana plantada para etanol, ou 55% da área total.

Toda a vinhaça produzida é utilizada para ferti-irrigação. Para isso, são utilizadas lagoas e canais de distribuição, além de caminhões tanque, a fim de que se possa alcançar os locais mais distantes dentro da usina. De modo geral, na Usina onde o estudo foi realizado o manejo da vinhaça é feito da seguinte forma: primeiramente a vinhaça produzida é liberada em um canal revestido por concreto, denominado nesse estudo de “canal inicial”, onde a vinhaça tem temperatura próxima de 80°C ; desse ponto a vinhaça passa por resfriadores (“ventiladores”) antes que essa atinja a primeira lagoa revestida, chamada nesse estudo de “lagoa principal”. Nessa lagoa, que possui dimensões de aproximadamente $80 \times 80 \text{ m}$ e 4 a 5 m de profundidade a vinhaça tem temperatura próxima a 45°C . A partir dessa lagoa, a vinhaça poderá seguir por dois caminhos distintos, ou irá para os canais de terra de distribuição a céu aberto até atingir a próxima lagoa de armazenamento, ou será utilizada no abastecimento de caminhões que também são alternativas para a distribuição da vinhaça para ferti-irrigação. A vinhaça que segue pelos canais de terra destinam-se a outra lagoa de armazenamento, de aproximadamente $40 \times 30 \text{ m}$ e 3 m de profundidade, chamada nesse estudo de “lagoa secundária A”. Após percorrer um caminho por tubulações enterradas, a vinhaça que sai da lagoa secundária A é liberada em um terceiro canal de terra que termina em uma terceira e última lagoa, chamada de “lagoa secundária B”, que possui dimensões semelhantes à anterior, e se encontra a uma distância de 8 a 10 km (Figura 5).

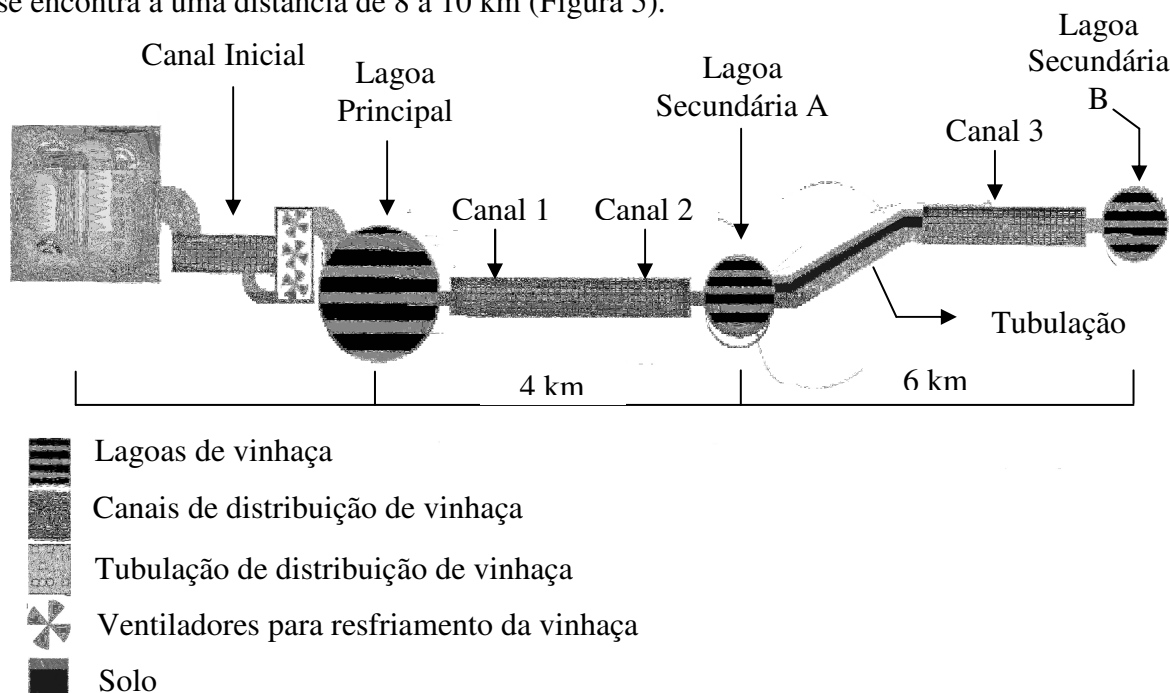


Figura 5. Representação dos pontos avaliados ao longo do processo de distribuição da vinhaça na Usina avaliada.

Ao longo desse “eixo principal”, canais secundários completavam a distribuição de vinhaça para pontos de bombeamento para canhões de irrigação. Essa rede secundária não foi avaliada nesse estudo. Os canais avaliados eram mais ou menos semelhantes, com cerca de 1 m de largura e 17 cm de profundidade, quando cheios de vinhaça em circulação.

Todas as lagoas que foram avaliadas nesse estudo já possuíam revestimento em manta de polietileno de alta densidade (PEAD). Porém, assim como grande parte das usinas do país, a usina avaliada apresentava em sua maioria canais de terra a céu aberto, os quais foram utilizados para as análises realizadas nesse estudo.

A coleta dos gases foi realizada em lagoas e canais dispostos em diferentes pontos dentro da Usina afim de que se obtivessem amostras em pontos considerados chaves para representar o percurso de distribuição da vinhaça. Dessa forma, foram analisados os seguintes pontos:

- 1º - Da Usina até a Lagoa principal (Canal Inicial).
- 2º - A Lagoa principal (~80 x 80 m).
- 3º - Lagoas secundárias A e B (~40 x 30 m).
- 4º - Canais sem revestimento a céu aberto, com e sem vinhaça circulando.

No total, foram avaliadas quatro seções de canais, que possuíam em média 1 m de largura e 17 cm de profundidade (Tabela 2).

Tabela 2. Caracterização das seções de canais avaliadas.

Seção de Canal	Localização/Descrição	Largura (m)*	Profundidade (m)*
Canal Inicial	Após a usina, responsável por levar vinhaça fresca até a lagoa principal	0,80	0,20
Canal 1	Seção inicial do canal que ligava a lagoa principal a lagoa secundária A	1,25	0,14
Canal 2	Seção final do canal que ligava a lagoa principal a lagoa secundária A	1,50	0,12
Canal 3	Seção final do canal que ligava a lagoa secundária A com a secundária B, localizado a aproximadamente 10 km da usina.	0,80	0,22

*Quando a vinhaça estava em circulação.

A vazão de todos os canais onde havia circulação de vinhaça foi caracterizada através do método do flutuador (PALHARES et al., 2007). A vazão (Q) foi determinada pela equação da continuidade, $Q = A \times V$, onde Q é a vazão em $m^3 s^{-1}$, A é a área da seção transversal em m^2 e V é a velocidade superficial em $m s^{-1}$. A determinação da área transversal média foi calculada baseando-se na forma geométrica mais próxima do canal, nesse estudo retangular ou triangular. Para cálculo da área determinou-se a largura, a altura e o lado dos canais em cinco diferentes pontos. Para a determinação da velocidade superficial, foi escolhido o trecho mais reto e uniforme do canal com um intervalo de 10 metros, do ponto A ao ponto B. O

flutuador foi solto à montante do ponto A, sendo determinado o tempo gasto pelo flutuador para percorrer do ponto A ao ponto B. Foram realizadas cinco medições e identificado o tempo médio. Desse modo a velocidade superficial foi calculada com base no comprimento do trecho (10 metros) e o tempo médio obtido. Porém, para determinação da velocidade média é necessário a aplicação de um fator de correção em função da natureza das paredes do canal (concreto, de terra, com ou sem vegetação), sendo nesse estudo o fator de correção utilizado para o cálculo da velocidade média de 0,75, que é o indicado para canais de terra para irrigação.

Para a amostragem de gases foram desenvolvidos dois tipos de câmaras dispostas em diferentes pontos nas lagoas e nos canais de distribuição de vinhaça. Nas lagoas e nos canais com circulação de vinhaça foram utilizadas câmaras flutuantes de 40 cm de diâmetro e 25 cm de altura (Figura 6), que possuíam revestimento de espuma e plástico metálico a fim de realizar um isolamento térmico evitando o aumento exagerado da temperatura pela exposição ao sol. No momento da amostragem essas câmaras eram ancoradas nas margens das lagoas e dos canais com auxílio de estacas e cordas. Na ocasião das amostragens, chuvas fizeram com que o corte da cana e a moagem fossem interrompidos por dois dias, cessando a produção de vinhaça pelo mesmo tempo. Os caminhões não podiam circular, e, por isso, a vinhaça ficou retida nas lagoas. Nos canais somente circulava um volume relativamente pequeno de água da chuva, e medições foram feitas com câmaras estáticas fechadas, que apresentavam 8,5 cm de diâmetro e 21 cm de altura e possuíam uma base perfurada que era fixada ao solo de modo que a vinhaça circulasse livremente em seu interior (Figura 7).

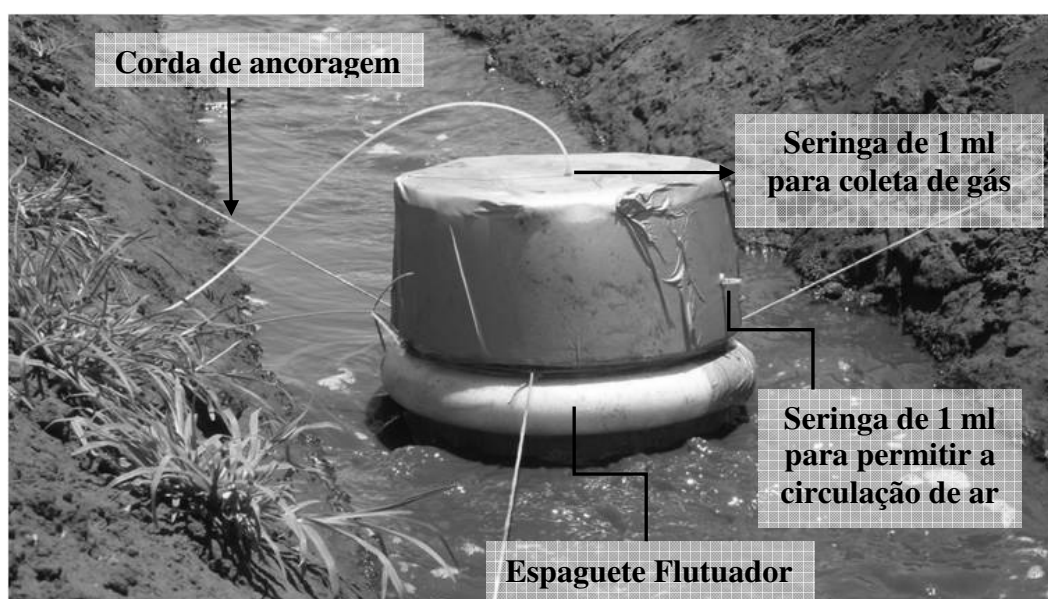


Figura 6. Câmara flutuante utilizada para coleta de amostra de gás nas lagoas e canais com circulação de vinhaça.



Figura 7. Câmara estática utilizada para coleta de gás em canais sem circulação de vinhaca.

As câmaras foram colocadas para flutuar em cinco pontos nas lagoas, no mesmo dia, entre 8:30 h e 11:30 h. Ao final da coleta em cada ponto de amostragem da lagoa, a câmara era levantada com o auxílio das cordas de ancoragem e invertida para que houvesse a renovação do ar no interior da câmara. Ao final desse procedimento coletava-se uma amostra inicial do ar e posteriormente a câmara era colocada sobre a superfície da vinhaca e ancorada para a coleta de gás após 15 minutos.

As amostragens nos canais foram realizadas nos dias posteriores, adotando-se uma distância de aproximadamente 40 metros entre câmaras, com um total de 4 câmaras por seção de canal (Figura 8). Uma amostra inicial do ar da câmara era retirada imediatamente após seu posicionamento na superfície da vinhaca, e outra após 15 minutos.

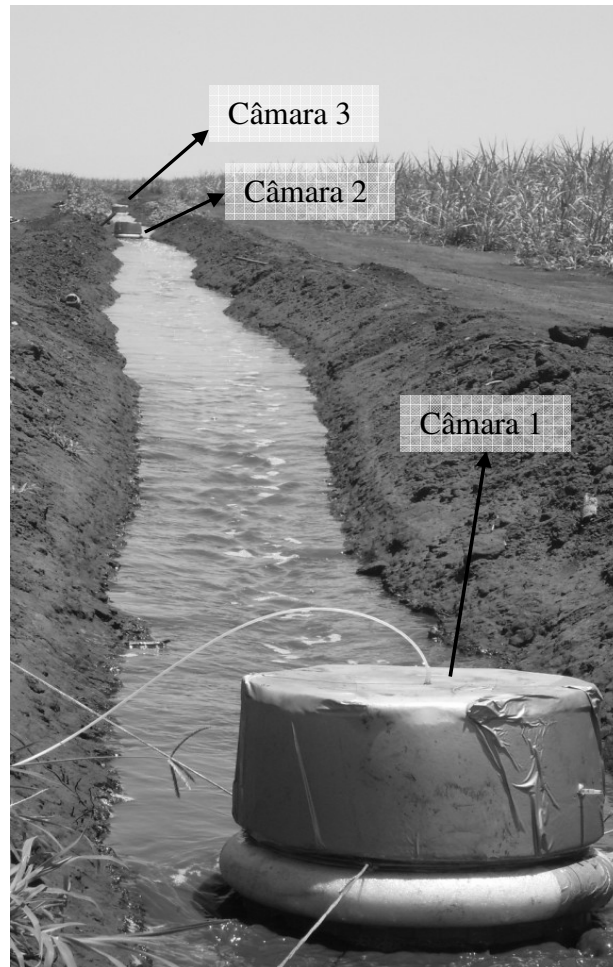


Figura 8. Visão geral do posicionamento das câmaras a cada 40 metros nos canais com circulação de vinhaça.

Após a coleta, a quantificação dos gases presente nas amostras foi realizada em um cromatógrafo de gás (Perkin Elmer, Autosystem), sendo a configuração do cromatógrafo para a quantificação do CH_4 a mesma descrita no item 3.4.1. Enquanto a quantificação das amostras de N_2O foi realizada em cromatógrafo equipado com duas colunas com 1 e 2 metros, respectivamente e 1/8", conectadas a um sistema back flush e empacotada com "Porapak Q" e com detector de captura de elétrons (ECD - "Electron Capture Detector"). No momento das análises, o gás carreador utilizado era o N_2 5.0 ECD, com fluxo de 30 mL min^{-1} , e as temperaturas do forno e do detetor eram 53°C e 375°C , respectivamente. Os fluxos de N_2O e CH_4 foram calculados pelo incremento do gás na câmara com o tempo, de acordo com a seguinte equação: $F(\mu\text{g mL}^{-1} \text{ h}^{-1}) = (dC \text{ dt}^{-1}) (V A^{-1}) (M Vm^{-1}) \times (T_{\text{CNTP}} T_{\text{medido}}^{-1})$, onde:

- dC é a mudança de concentração do gás na amostra em relação ao ar, em $\mu\text{L L}^{-1}$;
- dt é o tempo de incubação em hora;
- V é o volume da câmara em m^3 ;
- A é a área do solo coberta pela câmara em m^2 ;
- M é o peso molecular em g mol^{-1} ;
- Vm é o volume molecular nas CNTP, em $\text{mol } 22,4 \text{ L}^{-1}$;
- $T_{\text{CNTP}} T_{\text{medido}}^{-1}$ é o fator de correção do volume molar para as condições de amostragem;

No momento das amostragens, a temperatura do ar no interior da câmara também foi monitorada para se fazerem as correções pela expansão dos gases para cálculo de concentração.

Amostras da vinhaça foram retiradas em cada lagoa e seção de canal, para análises químicas (Nitrogênio total, nitrato, nitrito, amônio, potássio e carbono orgânico), sendo as análises feitas em laboratório de Ribeirão Preto, que segue as recomendações da CETESB para análise de vinhaça utilizando as seguintes metodologias:

- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - (APHA, AWWA, WEF,1991):
 - Nitrogênio Nitrato – NO_3^- – Método Redução de Cádmio – 4500 NO_3 E.
 - Nitrogênio Nitrito – NO_2^- — Método Colorimétrico – 4500 NO_2 B.
 - Nitrogênio Amoniacal – NH_3 – Método Titrimétrico – 4500 NH_3 C.
 - Nitrogênio Total – Método Kjeldhal – 4500 N B.
 - Potássio – K^+ – Digestão Nitro-Perclórica – 3030 H – Determinação por espectrofotômetro de absorção atômica chama ar-acetileno – 3111 B.
- Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos - (MAPA, 2007).
 - Matéria Orgânica - Capítulo III, pág. 120.

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1 Avaliação do metano dissolvido na vinhaça em diferentes pontos de distribuição na Usina

A quantidade de CH₄ dissolvido presente nas amostras de vinhaça foi em média de 2,55 µg CH₄ ml⁻¹ vinhaça, não apresentando diferenças significativas com relação ao ponto de amostragem (Tabela 3). Considerando uma dose de vinhaça aplicada no campo de 150 m³ha⁻¹, a quantidade de metano aspergida em um hectare de cana-de-açúcar anualmente seria em média de 382,5 g de CH₄ ha⁻¹ ou o equivalente a 8 kg de CO₂ eq ha⁻¹.

Os resultados demonstram que a quantidade de CH₄ que se encontra dissolvido na vinhaça e que pode ser emitido para atmosfera no momento da aspersão representa parcela muito pequena para o balanço de CO₂ do sistema produtivo de etanol da cana-de-açúcar, não sendo encontradas diferenças significativas para os locais de amostragem (Tabela 3).

Tabela 3. Quantidade de CH₄ dissolvido na vinhaça que pode ser emitido no momento da aspersão da cana de açúcar.

Pontos de amostragem	gCH ₄ L ⁻¹ vinhaça
1	0,0021 a
2	0,0022 a
3	0,0034 a
Média	0,0026

Média seguida por letra diferente se difere entre si pelo teste de Tukey a 5%

A solubilidade do metano é um fator importante que também deve ser levado em consideração. Segundo Duan e Mao (2006) nas condições em que as amostras foram coletadas, com 1 atm de pressão atmosférica e aproximadamente 30°C, e considerando que a solubilidade do metano na vinhaça seja igual a solubilidade em água, o total dissolvido seria de 0,02016 g de CH₄ L⁻¹ (Figura 9).

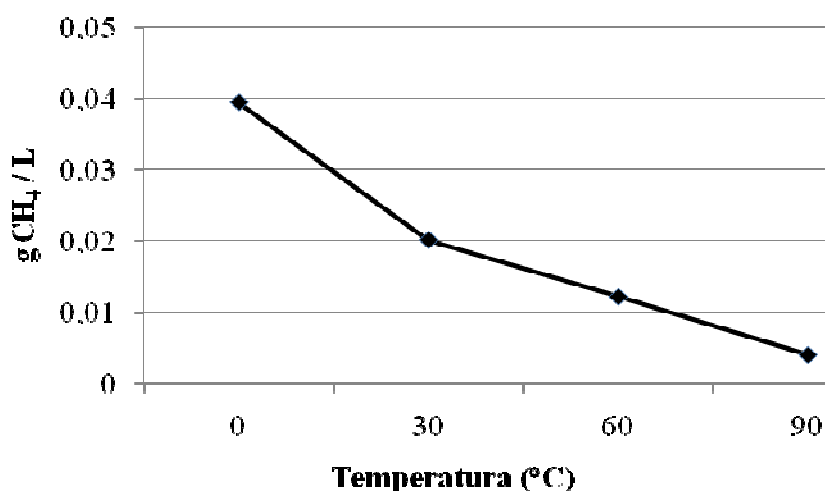


Figura 9. Solubilidade do metano em água.

Dessa forma, pode-se concluir que a utilização da metodologia de agitação para a quantificação do metano dissolvido na vinhaça foi capaz de extrair apenas de 10-16% do total de metano que se encontrava solúvel na vinhaça, sendo necessário portanto uma melhor avaliação da metodologia adotada e a busca de novas metodologias para a extração do metano dissolvido. No entanto, o processo pode ter sido uma boa simulação do que ocorreria com a aplicação da vinhaça no campo, o que indicaria que boa parte do metano dissolvido permaneceria na vinhaça e seria fonte de C para microrganismos do solo.

Outro fator que pode estar relacionado com os resultados obtidos é o mecanismo de transporte do CH₄ para a atmosfera, que pode ocorrer, em ambientes onde não existem plantas, através da ebulição e da difusão. Nos canais e lagoas de irrigação de vinhaça o principal mecanismo de emissão parece ser o de ebulição, já que a taxa de difusão de CH₄ na água sob temperatura entre 30° e 50°C é muito baixa, cerca de 0,0002 a 0,0003 cm² s⁻¹ (SACHS, 1998) e em alguns canais e lagoas de irrigação, como no caso da usina em Campos dos Goytacazes – RJ, é possível visualizar a presença de bolhas de diferentes tamanhos na superfície.

Dessa forma, grande parte da emissão de CH₄ deve ocorrer no trajeto da usina para o campo, nos canais de distribuição de vinhaça a céu aberto, portanto, antes da aspersão.

Porém, segundo a Lei de Henry a solubilidade de um gás em um líquido é diretamente proporcional à pressão parcial do gás. Dessa forma, é preciso considerar o fato de que nas lagoas de armazenamento de vinhaça existe uma pressão de 3 a 5 m de coluna d'água, o que pode significar em mais metano aprisionado em profundidade, tal como ocorre nas represas hidrelétricas. Logo, ao realizar o bombeamento da vinhaça do fundo das lagoas para abastecer os caminhões-tanque a pressão dessa vinhaça bombeada abaixa imediatamente até o nível de uma atmosfera, podendo fazer com que a maioria do gás dissolvido seja liberada imediatamente nesse processo (FEARNSIDE, 2004, 2008).

3.5.2 Avaliação da influência do lodo presente nos canais de vinhaça na emissão de metano (CH₄).

A adição do lodo à vinhaça resultou em maiores fluxos de CH₄ durante todo o período de avaliação (Tabela 4). A vinhaça pura apresentou fluxos que variaram entre 0 e 76 mg CH₄ m⁻² h⁻¹, com um valor médio de 12,9 mg CH₄ m⁻² h⁻¹ no período. A adição de lodo elevou os fluxos, resultando em uma média para o período de 53,5 mg CH₄ m⁻² h⁻¹.

