

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“AVALIAÇÃO QUÍMICA DE SOLOS TRATADOS COM
VINHAÇA E CULTIVADOS COM ALFAFA”**

SILMARA ROSSANA BIANCHI*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

Orientadora: Dra. Ana Rita de A. Nogueira

*** Bolsista CNPq**

São Carlos – SP

2008

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

B577aq

Bianchi, Silmara Rossana.

Avaliação química de solos tratados com vinhaça e cultivados com alfafa / Silmara Rossana Bianchi. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

108 f.

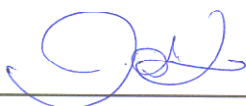
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Vinhaça. 2. Sensores eletroquímicos. 3. Análise multivariada. I. Título.

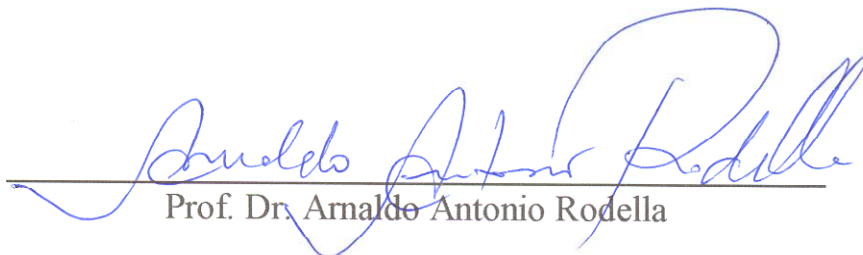
CDD: 543.07 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado da candidata **Silmara Rossana Bianchi** realizado em 29 de julho de 2008:*



Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira



Prof. Dr. Arnaldo Antonio Rodella



Profa. Dra. Ivani Aparecida Carlos

“São fúteis e cheias de erros as ciências que não nasceram da experimentação, mãe de todo conhecimento.”

Leonardo da Vinci

**Dedico este trabalho
à minha família e amigos**

Agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indireta para que esse trabalho fosse realizado, em especial:

À Deus por tudo;

À Dra. Ana Rita de Araújo Nogueira pela orientação, amizade, incentivo, confiança e apoio durante todo o desenvolvimento desse trabalho. E à Embrapa, em nome da Dra. Ana Rita, pela oportunidade de usufruir suas dependências e infraestrutura;

Ao Prof. Dr. Sherlan Guimarães Lemos pelo apoio, amizade, ensinamentos e paciência durante o desenvolvimento desse trabalho;

Ao Dr. Gilberto Batista e ao Dr. Adônis Moreira pela amizade e todo ensinamento passados durante esse trabalho;

Ao Prof. Dr. Joaquim Araújo Nóbrega e Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho por toda ajuda e sugestões;

Ao Grupo de Sensores e Biossensores da Universidade Autônoma de Barcelona, pelo apoio técnico científico, sem o qual a realização desse trabalho seria impossível;

Ao Dr. André Torre Neto, por todo auxílio técnico imprescindível ao desenvolvimento deste trabalho;

Ao Gilmar Vitorino, pela resolução dos problemas eletrônicos ocorridos na sonda analítica;

Ao Marcos, Victor, Cristina e Natal, e aos estagiários Célia, Mariana, Aline e Willian por toda ajuda com a análise das amostras e pela ajuda na casa de vegetação;

Aos amigos e companheiros do GAIA: Adriana Alice, Adriana Nori, Allen, Amália, Ana Amália, Ana Beatriz, Andrea Oliveira, Caio, Carla Bossu, Carolina, Catarinie, Daniela, Eveline, Fernanda, Guto, Juliana, Juliana Pane, Kelber, Larissa, Mário, Marquinhos, Marcelo, Patrícia, Rodolfo, Silvéria, Silvia, Simone e Wladiana pela amizade e sugestões;

Aos ex-GAIA com os quais tive o prazer de conviver;

Ao Prof. Dr. Edivan Vieira de Carvalho por toda amizade e sugestões, e por me mostrar que sonhos podem se tornar realidade;

Ao Dr. Mário Miyazawa pela amizade e conhecimentos passados;

À Dani e Lilian pela companhia, boa convivência, apoio e pelas risadas;

À Eveline, Victor, Wladiana, Jota, Mário, Théo, Rodolfo e Carlinha pela amizade e companheirismo, filmes, pipocas, cachorro quente e açaí, tudo isso acompanhado de muita risada;

Aos meus amigos da graduação Andréa, Paula, Taila, Daniel e Pedrão, por todo incentivo;

Aos meus amigos Mariana, Andréa, Erwin, Fernando, Dani Rissi, Eloane e Priscila por sempre estarem ao meu lado;

Ao Lucio, por todo carinho, paciência e compreensão;

Aos meus pais, irmãos e cunhados, à minha vó Thereza, meus tios Toninho, Dinha, Sonia e Ozéias, por sempre me apoiarem e me incentivarem, amo vocês;

Ao CNPq pela bolsa concedida;

Ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade, e especialmente às secretárias da Pós-Graduação;

LISTA DE TABELAS

TABELA 5.1 – Formulação das membranas poliméricas (% em peso)	36
TABELA 5.2 – Macronutrientes do solo argiloso (antes da adubação corretiva)	42
TABELA 5.3 – Macronutrientes do solo arenoso (antes da adubação corretiva)	42
TABELA 5.4 – Micronutrientes do solo argiloso e arenoso (antes da adubação corretiva)	42
TABELA 5.5 – Características físicas do solo argiloso e arenoso	42
TABELA 5.6 – Programa de aquecimento utilizado para a decomposição da amostra de vinhaça por radiação microondas	46
TABELA 6.1 – Caracterização química da vinhaça utilizada neste trabalho	56
TABELA 6.2 – Quantidade de nutrientes correspondentes a cada dose de vinhaça	57

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – Funcionamento de um sensor químico	20
FIGURA 5.1 - Desenho esquemático da fabricação do sensor ISE	35
FIGURA 5.2 - Detalhes da etapa de construção do eletrodo	35
FIGURA 5.3 – Estruturas químicas dos ionóforos utilizados	37
FIGURA 5.4 – Vista frontal do sensor na forma como foi instalado no corpo da sonda utilizada no trabalho	39
FIGURA 5.5 – Janelas do programa utilizado para o gerenciamento dos dados ...	40
FIGURA 5.6 – Planilha eletrônica responsável pelo armazenamento dos dados obtidos	40
FIGURA 5.7 – Sondas instaladas nos vasos, no experimento montado na casa de vegetação	43
FIGURA 5.8 – Diagrama de fluxos para a determinação de $N-NH_4^+$	48
FIGURA 5.9 – Diagrama de fluxos para a determinação de N total, $N-NO_3^-$	49
FIGURA 5.10 – Diagrama de fluxos para a determinação de $P-PO_4^{3-}$	51
FIGURA 6.1 – Comparação entre os potenciais das sondas 1 (a, Testemunha) e 4 (b, $600\ m^3\ ha^{-1}$ de vinhaça) com os resultados obtidos pelo método comparativo para a determinação de nitrato	58
FIGURA 6.2 – Teores de nitrato nos solos sem (dose $0\ m^3\ ha^{-1}$) e com a adição de vinhaça	59
FIGURA 6.3 – Comparação entre os potenciais das sondas 1 (a, Testemunha) e 4 (b, $600\ m^3\ ha^{-1}$ de vinhaça) com os resultados obtidos pelo método comparativo para a determinação de fósforo	60
FIGURA 6.4 – Comparação entre os potenciais das sondas 1 (a, Testemunha) e 4 (b, $600\ m^3\ ha^{-1}$ de vinhaça) com os resultados obtidos pelo método comparativo para a determinação de potássio	62
FIGURA 6.5 – Evolução do potencial da sonda 2 ($300\ m^3\ ha^{-1}$ de vinhaça). (a) Monitoramento do íon amônio. (b) Monitoramento do íon potássio.....	63
FIGURA 6.6 – Evolução do potencial da sonda 3 ($450\ m^3\ ha^{-1}$ de vinhaça). (a) Monitoramento do íon amônio. (b) Monitoramento do íon potássio	64

FIGURA 6.7 – Gráfico da primeira <i>versus</i> a segunda componente principal; (a) escores e (b) pesos para os potenciais obtidos pela sonda. (1) sem vinhaça, (2) com vinhaça	65
FIGURA 6.8 – Gráfico da primeira <i>versus</i> a segunda componente principal; (a) escores e (b) pesos para as concentrações dos nutrientes obtidas pelas metodologias padrão. (1) sem vinhaça, (2) com vinhaça	66
FIGURA 6.9 – Gráfico da primeira <i>versus</i> a terceira componente principal, (a) escores e (b) pesos para as variáveis químicas de amostras dos dois tipos de solo que receberam adubos minerais e vinhaça. (1) adubação mineral + testemunha, (2) adubação com vinhaça	69
FIGURA 6.10 – Gráfico de escores e pesos para as variáveis químicas de amostras do solo argiloso (a e b) e arenoso (c e d). (1) adubação mineral + testemunha (pontos verdes e marrons, respectivamente), (2) adubação com vinhaça (pontos vermelhos)	72
FIGURA 6.11 – Gráfico da primeira <i>versus</i> a segunda componente principal, (a) escores e (b) pesos para as variáveis químicas de amostras de plantas cultivadas em solo argiloso. Testemunha (pontos marrons); adubação mineral (pontos verdes); adubação com vinhaça (pontos vermelhos)	74
FIGURA 6.12 – Gráfico de (a) escores e (b) pesos para as variáveis químicas de amostras de plantas cultivadas em solo arenoso. (1) adubação com vinhaça (pontos azuis), (2) adubação mineral (pontos de cor laranja) e (3) testemunha (pontos rosas)	77
FIGURA 6.13 – Gráfico de (a) escores e (b) pesos para os elementos químicos presentes nas amostras do lixiviado do solo argiloso (grupo 1) e do solo arenoso (grupo 1). Testemunha (pontos rosa e marrons); adubação mineral (pontos laranja e verdes); vinhaça (pontos azuis e vermelhos)	78
FIGURA 6.14 – Gráfico de (a) escores e (b) pesos para o sistema solo – planta – lixiviado tratado com vinhaça. Solo argiloso: pontos marrons – solo; pontos vermelhos lixiviado; pontos verdes – alfafa. Solo arenoso: pontos rosa – solo; pontos azuis – lixiviado; pontos laranja – alfafa	83
FIGURA 6.15 – Alfafa cultivada em solo arenoso apresentando deficiência em potássio	84

FIGURA 6.16 – Gráfico de escores (a) e pesos (b) para o sistema solo arenoso (pontos marrons) – planta (pontos verdes) – lixiviado (pontos vermelhos)	84
FIGURA 6.17 – Produção de matéria seca de alfafa cultivada em solo argiloso e adubada com vinhaça, KCl e K_2SO_4	86
FIGURA 6.18 – Efeito da vinhaça na produção de alfafa. Da esquerda para direita: adubação com $750\text{ m}^3\text{ ha}^{-1}$ de vinhaça, adubação com KCl e testemunha.	86
FIGURA 6.19 – Perfil das raízes em solo tratado com vinhaça (vaso à esquerda) e testemunha	87
FIGURA 6.20 – Produção de matéria seca de alfafa cultivada em solo arenoso e adubada com vinhaça, KCl e K_2SO_4	87