Uma vez que as bactérias metanogênicas só são capazes de metabolizar um pequeno número de substâncias inorgânicas e orgânicas de baixo peso molecular, essas normalmente se encontram associadas à outros microorganismos capazes de metabolizar substâncias mais complexas (PONNAMPERUMA, 1972; AGOSTINETTO et al. 2002; MOSIER et al., 2004). Dessa forma, esse resultado pode estar relacionado com o aumento da diversidade de microorganismos proporcionado pela adição do lodo, os quais foram capazes de transformar a matéria orgânica presente na vinhaça em compostos carbônicos de baixo peso molecular, favorecendo o desenvolvimento de bactérias metanogênicas, acarretando em maiores fluxos de CH₄ conforme o observado.

Além disso, segundo Camargo et al. (1999) e Agostinetto et al. (2002) um potencial de redução do solo próximo a -150 e -160 mV é fundamental para que haja a produção de metano. Nos canais da Usina em Campos dos Goytacazes – RJ aonde foram coletadas as amostras de lodo e vinhaça foram realizadas medições do potencial redox que variou de +197,8 mV na superfície para +46,8 mV em 80 cm de profundidade, significando a um maior potencial de produção de metano em profundidade onde se encontrava o lodo.

Logo, o lodo presente no fundo dos canais de distribuição da vinhaça pode representar um grande risco para o balanço de gases de efeito estufa na produção de etanol de cana-de-açúcar, sendo necessário, portanto a adoção de medidas mitigadoras como a constante limpeza do fundo das lagoas e canais, o que é mais prático com o revestimento dos mesmos.

Tabela 4. Fluxos de CH₄ proveniente da vinhaça pura e com adição de lodo do fundo do canal de distribuição da vinhaça.

Tratamento	mg CH ₄ m ⁻² h ⁻¹					
	9-nov	10-nov	11-nov	12-nov	13-nov	17-nov
Vinhaça Pura	0,64	0,43	0,00	0,17	0,00	76,25
Vinhaça + Lodo	1,15	5,03	2,90	1,67	159,71	150,52

3.5.3 Emissão de CH₄ e N₂O em lagoas e canais de distribuição de vinhaça.

a) Caracterização da vinhaça

A análise da vinhaça em todos os setores avaliados mostrou que a vinhaça fresca presente no canal inicial é a que apresenta os maiores valores de nitrato, nitrito, nitrogênio total, potássio e carbono orgânico, os quais decrescem ao passar para as lagoas e demais canais (Tabela 5). Porém, não houve produção de N₂O e CH₄ nesse canal (Tabela 7 e 8), o que provavelmente está associado às altas temperaturas da vinhaça nesse ponto, que reduzem e até mesmo eliminam determinados tipos de microorganismos, tais como as bactérias metanogênicas que possuem maior atividade na fase mesofílica com temperatura próxima aos 40°C (SOARES et al., 2009; AGOSTINETTO et al. 2002).

Tabela 5. Caracterização da vinhaça das lagoas e dos canais avaliados.

Local de avaliação	Nitrogênio Nitrato	Nitrogênio Nitrito	Nitrogênio Amoniacal	Nitrogênio Total	K ⁺	Carbono Orgânico
	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₃			
	mg.L ⁻¹					g.L ⁻¹
Canal Inicial (Vinhaça Pura)	0,5	3,3	16,6	833,8	4627,6	22,2
Canal Inicial (Vinhaça Diluída)	0,5	5,8	12,4	527,9	2994,7	15,2
Lagoa Principal	0,3	1,4	106,8	594,6	4344,7	12,2
Canal 1	<0,1	0,5	24,2	352,2	1953,5	8,8
Canal 2	<0,1	0,6	27,8	344,3	1977,4	8,2
Lagoa Secundária A	0,3	0,9	29,8	229,0	1998,9	5,1
Canal 3	0,2	0,9	30,0	273,8	2017,0	7,3
Lagoa Secundária B	0,3	0,9	36,6	236,1	2116,8	4,6

Avaliando as diferenças nos teores de carbono orgânico das seções analisadas, pode-se perceber que ocorre um decréscimo da concentração de carbono ao longo do percurso de distribuição de vinhaça, o que pode estar relacionado com as perdas de carbono na forma de CH₄. Esse comportamento só não foi verificado no trecho referente ao percurso da vinhaça

entre a lagoa secundária A e o canal 3, onde o teor de carbono sofreu um acréscimo de 43% (Tabela 5). Tal aumento pode estar relacionado ao fato desses pontos serem os mais distantes entre si, o que pode fazer com que a vinhaça que esteja circulando no canal 3 seja diferente da vinhaça presente na lagoa secundária A. Além disso, a vinhaça que chega ao canal 3 é levada da lagoa secundária A por meio de tubulação enterrada, sendo essa vinhaça retirada com auxílio de bombas do fundo da lagoa onde se encontrava grande quantidade de lodo, o qual, por ser rico em material orgânico, pode ter favorecido o aumento no teor de carbono.

Com relação à vazão, o maior valor foi encontrado no primeiro canal avaliado, que se localiza próximo a usina e a lagoa principal. Com o aumento da distância do local de liberação da vinhaça pela usina, houve decréscimo nas vazões encontradas, o que já era esperado devido à perda de carga e volume de vinhaça circulante (Tabela 6).

Tabela 6. Estimativa da vazão nos canais com circulação de vinhaça.

Ponto de avaliação	Vazão (m ³ h ⁻¹)
Canal 1	321,3
Canal 2	267,3
Canal 3	178,2

b) Produção de óxido nitroso

Com relação à produção de óxido nitroso não foram detectadas emissões nas lagoas nem nos canais onde havia circulação de água da chuva (Tabela 7). Esse resultado pode estar relacionado, no caso das lagoas, com a elevada condição de anaerobiose verificada nesses reservatórios, onde a maior parte do N provavelmente já havia sido reduzida pelos microorganismos presentes na vinhaça. Por outro lado, nos canais sem circulação de vinhaça as elevadas precipitações que ocorreram nos dias anteriores a medição podem ter favorecido a lixiviação do N disponível para camadas mais profundas não havendo, portanto emissões de N₂O. A produção de N₂O ocorreu de forma marcante apenas nos canais quando havia vinhaça circulando pelos mesmos. A seção de canal, mais próxima da lagoa principal, emitiu 16,1 ± 2,4 mg N₂O m⁻² h⁻¹, dez vezes mais do que as outras duas seções (1,3 ± 0,2 e 2,5 ± 0,2 mg N₂O m⁻² h⁻¹, respectivamente). Esse resultado pode estar associado ao maior teor de N presente na vinhaça na fase inicial de distribuição (Tabela 5). Em média, as emissões de canais foram estimadas em 6,6 ± 2,1 mg N₂O m⁻² h⁻¹ ou 4,2 ± 0,14 mg N-N₂O m⁻² h⁻¹, resultado que difere do encontrado por Oliveira et al. (2009) que avaliando as emissões de N₂O na usina São Martinho no Estado de São Paulo encontrou valores médios de 39,5 µg N-N₂O m⁻² h⁻¹. Tal diferença pode ser atribuída a uma série de fatores, tais como as características da vinhaça avaliada uma vez que existe uma grande variação na composição da vinhaça, no tipo de canal, estado de conservação do canal, dentre outros fatores. Além disso, como as avaliações nesses canais foram realizadas no dia em que a vinhaça voltou a circular, pode ter havido um favorecimento das emissões de N₂O, pois nesse caso, uma nova condição de anaerobiose estava sendo gerada, com redução do oxigênio disponível e favorecimento da redução do N que estava sendo adicionado juntamente com a vinhaça.

Tabela 7. Emissões de N₂O de vinhaça existente em lagoas e canais de distribuição, e de canais sem vinhaça.

Local de amostragem	Com Vinhaça	Sem Vinhaça
	μg N ₂ O m ⁻² h ⁻¹	
Lagoa Principal	-61,4 ± 37,6	-
Lagoa Secundária A	31,7 ± 41,5	-
Lagoa Secundária B	-17,1 ± 29,4	-
Média Lagoas	-15,6 ± 22,0	-
Canal Inicial	-9,6	-
Canal 1	16.123,8 ± 2.389,5	2,2 ± 38,6
Canal 2	1.328,5 ± 208,4	-42,4 ± 11,3
Canal 3	2.498,3 ± 218,7	-16,0 ± 3,8
Média Canais 1, 2 e 3	6.650,3 ± 2.151,3	-18,7 ± 13,4

Os valores negativos encontrados tanto para as lagoas quanto para os canais vazios indicariam o funcionamento do sistema como sumidouro de N₂O. No entanto, ainda são muitos os questionamentos existentes sobre fluxos negativos de N₂O. Em geral, esses fluxos são explicados por condições de baixa disponibilidade de N mineral e existência de condições anaeróbicas. A baixa solubilidade do N₂O em águas salinas e elevadas temperaturas contribuiriam para o processo. Por outro lado, a utilização de câmaras de mensuração operadas manualmente e erros no processo de análise em cromatografia gasosa, dentre outros fatores, também poderiam explicar os fluxos negativos (CHAPUIS – LARDY et al., 2007).

c) Produção de metano

As lagoas apresentaram emissões de CH₄ muito semelhantes, as quais foram equivalente a 7,7, 6,0 e 8,5 g CH₄ m⁻² h⁻¹ para lagoa principal, secundária A e secundária B respectivamente, resultado que ocorreu independente do fato de as lagoas apresentarem profundidades e dimensões (comprimento e largura) diferentes. Em média, as emissões de CH₄ proveniente das lagoas foram de 7,4 ± 3,0 g CH₄ m⁻² h⁻¹ (Tabela 8).

Ao contrário do observado para N₂O, as emissões de CH₄ de canais sem vinhaça foram relativamente altas, apresentando valores que variaram entre 7,7 a 287 g CH₄ m⁻² h⁻¹ para os canais 1 e 3 respectivamente. Esses valores foram menores do que os encontrados nos canais com vinhaça em circulação, onde a emissão de CH₄ ficou entre 4,7 e 1.406,7 g CH₄ m⁻² h⁻¹ para os canais 1 e 2, respectivamente (Tabela 8).

A alta variabilidade decorre do fato das médias terem sido obtidas de todas as seções de canais. A seção 1, mais próxima da lagoa principal, apresentou maior emissão de CH₄ com canal vazio do que quando comparado ao mesmo canal cheio de vinhaça. O mesmo aconteceu com a última seção, mais distante do local de produção, onde a maior emissão de CH₄ também ocorreu com os canais vazios. Apenas a seção 2 apresentou a maior emissão de CH₄ com canais cheios de vinhaça. Como a escassez de vinhaça somente é observada no final da safra, quando são poucos os locais de colheita e a chuva se torna um problema, as emissões de canais vazios se tornam pouco relevantes. Dessa forma, pode-se dizer que em média, as emissões de canais foram estimadas em 515,1 ± 206,8 g CH₄ m⁻² h⁻¹.

Tabela 8. Emissões de CH₄ de vinhaça existente em lagoas e canais de distribuição, e de canais sem vinhaça.

Local de amostragem	Com Vinhaça	Sem Vinhaça
	g CH ₄ m ⁻² h ⁻¹	
Lagoa Principal	7,7 ± 7,3	-
Lagoa Secundária A	6,0 ± 5,4	-
Lagoa Secundária B	8,5 ± 3,7	-
Média Lagoas	7,4 ± 3,0	-
Canal Inicial	-0,03	-
Canal 1	4,7 ± 2,9	7,7 ± 5,1
Canal 2	1.406,7 ± 263,6	28,9 ± 2,6
Canal 3	133,7 ± 24,7	287,0 ± 272,6
Média Canais 1,2 e 3	515,1 ± 206,8	107,8 ± 90,7

Da mesma forma que o ocorrido para N₂O, os resultados encontrados diferem daqueles encontrados por Oliveira et al. (2009), que encontrou valores médios de emissão de CH₄ de 455 mg de C m⁻² h⁻¹, bem menores que os encontrados nesse estudo. Porém, apesar de apresentarem resultados tão diferentes, a dinâmica encontrada em ambos os estudos foi a mesma, onde as emissões de N₂O foram significativamente menores que as de CH₄, sendo o CH₄ o gás com maior participação relativa dentre os gases de efeito estufa gerados pela vinhaça. Ainda segundo Oliveira et al. (2009), tal resultado provavelmente está associado ao fato de que o desenvolvimento de bactérias metanogênicas é favorecido em condições anaeróbicas como a que ocorre na vinhaça.

Além disso, também foi encontrada uma grande variabilidade entre os pontos de amostragem em ambos os estudos, o que pode estar relacionado com as características variáveis da vinhaça, com as metodologias de amostragem, com a representatividade da amostra, dentre outros fatores.

Considerando uma profundidade média de 15 cm e uma vazão média de 255,6 m³ h⁻¹ para os canais cheios, a área coberta por essa vazão após uma hora seria de 1.704 m². Como o valor médio de emissão para os canais foi de 515,1 g CH₄ m⁻² h⁻¹, o total de CH₄ emitido pela vinhaça que passava por esses canais foi de 877 kg CH₄ h⁻¹.

Sabendo que a média de carbono orgânico da vinhaça presente nos canais era de 8,1 kg m⁻³, ou 2 toneladas de carbono para 255,6 m³ h⁻¹, o percentual de carbono perdido na forma de CH₄ foi de 33%. Esse valor está bem acima do estimado por Soares et al. (2009) que considerou que apenas 0,2% do C contido na vinhaça era emitido na forma de CH₄ ao avaliar o impacto das emissões de CH₄ na mitigação das emissões de GEE pelo uso do etanol da cana-de-açúcar.

Por outro lado, avaliando as diferenças no teor de carbono entre os pontos analisados houve um decréscimo de 58,2% de C já da lagoa principal para a lagoa secundária A e de 9,8% da lagoa secundária A para a lagoa secundária B. Enquanto entre os canais as variações foram de 6,8% da seção 1 para a seção 2 e de 11% da seção 2 para a seção 3.

Porém, apesar de apresentarem menor variação no teor de carbono orgânico, os canais foram responsáveis pelas maiores emissões de CH₄, o que pode estar relacionado com a

turbulência da vinhaça nos canais, uma vez que há constante liberação desse subproduto pela usina, com elevada vazão e velocidade, além da menor lâmina de vinhaça contida nos canais que pode favorecer a difusão de CH₄ levando a maiores emissões. Outro fator importante é o transporte de vinhaça das lagoas para os canais, que é feito em muitos casos a partir de tubulações presentes no fundo das lagoas, local onde se encontra o lodo acumulado, que ao ser carregado juntamente com a vinhaça favorece maior quantidade de material orgânico em suspensão e consequentemente maiores emissões de CH₄. Além da diferença na composição e na quantidade de microorganismos presentes nos dois ambientes.

Contudo, ainda são diversos os questionamentos sobre os mecanismos e processos envolvidos na emissão de CH₄ da vinhaça o que ressalta a importância da realização de mais estudos que englobem diferentes períodos de amostragem durante a safra em diferentes usinas, uma vez que a vinhaça possui características químicas muito variáveis (Tabela 1), que podem resultar em diferentes comportamentos quanto às emissões de GEE.

d) Impacto para o balanço de CO₂ do sistema

O impacto das emissões de CO₂ da vinhaça produzida na Usina foi avaliado em função do comprimento dos canais abertos, não revestidos, e da superfície de lagoas de vinhaça. Assumiu-se que a Usina funciona durante 200 dias no ano, sem interrupção, mantendo as lagoas com vinhaça, que fica em circulação pelos canais. Considerou-se um potencial de aquecimento global (PAG) do CH₄ de 21, e de 310 para N₂O (IPCC, 2006).

Cada m² de lagoa revestida emitiu 7,42 g CH₄ m⁻² h⁻¹, ou 747,9 kg CO₂ m⁻² ano⁻¹. Se a mitigação promovida pela substituição da gasolina por etanol é de 13 toneladas de CO₂ ha⁻¹ ano⁻¹ (SOARES et al., 2009), seriam necessários 16 m² de lagoa por ha de cana, ou aproximadamente 656 mil m² de lagoas para neutralizar esse balanço, no caso do presente estudo.

Cada m² de canal emitiu 4,2 mg N-N₂O m⁻²h⁻¹, ou 6,6 mg de N₂O m⁻²h⁻¹, e 515,06 g CH₄ m⁻²h⁻¹. Nas dimensões apresentadas, isso significa que cada metro de canal emitia 10,8 kg CO₂ m⁻²h⁻¹, ou 51,84 ton CO₂ m⁻² ano⁻¹. O que significa que se somente os canais fossem considerados, seriam necessários apenas 25 cm de canal para cada hectare de cana-de-açúcar. Nas condições do estudo, isso significaria 10250 m, ou 10,3 km de canais para neutralizar os ganhos do etanol em substituição à gasolina.

Embora exista uma incerteza, os números sugerem que se as emissões da vinhaça de canais e lagoas forem computadas no balanço de carbono (CO₂ eq) do etanol, os benefícios resultantes da substituição da gasolina pelo etanol podem não existir.

Contudo, cabe ressaltar que todas as avaliações realizadas nesse estudo foram feitas em canais de terra, cenário que começará a mudar já nos próximos anos uma vez que segundo a portaria CTSA-1 de 28 de novembro de 2005 os canais mestres ou primários de uso permanente já instalados em cada unidade produtiva ou em áreas destinadas à atividade sucroalcooleira no Estado de São Paulo deverão ser impermeabilizados no prazo máximo de 10 anos, com impermeabilização de no mínimo 10% ao ano, em metro lineares dessas instalações. Dessa forma, a realização de novos estudos que envolvam amostragens em canais revestidos é fundamental na avaliação da real contribuição desse sistema na mitigação dos GEE provenientes da distribuição da vinhaça no campo.

3.6 CONCLUSÕES

O armazenamento e a distribuição de vinhaça por lagoas e canais de terra a céu aberto resultam em emissões de gases de efeito estufa para a atmosfera, sendo os maiores valores encontrados para CH_4 o qual é perdido principalmente pelo processo de ebulição antes do processo de aspersão no campo.

Dentre os fatores que podem favorecer essa emissão está o lodo presente no fundo das lagoas e dos canais.

A distribuição da vinhaça por canais de terra e a distância percorrida por esses canais dentro das usinas representa grande impacto nos cálculos de emissão de gases de efeito estufa do sistema de produção de etanol.

**4. CAPÍTULO II – EMISSÃO DE ÓXIDO NITROSO E
METANO E VOLATILIZAÇÃO DE AMÔNIA PROVENIENTE DA
VINHAÇA APLICADA AO SOLO EM CONDIÇÕES DE CASA-DE-
VEGETAÇÃO E DE CAMPO**

4.1 RESUMO

A adubação de cana-de-açúcar com vinhaça, complementada ou não com adubação mineral, é uma prática comum entre as usinas brasileiras. Porém pouco se conhece sobre os efeitos dessa aplicação nas perdas de N, especialmente com emissões de GEE. Dessa forma, o objetivo desse estudo foi quantificar as emissões de N_2O , CH_4 e NH_3 a partir da aplicação de vinhaça e uréia no solo em ambiente controlado de casa de vegetação e campo. As avaliações foram realizadas em duas etapas em casa-de-vegetação e duas etapas de campo, ambos na área experimental da Embrapa Agrobiologia, em Seropédica, RJ. Os tratamentos consistiram da aplicação de vinhaça fresca, vinhaça velha, torta de filtro, uréia e controle para a primeira etapa do experimento em casa-de-vegetação. Vinhaça, uréia, vinhaça com posterior aplicação de uréia, uréia com posterior aplicação de vinhaça e controle foram os tratamentos usados na segunda etapa do experimento em casa-de-vegetação e no experimento de campo. A aplicação de vinhaça no solo favoreceu a emissão de N_2O apenas nos 3 primeiros dias, sendo os maiores fluxos obtidos seis horas após a aplicação. As maiores percentagens de perda de N na forma de N_2O foram para o tratamento vinhaça, que representou 15% do N aplicado na primeira etapa do experimento de casa-de-vegetação, e 0,6 % e 2,5%, para a primeira e segunda etapa do experimento em campo, respectivamente. As emissões de CH_4 provenientes da aplicação da vinhaça ao solo foram muito baixas ou inexistentes, não sendo uma importante fonte desse gás para atmosfera. Com relação às perdas por volatilização de amônia, apenas o tratamento uréia apresentou resultados significativos, sendo as maiores obtidas na primeira etapa do experimento em casa-de-vegetação e de campo, representando 32% e 28,6% do N aplicado, enquanto os tratamentos de vinhaça e torta de filtro apresentaram comportamento semelhante ao controle em todos os experimentos avaliados. A complementação da adubação de vinhaça com uréia, independente da ordem de aplicação, não resultou no aumento das perdas de N por volatilização de NH_3 em ambas as etapas de campo, sendo em todos os casos a uréia a principal fonte de perda de NH_3 . Os resultados mostraram que a emissão direta de N_2O da vinhaça é variável nas condições de campo, não sendo possível afirmar que o fator de emissão direta de N_2O da guia do IPCC de 2006 é inadequado para essa estimativa. As emissões de N_2O pela uréia também foram variáveis, mas abaixo do fator de emissão direta do IPCC de 1%. A volatilização de NH_3 com aplicação da uréia é muito variável, tal como com a aplicação da vinhaça, sendo que nesta última não ultrapassa 6% do N aplicado. A aplicação de vinhaça mais uréia, ou uréia mais vinhaça, não resulta em maiores perdas de N.