RESUMO

AVALIAÇÃO QUÍMICA DE SOLOS TRATADOS COM VINHAÇA E CULTIVADOS COM ALFAFA. A presença de nutrientes no solo é fundamental para garantir sua boa qualidade e seu adequado funcionamento. Se o solo não consegue fornecer nutrientes em níveis adequados para as plantas, estes deverão ser adicionados nas formas de sais ou de adubos orgânicos. A vinhaça, principal resíduo gerado durante a destilação do álcool (13 litros de vinhaça para um litro de álcool), é constituída principalmente de matéria orgânica, possuindo elevadas concentrações de nitrato e potássio, por isso, vem sendo muito utilizada em substituição à adubação mineral. Neste trabalho, o emprego de sensores químicos seletivos a nitrato, amônio, potássio e fosfato e sua instrumentação associada foi avaliado no monitoramento de íons frente à adição de doses crescentes de vinhaça em uma cultura de alfafa utilizando análise *in situ*. Foram considerados os efeitos da adição de vinhaça nas características químicas do solo, da alfafa e a lixiviação de íons. O uso de vinhaça na substituição à adubação mineral na produção de alfafa também foi avaliado. Durante o experimento, realizado em casa de vegetação, foram aplicadas doses de vinhaça correspondentes a 0, 300, 400, 600 e 750 m³ ha⁻¹ em solo com característica argilosa (Latosolo Vermelho Amarelo distrófico) e 0, 150, 300, 450 e 600 m³ ha⁻¹ em solo com característica arenosa (Neossolo Quartzarênico). Doses correspondentes a 150 mg kg⁻¹ de K como KCl e K₂SO₄ foram fornecidas como adubo mineral. Os resultados indicaram a viabilidade da utilização dos sensores instalados nas sondas no monitoramento de íons no solo, com exceção de amônio, cujo sensor sofreu interferências de potássio presente em elevada concentração na vinhaça. Análise multiparamétrica dos resultados permitiu a visualização do efeito qualitativo dos diferentes tratamentos. Os solos tratados com vinhaça apresentaram elevação nos teores de potássio, cálcio e magnésio, na CTC, na saturação por bases e no pH. Houve aumento nos teores foliares de potássio da alfafa cultivada nos dois tipos de solo. A adubação com vinhaça provocou elevação na produção de matéria seca quando comparada aos tratamentos com KCl e K₂SO₄. Os teores de nitrato e amônio encontrados no lixiviado de ambos os solos estudados foram maiores que os permitidos pela Conama 357.

ABSTRACT

CHEMICAL EVALUATION OF SOILS TREATED WITH VINASSE AND HARVEST WITH ALFALFA. It is fundamental the presence of nutrients in the soil to assure its good quality and performance. If the soil is not able to supply the adequate levels of nutrients that the plants need to survive, these nutrients have to be added in the form of salts or organic fertilizers. Vinasse, the main residue produced during alcoholic distillation (13 liters of vinasse to 1 liter of produced alcohol), is mainly constituted of organic matter, elevate amount of nitrate and potassium, and it has been used as a substitute of mineral fertilizers. In this work, the use of sensors that select chemical such as nitrate, ammonium, potassium and phosphate and its associated instrumentation was evaluated in the soil's ions monitoring throughout growing doses of vinasse in an alfalfa culture by using in situ analyses. The vinasse additions effects in the soil's chemical characteristics, in the alfalfa production, and in the ions leaching were evaluated. The use of vinasse to replacement mineral fertilizer in the alfalfa production was also evaluated. During the experiments, performed in a greenhouse, vinasse doses corresponding to 0, 300, 400, 600, and 750 m³ ha⁻¹ were applied in the clay soil (Orthic Ferralsol), and 0, 150, 300, 450, and 600 m³ ha⁻¹ were applied in the sandy soil (Ustoxix Quatzipamment). Doses of 150 mg kg⁻¹ of K as KCl and K₂SO₄ were provided as mineral fertilizers. The results indicated the viability of the use of sensors installed in the probe in the ions soil monitoring, except of ammonium, which sensor suffers interference of the high amount of potassium present in the vinasse. Multiparametric analysis of the results allowed the view of the qualitative effects of the different treatments. Soils treated with vinasse presented an increase in the potassium, calcium, and magnesium amount, in the exchanged cations capacity, in the bases saturation and in the pH. The foliar amount of potassium harvest in the two kinds of soils also increased, and the vinasse fertilization produced more dry matter when compared with the mineral KCl and K₂SO₄ treatments. The amount of nitrate and ammonium presented in the leached solution were higher than the allowed by the Conama 357.

SUMÁRIO

1- Introdução	1
2- Objetivos	5
3- Revisão Bibliográfica	7
3.1 – O Solo	8
3.2 - A Solução do Solo	9
3.3 – Fertilidade do Solo	10
3.3.1 – Nutrientes e Fertilizantes	10
3.3.2 – A Vinhaça	11
3.4 – Alfafa	17
3.5 – Agricultura de Precisão	17
3.6 – Sensores Químicos	19
3.6.1 – Eletrodos íon-seletivos (ISE)	21
3.6.2 – Eletrodos de Membrana Líquida em Matriz de PVC	22
4 – Material e Métodos	24
4.1 – Amostras	25
4.2 – Reagentes e Soluções	25
4.3 – Caracterização da Vinhaça	25
4.3.1 – Determinação de Nitrogênio total (Kjedahl), nitrato e amônio	25
4.3.2 – Decomposição Ácida (macro e micronutrientes)	26
4.3.3 – Determinação da matéria orgânica	27
4.4 – Metodologia de Análise de Solo	27
4.4.1 – Determinação de amônio e nitrato	27
4.4.2 – Extração e determinação de potássio, fósforo, cálcio e magnésio	29
4.4.3 – Determinação do pH, acidez total e alumínio trocável	30
4.4.4 – Determinação da matéria orgânica	30
4.5 – Metodologias de análise de plantas	31
4.5.1 – Digestão Nítrico-Perclórica	31
4.5.2 – Determinação de nitrogênio total, nitrato e amônio	31
4.6 – Análise do Lixiviado	31
4.7 – Análise dos resultados	32

5 – Procedimento Experimental	33
5.1 – Construção dos Sensores Potenciométricos	34
5.2 – Preparo das Membranas Poliméricas	35
5.3 – Construção da Sonda Analítica	38
5.4 – Avaliação da sonda analítica	41
5.5 – Montagem do experimento em casa de vegetação	41
5.6 – Caracterização da vinhaça utilizada	44
5.6.1 – Determinação de Nitrogênio total (Kjeldhal)	44
5.6.2 – Determinação de nitrato e amônio	45
5.6.3 – Decomposição Ácida	46
5.6.4 – Determinação da matéria orgânica	46
5.7 – Metodologias de análise de solo	47
5.7.1 – Determinação de NH_4^+ e NO_3^-	47
5.7.2 – Extração de potássio, fósforo, cálcio e magnésio com resina de troca iônica	50
5.7.2.1 – Determinação de potássio, cálcio, magnésio e fósforo	50
5.7.2.2 – Determinação do pH	52
5.7.2.3 – Determinação da Acidez Total	52
5.7.2.4 – Determinação do Al trocável	52
5.7.2.5 – Determinação da matéria orgânica do solo	53
5.8 – Metodologias de análise de plantas	53
5.8.1 – Digestão Nítrico-Perclórica	53
5.8.2 – Determinação de nitrogênio total, nitrato e amônio	54
5.9 – Análise do lixiviado	54
6 – Resultados e Discussão	55
6.1 – Caracterização da Vinhaça	56
6.2 – Análise de Solos <i>in situ</i> : Aplicação da sonda analítica no monitoramento de íons em solo tratado com vinhaça e cultivado com alfafa	57
6.2.1 – Monitoramento de Nitrato	58
6.2.2 – Monitoramento de Fósforo	60
6.2.3 – Monitoramento de Potássio	61
6.2.4 – Monitoramento de Amônio	63