4.2 ABSTRACT

In Brazilian sugar mill plants, sugarcane fertilization with vinasse, supplemented or not with mineral fertilizer, is a common practice. But little is known about the effects of this application for the N losses, especially when giving rise to GHG emissions. Thus, the aim of this study was to quantify the N₂O and NH₃ emissions from soil after vinasse application under greenhouse and field conditions. The evaluations were conducted in two phases in a greenhouse and in two phases in the field, all of them in the experimental area of Embrapa Agrobiologia, Seropédica, RJ. For the first phase of the greenhouse experiment, the treatments consisted in the application onto soil of fresh and old vinasse, filter cake and urea, apart from a control without any product. Vinasse, urea, urea with subsequent application of vinasse, vinasse with subsequent application of urea and a control were the treatments used in the second phase of the greenhouse experiment and in the field experiment. Soil N₂O emission was enhanced for the first 3 days after vinasse application, with the highest flux obtained six hours after application. The highest percentages of N as N₂O were registered in the vinasse treatment, which represented 15% of the N applied in the first phase of the greenhouse experiment, and 0.6% and 2.5% of the vinasse N for the first and second phases of the field experiment, respectively. Methane emissions from vinasse applied to the soil were very low or nonexistent, so it is not an important source of this gas to the atmosphere. With respect to the losses by NH₃ volatilization, urea was the only treatment showing significant results, with the highest losses obtained in the first phases of the experiments in greenhouse and in field conditions, accounting for 32% and 28.6% of the applied N, while the treatment of vinasse and filter cake were similar to controls in all experiments. The application of vinasse before or after urea has not resulted in increased N losses through NH₃ volatilization in field, and in all cases urea seemed to be the main source of loss by NH₃. The results showed that the direct N₂O emission from vinasse is variable under field conditions, and it is not possible to conclude that the direct N₂O emission factor from IPCC guidelines is inadequate. N₂O emissions by urea were also variable, but the obtained emission factors were still below the default emission factor of 1% of the IPCC. The NH₃ volatilization from the urea application is variable, as with the application of vinasse, but the latter does not exceed 6% of N applied. The application of vinasse with urea, or urea with vinasse not resulted in major N losses.

4.3 INTRODUÇÃO

A vinhaça apesar de possuir uma composição muito variável, se caracteriza por ser um subproduto rico em matéria orgânica e nutrientes, como potássio, enxofre, nitrogênio, cálcio, magnésio e fósforo, sendo atualmente utilizada pelas usinas e destilarias brasileiras para ferti-irrigação, que possibilita a economia com a aquisição de adubos e a redução do impacto ambiental que era gerado quando esse subproduto era liberado em cursos hídricos.

Como a vinhaça, de modo geral, apresenta baixos teores de N, sua utilização na cultura da cana-de-açúcar está quase sempre associada a uma complementação com fertilizantes nitrogenados como a uréia, já que o N constitui um dos elementos mais importantes para as plantas, sendo na cultura de cana-de-açúcar um dos nutrientes limitantes à produtividade e longevidade das soqueiras. Essa complementação normalmente não segue critérios pré-estabelecidos de ordem de aplicação e é feita em períodos bem próximos, com no máximo três dias entre as aplicações de vinhaça e do adubo mineral de forma a economizar tempo, mão-de-obra e maquinários.

As doses de vinhaça utilizadas variam de modo geral de 80 a 150 m³ ha⁻¹, podendo chegar até valores de 200m³ ha⁻¹ (SOARES et al., 2009). Porém, segundo a Norma Técnica CETESB P4.231 que determina todos os critérios e procedimentos para o armazenamento, transporte e aplicação de vinhaça no solo no Estado de São Paulo, o ideal é que se faça a aplicação de vinhaça no solo de acordo com a composição química dessa vinhaça, principalmente com base nos níveis de potássio, e o nível de fertilidade do solo, afim de que não se aplique doses elevadas que possam causar danos ambientais e até mesmo prejuízos para a cultura.

Da aplicação de vinhaça no solo já são conhecidos diversos benefícios químicos, físicos e biológicos, como por exemplo, elevação do pH, aumento da disponibilidade de nutrientes, aumento da CTC, aumento da capacidade de retenção de água no solo, aumento da atividade biológica e melhoria da estrutura física do solo (GIACHINI & FERRAZ, 2009; FREIRE & CORTEZ, 2000). Porém pouco se conhece sobre seus efeitos nas emissões de gases de efeito estufa, principalmente de N₂O, bem como as perdas de N proveniente da volatilização de NH₃ e os efeitos da aplicação de uréia como complementação nitrogenada da vinhaça. Já as doses de uréia a serem aplicadas na cana soca variam de acordo com os níveis de fertilidade do solo e a produtividade esperada, variando em média de 80 a 120 kg N ha⁻¹ para produtividades entre 60 e mais de 100 t ha⁻¹ (RAIJ et al., 1996). Após a aplicação no solo, essa uréia é hidrolisada através da ação da enzima urease, liberando NH₄⁺, o qual dependendo do pH do solo poderá ser transformado a NH₃ pelo processo de amonificação ou ser nitrificado resultando na formação de NO₃⁻, que dependendo das condições de anaerobiose do solo pode ser reduzido a N₂ através da desnitrificação, que também é o principal processo responsável pela produção de N₂O.

Características da vinhaça como o teor de N, o favorecimento do desenvolvimento de microorganismos que irão atuar nos processos biológicos de nitrificação, desnitrificação e fixação biológica, além da presença de fontes de carbono prontamente decomponíveis que propiciam alterações físico-químicas do solo e afetam a dinâmica do N, podem resultar em emissões de N₂O e NH₃ para atmosfera.

Essas emissões diminuem o potencial fertilizante da vinhaça e da uréia, e consequentemente representam grandes prejuízos para as usinas, já que anualmente a utilização da vinhaça na ferti-irrigação de cana-de-açúcar representa uma grande redução nos gastos com adubos.

Dessa forma, é necessário que as perdas de N na forma de N_2O e NH_3 provenientes da aplicação de vinhaça no solo, com ou sem a complementação da adubação nitrogenada, sejam avaliadas a fim de que se busque a forma de manejo que possibilite o melhor aproveitamento desse subproduto como fertilizante.

Outro fator importante é que quase todo o N emitido na forma de NH_3 retorna a superfície por deposição, o que pode levar a acidificação do solo e a eutrofização de ecossistemas naturais, causando prejuízos ambientais (BOUWMAN & BOUMANS, 2002).

Além disso, com o aumento da demanda pela utilização de combustíveis renováveis tais como o etanol, surge a necessidade de avaliar e quantificar as emissões de gases de efeito estufa em todas as etapas do processo produtivo desse combustível, tal como as provenientes da aplicação da vinhaça no campo.

Com isso, o presente capítulo teve como objetivo quantificar as emissões de N_2O , CH_4 e NH_3 a partir da aplicação de vinhaça no solo em ambiente controlado de casa de vegetação e campo, com e sem a complementação da adubação nitrogenada com uréia.

4.4 MATERIAL E MÉTODOS

4.4.1 Emissão de N₂O, CH₄ e volatilização de NH₃ proveniente da vinhaça aplicada ao solo em condições controladas

O experimento foi realizado em duas etapas. A primeira foi iniciada no dia 5 de novembro de 2009 em casa de vegetação da Embrapa Agrobiologia, Seropédica, RJ. Foram utilizados vasos, em delineamento inteiramente casualizado, com cinco tratamentos e cinco repetições. Os tratamentos consistiram na aplicação de dois tipos de vinhaça, classificadas em função da distância do local de produção em vinhaça fresca e vinhaça velha, e também na aplicação de uréia, torta de filtro e o controle, sendo a uréia incorporada ao solo e a torta de filtro aplicada em superfície (Tabela 9).

Tabela 9. Dose de aplicação dos tratamentos vinhaça fresca, vinhaça velha, uréia, torta de filtro e controle na primeira etapa do experimento em casa-de-vegetação.

Tratamentos	Dose aplicada	Dose de N equivalente (kg N ha ⁻¹)
Vinhaça Fresca	150 m ³ ha ⁻¹	13,2
Vinhaça Velha	150 m ³ ha ⁻¹	9,4
Uréia	500 kg ha ⁻¹	225
Torta de Filtro	10 t ha ⁻¹	79
Controle	-	-

Tanto a vinhaça quanto a torta de filtro utilizadas nesse experimento foram coletadas na Usina, em Campos dos Goytacazes, RJ, no dia anterior a instalação do experimento.

Os vasos utilizados apresentavam uma área de aproximadamente 0,053 m², sendo preenchidos com aproximadamente 5 kg de terra do horizonte A de um Argissolo Vermelho Amarelo. A cada 4 dias foi adicionada uma lâmina de aproximadamente 23 mm em cada vaso, simulando chuvas. Um vaso extra de cada tratamento foi utilizado para amostragens da camada de 0-10 cm para análises de N mineral e ao final do experimento para análise do solo (pH, H+Al, K, C total e Matéria Orgânica), segundo metodologia da EMBRAPA (1997). A temperatura do ar no interior do vaso também foi monitorada no momento da amostragem de gases com termômetros.

A quantificação dos fluxos de N₂O foi feita utilizando-se tampas plásticas adaptadas com válvula de três vias do tipo “luer lock”, as quais eram encaixadas no vaso usado no experimento para amostragem de gás.

As amostragens para medição dos fluxos de N₂O foram realizadas todos os dias no horário da manhã (entre 8h30 e 10h30), durante 15 dias, sendo o tempo de incubação na câmara de 30 minutos. Após os primeiros 15 dias as amostragens passaram a ser realizadas três vezes por semana, por mais 15 dias. As análises para quantificação do N₂O foram realizadas em laboratório da Embrapa Agrobiologia em cromatógrafo de gás (Perkin Elmer, Autosystem), equipado com duas colunas com 1 e 2 metros, respectivamente e 1/8" , conectadas a um sistema back flush e empacotada com “Porapak Q” e com detector de captura de elétrons (ECD - “Electron Capture Detector”). No momento das análises, o gás carreador utilizado era o N₂ 5.0 ECD, com fluxo de 30 mL min⁻¹, e as temperaturas do forno e do

detetor eram 53°C e 375°C, respectivamente. A emissão de N₂O foi calculada pela integração dos fluxos encontrados durante o período de avaliação. Sendo os fluxos calculados pela equação $F_{N_2O}(\mu g \text{ mL}^{-1} h^{-1}) = (dC \text{ dt}^{-1}) (V A^{-1}) (M Vm^{-1}) (T_{CNTP} T_{medido}^{-1})$, onde:

- dC é a mudança de concentração do gás na amostra em relação ao ar, em $\mu\text{L L}^{-1}$;
- dt é o tempo de incubação em hora;
- V é o volume da câmara em m³;
- A é a área do solo coberta pela câmara em m²;
- M é o peso molecular em g mol⁻¹;
- Vm é o volume molecular nas CNTP, em mol 22,4 L⁻¹;
- T_{CNTP} T_{medido}⁻¹ é o fator de correção do volume molar para as condições de amostragem;

Para a quantificação das perdas de N por volatilização de NH₃ utilizou-se sistema de câmaras estáticas, confeccionadas a partir de frascos plásticos transparentes tipo PET de dois litros sem base, com diâmetro de 10 cm, abrangendo 0,008 m² de área, dentro dos quais foi suspensa uma fita de espuma de 3 mm umedecida em 10 ml de solução de H₂SO₄ 1 mol dm⁻³ + glicerina 2% (v/v), responsável pela retenção do N volatilizado. As câmaras foram instaladas no momento da instalação do experimento, sendo retiradas e renovadas a cada 3 dias durante um período de 15 dias. Depois de retiradas, as amostras foram preparadas e enviadas para análise conforme descrito por Araújo et al. (2009). Para o cálculo da porcentagem de N perdido na forma de NH₃, considerou-se apenas a quantidade de N aplicada na área referente à câmara de volatilização.

A extração do N mineral das amostras foi realizada pesando-se 20 g de solo úmido em frascos de vidro, contendo 60 ml de KCl 1M. Após agitação em 220rpm, por 30 minutos, e repouso, a solução foi filtrada e armazenada em potes plásticos na geladeira. As amostras para determinação de amônio foram previamente preparadas utilizando a metodologia da colorimetria de salicilato conforme descrito por Alves (1992) sendo posteriormente analisadas utilizando um espectrofotômetro no comprimento de luz visível (647nm). Da mesma forma, as amostras de nitrato foram analisadas utilizando o espectrofotômetro, porém foi utilizada metodologia descrita por Olsen (2008), na qual a leitura é feita utilizando-se dois comprimentos de onda em luz ultravioleta (220 nm e 275 nm). Todos os resultados relativos ao N mineral foram expressos em relação ao solo seco a 105°C.

A segunda etapa foi iniciada no dia 18 de maio de 2010, porém com três tratamentos e quatro repetições. Os tratamentos consistiram na aplicação de vinhaça fresca, proveniente da usina em Campos dos Goytacazes, RJ e de uréia, na mesma dose utilizada na primeira etapa, além do tratamento controle. Foram utilizados também o mesmo vaso e o mesmo tipo de solo, porém avaliaram-se apenas as emissões de N₂O e CH₄.

As avaliações dos fluxos de N₂O foram realizadas durante 15 dias, sendo que nos primeiros quatro dias as amostragens foram realizadas a cada três horas no período entre 7 da manhã e 4 da tarde, e após esse período foram coletadas amostras apenas uma vez por dia no período da manhã. Após seis dias da instalação do experimento, adicionou-se o equivalente a 225 kg N ha⁻¹ como uréia, nos tratamentos com vinhaça, e 150 m³ ha⁻¹ de vinhaça nos tratamentos com uréia, com o objetivo de se avaliar o efeito da mistura desses dois fertilizantes na emissão de N₂O, uma vez que no campo a adubação é feita sem que se obedeça a uma ordem de aplicação desses fertilizantes. As análises e os cálculos para determinação dos fluxos de N₂O foram realizados da mesma forma que os descritos para a primeira etapa desse experimento.

Já a avaliação do fluxo de CH₄ foi realizada apenas no primeiro dia, com quatro coletas realizadas às 07:00, 10:00, 13:00 e 16:00 horas. Sendo as análises realizadas em um

cromatógrafo de gás (Perkin Elmer, Autosystem) equipado com coluna de 1 metro e 1/8" empacotada com "Porapak N" e com detector de ionização em chamas (FID - "Flame Ionization Detector"). No momento das análises, o gás carreador utilizado era o N₂ 4.6, com fluxo de 35 mL min⁻¹, e as temperaturas do forno, do injetor e do detector eram 70°C, 100°C e 250°C, respectivamente. Os fluxos foram calculados da mesma forma que para N₂O.

Os dados gerados foram submetidos inicialmente a análise de homogeneidade e variância, e posteriormente foram submetidos a teste de comparação de médias. Os resultados foram analisados através de análise de variância, sendo os valores médios de cada parâmetro comparados através do teste T (LSD), por meio de programa Sisvar 4.6.

4.4.2 Emissão de N₂O e volatilização de NH₃ de vinhaça aplicada ao solo em condições de campo

O experimento também foi realizado em duas etapas. A primeira foi iniciada no dia 18 de agosto de 2010 em área experimental da Embrapa Agrobiologia, Seropédica, RJ, sobre um Argissolo Vermelho Amarelo distrófico em um experimento de cana-de-açúcar com aproximadamente um mês e meio da primeira socaria. O delineamento experimental foi em blocos casualizados, com cinco tratamentos e cinco repetições, sendo os tratamentos aplicados no dia 24 e 27 de agosto respectivamente.

No dia 16 de agosto de 2010, dois dias antes do início do estudo, a área experimental foi irrigada com aproximadamente 30 mm. No dia 24 de agosto, dois tratamentos receberam aplicação de vinhaça e dois outros, uréia, além de um tratamento controle. A vinhaça foi aplicada em uma dose equivalente a 150 m³ ha⁻¹, que correspondeu a uma dose de 30 kg N ha⁻¹ e a uréia na dose de 80 kg N ha⁻¹. A vinhaça utilizada nessa etapa foi coletada em uma usina de Campos dos Goytacazes, RJ no dia anterior a instalação do experimento.

Três dias depois, um dos tratamentos que continha vinhaça recebeu uréia e um dos tratamentos que continha uréia recebeu vinhaça em superfície. Foi utilizada a mesma dose de uréia (80 kg N ha⁻¹) e de vinhaça (150 m³ ha⁻¹), porém esta última continha apenas o equivalente a 23,7 kg N ha⁻¹.

Nesta ocasião, os tratamentos que não receberam aplicação de vinhaça receberam água em dose equivalente (15 mm). Posteriormente nos dias 23 e 25, bem como no dia 31 de agosto foram aplicados respectivamente 20 mm e 10mm de água, visando intensificar as emissões de N₂O. A partir do dia 25 de agosto o monitoramento das irrigações e precipitações que ocorreram no local foi feito com o auxílio de um pluviômetro instalado na área do experimento.

A cada aplicação uma amostra de vinhaça era retirada e enviada para análise de nitrogênio (nitrato, nitrito, amoniacal e total), potássio e carbono orgânico, sendo as análises realizadas em laboratório de Ribeirão Preto, que segue as recomendações da CETESB para análise de vinhaça utilizando as seguintes metodologias:

- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - (APHA, AWWA, WEF,1991):
 - Nitrogênio Nitrato – NO₃⁻ – Método Redução de Cádmio – 4500 NO₃ E.
 - Nitrogênio Nitrito – NO₂⁻ — Método Colorimétrico – 4500 NO₂ B.
 - Nitrogênio Amoniacal – NH₃ – Método Titrimétrico – 4500 NH₃ C.
 - Nitrogênio Total – Método Kjeldhal – 4500 N B.
 - Potássio – K⁺ – Digestão Nitro-Perclórica – 3030 H – Determinação por espectrofotômetro de absorção atômica chama ar-acetileno – 3111 B.

- Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos - (MAPA, 2007).
- Matéria Orgânica - Capítulo III, pág. 120.

Para coleta dos gases foram utilizadas câmaras estáticas fechadas compostas por uma base metálica retangular (40x60 cm), com 15 cm de altura, inseridas no solo até uma profundidade de 5 cm. Uma área extra de cada tratamento foi utilizada para amostragens da camada de 0-10 cm e 10-20 cm para análises de N mineral disponível. As temperaturas do ar no interior das câmaras e do solo também foram monitoradas no momento da amostragem de gases com termômetros.

As amostragens e a quantificação dos fluxos de N_2O foram feitas do mesmo modo que as descritas para o experimento 1. Assim como a quantificação das perdas de N por volatilização de NH_3 e a extração e a análise do N mineral disponível. Para os cálculos referentes à porcentagem do N perdido na forma de $N-NH_3$, em ambos os experimentos, considerou-se para o tratamento uréia a quantidade de N aplicada na faixa de aplicação do adubo, que foi de aproximadamente 10 cm de largura, próximo a linha de plantio da cana.

A segunda etapa foi iniciada no dia 22 de setembro, em uma área localizada a 40 m de distância da anterior. O delineamento experimental foi em blocos casualizados, com cinco tratamentos e cinco repetições, sendo os tratamentos aplicados no dia 22 e 24 de setembro respectivamente. Inicialmente, três dos tratamentos ficaram na condição de controle, um tratamento recebeu aplicação de vinhaça e outro tratamento, aplicação de uréia. Dois dias depois, aplicou-se uréia no tratamento que continha vinhaça e vinhaça no tratamento que continha uréia. Além disso, em dois dos tratamentos que inicialmente estavam como controle, em um adicionou-se uréia, e em outro, vinhaça pura, para que servissem de referência para os tratamentos que receberam a mistura dos fertilizantes, ficando apenas um tratamento controle. A vinhaça foi aplicada em uma dose equivalente a $150 m^3 ha^{-1}$, o que correspondeu a $12 kg N ha^{-1}$ tanto na primeira quanto na segunda aplicação e a uréia na dose de $80 kg N ha^{-1}$. A vinhaça utilizada nesta etapa foi coletada em uma usina da Região dos Lagos, RJ, no dia anterior a instalação do experimento.

O tipo de solo e as câmaras utilizadas foram as mesmas da primeira etapa, assim como a metodologia para coleta e análises de amostras de vinhaça, N_2O , N mineral e volatilização de NH_3 .

Em todos os tratamentos que não receberam aplicação de vinhaça foi feita aplicação de água em dose equivalente (15 mm). Além disso, durante todo o experimento foi realizado o monitoramento das irrigações e precipitações que ocorreram no local com o auxílio de um pluviômetro instalado dentro da área experimental.

Em ambas as etapas, os dados gerados foram submetidos a análise estatística da mesma forma que a descrita para o experimento 1.

4.5 RESULTADOS

4.5.1 Emissão de N₂O, CH₄ e volatilização de NH₃ proveniente da vinhaça aplicada ao solo em condições controladas.

Os maiores fluxos de N₂O durante o período de avaliação da primeira etapa foram obtidos no dia seguinte a instalação para os tratamentos de vinhaça fresca (8,9 mg N-N₂O m⁻² h⁻¹) e vinhaça velha (3,6 mg N-N₂O m⁻² h⁻¹), representando, respectivamente, 88% e 61% do total de N perdido por esse gás no período de avaliação (Figura 10). Resultado semelhante ocorreu na segunda etapa, onde os maiores valores foram encontrados nos primeiros três dias, sendo o maior valor obtido seis horas após a aplicação de vinhaça (2,5 mg N-N₂O m⁻² h⁻¹) (Figura 11). Por outro lado, as emissões de N₂O provenientes da aplicação de uréia no solo apresentaram comportamento tardio tanto na primeira quanto na segunda etapa, com aumento dos fluxos de N₂O a partir do quarto dia (Figuras 10, 11 e 12).