6.3 – Efeito da vinhaça nas características químicas do solo, das plantas e do lixiviado	68
6.3.1 – Efeito da vinhaça no solo	69
6.3.2 – Efeito da vinhaça na alfafa	73
6.3.2.1 – Solo argiloso	73
6.3.2.2 – Solo arenoso	76
6.3.3 – Efeito da vinhaça no lixiviado	78
6.3.4 – Sistema Solo – Planta – Lixiviado	81
6.4 – Efeito da vinhaça na produção de matéria seca (MS) da alfafa	84
7 – Conclusões	88
8 – Referências Bibliográficas	91
Apêndices	100

Capítulo 1

Introdução

1- Introdução

O Brasil possui 388 milhões de hectares de terras agricultáveis férteis e de alta produtividade, dos quais 90 milhões ainda não foram explorados. O agronegócio brasileiro é responsável por 33% do Produto Interno Bruto (PIB) e 42% das exportações, sendo o Brasil líder na exportação de vários produtos como café, açúcar, álcool e sucos de frutas. O bom desempenho das exportações está relacionado com o desenvolvimento científico-tecnológico e a modernização da atividade rural (Ministério da Agricultura, 2008). Nesse aspecto deve-se considerar o solo, já que é a partir dele que as plantas e os alimentos se desenvolvem, mas para isso o solo deve prover um ambiente no qual as plantas possam se desenvolver em função da reserva de água e dos minerais (MEURER, 2000).

A presença de nutrientes é fundamental para garantir a boa qualidade do solo e seu adequado funcionamento (GUILHERME, 2005). Quando ocorre escassez de nutrientes é necessária a aplicação de fertilizantes para que os níveis adequados para o bom funcionamento dos cultivos seja disponibilizado. Essa reposição de nutrientes pode ocorrer via adubação mineral ou orgânica.

O Brasil é o quarto maior consumidor mundial de adubos e fertilizantes, porém 50% dos adubos fosfatados e nitrogenados utilizados no País são importados. Em relação aos adubos potássicos esse percentual atinge 90 % (ANÁLISE EDITORIAL, 2008).

O aumento no preço dos fertilizantes minerais é a grande preocupação dos produtores atualmente. No período de agosto de 2007 a julho de 2008 houve aumento de 18,16% o preço dos adubos nitrogenados, 106,07% nos adubos fosfatados e 78,29% nos adubos potássicos, com tendência de aumentos cada vez maiores (SCOT CONSULTORIA, 2008).

Uma alternativa à adubação mineral é a adubação com resíduos orgânicos, como o lodo de esgoto, esterco e vinhaça. Esses materiais têm sido muito utilizados pois, além de fornecerem nutrientes ao solo, também fornecem matéria orgânica (MALAVOLTA, 2000).

A vinhaça é o principal resíduo da indústria sucroalcooleira, sendo que para cada litro de álcool produzido são gerados aproximadamente 13 litros de vinhaça.

Devido ao aumento no uso dos biocombustíveis, principalmente o etanol, estima-se que a produção de álcool para a safra 2008/2009 será de 24,3 bilhões de litros (UNICA, 2008), o que deve gerar o montante de 312 bilhões de litros de vinhaça.

Por ser rica em matéria orgânica, potássio, nitrogênio, enxofre, cálcio e magnésio (LUZ, 2006), a vinhaça pode substituir total ou parcialmente a adubação mineral (MALAVOLTA, 2000). Além disso, o uso da vinhaça como adubo traz alguns benefícios ao solo tais como o aumento da matéria orgânica, do pH, da disponibilidade de nutrientes, da retenção de cátions e da atividade microbiana, além de melhorar a estrutura física do solo (GLÓRIA E ORLANDO-FILHO, 1983).

Por possuir excesso de alguns nutrientes, principalmente o potássio, a vinhaça pode causar danos ao ambiente. Porém de acordo com a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB, ainda não existe um consenso sobre qual tipo de adubação causaria menos danos ambientais, se a vinhaça ou a adubação mineral (Folha de São Paulo, 2008).

Uma fertilização inadequada provoca um desequilíbrio dos nutrientes essenciais através da falta ou excesso destes (principalmente nitrogênio, fósforo, potássio e cálcio) e tem por conseqüência um aumento desnecessário no custo de produção do cultivo, devido a um excesso de elementos nutritivos, acarretando também o aparecimento de doenças nas plantas e efeitos ecológicos indesejáveis. Dentre os malefícios causados ao cultivo estão os processo de desidratação por falta de oxigênio, limitações no crescimento da planta, asfixia das raízes, etc. Contaminação das águas subterrâneas e superficiais, alteração no pH e salinização do solo são alguns efeitos ecológicos causados pela fertilização incorreta (VILLALBÍ e VIDAL, 1988; DOMÉNECH, 1995).

Uma alternativa para solucionar os problemas provocados por um manejo inadequado do solo seria o estabelecimento de processos racionais e controlados que dependessem, a todo o momento, das condições e características do terreno, do cultivo e do rendimento da produção que se deseja. O desenho desse processo requer uma análise do solo mais contínua e específica, obtendo-se informações pontuais de diferentes localidades do campo, características de uma tendência atual na agricultura que se denomina agricultura de precisão. Engloba o uso de tecnologias atuais para o manejo do solo, insumos e culturas, de modo adequado.