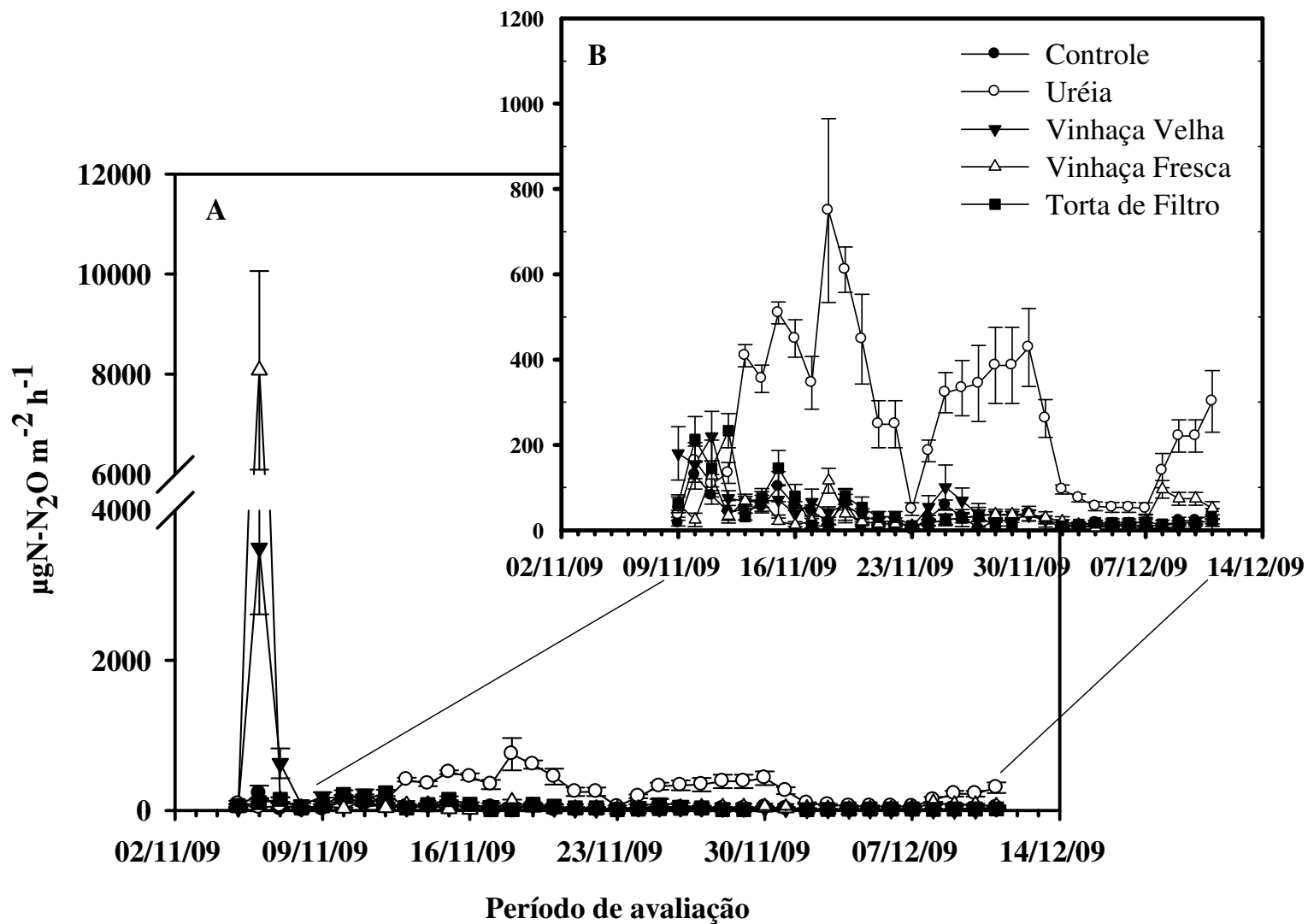


Figura 10. Emissão de N-N₂O do solo sob condições controladas de casa-de-vegetação com a aplicação dos tratamentos de uréia, vinhaça velha, vinhaça fresca, torta de filtro e controle para todo o período de avaliação (A) e de forma ampliada para o período iniciado após três dias (B). As barras indicam o erro padrão das médias.

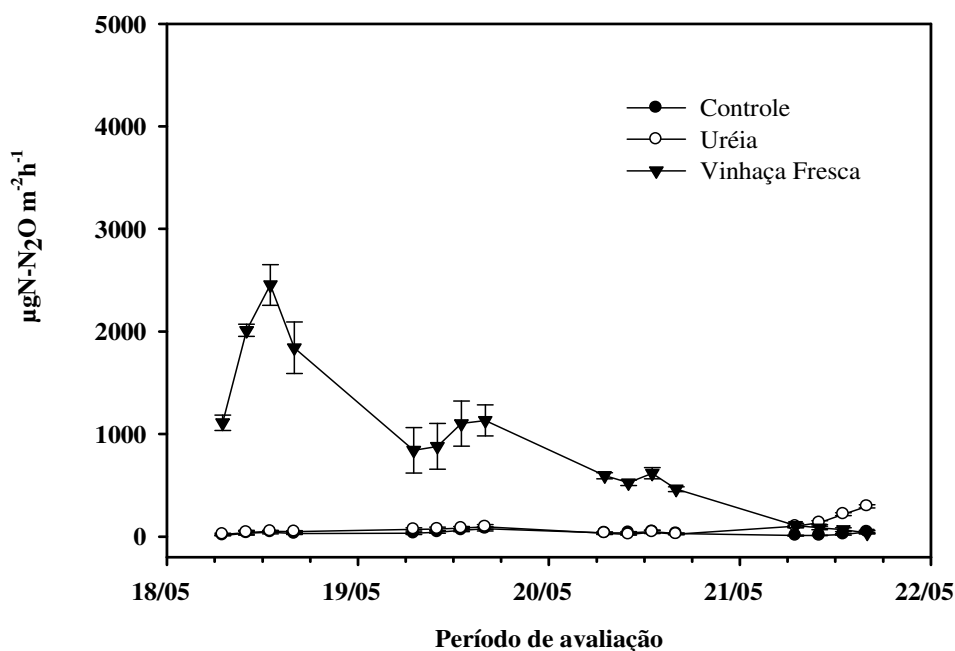


Figura 11. Emissão de N-N₂O do solo, sob condições controladas de casa-de-vegetação, com a aplicação dos tratamentos de uréia, vinhaça fresca e controle durante os primeiros quatro dias, sendo a avaliação feita a cada três horas. As barras indicam o erro padrão das médias.

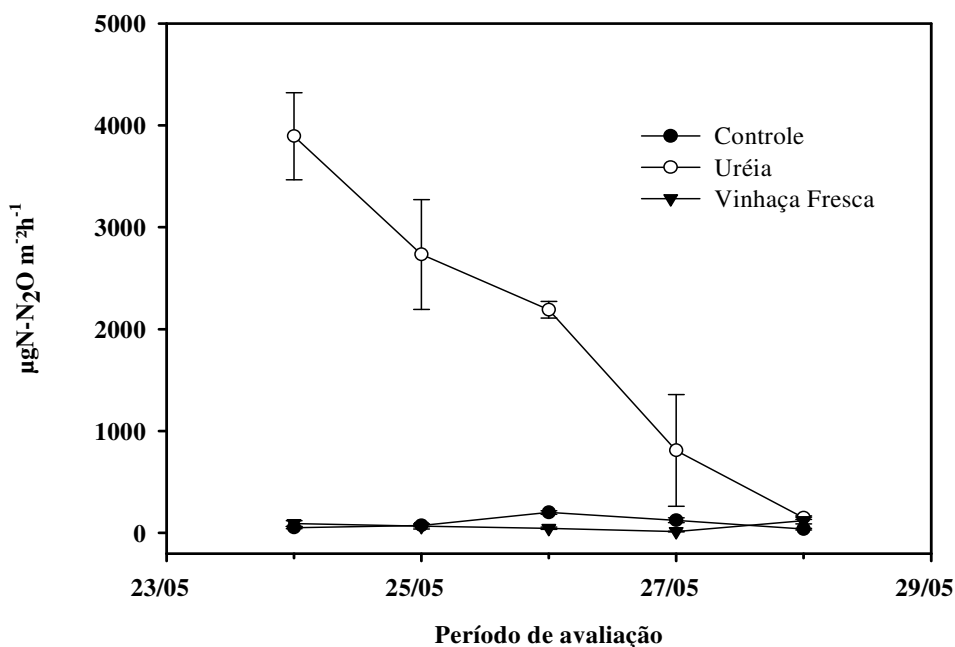


Figura 12. Emissão de N-N₂O do solo, sob condições controladas de casa-de-vegetação, após os primeiros quatro dias (Figura 11), com a aplicação de vinhaça no tratamento que continha uréia e de uréia no tratamento que continha vinhaça, sendo a avaliação feita diariamente, durante cinco dias. As barras indicam o erro padrão das médias.

O N mineral (Figura 13), além de outros fatores importantes como o espaço poroso saturado por água (%EPSA) e a temperatura (Figura 14), está relacionado com a emissão de N_2O do solo. Dessa forma, os maiores picos de N_2O obtidos nos primeiros dias após a aplicação dos tratamentos, podem estar relacionados com o rápido decréscimo nos teores de NO_3^- que ocorreu entre o primeiro e o segundo dia da primeira etapa, variando de 13 ppm para 6 ppm quando da presença de vinhaça fresca, e de 12 para 8 ppm, na presença da vinhaça velha (Figura 13).

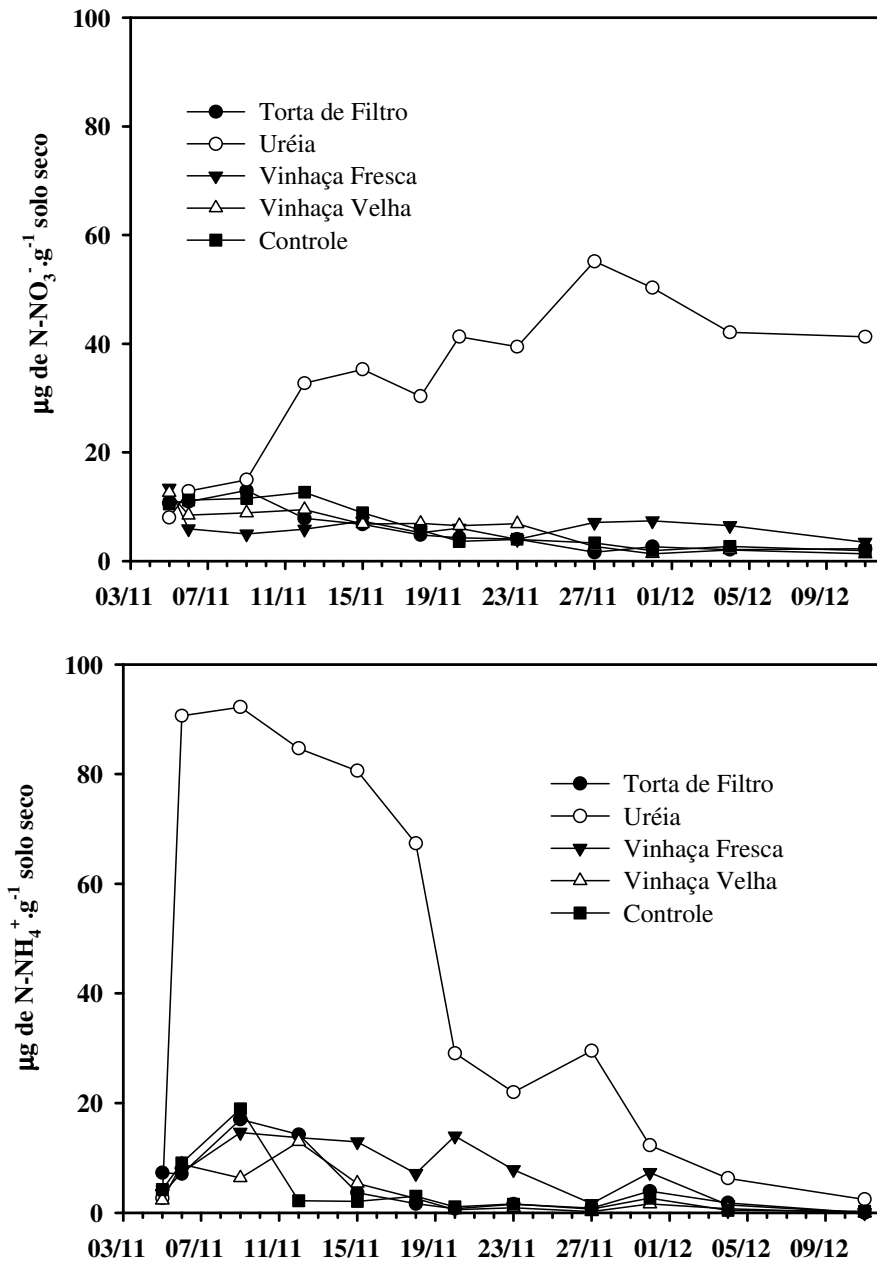


Figura 13. Teor de Nitrato e Amônio no solo durante o período de avaliação da primeira etapa para os tratamentos de torta de filtro, uréia, vinhaça fresca, vinhaça velha e controle.

O % EPSA variou entre 70 e 90% durante praticamente todo o experimento, exceto em uma ocasião, enquanto os valores de temperatura do ar no interior da câmara variaram entre 27,7°C e 49,0° C (Figura 14).

No dia após aplicação dos tratamentos, a %EPSA se encontrava próximo a 85%, enquanto a temperatura se encontrava próxima a 40°C. O que pode ter favorecido os altos fluxos de N₂O obtidos nesse dia.

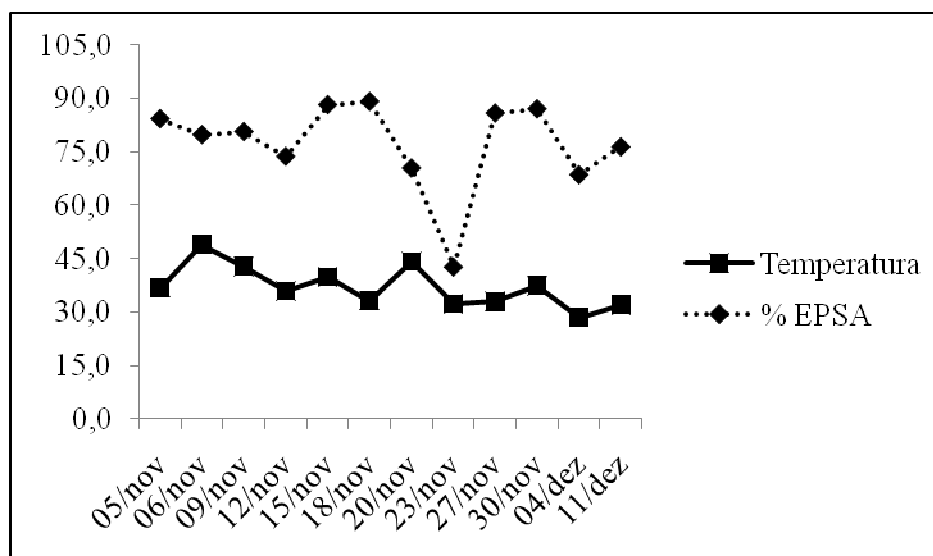


Figura 14. Temperatura (°C) e Espaço poroso saturado com água (% EPSA) durante o período de avaliação, sendo utilizados os valores médios de todos os tratamentos.

As emissões de N₂O representaram 11,5 e 14,9% do N aplicado como vinhaça velha e fresca, respectivamente, e 0,2% do N aplicado como torta de filtro, enquanto que para a uréia, as emissões corresponderam a 0,8% do N aplicado, ou 1,2% do N remanescente, descontando-se as perdas de N por volatilização de amônia (Tabela 10).

Tabela 10. Relação entre a quantidade de N aplicado e N perdido na forma de N₂O e NH₃.

Fonte	Quantidade de N aplicado (g m ⁻²)	Total N volatilizado N-NH ₃ (g m ⁻²)	% de N perdido por volatilização de NH ₃ ^{1,2}	Total de N emitido N-N ₂ O (g m ⁻²)	% do N adicionado perdido na forma de N ₂ O ¹
Controle	-	0,12	-	0,0321	-
Uréia	22,45	7,23	32,0 a	0,2178	0,8 b (1,2) ³
Vinhaça Velha	0,94	0,06	4,0 b	0,1403	11,5 a
Vinhaça Fresca	1,32	0,05	1,5 b	0,2291	14,9 a
Torta de Filtro	7,92	0,12	1,1 b	0,0443	0,2 b

¹ (N₂O ou NH₃ Tratamento - N₂O ou NH₃ do controle) / (quantidade de N aplicada) x 100

² Considerando a quantidade de N aplicada na área referente a câmara de volatilização.

³ Calculado descontando-se as perdas de volatilização de NH₃ que foi de 32%.

Os dados seguidos por diferentes letras na mesma coluna apresentaram diferença estatística no teste T (LSD) a 5%.

Quanto às perdas por volatilização de NH_3 , os tratamentos controle, torta de filtro, vinhaça fresca e velha apresentaram comportamento semelhante no decorrer do experimento, com perdas menores que $0,2 \text{ g N-NH}_3 \text{ m}^{-2}$ ao longo do período de avaliação. Já no tratamento com uréia, a volatilização de amônia foi equivalente a 32% do N aplicado (Tabela 10).

Os fluxos de CH_4 do tratamento vinhaça avaliados na segunda etapa do experimento (casa-de-vegetação) foram semelhantes aos dos tratamentos uréia e controle, o que indica que após a aplicação no campo a vinhaça não é uma importante fonte de CH_4 (Tabela 11).

Tabela 11. Emissões de CH_4 dos tratamentos vinhaça, uréia e controle no primeiro dia da segunda etapa do experimento de casa-de-vegetação, com coleta a cada três horas.

Hora da Coleta	Tratamentos	Fluxo de CH_4 ($\mu\text{g CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)
07:00	Controle	$15,0 \pm 7,8$
	Uréia	$40,0 \pm 3,3$
	Vinhaça	$21,4 \pm 18,0$
10:00	Controle	$4,4 \pm 5,7$
	Uréia	$-1,6 \pm 7,3$
	Vinhaça	$-2,2 \pm 4,2$
13:00	Controle	$23,3 \pm 14,8$
	Uréia	$9,4 \pm 14,9$
	Vinhaça	$35,0 \pm 14,5$
16:00	Controle	$51,3 \pm 19,9$
	Uréia	$28,6 \pm 9,3$
	Vinhaça	$33,9 \pm 4,2$

Com relação às características do solo, os resultados da análise química realizada ao final do primeiro experimento mostraram que não houve grande influência dos tratamentos aplicados sob as características avaliadas, exceto para K onde os tratamentos com vinhaça apresentaram valores maiores que os demais tratamentos (Tabela 12). Esses resultados ratificam o potencial fertilizante da vinhaça em substituição aos adubos potássicos na cultura de cana-de-açúcar, possibilitando uma grande economia de adubos, uma vez que o K é o nutriente mais requerido por essa cultura.

Tabela 12. Parâmetros químicos do solo ao final do experimento em condições controladas.

Tratamento	pH em água	H+Al (cmolc dm^{-3})	C Total (%)	M.O.Total* (%)	K (mg dm^{-3})
Controle	5,5	3,64	1,08	1,87	34
Uréia	4,7	4,79	1,1	1,89	41
Torta de Filtro	5,4	3,64	1,12	1,94	43
Vinhaça Velha	5,3	3,59	1,03	1,78	104
Vinhaça Fresca	5,3	3,48	1,05	1,81	128

* M.O. = Matéria Orgânica

4.5.2 Emissão de N₂O e volatilização de NH₃ de vinhaça aplicada ao solo em condições de campo

A análise química mostrou que o solo utilizado em ambas as etapas do experimento se caracteriza por ser de baixa fertilidade, com pH levemente ácido. A densidade do solo indica que a porosidade total está próxima de 50% até 40 cm de profundidade (Tabela 13).

Tabela 13. Análise de solo realizada antes da instalação do experimento de cana-de-açúcar em condições de campo.

Camada	Ds	pH em água	Al	Ca+Mg	Ca	Mg	P	K	C Total	M.O* Total	N
	Mg.m ⁻³										
0-20 cm	1,3 ¹	5,2	0,1	2,4	1,6	0,8	2,8	51	0,46	0,79	0,083
	1,4 ²										
20-40 cm	-	5,4	0,1	2,5	1,5	0,9	1,0	21	0,46	0,79	0,067

* M.O. = Matéria Orgânica; ¹Primeira etapa; ²Segunda etapa

Na avaliação da quantidade e da distribuição de precipitação na primeira etapa do experimento foram encontrados valores de precipitação equivalentes a 32,3 mm distribuídos em 7 dias durante todo o período de avaliação. Enquanto a temperatura do ar variou entre 20 e 28°C nesse mesmo período (Figura 15). Além das precipitações que ocorreram na área, foram aplicadas lâminas de 20 mm de água nos dias 23 e 25 de agosto e de 10 mm no dia 31 de agosto, a fim de criar condições mais favoráveis à produção de N₂O no solo.

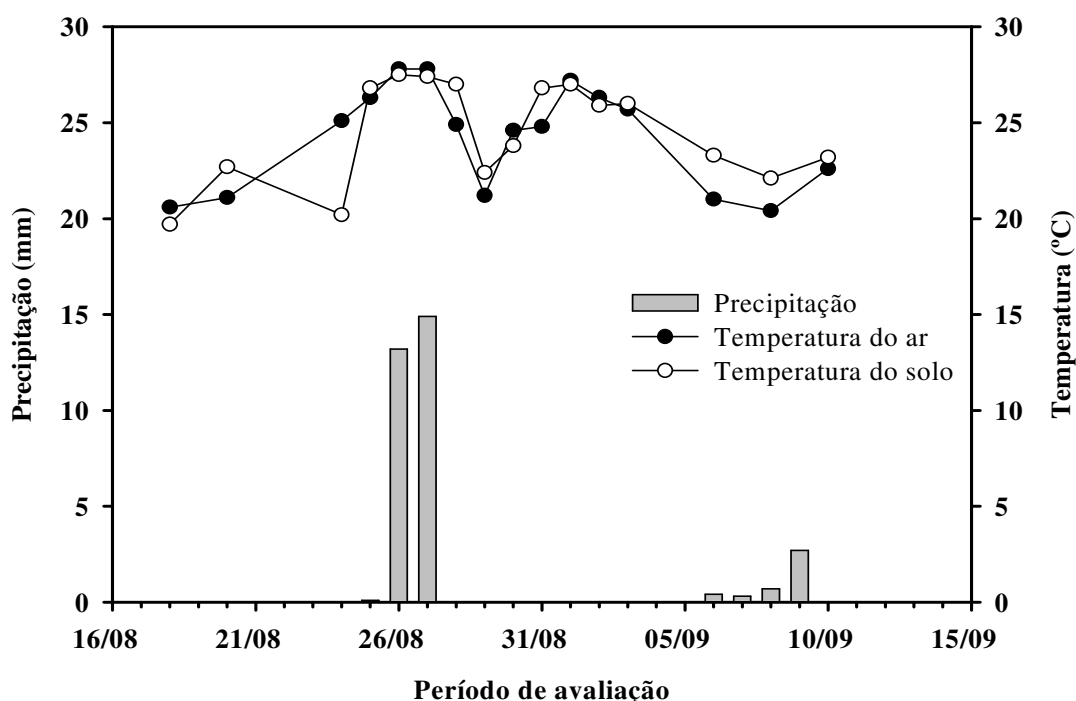


Figura 15. Dados de precipitação, temperatura do ar e temperatura do solo na camada de 0-5 cm nas condições de campo para a primeira etapa do experimento de campo. Os dados de temperatura do solo foram coletados no momento da amostragem de N₂O entre 08h e 10 h.