O uso de sensores diretamente no solo simplificaria muito o processo de análise, eliminando a necessidade de um tratamento prévio da amostra e com isso haveria a redução de erros e de custos relacionados com as análises em laboratório, além de permitir o monitoramento das informações em tempo real dos processos que ocorrem no solo.

Capítulo 2

Objetivos

2 – Objetivos

O presente trabalho teve por objetivo monitorar os íons nitrato, amônio, potássio e fosfato utilizando sensores íon seletivos construídos em sondas instaladas diretamente em solo tratado com vinhaça e cultivado com alfafa.

Avaliar o uso da vinhaça em substituição à adubação mineral na produção de alfafa e estudar as alterações produzidas nas principais características químicas do solo, da planta (alfafa) e do lixiviado após os tratamentos.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

3 – Revisão Bibliográfica

3.1 – O Solo

Desde a antiguidade, os povos preocupam-se com a capacidade dos solos em produzir alimentos, já que deles depende a nossa sobrevivência (MEURER, 2000). O solo, que é o principal meio para o crescimento das plantas (GUILHERME, 2005), é formado através do desgaste químico, físico e biológico das rochas (MANAHAN, 2000; LUCHESE *et al*, 2001).

O solo não é constituído apenas pela camada superficial de alguns centímetros, mas também por outras camadas dispostas horizontalmente abaixo dessa, denominadas horizontes. Esses se distinguem entre si pela manifestação diferenciada de algumas propriedades tais como textura, cor, espessura, presença ou não de carbonatos, pelos arranjos das partículas sólidas e poros, distribuição de raízes, entre outras. Essas propriedades caracterizam o solo e determinam seu valor agrícola. Além disso, o conhecimento mais detalhado dos horizontes permite identificar, classificar e planejar o uso mais adequado do solo (LEPSCH, 1975; MEURER, 2000).

Os horizontes são designados por letras e apresentam as seguintes características (MEURER, 2000):

- Horizonte O: horizonte orgânico, com matéria orgânica (MO) fresca ou em decomposição.
- Horizonte A: há acúmulo de húmus (matéria orgânica) misturado com material mineral. É onde ocorre a decomposição de galhos, sementes, folhas, ossos e restos de animais. Geralmente apresenta coloração mais escura.
- Horizonte B: há acúmulo de argila, ferro, alumínio e pouca matéria orgânica.
- Horizonte C: ocorrência de pedras e cascalhos que fazem parte da rocha localizada abaixo do solo.
- Horizonte R: rocha que pode ser ou não a matriz a partir da qual o solo se formou.

Em um solo encontram-se três fases fundamentais: a sólida, formada pelos minerais e pela matéria orgânica; a líquida, também denominada de solução do solo e a gasosa, o ar do solo. A fase sólida ocupa 50% em média do total, em volume, de um solo. A matéria orgânica pode apresentar-se em quantidades muito variadas, porém uma média de 5% pode ser considerada adequada para solos de boa fertilidade. A solução do solo encontra-se nos espaços vazios da fase sólida, denominados de poros do solo, e pode encontrar-se entre 10% e 35% do volume total, sendo os extremos chamados de ponto de murcha e capacidade de campo, respectivamente. Na solução do solo encontram-se os nutrientes na forma iônica, ou complexados, daí sua grande importância em solos agrícolas. O ar do solo também é encontrado nos poros da fase sólida, disputando o mesmo espaço com a solução do solo, apresentando uma tendência em se assemelhar ao ar atmosférico, pois provém deste. Como se vê, a composição do solo é muito variável. De modo geral, costuma-se dizer que um solo constitui-se de 20-30% de ar, 20-30% de água, 45% de minerais e 5% de matéria orgânica em termos de volume (LUCHESE *et al.*, 2001).

3.2 - A Solução do Solo

É na solução do solo que ocorre a maioria dos processos químicos e biológicos do solo (ROSA e ROCHA, 2003). A solução do solo é constituída por água, substâncias minerais e orgânicas dissolvidas, além de gases (MEURER, 2000).

A composição da solução do solo pode variar com o material de origem do solo, pH, condições de oxirredução, teor de matéria orgânica, adição de fertilizantes, com o tipo de manejo e com o clima. Em solos com pH próximos a neutralidade os seguintes íons podem ser encontrados: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , $\text{Si}(\text{OH})_4$, NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} . Quando o pH do solo está ácido pode-se encontrar ainda Al^{3+} e H^+ . Há também outros elementos que são encontrados em concentrações menores como, B, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn (MEURER, 2000).

O suprimento de nutrientes pelo solo e a absorção pelas plantas ocorrem através da solução do solo (MEURER, 2000). A presença de nutrientes é importante para garantir a boa qualidade do solo e seu adequado funcionamento. A ciclagem

natural de nutrientes é a grande responsável pela manutenção do bom funcionamento do solo e do ecossistema como um todo. Essa ciclagem é fundamental para manter o estoque de nutrientes nos ecossistemas naturais e assim evitar a perda da fertilidade natural do solo (GUILHERME, 2005).

3.3 - Fertilidade do Solo

A fertilidade do solo é definida como a capacidade que o mesmo tem de prover os nutrientes essenciais em quantidades adequadas e balanceadas para o crescimento e o desenvolvimento normal das plantas (GUILHERME, 2005). Isto é importante porque o máximo potencial das colheitas não é atingido se a escassez de nutrientes acontece em um dado momento durante o ciclo de crescimento (KINCHELOE, 2008).

A baixa fertilidade dos solos pode ter causas naturais ou antropogênicas. Como causas naturais, a gênese do solo e o intemperismo são os principais fatores, principalmente de regiões tropicais e subtropicais, onde a remoção de nutrientes do solo é acelerada pelas altas temperaturas e precipitações pluviométricas. Como causas antropogênicas pode-se citar a erosão e a exaustão de nutrientes do solo provocada por sua retirada pelas culturas em níveis maiores que as condições via adubação (GUILHERME, 2005).