A aplicação de 20 mm de água no dia 25 de agosto, associada a precipitação ocorrida no dia 26 de agosto favoreceram o aumento da % do espaço poroso saturado por água (%EPSA), principalmente para os tratamentos com vinhaça, variando de ~43% para 53%. Além disso, nessa primeira etapa do experimento não houve aplicação de água nos demais tratamentos em dose equivalente a aplicação de vinhaça, o que pode ter favorecido ainda mais os maiores valores de %EPSA encontrados para o tratamento com vinhaça (Figura 16).

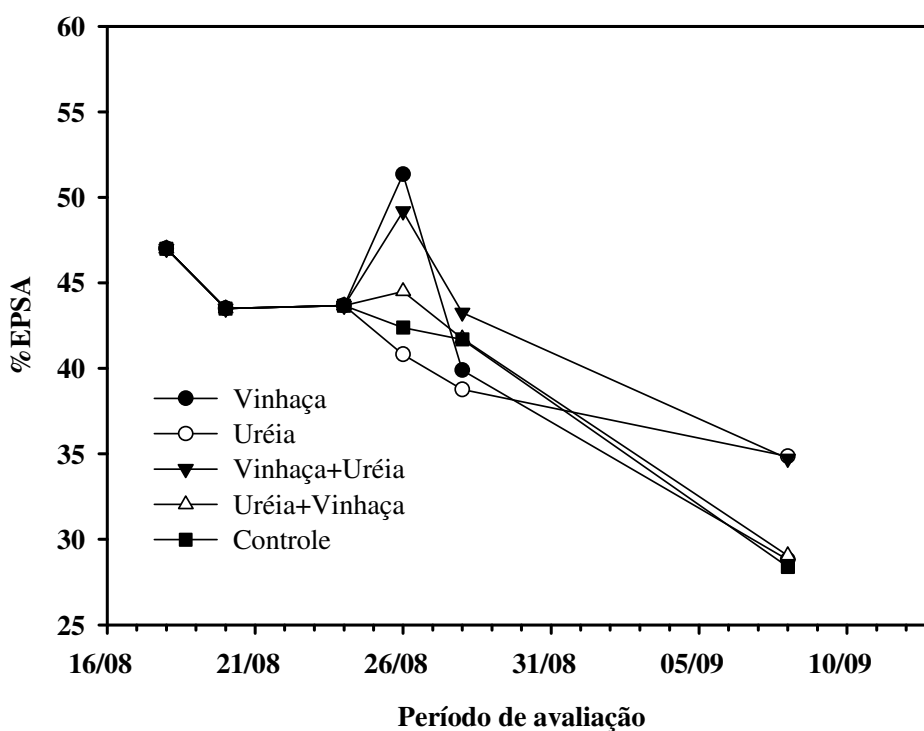


Figura 16. % Espaço poroso saturado por água (%EPSA) na primeira etapa do experimento de campo.

Os maiores fluxos de N_2O no período de amostragem da primeira etapa de campo foram obtidas no tratamento com vinhaça, no dia seguinte ao início do estudo, chegando a $0,5 \text{ mg N-N}_2\text{O m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (Figura 17). O aumento dos valores de %EPSA dois dias após o início desta etapa não resultaram em maiores fluxos de N_2O , sendo estes novamente aumentados apenas quando houve aplicação de vinhaça no tratamento que continha uréia. Dessa forma, parece que a adição de nitrogênio e carbono prontamente disponível através da vinhaça influenciou mais as emissões que a %EPSA.

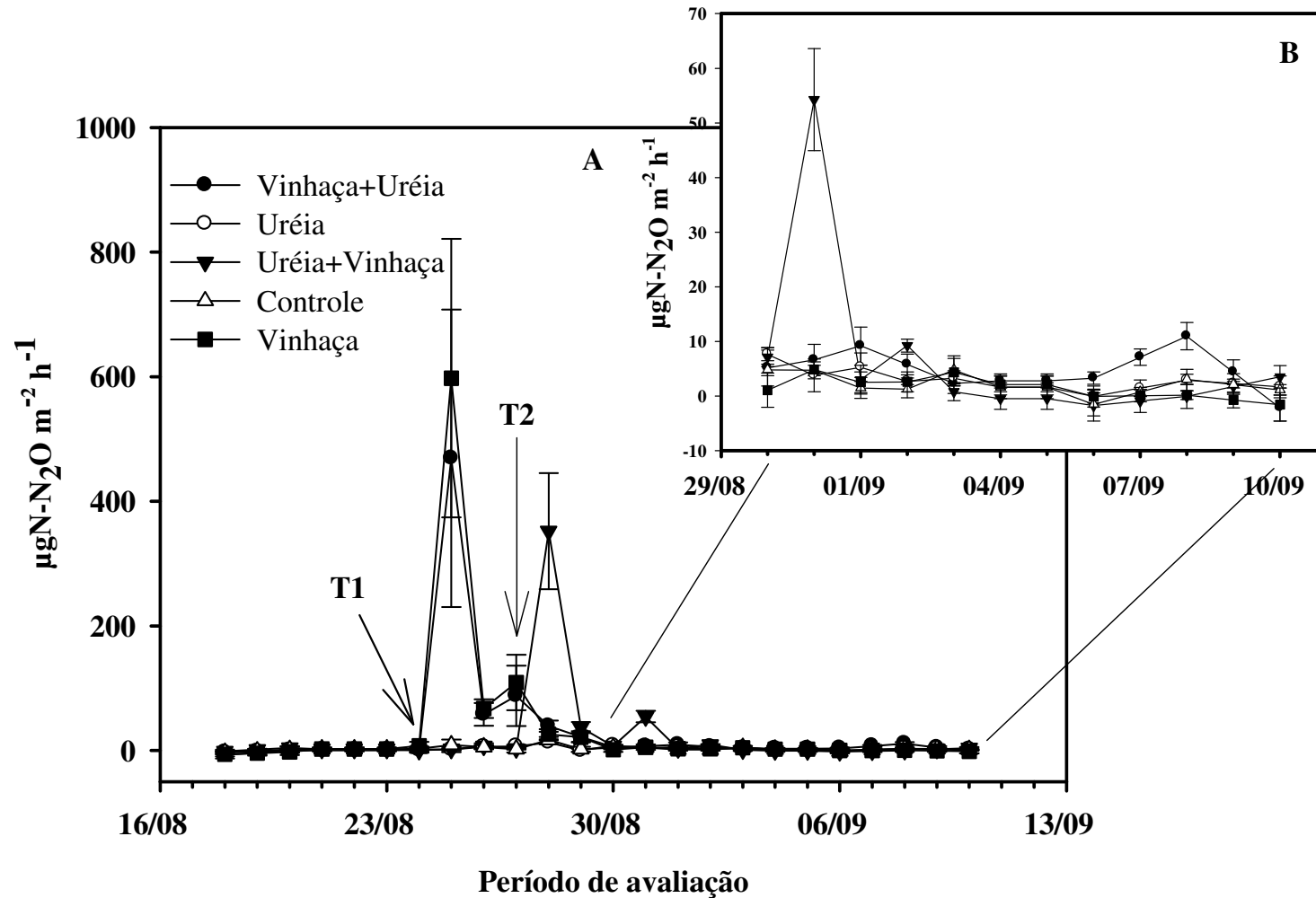


Figura 17. Emissão de N-N₂O do solo na primeira etapa do experimento de campo para todo o período de avaliação (A), e de forma amplificada para o período iniciado após 3 dias da última aplicação de tratamentos (B). As barras indicam o erro padrão das médias.

T1 – momento da aplicação dos tratamentos de vinhaça, uréia e controle;

T2 – momento de aplicação de uréia no tratamento que continha vinhaça, e de vinhaça no tratamento que continha uréia.

Os resultados referentes ao teor de nitrato no solo na camada de 0-10 cm na primeira etapa mostraram que no dia seguinte a primeira aplicação de vinhaça e uréia não houve aumento do teor de nitrato no solo, sendo que a aplicação da vinhaça tendeu a reduzir os teores abaixo do controle (Figura 18). A redução do teor de nitrato no solo no tratamento com vinhaça, assim como o relatado para o experimento em casa-de-vegetação, provavelmente está relacionado com os maiores fluxos de N_2O encontrados no dia seguinte a instalação dos tratamentos.

Com relação ao teor de amônio, os maiores foram encontrados nos tratamentos que continham uréia (Figura 19), em função da maior quantidade de N aplicada por essa fonte.

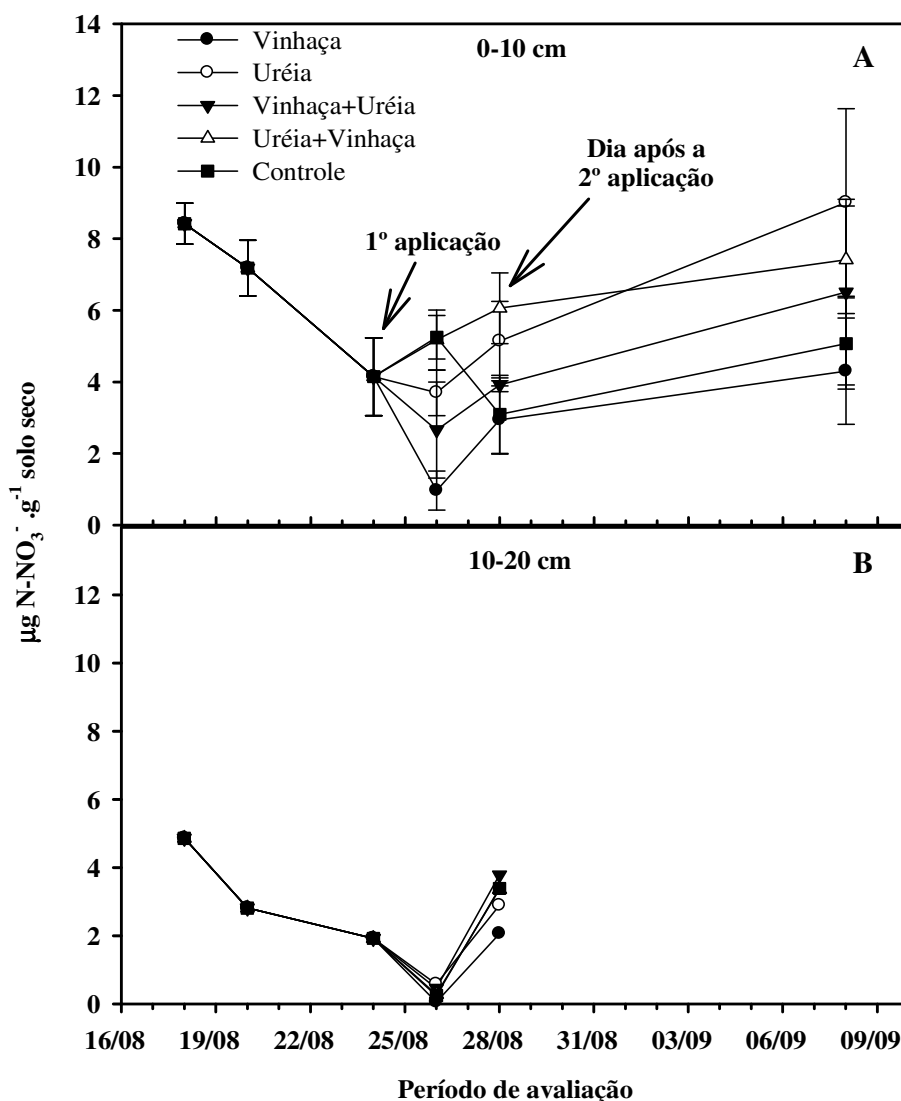


Figura 18. Teor de Nitrato no solo, de 0-10 cm (A) e de 10-20 cm (B), durante o período de avaliação do primeiro experimento sob condições de campo para os tratamentos de Vinhaça, Uréia, Vinhaça+Uréia, Uréia+Vinhaça e Controle. As barras indicam o erro padrão das médias.

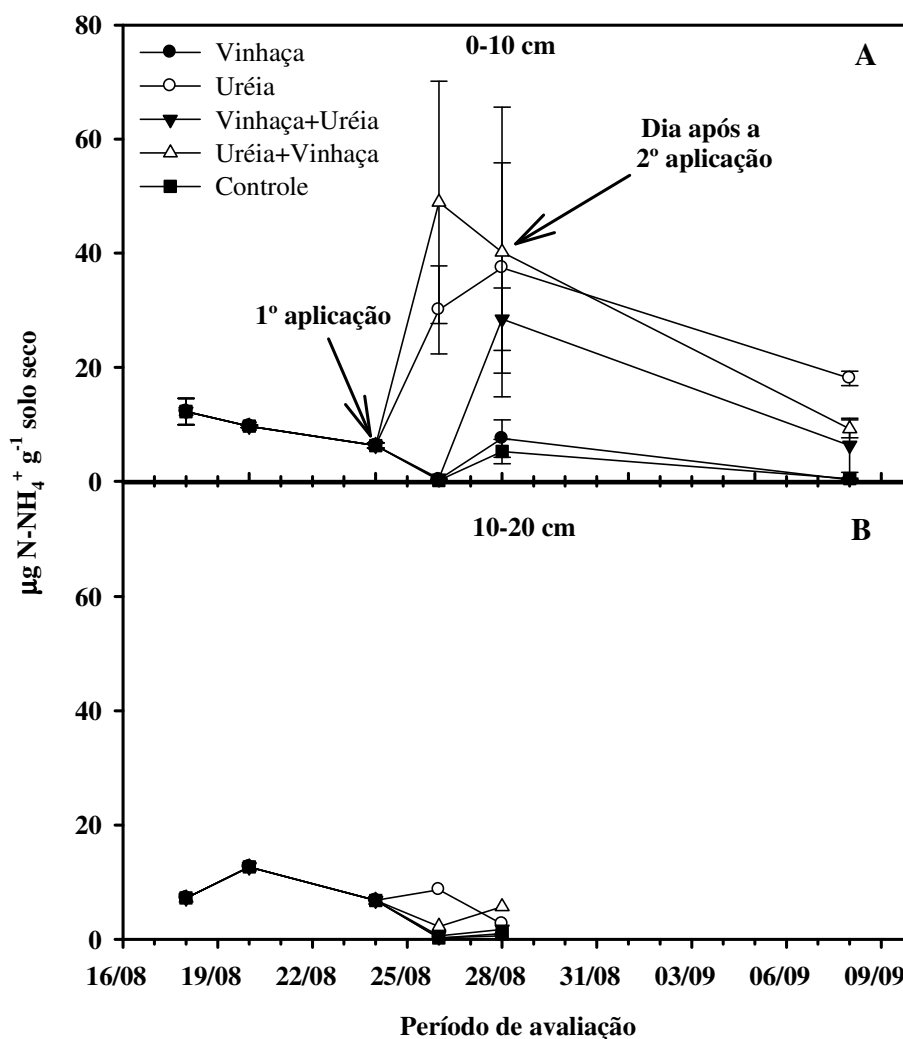


Figura 19. Teor de Amônio no solo, de 0-10 cm (A) e de 10-20 cm (B), durante o período de avaliação do primeiro experimento sob condições de campo para os tratamentos de Vinhaça, Uréia, Vinhaça+Uréia, Uréia+Vinhaça e Controle. As barras indicam o erro padrão das médias.

Com relação às perdas de N por volatilização de NH₃ os maiores valores ocorreram nos tratamentos que continham uréia, sendo grande parte do N perdido já nos seis primeiros dias (Figura 20). Tal resultado pode ter ocorrido pelo fato de não ter sido realizada a incorporação desse adubo no solo, favorecendo assim as perdas de N na forma de NH₃.

Em todos os tratamentos as maiores perdas de N na forma de NH₃ parecem ter ocorrido nos primeiros 12 dias, com valores de N volatilizado próximos a zero no 15º dia de avaliação (Figura 20).

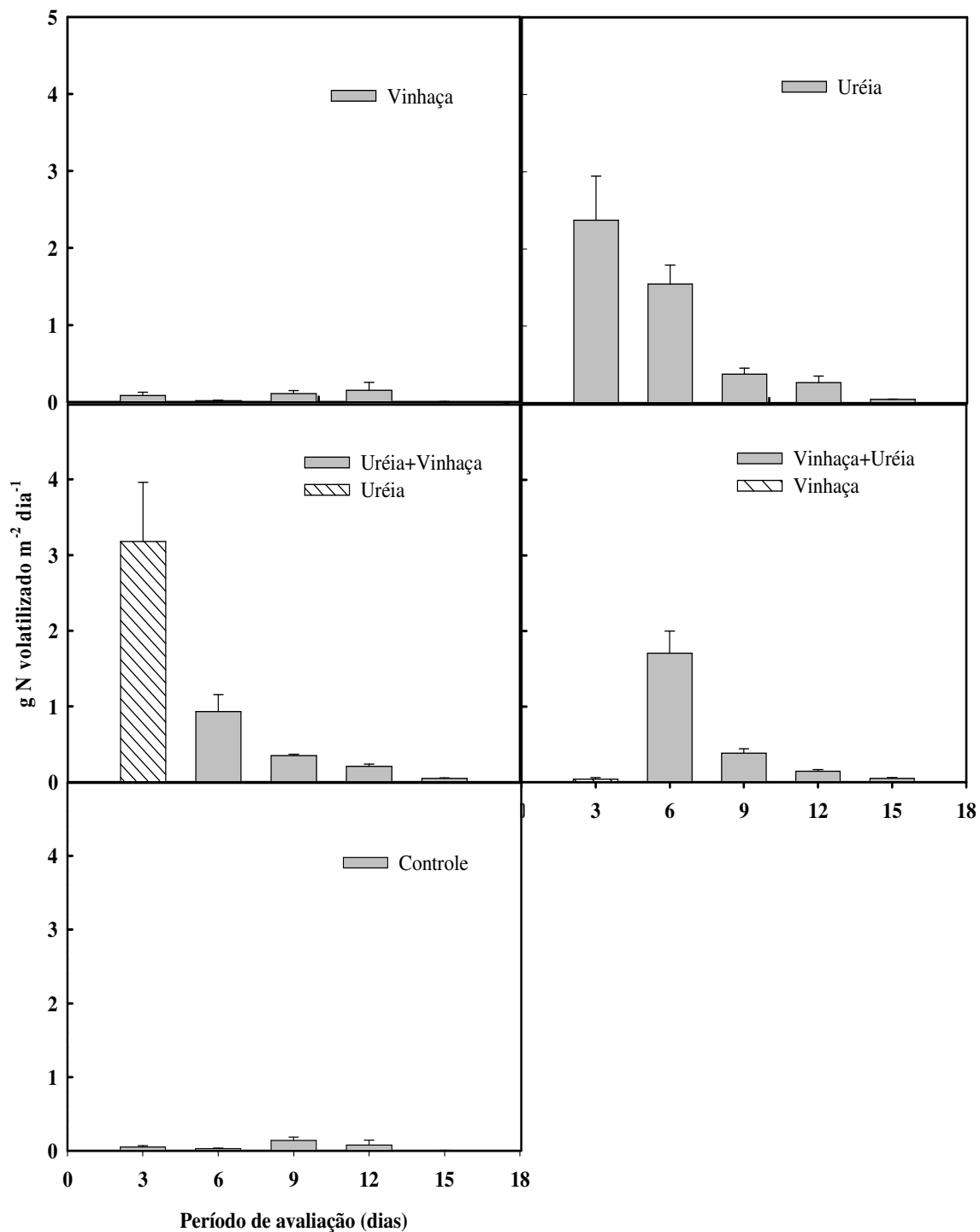


Figura 20. Volatilização de N-NH₃ quantificado a cada três dias para cada tratamento no primeiro experimento em condições de campo. As barras indicam o erro padrão das médias.

Nos primeiros dias, uréia e vinhaça apresentaram comportamentos opostos quanto à perda de N na forma de N₂O e NH₃, sendo o N₂O a principal via de perda do N na vinhaça e a volatilização de NH₃ a principal para o N da uréia (Tabela 14).

Tabela 14. Relação entre a quantidade de N aplicado e de N perdido na forma de N₂O e NH₃ nos três primeiros dias de avaliação da primeira etapa do experimento em condições de campo.

Fonte	Quantidade de N aplicado (g m ⁻²)	Total N volatilizado NH ₃ (g m ⁻²)	% de N perdido por volatilização de NH ₃ ^{1,2}	Total de N emitido N ₂ O (mg m ⁻²)	% de N perdido na forma de N ₂ O ¹
Controle	-	0,15	-	0,39	-
Uréia	8,0	7,12	13,8 a	0,32	0,0 b
Vinhaça	3,0	0,25	3,3 b	18,58	0,6 a
Vinhaça+Uréia	3,0	0,12	0,0 b	14,75	0,5 a
Uréia+Vinhaça	8,0	9,53	18,5 a	0,27	0,0 b

¹ (N₂O ou NH₃ Tratamento - N₂O ou NH₃ do controle) / (quantidade de N aplicada) x 100

² Considerando a quantidade de N aplicada na área referente a câmara de volatilização.

Os dados seguidos por diferentes letras na mesma coluna apresentaram diferença estatística no teste T(LSD) a 5%.

Passado os primeiros dias, a grande variabilidade dos dados fez com que não fosse mais observada diferença entre os tratamentos avaliados para as perdas de N por volatilização de NH₃. Enquanto para N₂O, a adição de vinhaça no tratamento uréia proporcionou pequeno aumento nas emissões (Tabela 15).

Tabela 15. Relação entre a quantidade de N aplicado e de N perdido na forma de N₂O e NH₃ após os três primeiros dias de avaliação da primeira etapa do experimento em condições de campo.