3.3.1 - Nutrientes e Fertilizantes

Existem três meios que contribuem com elementos para a composição das plantas: o ar, a água e o solo. O carbono (C), o hidrogênio (H) e o oxigênio (O) podem ser obtidos da água e do ar. Já os outros elementos essenciais sem os quais as plantas não poderiam viver são obtidos do solo (MALAVOLTA, 1981). Os elementos essenciais são classificados de acordo com a quantidade necessária para as plantas, e podem ser classificados em (MALAVOLTA, 1994):

- Macronutrientes (aqueles necessários em maiores quantidades): são o nitrogênio, o fósforo, o potássio, o enxofre, o cálcio e o magnésio.
- Micronutrientes (aqueles necessários em menores quantidades): são o ferro, o manganês, o cobre, o zinco, o molibdênio, o boro, o cloro, o cobalto, o níquel, o sódio, o selênio, o silício e o zinco.

Quando no solo há falta desses elementos, torna-se necessária, então, a aplicação de uma fertilização que garantirá os níveis adequados dos micronutrientes e macronutrientes para o crescimento e desenvolvimento dos cultivos. Os nutrientes poderão ser adicionados ao solo nas formas de adubos minerais ou orgânicos (BRADY, 1983).

Os fertilizantes minerais são divididos de acordo com o principal nutriente que contém, sendo classificados em adubos nitrogenados, fosfatados, potássicos, cálcicos e magnesianos, com enxofre e com micronutrientes (MALAVOLTA, 2000). Os adubos orgânicos têm sido muito utilizados, pois além de fornecerem nutrientes, também são ricos em matéria orgânica, que melhora as condições físicas, químicas e biológicas do solo (MALAVOLTA, 1981; VAN RAIJ, 1991). Os resíduos orgânicos são resíduos de origem animal (esterco), urbana (lodo de esgoto e lixo urbano) e vegetal (restos de culturas, adubos verdes). Dentro dos resíduos de origem vegetal podem-se destacar também resíduos agroindustriais como a torta de filtro, o bagaço e a vinhaça (UFSM, 2007).

3.3.2 - A Vinhaça

Os principais produtos da indústria sucroalcooleira são o açúcar cristal e o bioetanol, que são obtidos após a fermentação e destilação da cana-de-açúcar (América do Sul) ou da beterraba (Europa) (GEMTOS *et al.*, 1999). Os principais subprodutos ou resíduos desta indústria são o bagaço (resíduo sólido) e a vinhaça (resíduo líquido). Para cada tonelada de cana-de-açúcar obtém-se 12 litros de álcool, 94 kg de açúcar, 250 kg de bagaço e 156 litros de vinhaça (GUNKEL *et al.*, 2007). Portanto, para cada litro de álcool produzido gera-se em média 13 litros de vinhaça.

De acordo com a União da Indústria de Cana-de-Açúcar – ÚNICA (2008), a safra 2008/09 será a maior da história. Na Região Centro-Sul do Brasil, onde se concentra 86% da produção nacional, a cana moída vai chegar a 498,1 milhões de toneladas, sendo que 42% serão utilizados para a produção de açúcar e 58% para a produção de álcool. Estima-se que haverá uma produção total de álcool de 24,3 bilhões de litros, logo serão produzidos 312 bilhões de litros de vinhaça.

A cana-de-açúcar quando chega à usina é lavada e moída nas moendas para extração do caldo de cana, que é uma solução impura que contém sacarose em solução, glicose, levulose e material nitrogenado. Este líquido passa por um processo de clarificação, concentração, cristalização e centrifugação, obtendo-se após todas essas etapas o açúcar e o mel. Em seguida, o mel passa por um novo processo de cozimento à vácuo para a obtenção de açúcar de segunda ou melaço, que depois de diluído dá origem ao mosto de melaço, o qual sofre um processo de fermentação. Da fermentação do mosto resulta um líquido denominado vinho. Após a recuperação do fermento por centrifugação, o vinho é levado à destilação nas colunas de destilação, resultando na produção de álcool hidratado e vinhaça (FREIRE e CORTEZ, 2000).

A composição química da vinhaça depende de alguns fatores, como a natureza e a composição da matéria prima, do método de fermentação adotado, do tipo de levedura e do aparelho de destilação utilizado, entre outros (GLÓRIA e ORLANDO-FILHO, 1983). De maneira geral a vinhaça é rica em potássio e matéria orgânica, mas também possui quantidades razoáveis de nitrogênio, enxofre, cálcio e magnésio (LUZ, 2006). Por essa razão a vinhaça possui alto valor fertilizante, podendo ser utilizada como adubo orgânico e substituir total ou parcialmente a adubação mineral (ORLANDO FILHO, 1983). A vinhaça de beterraba também possui elevados valores de sódio, o que não é desejável, pois causa danos ao solo (salinização) e às plantas (GEMTOS *et al.*, 1999). A vinhaça também possui alto valor poluente, já que apresenta elevados índices de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), variando de 12.000 a 20.000 mg L⁻¹. Essa carga poluidora se deve ao fato da vinhaça ser rica em matéria orgânica coloidal, que retira a maior parte do oxigênio disponível na água para a sua oxidação e transformação em compostos estáveis (ORLANDO FILHO, 1983; FREIRE e CORTEZ, 2000).

O uso da vinhaça altera algumas características do solo. Pode causar o aumento da carga de matéria orgânica do solo e, por conseguinte, causar o aumento do pH, da disponibilidade de nutrientes, do poder de retenção de cátions e da população microbiana. Além disso, o uso de vinhaça pode melhorar a estrutura física do solo e diminuir a disponibilidade de nitrogênio (GLÓRIA e ORLANDO-FILHO, 1983).

CAMARGO *et al.* (1983) estudaram algumas alterações nas características químicas e físicas de um solo que recebeu vinhaça de cana-de-açúcar por longo tempo. Os autores verificaram que houve aumento no teor de potássio e lixiviação preferencial deste elemento, além do aumento da CTC e dos teores de alguns micronutrientes como Zn, Fe, Mn e Cu. Também foi observado um aumento no pH, na condutividade elétrica, no teor de carbono orgânico e de nitrogênio do solo. Como resultado do aumento da carga de matéria orgânica, houve maior agregação do solo que recebeu vinhaça.

Em um estudo em casa de vegetação com doses crescentes de vinhaça de cana-de-açúcar adicionadas ao solo, PEREIRA *et al.* (1992) observaram que houve redução no teor de alumínio do solo com as doses de vinhaça. Também foram observados aumentos no pH, carbono orgânico, fósforo, potássio e da CTC do solo, com as doses crescentes de vinhaça.

TEJADA e GONZALEZ (2005) investigaram por três anos os efeitos da adição de vinhaça de beterraba nas propriedades físicas, químicas e biológicas de um solo utilizado para a produção de trigo. Os autores observaram que utilizando doses baixas de vinhaça (3 e 6 t ha⁻¹) houve aumento no teor de carbono orgânico, nitrato, CTC e biomassa microbiana do solo, além do aumento do teor de nitrogênio nas plantas. Quando utilizaram doses mais elevadas de vinhaça (10, 20 e 40 t ha⁻¹) a biomassa microbiana do solo diminuiu, bem como o teor de nitrogênio das plantas, afetando assim a qualidade e a produtividade do trigo.

MADEJÓN *et al.* (2001) utilizaram vinhaça de beterraba em conjunto com outros materiais orgânicos para o condicionamento do solo (Cambissolo). Os autores observaram que não houve variação no pH do solo com o uso da vinhaça, mas observaram que houve aumento no teor de matéria orgânica, nitrogênio total, CTC e uma pequena elevação na salinidade do solo. GEMTOS *et al.* (1999) estudando dois tipos de solo, um de característica argilosa e outro de característica arenosa, também

não observaram mudanças no pH do solo, bem como no teor de matéria orgânica, fósforo, ferro e cobre em ambos os solos estudados. Por outro lado, os autores observaram aumentos nos teores de potássio, sódio e manganês também em ambos os solos. Estudando as características do perfil do solo (0 a 120 cm) após a adição de vinhaça BARKÓCZI *et al.* (2007) observaram que o teor de potássio não variou com a profundidade, ao contrário do sódio, que aumentou principalmente na profundidade de 0 a 60 cm tornando o solo salino.

Por ser rica em potássio e outros minerais importantes para nutrição das plantas, alguns pesquisadores estudaram a possibilidade da vinhaça ser utilizada, principalmente como fonte de potássio na substituição da adubação mineral. PAULA *et al.* (1992) avaliaram os efeitos da adubação com vinhaça de cana-de-açúcar em relação à adubação com cloreto de potássio (KCl) na produção e na qualidade da cebola. A vinhaça aumentou os teores de potássio no solo e nas folhas, causando um aumento significativo na produção de cebola (aproximadamente 100%) em relação ao tratamento testemunha, e semelhante ao tratamento com adubação mineral, que empregou KCl.

Os efeitos da utilização da vinhaça como fonte de potássio em substituição ao KCl na produção e na qualidade do abacaxi, bem como as características químicas do solo, foram avaliadas por PAULA *et al.* (1999). Foram observados efeitos significativos da vinhaça sobre a produção (aumento de 70% em relação à testemunha) e o peso médio dos frutos. Também houve aumento dos teores foliares de potássio e dos teores de potássio, cálcio e magnésio no solo com o aumento das doses de vinhaça.

Como observado anteriormente, a vinhaça promove uma melhoria nas propriedades químicas, físicas e biológicas do solo. Há um aumento da população microbiana, do pH, do teor de matéria orgânica e da CTC do solo (FREIRE e CORTEZ, 2000). Porém, quando a vinhaça é utilizada para melhorar a fertilidade do solo, deve-se observar se as quantidades utilizadas não ultrapassam a capacidade de troca de cátions (CTC) do solo.

De acordo com a norma técnica CETESB P4.231 de 2005, que define os critérios e procedimentos para aplicação de vinhaça em solo agrícola, a área a ser utilizada para a aplicação da vinhaça deve atender a algumas condições, como não

estar contida em Áreas de Preservação Permanente ou de reserva legal, e afastada no mínimo em cinquenta metros dessas áreas, afastada também de área de proteção de poços. Nos tanques de armazenamento de vinhaça deverão ser instalados poços de monitoramento de água, que deverá ser coletada e monitorada em relação a alguns parâmetros como pH, alumínio, ferro, nitrato, nitrito, potássio, cálcio, entre outros (Norma CETESB P4.231, 2005).

Ainda de acordo com essa norma, a dosagem de aplicação de vinhaça para fins de fertilidade deve ser calculada considerando a profundidade e fertilidade do solo, a concentração de potássio na vinhaça e a extração média desse elemento pela cultura. A concentração máxima de potássio não poderá exceder 5% da CTC. A equação utilizada para a determinação da dosagem é:

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

Onde:

0,05 = 5% da CTC;

CTC = Capacidade de Troca Catiônica, expressa em $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ a pH 7,0;

ks = concentração de potássio no solo, expresso em $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$, à profundidade de 0,80 m;

3744 = constante para transformar os resultados expresso em $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ para kg de potássio;

185 = kg de K_2O extraído pela cultura da cana-de-açúcar por ha, por corte;

kvi = concentração de potássio na vinhaça, expressa em kg de $\text{K}_2\text{O m}^{-3}$.

Quando não há o controle correto para a utilização da vinhaça no solo podem ocorrer processos como a lixiviação, que pode contribuir para a poluição de águas subterrâneas e superficiais, causando eutrofização de rios e lagos, principalmente pelo acúmulo de nitrato e fosfato (MEURER, 2000). A lixiviação, que é a perda de nutrientes do solo, afeta a produtividade das culturas e representa um desperdício de insumos agrícolas de custo elevado. O processo de lixiviação depende das características do solo, como a capacidade de adsorção (BRADY, 1983).

O nitrato é um íon fracamente adsorvido no solo, por isso percola com mais facilidade. O fosfato está mais fortemente adsorvido na fase sólida do solo. Entretanto, em solos arenosos com baixos teores de argila o fosfato pode percolar no perfil do solo causando danos à qualidade de águas subterrâneas (MEURER, 2000).

VELLOSO *et al.* (1982), em estudo com colunas de solo de característica arenosa onde foram adicionadas doses crescentes de vinhaça (0, 50 100, 150, 200 e 400 m³ ha⁻¹), verificaram que os teores de nitrato decresciam e os de amônio cresciam com o aumento das doses. Os autores atribuem o decréscimo de nitrato no lixiviado a perdas por desnitrificação, sendo desvantajoso do ponto de vista de nutrição de plantas e vantajoso do ponto de vista ambiental.