Fonte	Quantidade de N aplicado (g m ⁻²)	Total N volatilizado NH ₃ (g m ⁻²)	% de N perdido por volatilização de NH ₃ ^{1,2}	Total de N emitido N ₂ O (mg m ⁻²)	% de N perdido na forma de N ₂ O ¹
Controle	-	0,80	-	1,06	-
Uréia	8,0	8,30	14,8(±2,7) a	1,13	0,0 b
Vinhaça	3,0	0,87	2,3(±9,6) a	1,54	0,0 b
Vinhaça+Uréia	11,0	8,60	14,5(±2,7) a	2,85	0,0 b
Uréia+Vinhaça	10,4	5,60	9,0(±1,8) a	11,15	0,1 a

¹ (N₂O ou NH₃ Tratamento - N₂O ou NH₃ do controle) / (quantidade de N aplicada) x 100

² Considerando a quantidade de N aplicada na área referente a câmara de volatilização.

Os dados seguidos por diferentes letras na mesma coluna apresentaram diferença estatística no teste T(LSD) a 5%.

Ao longo do período de monitoramento, a quantidade de N perdido por volatilização no tratamento vinhaça foi semelhante ao encontrado para o controle (Tabela 16), o que pode estar relacionado com as maiores perdas de N por desnitrificação no dia seguinte após a aplicação da vinhaça no campo, levando-se em conta os altos fluxos de N₂O registrados.

Tabela 16. Relação entre a quantidade de N aplicado e de N perdido na forma de N₂O e NH₃ durante todo o período de avaliação da primeira etapa do experimento em condições de campo.

Fonte	Quantidade de N aplicado (g m ⁻²)	Total N volatilizado NH ₃ (g m ⁻²)	% de N perdido por volatilização de NH ₃ ^{1,2}	Total de N emitido N ₂ O (mg m ⁻²)	% de N perdido na forma de N ₂ O ¹
Controle	-	0,95	-	1,60	-
Uréia	8,0	15,42	28,6 a	1,25	0,0 b
Vinhaça	3,0	1,12	5,6 b	20,16	0,6 a
Vinhaça+Uréia	11,0	8,72	14,5 ab	17,52	0,1 b
Uréia+Vinhaça	10,4	15,12	26,7 a	11,68	0,1 b

¹ (N₂O ou NH₃ Tratamento - N₂O ou NH₃ do controle) / (quantidade de N aplicada) x 100

² Considerando a quantidade de N aplicada na área referente a câmara de volatilização.

Os dados seguidos por diferentes letras na mesma coluna apresentaram diferença estatística no teste T(LSD) a 5%.

Na segunda etapa do experimento, as precipitações quantificadas no período de avaliação somaram 69 mm, que se distribuíram ao longo de 30 dias. A temperatura do ar no momento da amostragem atingiu valores maiores que o obtido na primeira etapa chegando a valores de até 36,5°C (Figura 21).

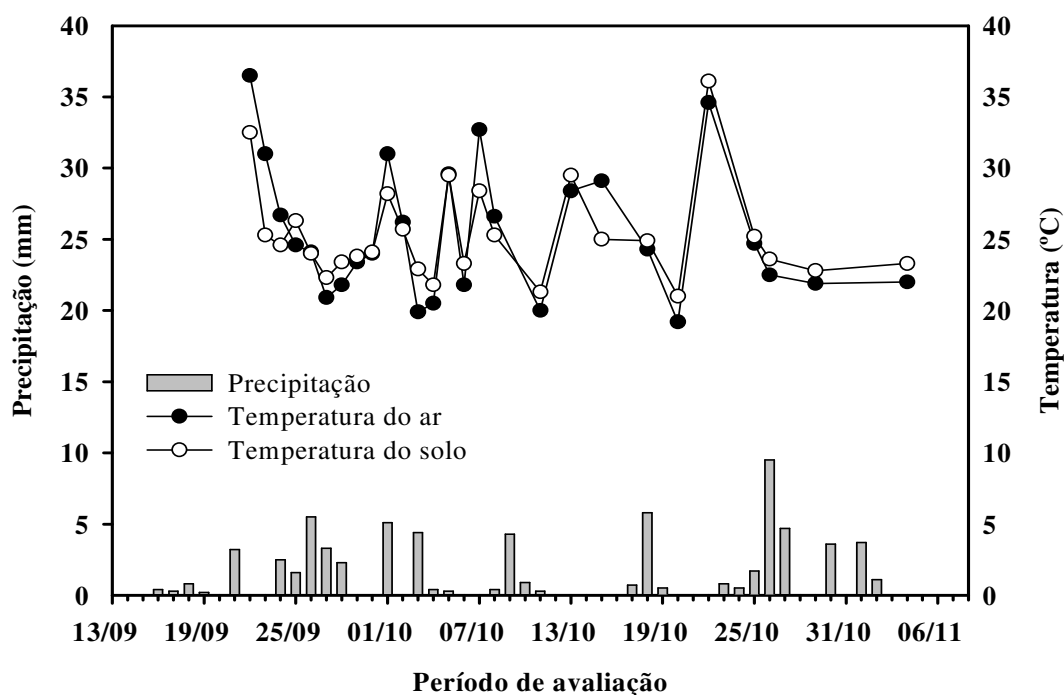


Figura 21. Dados de precipitação, temperatura do ar e temperatura do solo na camada de 0-5 cm na segunda etapa em condições de campo. Os dados de temperatura do solo foram coletados no momento da amostragem de N₂O entre 08h e 10 h.

A melhor distribuição das chuvas, nos primeiros dias após a instalação da segunda etapa, proporcionou uma %EPSA semelhante entre todos os tratamentos (Figura 22). Além

disso, a aplicação de água em dose equivalente a aplicação de vinhaça nos demais tratamentos fez com que não houvesse a mesma variação entre os tratamentos como ocorrido na primeira etapa.

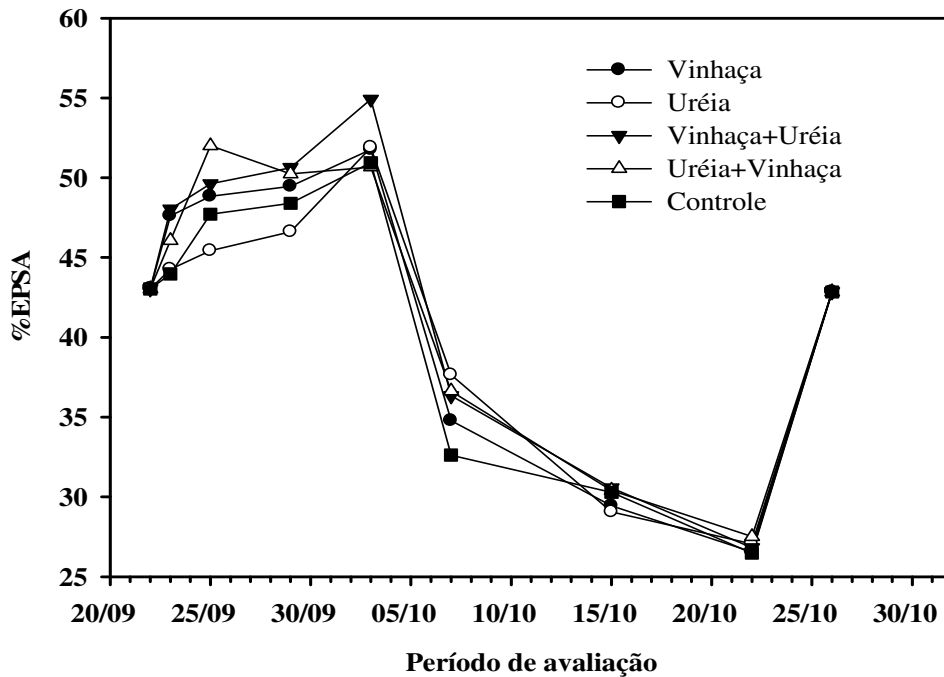


Figura 22. Espaço poroso saturado por água (%EPSA) na segunda etapa do experimento de campo.

Para a segunda etapa, os maiores valores de emissão de N_2O foram encontrados no tratamento onde houve aplicação de vinhaça sobre a uréia (Figura 23). Esses resultados foram semelhantes aos resultados obtidos em casa-de-vegetação, sugerindo que a adição de vinhaça no solo promove condições favoráveis à rápida perda de N_2O .

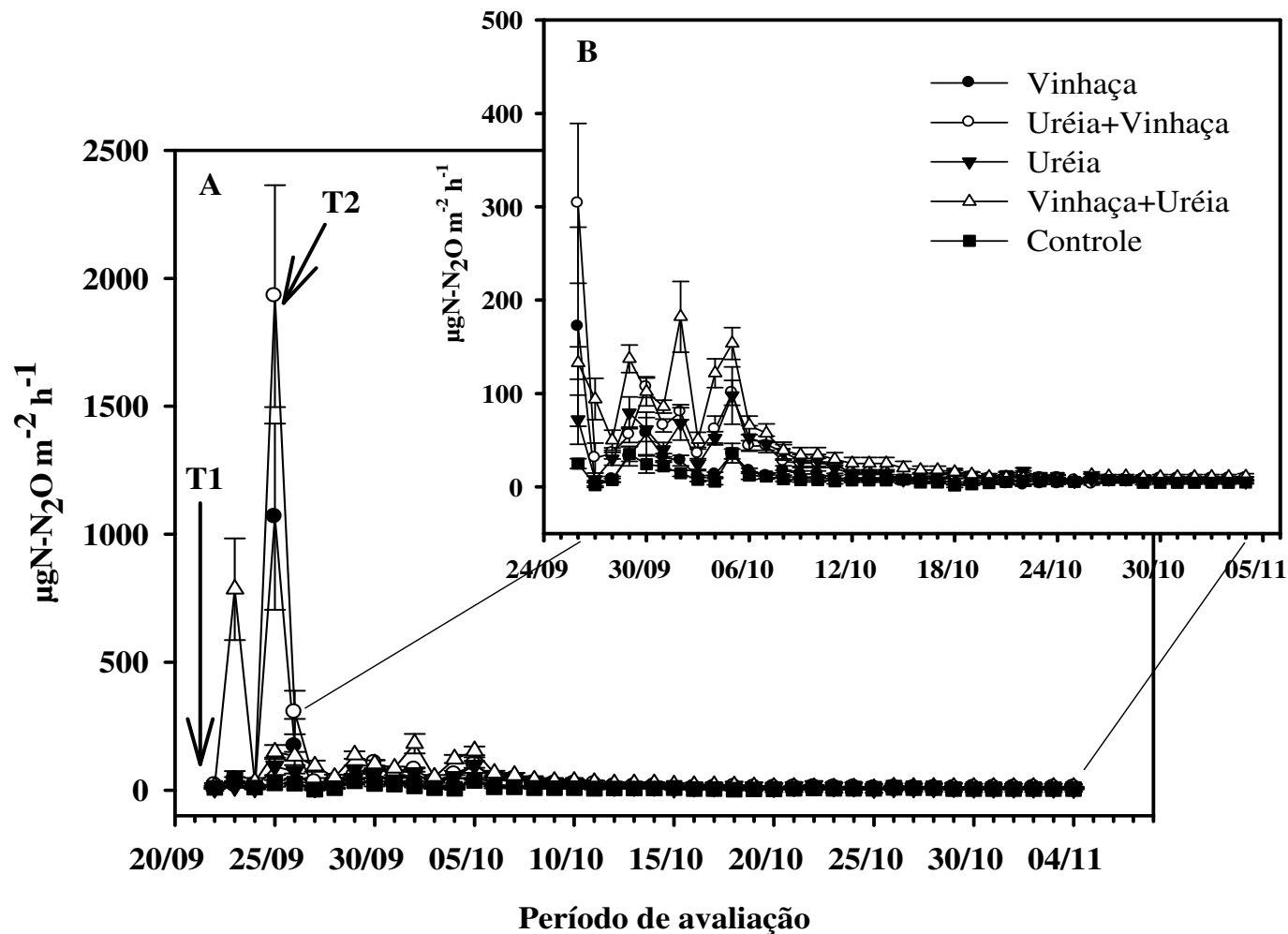


Figura 23. Emissão de N-N₂O para todo o período de avaliação da segunda etapa do experimento de campo (A) com amplificação dos fluxos observados após os três primeiros dias da última aplicação dos tratamentos (B). As barras indicam o erro padrão das médias.

T1- aplicação dos tratamentos de vinhaça, uréia e controle no dia 22 de setembro.

T2- dia após a aplicação de uréia no tratamento que continha vinhaça e vinhaça no tratamento que continha uréia, além dos tratamentos uréia e vinhaça pura, no dia 24 de setembro (A).

Assim como na primeira etapa, os resultados referentes ao teor de nitrato no solo na camada de 0-10 cm na segunda etapa do experimento também mostraram que não houve aumento do teor de N-NO_3^- no solo no dia seguinte a primeira aplicação de vinhaça e uréia (Figura 24). Esse fato está, provavelmente, relacionado, no caso da vinhaça, com as perdas de N-NO_3^- na forma de N_2O logo no primeiro dia, e no caso da uréia as etapas de hidrólise e posteriormente o processo de nitrificação que são necessários para que haja um aumento do teor de N-NO_3^- no solo.

A maior quantidade de N adicionada na forma de uréia favoreceu os maiores teores de amônio encontrados nesse tratamento (Figura 25), da mesma forma que o ocorrido na primeira etapa desse experimento.

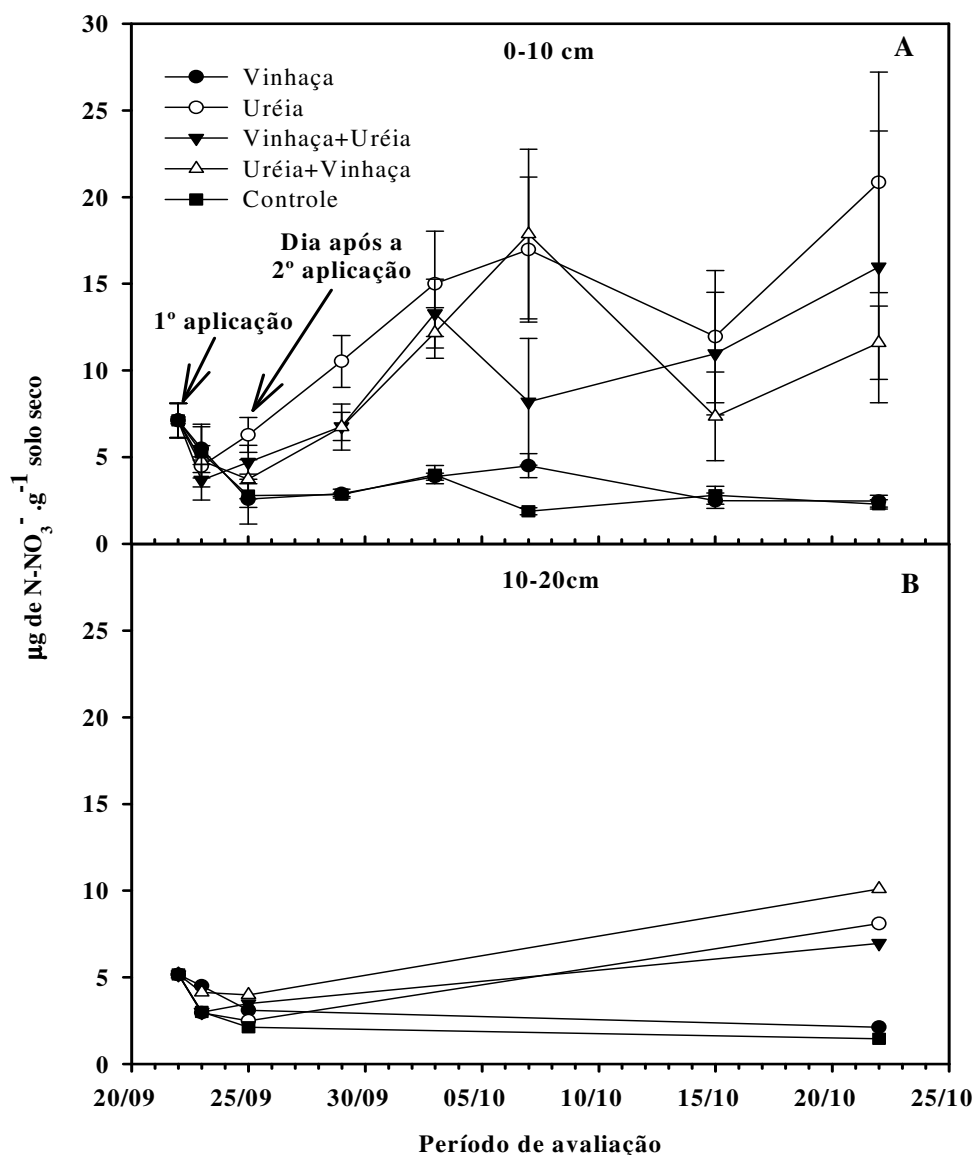


Figura 24. Teor de Nitrato no solo, de 0-10 cm (A) e de 10-20 cm (B), durante o período de avaliação do segundo experimento sob condições de campo para os tratamentos de Vinhaça, Uréia, Vinhaça+Uréia, Uréia+Vinhaça e Controle. As barras indicam o erro padrão das médias.

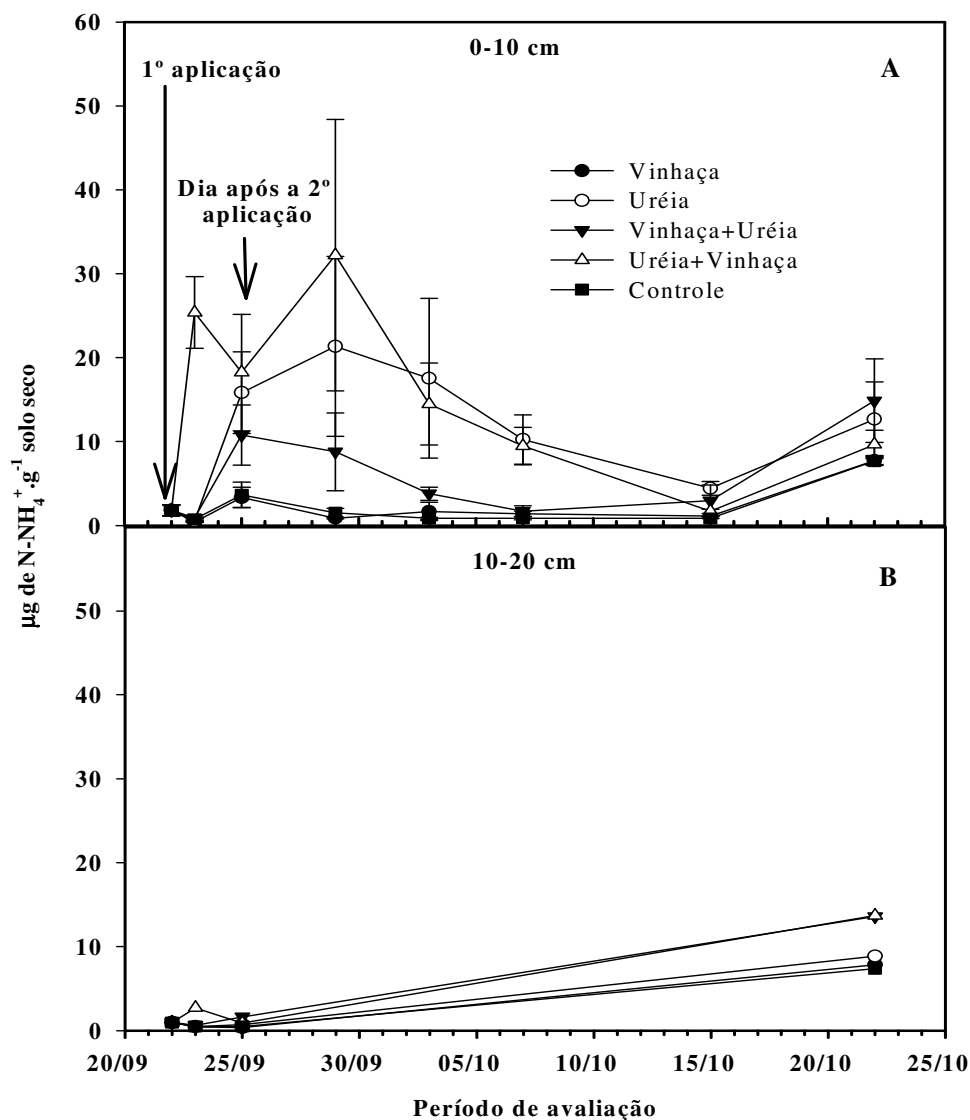


Figura 25. Teor de Amônio no solo, de 0-10 cm (A) e de 10-20 cm (B), durante o período de avaliação do segundo experimento sob condições de campo para os tratamentos de Vinhaça, Uréia, Vinhaça+Uréia, Uréia+Vinhaça e Controle. As barras indicam o erro padrão das médias.

Da mesma forma que o ocorrido na primeira etapa, as maiores perdas de N por volatilização de NH₃ ocorreram nos tratamentos com aplicação de uréia, com as maiores perdas ocorrendo também nos seis primeiros dias (Figura 26).

O tratamento com aplicação de vinhaça apresentou comportamento muito semelhante ao controle, com valores próximos a zero durante todo o período de avaliação, o que pode estar relacionado às baixas quantidades de N adicionado e as grandes perdas iniciais na forma de N₂O.

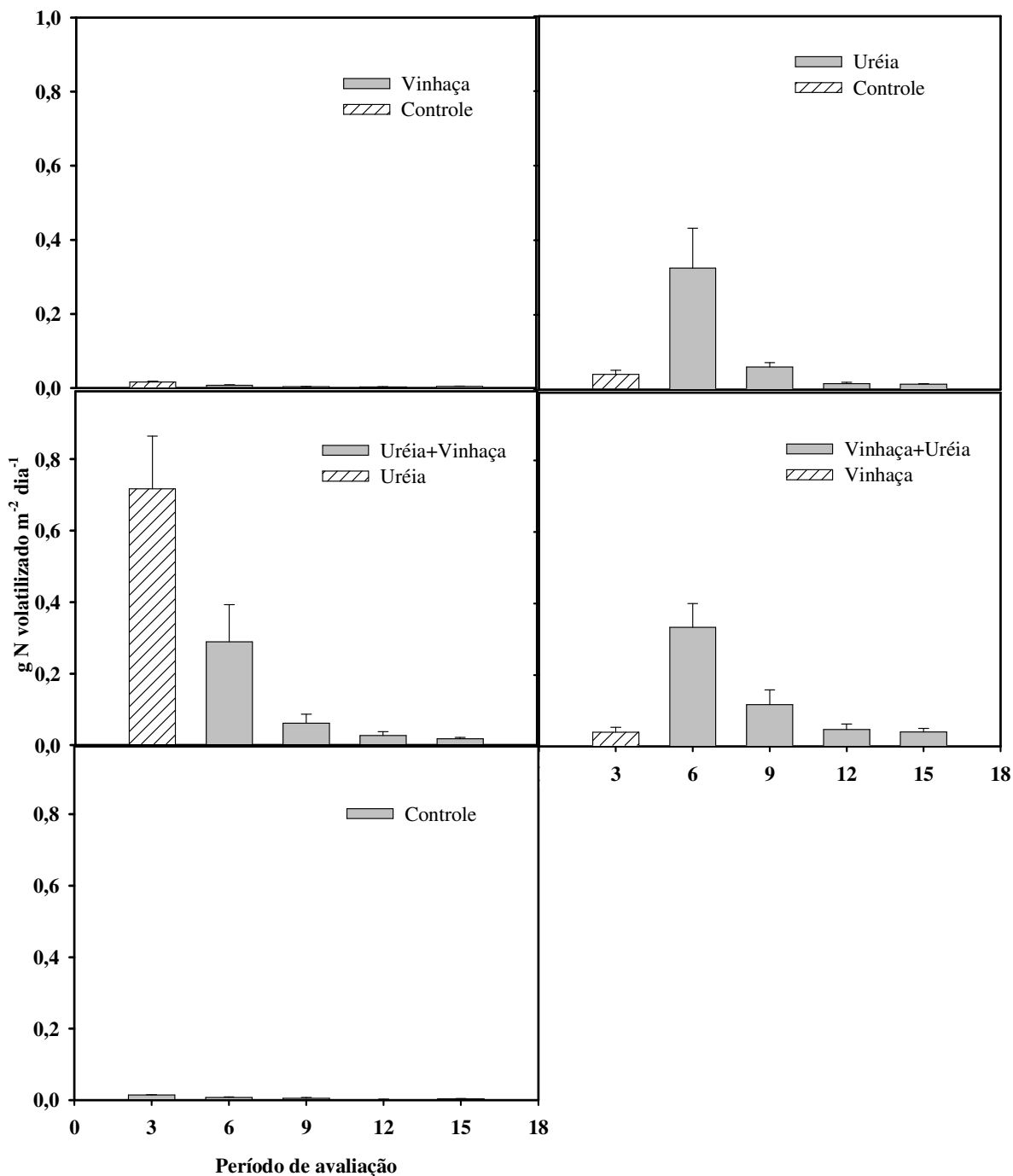


Figura 26. Volatilização de N-NH₃ quantificado a cada três dias para cada tratamento no segundo experimento em condições de campo. As barras indicam o erro padrão das médias.

Nos primeiros três dias de experimento, apenas o tratamento vinhaça apresentou perdas significativas de N na forma de N₂O (19,96 mg N m⁻²), com comportamento semelhante ao observado na primeira etapa do experimento de campo. Porém, nessa segunda etapa as perdas de N por volatilização de NH₃ provenientes da vinhaça foram maiores e

semelhantes às obtidas pela uréia (Tabela 17). A intensificação das perdas por volatilização na vinhaça pode estar relacionado ao fato de que nesta etapa a aplicação de uréia em sobreposição a vinhaça foi realizada cerca de 15 horas antes da retirada da primeira amostra de volatilização, o que pode ter elevado os fluxos encontrados.

Tabela 17. Relação entre a quantidade de N aplicado e de N perdido na forma de N₂O e NH₃ nos três primeiros dias de avaliação da segunda etapa do experimento em condições de campo.

Fonte	Quantidade de N aplicado (g m ⁻²)	Total N volatilizado NH ₃ (g m ⁻²)	% de N perdido por volatilização de NH ₃ ^{1,2}	Total de N emitido N ₂ O (mg m ⁻²)	% de N perdido na forma de N ₂ O ¹
Controle	-	0,04	-	1,53	-
Controle (Uréia) ³	-	0,12	-	0,71	-
Controle (Vinhaça) ³	-	0,05	-	0,83	-
Vinhaça (+Uréia) ⁴	1,2	0,12	4,2 a	19,96	1,5 a
Uréia (+Vinhaça) ⁴	8,0	2,15	6,3 a	1,97	0,0 b

¹ (N₂O ou NH₃ Tratamento - N₂O ou NH₃ do controle) / (quantidade de N aplicada) x 100

² Considerando a quantidade de N aplicada na área referente a câmara de volatilização.

³ A aplicação dos tratamentos uréia, vinhaça ainda não havia sido realizada, logo nos três primeiros dias eles eram controle.

⁴ A aplicação dos tratamentos uréia e vinhaça em sucessão ainda não havia sido realizada, logo esses tratamentos ainda consistiam de vinhaça e uréia pura, respectivamente.

Os dados seguidos por diferentes letras na mesma coluna apresentaram diferença estatística no teste T(LSD) a 5%.

Após a instalação de todos os tratamentos, o tratamento vinhaça continuou sendo o que apresentou maiores perdas N na forma de N₂O (40,88 mg m⁻²). As perdas por volatilização no tratamento vinhaça foram semelhantes à encontrada para o controle (Tabela 18), o que ratifica que nos primeiros três dias (Tabela 17) a uréia acrescentada antes da primeira coleta foi fundamental para o aumento das perdas por essa fonte.

A adição de uréia em sobreposição a vinhaça aumenta as perdas por volatilização de amônia quando comparada ao tratamento vinhaça pura. Porém, essas perdas são semelhantes ao tratamento que recebeu apenas aplicação de uréia (Tabela 18).

Tabela 18. Quantidades de N aplicado e de N perdido na forma de N₂O e NH₃ após os três primeiros dias de avaliação da segunda etapa do experimento em condições de campo.

Fonte	Quantidade de N aplicado (g m ⁻²)	Total N volatilizado NH ₃ (g m ⁻²)	% de N perdido por volatilização de NH ₃ ^{1,2}	Total de N emitido N ₂ O (mg m ⁻²)	% de N perdido na forma de N ₂ O ¹
Controle	-	0,06	-	9,44	-
Uréia	8,0	1,25	2,4 a	26,03	0,2 b
Vinhaça	1,2	0,06	0,1 b	40,88	2,6 a
Vinhaça +Uréia	9,2	1,62	2,2 a	44,29	0,4 b
Uréia+Vinhaça	9,2	1,18	3,0 a	77,33	0,7 b

¹ (N₂O ou NH₃ Tratamento - N₂O ou NH₃ do controle) / (quantidade de N aplicada) x 100

² Considerando a quantidade de N aplicada na área referente a câmara de volatilização.

Os dados seguidos por diferentes letras na mesma coluna apresentaram diferença estatística no teste T(LSD) a 5%.

Avaliando as perdas ao longo da segunda etapa do experimento de campo, pode se concluir que a aplicação de vinhaça em sucessão a uréia ou de uréia em sucessão a vinhaça não afeta as perdas de N-N₂O (Tabela 19). Comparando-se as perdas por volatilização de NH₃, a aplicação de vinhaça em sucessão parece elevar as perdas de N (Tabela 19), mas as quantidades acumuladas de N volatilizado após os três primeiros dias nos tratamentos onde se aplicou uréia (Tabela 18) foram semelhantes, sugerindo uma influência insignificante da adição de vinhaça sobre essa forma de perda de N.

Tabela 19. Quantidades de N aplicado e de N perdido na forma de N₂O e NH₃ durante todo o período de avaliação na segunda etapa do experimento em condições de campo.

Fonte	Quantidade de N aplicado (g m ⁻²)	Total N volatilizado NH ₃ (g m ⁻²)	% de N perdido por volatilização de NH ₃ ^{1,2}	Total de N emitido N ₂ O (mg m ⁻²)	% de N perdido na forma de N ₂ O ¹
Controle	-	0,10	-	10,97	-
Uréia	8,0	1,37	2,5 bc	26,74	0,2 b
Vinhaça	1,2	0,11	0,6 c	41,70	2,5 a
Vinhaça+Uréia	9,2	1,74	3,2 b	64,25	0,6 b
Uréia+Vinhaça	9,2	3,34	6,2 a	79,30	0,7 b

¹ (N₂O ou NH₃ do Tratamento - N₂O ou NH₃ do controle) / (quantidade de N aplicada) x 100

² Considerando a quantidade de N aplicada na área referente a câmara de volatilização.

Os dados seguidos por diferentes letras na mesma coluna apresentaram diferença estatística no teste T (LSD) a 5%.

A caracterização da vinhaça aplicada no experimento de campo mostra que na primeira etapa a vinhaça utilizada era mais rica em nitrato, nitrogênio amoniacal, nitrogênio total, potássio e carbono orgânico (Tabela 20). Porém, as maiores emissões de N₂O foram encontradas na segunda etapa desse experimento, o que demonstra que esse processo não depende apenas das características do adubo utilizado, mas de uma série de outros fatores como %EPSA, a temperatura e o N mineral.

Tabela 20. Caracterização da vinhaça aplicada nos experimentos de campo.

Dia da aplicação	Nitrogênio	Nitrogênio	Nitrogênio	Nitrogênio	K ⁺	Carbono
	Nitrato	Nitrito	Amoniacal			
	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₃			
	mg L ⁻¹					g L ⁻¹
24/ago	1,3	0,6	10,8	200,0	785,8	6,9
27/ago	1,3	0,5	8,0	157,7	808,4	5,3
22/set	0,8	0,3	1,7	83,1	135,8	2,0
24/set	0,8	0,5	3,8	80,8	221,4	2,7

4.6 DISCUSSÃO

4.6.1. Emissões de óxido nitroso e metano

Em todos os experimentos, as maiores emissões de N_2O no tratamento com vinhaça foram encontradas nos primeiros três dias, sendo que esses fluxos se iniciam poucas horas após a aplicação da vinhaça (~ 6h) (Figuras 10, 11, 17 e 23). Resultado semelhante ao obtido por Pinheiro et al. (2009), que encontrou maiores perdas de N_2O cinco horas após a adubação com vinhaça, com uma queda acentuada já no segundo dia e nenhuma diferença entre os tratamentos avaliados após quatro dias.

Na primeira e segunda etapa do experimento de campo as perdas ocorridas nos três primeiros dias representaram, respectivamente, 92 e 72% do total de N perdido na forma de N_2O no tratamento com vinhaça. Esse resultado pode estar associado a uma série de fatores, como o aumento da umidade do solo devido à adição de vinhaça, a adição de carbono prontamente metabolizável, aumento nos teores de nitrogênio e matéria orgânica, dentre outros.

Como em condições de alta saturação do solo o processo de desnitrificação é favorecido pela formação de zonas anaeróbicas no solo, levando ao aumento da produção de N_2O (DOBBIE & SMITH, 2001; JANTALIA et al., 2006). Os maiores fluxos de N_2O encontrados na primeira etapa do experimento em casa-de-vegetação provavelmente estão associados aos elevados teores de umidade no solo (%EPSA ~ 80) (Figura 14), principalmente no dia da instalação do experimento quando foram adicionados 1,20 litros de água associados a 800 mL de vinhaça.

Em condições de campo, apesar de a %EPSA não ter ultrapassado 55% (Figuras 16 e 22), os fluxos encontrados também foram elevados. Nesse caso, o fornecimento de nutrientes que se encontravam nas formas solúveis, prontamente assimiláveis pelos microrganismos, proporcionado pela aplicação de vinhaça ao solo pode ter favorecido o aumento da atividade microbiana, e consequentemente o aumento da demanda de oxigênio, levando a geração de sítios de anaerobiose no solo, que podem ter favorecido o processo de desnitrificação (SANTOS, 2009).

Além da umidade, a adição de C solúvel no solo através da aplicação de vinhaça também é um fator importante, pois afeta a dinâmica de N no solo. Segundo Amaral Sobrinho et al. (1987) quanto maior a adição de matéria orgânica, maior é a intensidade de variação nas transformações do N-mineral. Assim o rápido desaparecimento de NO_3^- que ocorreu entre o primeiro e o segundo dia de todos os experimentos pode ser interpretado como resultado de uma interação de fatores (Figuras 13, 18 e 24). Nos primeiros dias após a aplicação de vinhaça, processam-se no solo alterações físico-químicas marcantes, tais como aumento da concentração de CO_2 , elevação acentuada do pH e abaixamento do potencial redox do solo a valores menores que 300 mV, conforme detalhado por Leal et al. (1983). Nesse ambiente, o NO_3^- deve ser rapidamente reduzido, dando origem ao N_2O , conforme verificado neste estudo.

Com relação à temperatura, em todos os experimentos tanto a temperatura do ar, como a temperatura do solo, encontraram-se na maior parte do tempo oscilando entre 20 a 36°C, chegando a 40°C em casa-de-vegetação (Figuras 14, 15 e 21). Apesar de na primeira etapa de casa-de-vegetação e na segunda etapa de campo os maiores picos de N_2O terem ocorrido em períodos de temperaturas mais elevadas, períodos posteriores com temperaturas semelhantes não influenciaram as emissões de N_2O da mesma forma. Por outro lado, as faixas de temperatura registradas durante o estudo não poderiam suprimir o processo, tal como ocorre em condições de temperaturas muito baixas (DAVIDSON et al., 2006).

Ao contrário do comportamento apresentado pela vinhaça, em todos os experimentos as emissões de N_2O provenientes da aplicação de uréia no solo apresentaram comportamento tardio, sendo o maior valor obtido cerca de quinze dias após a aplicação no solo para a primeira etapa do experimento em casa-de-vegetação (Figura 10, 11, 17 e 23). Esse comportamento tardio da uréia verificado nos experimentos pode estar relacionado com as etapas de hidrólise e posterior liberação de nitrogênio para o solo, além das elevadas perdas por volatilização que ocorreram nos primeiros dias. De modo geral, nos experimento de campo, as maiores emissões de N_2O do solo fertilizado foi encontrada nas primeiras duas semanas, sendo os valores a partir da terceira semana muito próximos ao do solo não fertilizado. Comportamento semelhante ao encontrado por Bremner & Blakmer (1978, 1979), que analisando as emissões a partir da aplicação de fertilizante no solo obtiveram maiores emissões nos primeiros 15 dias.

Avaliando o efeito da complementação de vinhaça com uréia nas emissões de N_2O verificou-se que a aplicação de vinhaça na área tratada com uréia aumentou bastante os fluxos de N_2O nos dias após a aplicação de vinhaça, na segunda etapa dos experimentos de casa-de-vegetação e de campo (Figuras 12 e 23). O mesmo não ocorreu nos tratamentos com aplicação de uréia em sobreposição a vinhaça.

Esse resultado provavelmente está associado à adição de C solúvel através da vinhaça, uma vez que as demais características como a %EPSA e o teor N mineral não apresentaram variações significativas entre os tratamentos. Segundo Beauchamp et al. (1989) e Baggs et al. (2000) como os organismos quimiorganotróficos em condições de anaerobiose utilizam formas oxidadas de nitrogênio para a oxidação do carbono, a disponibilidade de carbono lábil é um fator fundamental para a ocorrência do processo de desnitrificação. Logo, mesmo que a vinhaça introduza menor quantidade de N no solo quando comparada a uréia, a adição de C lábil que essa promove parece favorecer as maiores perdas obtidas com essa fonte.

A aplicação de torta de filtro ao solo não resultou em elevadas emissões de N_2O , apresentando comportamento semelhante ao controle em todo o período de avaliação em casa-de-vegetação. O que pode estar relacionado à lenta liberação do nitrogênio proveniente da torta de filtro, além da alta relação C/N desse subproduto, que pode ter favorecido a imobilização do N adicionado, conforme resultado obtido por Camargo et al. (1984). Além disso, a dose de torta de filtro aplicada de 10 t ha^{-1} está abaixo da média normalmente aplicada no campo, que é de 80 a 100 t ha^{-1} em pré-plantio, de 10 a 20 t ha^{-1} no sulco e 40 a 50 t ha^{-1} nas entrelinhas (FILHO et al., 1994).

A análise de CH_4 na segunda etapa do experimento em casa-de-vegetação mostrou que a aplicação de vinhaça ao solo não é uma importante fonte desse gás para a atmosfera (Tabela 11). Esse resultado provavelmente está associado ao mecanismo de produção de metano, uma vez que este é produzido apenas por um pequeno grupo de microorganismos anaeróbicos obrigatórios, é necessário que ocorram elevadas condições anaeróbicas no solo durante um determinado período para que esse gás seja produzido (MOSIER et al., 2004), o que não aconteceu em nenhum dos experimentos avaliados.

Segundo o IPCC (2006), para finalidade de cálculos de inventário de gases de efeito estufa, considera-se que 1% do N adicionado ao solo através de fertilizantes é perdido na forma de N_2O , adotando-se uma faixa de incerteza entre 0,3-3%. Nesse estudo, em todos os experimentos avaliados, o tratamento que continha apenas vinhaça foi o que apresentou maiores perdas de N na forma de N_2O , chegando a valores de 0,6 a 2,5% do N para ambas as etapas de campo e de 14,9% para casa-de-vegetação (Tabelas 10, 16 e 19). Estes resultados demonstram que a utilização do fator proposto pelo IPCC no cálculo da mitigação das emissões de GEE pelo uso do etanol da cana-de-açúcar pode muitas vezes não expressar a realidade, já que a vinhaça por possuir características tão variáveis pode resultar em diferentes emissões quando aplicada ao solo.

Contudo, mais estudos que avaliem o real potencial de emissão de N_2O proveniente da aplicação da vinhaça ao solo, assim como sua relação com os demais fertilizantes utilizados na cultura da cana-de-açúcar são necessários, uma vez que pouco se conhece sobre a relação dessas emissões com a grande variabilidade na composição e na forma de aplicação da vinhaça.

4.6.2 Volatilização de amônia

A vinhaça não foi uma fonte importante de amônia para atmosfera, apresentando comportamento (Figura 20 e 26) e quantidades (Tabelas 10, 16 e 19) semelhantes ao controle em todos os experimentos realizados. Esse resultado difere dos observados na literatura, nos quais a vinhaça por apresentar material orgânico com compostos voláteis de fácil decomposição e melhorar as condições químicas do solo favorece a volatilização de amônia (LARA CABEZAS et al., 1994 e SILVA et al., 1999). Tal fato pode estar relacionado à grande variação de qualidade química da vinhaça e seu efeito nas alterações de pH do solo (ELIA NETO & NAKAHODO, 1995).

No tratamento com uréia a volatilização de amônia foi equivalente a 32% do N aplicado para o experimento de casa-de-vegetação, 28,6% e 2,5% no primeiro e no segundo experimento de campo, respectivamente (Tabelas 10, 16 e 19). Esses resultados são semelhantes aos encontrados na literatura, onde uma faixa muito ampla de perda de $N-NH_3$ é relatada quando se aplica uréia ao solo. Bouwman & Boumans (2002) estimou uma faixa de perda em torno de 18 a 26%, Harrison & Webb (2001) entre 10 a 20 %, Costa et al. (2003) encontrou valores próximos a 36 % do N aplicado e Urquiaga et al. (1990) encontraram valores de mais de 50% de perda.

Resultados diferentes de volatilização de NH_3 proveniente da aplicação de uréia no solo podem estar relacionados com os diversos fatores que afetam a volatilização, tal como o pH, o poder tampão, a umidade do solo, a temperatura, a capacidade de troca catiônica (CTC), a quantidade de matéria orgânica, dentre outros fatores tais como a forma de aplicação do adubo (COSTA et al., 2004).

Em casa-de-vegetação, as elevadas perdas por volatilização provavelmente estão associadas às altas temperaturas registradas ao longo do experimento (Figura 14), o que favorece o aumento na atividade da urease e, conseqüentemente na taxa de hidrólise da uréia, aumentando as concentrações de amônia dissolvida no solo que podem ser perdidas para atmosfera (JONES et al., 2007).

No experimento de campo, as maiores perdas por volatilização encontradas na primeira etapa provavelmente estão associadas a não incorporação do adubo pela irrigação, já que nesta etapa não foi aplicada água em dose equivalente a aplicação de vinhaça nos tratamentos com uréia. Diversos trabalhos relatam o uso da irrigação como uma prática efetiva na redução das perdas de NH_3 do sistema solo-planta, uma vez que esse processo favorece incorporação da uréia no solo (BLACK et al., 1987; JONES et al., 2007).

Além disso, o baixo valor encontrado para as perdas por volatilização na segunda etapa do experimento de campo (Tabela 19) também podem estar relacionadas com as maiores perdas de N por desnitrificação, tendo como referência as emissões de N_2O (Figura 23), que reduziu a quantidade de N disponível para perdas na forma de NH_3 .

A aplicação de vinhaça no tratamento com uréia e de uréia no tratamento com vinhaça não resultou em maiores perdas de N por volatilização de NH_3 , sendo em todos os casos a uréia a principal fonte de NH_3 . Resultado semelhante foi encontrado por Lara Cabezas et al. (1994) que avaliaram as perdas diretas e indiretas de NH_3 resultante da mistura de uréia e vinhaça e não encontraram diferenças significativas para o tratamento com uréia pura, apesar de ter concluído que há uma tendência no aumento das perdas por volatilização quando a

mistura dos adubos é realizada. Da mesma forma, avaliações feitas pelo método indireto de balanço de ^{15}N , por Silva et al (1994), também mostraram que a aplicação conjunta de vinhaça com uréia não resulta em maiores perdas de N-NH_3 quando comparado aos tratamentos avaliados.

Em todos os experimentos as maiores perdas de N por volatilização de NH_3 foram obtidos nos primeiros seis dias após a instalação dos tratamentos (Figura 20 e 26). Resultados semelhantes aos encontrados por Junior et al. (2002) e Vitti et al. (2002) que também verificaram que a intensidade máxima de volatilização ocorre nos primeiros dias após a aplicação do fertilizante.

Assim como o ocorrido para as emissões de N_2O , a torta de filtro não apresentou perdas significativas de N por volatilização, apresentando comportamento semelhante ao controle em todo o período de avaliação. Isso também pode estar relacionado à lenta liberação do nitrogênio proveniente desse subproduto, bem como a imobilização do N adicionado devido a alta relação C/N (Tabela 10).

Segundo o IPCC (2006), para finalidade de cálculos de inventário de gases de efeito estufa, além das emissões diretas de N_2O que são aquelas resultantes do local de aplicação do fertilizante, é necessária a avaliação das emissões indiretas, resultantes da volatilização de NH_3 e da lixiviação. O fator global usado para as perdas por volatilização de NH_3 é de 10% e 20%, para adubos químicos e orgânicos, respectivamente, e de 30% para lixiviação.

Neste estudo, apenas as perdas por volatilização de NH_3 foram contabilizadas. Porém, as concentrações de NO_3^- e NH_4^+ em profundidade não tiveram aumento expressivo, o que pode indicar que as perdas de N por lixiviação não foram representativas (Figuras 18, 19, 24 e 25).

De modo geral, as perdas por volatilização de NH_3 variaram de 2,5 a 32% para uréia, de 0,6 a 5,6% para vinhaça, de 3,2 a 14,5% para os tratamentos com aplicação de uréia sobre a vinhaça e de 6,2 a 26,7 % para os tratamentos com aplicação de vinhaça sobre a uréia (Tabelas 10,16 e 19).

Em comparação com o fator proposto pelo IPCC, esses resultados mostram que a utilização do fator superestima as perdas por volatilização resultantes da aplicação de vinhaça como fertilizante orgânico e subestimam as perdas provenientes da adubação com uréia. Porém, a grande variabilidade dos dados ressalta a importância da realização de mais estudos que avaliem melhor as perdas por volatilização proveniente desses fertilizantes bem como as resultantes da mistura dos mesmos, buscando a melhor forma de manejo a fim de minimizar os impactos ambientais e aumentar o potencial fertilizante desses adubos.

4.7 CONCLUSÕES

A aplicação de vinhaça no solo favorece a emissão de N_2O apenas nos primeiros dias após a sua aplicação, não apresentando resultados significativos com relação à volatilização de NH_3 e emissão de CH_4 .

No manejo da adubação da cana-de-açúcar, a ordem de aplicação da vinhaça e da uréia não resulta em perdas diferentes de N como N_2O ou por volatilização de NH_3 , sendo em todos os casos a vinhaça a principal fonte de N_2O e a uréia a principal fonte de NH_3 .

A torta de filtro, aplicada na dose de 10 t ha^{-1} , não é uma fonte importante de N_2O e de NH_3 .

5. CONCLUSÕES GERAIS

A vinhaça é o principal subproduto da produção de etanol, sendo produzidos cerca 13 litros de vinhaça para cada litro de álcool. De modo geral, após sua produção, a vinhaça é liberada pela usina para ser utilizada na ferti-irrigação de cana-de-açúcar, sendo seu manejo feito através de lagoas e canais de distribuição. Contudo, apesar de ser produzida em elevadas quantidades, a vinhaça não é contabilizada de maneira adequada nos cálculos de balanço de GEE, já que, quando considerada, as emissões são estimadas com o bom senso de especialistas ou mesmo fatores de emissão globais do IPCC, que podem não representar as reais emissões de GEE provenientes desse subproduto.

Neste estudo, os resultados demonstraram que o armazenamento e a distribuição de vinhaça por lagoas e canais de terra são importantes fontes de GEE para a atmosfera, principalmente no que diz respeito às emissões de CH_4 , sendo os canais de terra a principal via de perda. Nesse caso, a presença de lodo acumulado nesses reservatórios tem grande efeito na amplificação das emissões.

No sistema de produção, após a distribuição da vinhaça, essa normalmente é aplicada ao solo através da aspersão. A quantidade de CH_4 dissolvida que pode ser emitida para a atmosfera durante esse processo não ocasiona emissões de grande impacto no cálculo de balanço de GEE.

Após a aplicação no solo, as perdas de CH_4 provenientes da vinhaça são insignificantes, ou indetectáveis. O mesmo não pode ser dito com relação às emissões de N_2O , já que a aplicação de vinhaça ao solo resulta em perdas que podem variar de 0,6 a 2,5% do N total existente no produto, em condições de campo. Isso significa que o fator de emissão direta de N_2O do IPCC (2006), de 1%, com incerteza de 0,3 a 3%, parece ser apropriado para estimar a emissão desse gás pela aplicação da vinhaça. As emissões de N_2O da uréia foram variáveis, mas não chegam a 1% do N dessa fonte.

As perdas por volatilização de amônia da vinhaça não ultrapassaram 6% do N existente neste produto, e por isso o fator de perda por esse processo usado pelo IPCC, de 20%, para adubos orgânicos não se aplica à vinhaça, significando que as perdas indiretas de N_2O desta fonte são menores do que as estimadas com a metodologia do IPCC (2006). As perdas por volatilização de amônia da uréia são muito variáveis, podendo ser de 2,5 a 30 % do N aplicado.

A aplicação da vinhaça juntamente à adubação nitrogenada não aumentou as emissões de N_2O e NH_3 do solo, sendo a vinhaça a principal fonte de N_2O e a uréia a principal fonte de NH_3 .

Os resultados desse estudo devem ser utilizados com cautela já que se refere a apenas uma avaliação feita no período final de safra. Por outro lado, estudos que avaliem as emissões de gases de efeito estufa provenientes da vinhaça são cada vez mais necessários, para a realização de avaliação mais criteriosa com base em maior número de dados, já que são poucos os estudos encontrados na literatura até o momento.

É necessário ainda que se avaliem as emissões provenientes da distribuição da vinhaça por canais revestidos, os quais podem ser importante alternativa para redução das emissões provenientes da vinhaça, apesar de representarem ainda a minoria dos canais utilizados em lavouras de cana-de-açúcar no País.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGOSTINETTO, D.; FLECK, N.G.; RIZZARDI, M.A.; BALBINOT JR, A.A. Potencial de emissão de metano em lavouras de arroz irrigado. *Ciência Rural*, v.32, n.6, p.1073-1081, 2002.

ALVES, B.J.R. Avaliação da mineralização do N do Solo “in situ”. 177p. Dissertação (Mestrado em Agronomia - Ciência do Solo) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica – RJ, 1992.

ANDA. Associação Nacional para Difusão de Adubos. Principais indicadores do setor de fertilizantes. Disponível em: <<http://www.anda.org.br/estatisticas.aspx>>. Acesso em 10 de março de 2011.

AMARAL, E.F.; BARDALES, N.G.; AMARAL, E.F.; ARAÚJO, E.A.; PINHEIRO, C. L.S.; SOUZA, A. Aptidão dos solos do Acre para o cultivo da cana-de-açúcar. Rio Branco: Embrapa Acre, 6p. (Comunicado Técnico 143), 2001.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X.; LEAL, J. R.; ROSSIELLO, R. O. P. Denitrificação e imobilização de nitrogênio em solo tratado com vinhaça. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 7, n. 1, p. 263-268, 1983.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; LUISI, M. V. V.; ROSSIELLO, R. O. P.; VELLOSO, A. C. X.; LEAL, J. R. Transformações do nitrogênio mineral em solo Podzólico Vermelho – Amarelo tratado com vinhaça. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 22, n.3, p. 249-256, 1987.

ANDA – Associação Nacional para Difusão de Adubos. Anuário estatístico setor de fertilizantes. São Paulo: ANDA, 2001. 152 p.

APHA - American Public Health Association, AWWA - American Water Works Association, WEF- Water Environment Federation. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20 ed. Washington, 1991. 1600 p.

ARAÚJO, E. S., MARSOLA, T.; MIYAZAWA, M.; SOARES, L. H. B; URQUIAGA, S.; BODDEY, R. M.; ALVES, B. J. R. Calibração de câmara semiaberta estática para quantificação de amônia volatilizada do solo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v.44, n.7, p.769-776, 2009.

BAGGS, E.M.; REES, R.M.; SMITH, K.A.; VINTEN, A.J.A. N₂O emission from soils after incorporating crop residues. *Soil Use & Management*, n.16, p.82-87, 2000.

BEAUCHAMP E. G., TREVORS, J. T.; PAUL, J. W. Carbon sources for bacterial denitrification. *Advances in Soil Science* n. 10, p. 113-142, 1989.

BLACK, A.S.; SHERLOCK, R.R.; SMITH, N.P. Effect of timing of simulated rainfall on ammonia volatilization from urea, applied to soil of varying moisture content. *J. Soil Sci., Oxford*, n.38, p. 679-687, 1987.

BOUWMAN, A. F.; BOUMANS, L. J. M. Estimations of global NH₃ volatilization loss from synthetic fertilizers and animal manure applied to arable lands and grasslands. *Global Biogeochemical Cycles*, v.16, n.2, 1024, 14 p., 2002.

BREMNER, J. M.; BLACKMER, A. M. Nitrous oxide: emission from soils during nitrification of fertilizer nitrogen. *Science*, n.199, p. 295–296, 1978.

BREMNER, J. M.; BLACKMER, A. M. Effects of acetylene and soil water content on emission of nitrous oxide from soils. *Nature*, n. 280, p.380–381, 1979.

CANA OESTE. Dados de safra do setor sucroenergético. Disponível em: <www.canaoeste.com.br/estatisticas/unicasafra20092010.pdf>. Acesso em 30 de julho de 2010.

CANTARELLA, H. Uso eficiente de fertilizantes nitrogenados. *Informações Agronômicas*, n.120, p. 12-13, 2007.

CANTARELLA, H. Tecnologias para o aumento da eficiência de fertilizantes nitrogenados – FERTBIO 2010. Disponível em: < <http://www.fundagres.org.br/congressos/fertbio2010/>> Acesso em 28 de dezembro de 2010.

CAMARGO, O.A.; BERTON, R. S.; GERALDI, R.N.; VALADARES, J. M. A. S. Alterações de características químicas de um Latossolo Roxo distrófico incubado com subprodutos da indústria álcool-açucareira. *Bragantia*, Campinas, v.43, n.1, p.125-139, 1984.

CAMARGO, F.A.O.; SANTOS, G.A.; ZONTA, E. Alterações eletroquímicas em solos inundados. *Ciência Rural*, Santa Maria, v.29, n.1, p.171-180, 1999.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Norma P4. 231: Vinhaça – critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola. São Paulo, 2006, 12 p.

CHAPUIS-LARDY, L.; WRAGE, N.; METAY, A.; CHOTTE, J-L.; BERNOUX, M. Soils, a sink for N₂O? A review. *Global Change Biology* n. 13, p. 1–17, 2007.

CONTIN, T. L. M. Uréia tratada com o inibidor da urease NBPT na adubação de cana-de-açúcar colhida sem despalha a fogo. 69 f. Dissertação. (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) – Instituto Agronômico de Campinas. Campinas – SP, 2007.

COSTA, M. C. G.; VITTI, G. C.; CANTARELLA, H. Volatilização de N-NH₃ de fontes nitrogenadas em cana-de-açúcar colhida sem despalha a fogo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, n.27, p.631-637, 2003.

COSTA, A. C. S.; FERREIRA, J. C.; SEIDEL, E. P.; TORMENA, C. A.; PINTRO, J. C. Perdas de nitrogênio por volatilização da amônia em três solos argilosos tratados com uréia. *Acta Scientiarum Agronomy*, Maringá, v. 26, n. 4, p. 467-473, 2004.

CIIAGRO – Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas. Portal do Governo do Estado de São Paulo. Disponível em: <www.ciiagro.sp.gov.br>. Acesso em 26 de dezembro de 2010.

DAVIDSON, E. A.; JANSSENS, I. A.; LUO Y. On the variability of respiration in terrestrial ecosystems: moving beyond Q_{10} . *Global Change Biology*, v. 12, p 154–164, 2006.

DENEGA, G.L. Emissão de óxido nitroso e dióxido de carbono após a aplicação de dejetos de suínos e bovinos em um Argissolo. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria – RS, 2009.

DOBBIE, K. E.; SMITH, K. A. The effects of temperature, water-filled pore space and land use on N_2O emissions from an imperfectly drained Gleysol. *European Journal of Soil Science*, n. 52, p. 667-673, 2001.

DUAN, Z.; MAO, S. A Thermodynamic model for calculating methane solubility, density and gas phase composition of methane-bearing aqueous fluids from 273 to 523 K and from 1 to 2000 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.70, p. 3369–3386, 2006.

ELIA NETO, A; NAKAHODO, T. Caracterização físico-química da vinhaça projeto nº 9500278. Relatório técnico da seção de tecnologia de tratamento de águas do centro de tecnologia. Copersucar, Piracicaba, 1995, 26p.

EMBRAPA. Manual e métodos de análise de solo. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Rio de Janeiro, 1997, 212 p.

FEARNSIDE, P. M. Greenhouse gas emissions from hydroelectric dams: controversies provide a springboard for rethinking a supposedly “clean” energy source. *Climatic Change*, v. 66, p. 1-8, 2004.

FEARNSIDE, P. M. Hidrelétricas como “fábricas de metano”: o papel dos reservatórios em áreas de Floresta Tropical na emissão de gases de efeito estufa. *Oecologia Brasiliensis*, v.12, n.1, p. 100-115, 2008.

FREIRE, W. J.; CORTEZ, L. A. B. Vinhaça de cana-de-açúcar. Guaíra: Livraria e Editora Agropecuária, 2000, 203 p.

GIACHINI, C. F.; FERRAZ, M. V. Benefícios da utilização de vinhaça em terras de plantio de cana-de-açúcar – Revisão de literatura. *Revista Científica Eletrônica de Agronomia*. Ano VII, n.15, 2009, 5 p.

GUEDES, C.A.B. Influência da vinhaça e do sistema de colheita da cana - de - açúcar nas perdas de nitrogênio por volatilização e nas propriedades químicas do solo. 77 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia - Ciência do Solo) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica – RJ, 2002.

HARRISON, R.; WEBB, J. A review of the effect of N fertilizer type on gaseous emissions. *Advances in Agronomy*, v. 73, p.65-108, 2001.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Sistema IBGE de recuperação automática. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br>>. Acesso em 30 de julho de 2010.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Levantamento sistemático da produção agrícola. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/.../lspa_200905_comentarios.pdf>. Acesso em 12 de setembro de 2009.

IVO, W. M. P. M.; ROSSETTO, R.; SANTIAGO, A. D.; BARBOSA, G. V. S.; VASCONCELOS, J. N. Impulsionando a produção e a produtividade da cana-de-açúcar. In: ALBUQUERQUE, A. C. S. & SILVA, A. G. Agricultura tropical: quatro décadas de inovações tecnológicas, institucionais e políticas. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2008, v.1, 1337 p.

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories: Agriculture, Forestry and Other Land Use, p. 546-554, 2006.

JANTALIA, C. P.; ZOTARELLI, L.; SANTOS, H. P. dos; TORRES, E.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R. M. Em busca da mitigação da produção de óxido nitroso em sistemas agrícolas: avaliação de práticas usadas na produção de grãos no Sul do país. In: ALVES, B. J. R.; URQUIAGA, S.; AITA, C.; BODDEY, R. M.; JANTALIA, C. P.; CAMARGO, F. A. O. Manejo de Sistemas Agrícolas: Impacto no Seqüestro de C e nas Emissões de Gases de Efeito Estufa. Editora Genesis, Porto Alegre, 2006, 216 p.

JONES, C. A.; KOENIG, R. T.; ELLSWORTH, J. W.; BROWN, B. D.; JACKSON, G. D. Management of urea fertilizer to minimize volatilization. Montana State University. 2007. 12p. Disponível em: <<http://msuextension.org/publications/.../EB0173.pdf>>. Acesso em 27 de janeiro de 2011.

JUNIOR, D.M.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. Perdas por volatilização do nitrogênio fertilizante aplicado em pomares de Citros. Laranja, Cordeirópolis, v.23, n.1, p.263-270, 2002.

LARA CABEZAS, W. A. R.; TRIVELIN, P. C. O.; SCHIAVINATO JUNIOR, P.; BOARETTO, A. E. Perdas gasosas de nitrogênio de vinhaça e uréia em solos cultivados com cana-de-açúcar. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v.18, p. 463-469, 1994.

LEAL, J. R.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X.; ROSSIELLO, R. O. P. Potencial redox e pH: variações em um solo tratado com vinhaça. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v. 7, p. 257-261, 1983.

LYRA, M. R. C. C.; ROLIM, M. M; SILVA, J. A. A. Toposseqüência de solos fertirrigados com vinhaça: contribuição para a qualidade das águas do lençol freático. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.7, n.3, p.525-532, 2003.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos. Brasília, Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária, 2007, 141p.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – Secretaria de Produção e Agroenergia – Anuário Estatístico da Agroenergia, Brasília, 2009, 160p.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – Secretaria de produção e agroenergia – Departamento da cana-de-açúcar e agroenergia - Relação das unidades produtoras cadastradas no departamento da cana-de-açúcar e agroenergia. Disponível em: www.agricultura.gov.br. Acesso em 28 de julho de 2010.

MME - Ministério de Minas e Energia; Empresa de Pesquisa Energética - Plano nacional de energia 2030. Brasília: MME : EPE, 2007, 324 p.

MOSIER, A.; WASSMANN, R.; VERCHOT, L.; KING, J.; PALM, C. Methane and nitrogen oxide fluxes in tropical agricultural Soils: Sources, Sinks and Mechanisms. *Environment, Development and Sustainability* v.6, p. 11-49, 2004.

MUTTON, M. J. R.; ROSSETTO, R.; MUTTON, M. A. Workshop tecnológico sobre vinhaça – Relatório final. FCAV/UNESP 2007. Disponível em: <http://www.apta.sp.gov.br/cana/Coletanea.php?cap=3> >. Acesso em 22 de agosto de 2009.

NUNES JUNIOR, D.; PINTO, R. S. A.; TRENTO F., E.; ELIAS, A. I. Indicadores agrícolas do setor canavieiro, Safra 2003/2004. Ribeirão Preto - SP. Idea, 2005.

OLIVEIRA, B. G.; FEIGL, B. J.; NETO, M. S.; CERRI, C. C. Emissão de gases de efeito estufa nos canais de distribuição da vinhaça, subproduto da agroindústria sucroalcooleira. In: XXXII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. 2009. Fortaleza – CE. Anais... Fortaleza: SBCS; UFC, 2009, CD-ROOM.

OLSEN, K. K. Multiple wavelength ultraviolet determinations of nitrate concentration, method comparisons from the preakness brook monitoring project, October 2005 to October 2006. *Water Air Soil Pollut.*, n.187, p. 195-202, 2008.

ORLANDO FILHO, J.; MACEDO, N.; TOKESHI, H. Seja doutor do seu canavial. Potafos, Encarte de informações agronômicas, n.67, 1994, 12 p.

PALHARES, J. C. P.; RAMOS, C.; KLEIN, J. B.; LIMA, J. M. M.; MULLER, S.; CESTONARO, T. Medição da vazão em rios pelo método do flutuador. Concórdia, SC: Embrapa Suínos e Aves, 4 p. (Comunicado Técnico, 455), 2007.

PINHEIRO, E. F. M.; ANJOS, L. H. C.; CEDDIA, M. B.; ALVES, B. J. R.; SILVA, S. N.; UNTERLEITNER, B. Emissões de óxido nitroso em área de cana-de-açúcar no Norte Fluminense: impactos da adubação com vinhaça. In: XXXII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. 2009. Fortaleza – CE. Anais... Fortaleza: SBCS; UFC, 2009, 3 p.

PONNAMPERUNA, F.N. The chemistry of submerged soils. *Advances in Agronomy*, v.24, p.29-96, 1972.

RAIJ, B.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo, 2.ed. Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, 285p. (IAC. Boletim Técnico, 100), 1996.

ROSSETTO, R.; DIAS, F.L.F. Nutrição e adubação da cana-de-açúcar: indagações e reflexões. *Informações Agronômicas*, n. 110, p. 6-11, 2005.

SACHS, W. The diffusional transport of methane in liquid water: method and result of experimental investigation at elevated pressure. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 21, p. 153-164, 1998.

SANTOS, G. F. Emissão de óxido nitroso e mineralização do carbono de plantas de cobertura e de dejetos de suínos e bovinos em plantio direto de mamona. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria – RS, 2009.

SCHULTZ, N. Efeito residual da adubação em cana planta e adubação nitrogenada em cana de primeira soca com aplicação de vinhaça. 69 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia - Ciência do Solo) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica – RJ, 2009.

SENGIK, E.; KIEHL, J. C.; SILVA, M. A. G.; PALANGANA, D. C.; LAWDER, M. R. Perdas de amônia em solo e de subprodutos orgânicos autoclavados e tratados com uréia. *Acta Scientiarum*, v. 23, n. 5, p. 1099-1105, 2001.

SILVA, L.A. Dinâmica do nitrogênio da uréia (^{15}N) e utilização do N da palhada (^{15}N) em cana soca colhida sob diferentes sistemas de manejo. Seropédica, 2004. 46f. Tese (Doutorado em Agronomia - Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica – RJ, 2004.

SILVA, V. M.; TRIVELIN, P. C. O.; COLAÇO, W.; ENCARNAÇÃO, F. A. F.; LARA CABEZAS, W. A. R. Mineralização e volatilização do nitrogênio da vinhaça- ^{15}N na presença ou não de uréia e de palha de cana-de-açúcar. *Scientia Agricola*, v.56, n.1, p.117-123, 1999.

SOARES, L. H. B.; ALVES, B. J. R.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R. M. Mitigação das emissões de gases efeito estufa pelo uso de etanol da cana-de-açúcar produzido no Brasil. Seropédica: Embrapa Agrobiologia, 14 p. (Circular Técnica, 27), 2009.

UNICA. União da Indústria de Cana-de-açúcar. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/dadosCotacao/estatistica/>>. Acesso em 27 de julho de 2010.

URQUIAGA, S.; BODDEY, R. M. & ALVES, B. J. R. Dinâmica do N no solo. In: Simpósio Brasileiro sobre nitrogênio em plantas. 1, 1990. Rio de Janeiro, Anais... ' Rio de Janeiro, UFRRJ, v.1, p. 181-243, 1990.

VITTI, G. C.; TAVARES JR., J.E.; LUZ, P.H.C.; FAVARIN, J.L.; COSTA, M.C.G. Influência da mistura de sulfato de amônio com uréia sobre a volatilização de nitrogênio amoniacal. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.26, p.663-671, 2002.