Segundo LEAL *et al.* (1982), a aplicação de vinhaça ao solo poderia acarretar perdas de fósforo por lixiviação se os outros nutrientes presentes na vinhaça competissem pelos mesmos sítios de adsorção. Estes autores estudaram a lixiviação de fosfato após a adição de vinhaça em colunas de solo com e sem adição de adubos nitrogenados e fosfatados (NP). Observaram que no solo sem NP a adição de doses crescentes de vinhaça não afetou o teor de fosfato nos efluentes e no solo com NP, os teores de fosfato nos efluentes diminuíram à medida que se aumentavam as doses de vinhaça.

A vinhaça, por possuir excesso de potássio, poderia levar à lixiviação desse nutriente. NUNES *et al.* (1982), avaliando colunas de solo onde se adicionaram doses crescentes de vinhaça, estudaram a lixiviação de potássio, cálcio e magnésio. Os autores observaram que os incrementos das doses de vinhaça levaram a acréscimos dos teores de potássio, cálcio e magnésio nos efluentes. Já BRITO *et al.* (2005), também estudando colunas de solo onde se adicionaram doses crescentes de vinhaça e com tempos de incubação diferentes (40 e 60 dias), observaram que somente na coluna incubada por 40 dias houve aumento no teor de potássio no lixiviado. O teor de potássio no lixiviado do vaso incubados por 60 dias, assim como os teores de cálcio, magnésio e sódio nos dois períodos de incubação, diminuíram com as doses de vinhaça.

3.4 - Alfafa

A alfafa é uma forrageira perene originária do sudoeste da Ásia. É conhecida como “rainha das forrageiras” por ser rica em proteínas, cálcio, fósforo e em vitaminas A e E. Por possuir alta palatabilidade os animais a consomem mais, e com isso há um aumento na produção de carne e de leite (MOREIRA *et al.*, 2007).

O potássio é o elemento mais requerido pela alfafa (RASSINI, 1998). Assim, na produção da alfafa é necessária atenção especial à adubação potássica. A deficiência deste nutriente afeta o crescimento vegetativo e com isso a sua produção (MOREIRA *et al.*, 2007). Os adubos potássicos mais utilizados são cloreto de potássio e sulfato de potássio (LUCHESE *et al.*, 2001). Mas como citado anteriormente, a vinhaça, por possuir elevada quantidade deste nutriente, pode substituir o uso desses adubos minerais, alternativa que foi avaliada nesta dissertação.

3.5 - Agricultura de Precisão

As análises químicas do solo e das plantas são ferramentas indispensáveis que o agricultor pode utilizar para combater problemas relacionados com a baixa fertilidade, pois através dos resultados dessas análises pode ser realizada a recomendação sobre uma correta adubação, evitando-se desperdício e uso inadequado de adubos e corretivos.

O processo de análise química possui uma série de etapas a serem cumpridas para a produção de resultados confiáveis. Inevitavelmente, na maioria das determinações físico-químicas, se faz necessário realizar procedimentos como a amostragem e o pré-tratamento das amostras, etapas extremamente laboriosas onde se cometem mais erros e mais tempo é gasto (KRUG, 2008). Particularmente, o processo de análise de solos para fins de fertilidade é ainda mais crítico, pois os resultados devem refletir os teores de minerais que estariam disponíveis para o cultivo. Por isso, os passos de um procedimento de pré-tratamento deverão ser sempre considerados cuidadosamente.

Existem na literatura vários artigos que descrevem métodos para determinação de parâmetros inerentes à análise de extratos de solos. Uma vez obtidos esses extratos, determina-se o pH com o emprego de eletrodos de vidro integrados em sistemas de fluxo (EDMONDS e COUTIS, 1983), ou empregando estações robotizadas (TORRES *et al.*, 1993; BRENES *et al.*, 1995; BALLESTEROS *et al.*, 1997). Também podem ser encontrados na literatura sistemas similares para a determinação de nitrato (MILHAM *et al.*, 1970; RUZICKA *et al.*, 1977; ITO *et al.*, 1996).

FERREIRA *et al.* (1996) desenvolveram um sistema de análise em fluxo com detecção potenciométrica para determinação de nitrogênio total em extratos de solo e PULGARÍN e NARANJO (2005) utilizaram eletrodos íon seletivos para determinar íons nitrato e íons amônio. CHEN *et al.* (1998) propôs o uso de sensores de cobalto como detectores potenciométricos integrados a sistemas de análise em fluxo para a determinação de fosfato. KIM *et al.* (2006) avaliaram eletrodos íon seletivos de membrana líquida na determinação de nitrato e potássio em diferentes extratores de solos. KIM *et al.* (2007) analisaram simultaneamente nitrato, potássio e fósforo em extratos de solos utilizando eletrodos íon seletivos.

Esses procedimentos não eliminam as etapas de tratamento prévio da amostra, permitindo apenas automatizar o processo final de medida. O ideal seria eliminar essas etapas já que elas são as mais problemáticas, no caso de análises de solos isso é possível através da análise *in situ*, que é a análise direta no solo, em tempo real.

A análise *in situ* está relacionada com a Agricultura de Precisão, que é o conjunto de tecnologias capaz de auxiliar o produtor rural a identificar as estratégias a serem adotadas para aumentar a eficiência no gerenciamento da agricultura, maximizando a rentabilidade das colheitas e tornando o agronegócio mais competitivo (STRAUCH, 2003). Os objetivos principais da agricultura de precisão são maximizar os lucros e minimizar os danos ambientais através da aplicação adequada de insumos (TSCHIEDEL e FERREIRA, 2002; ADAMCHUK *et al.*, 2004; ADAMCHUK *et al.*, 2005). Para isso é necessário identificar as variabilidades existentes dentro de uma mesma área, utilizando-se de três novas tecnologias que são o sensoriamento remoto, o sistema de informações geográficas (SIG), o sistema de posicionamento global (GPS).

O emprego de sensoriamento remoto possibilita ganhos em relação aos procedimentos de análise de solos empregados atualmente, já que simplifica a análise na medida em que elimina o tratamento prévio das amostras, transmitindo informações em tempo real dos processos que ocorrem no solo.

A utilização de sensores de contato direto está no início de seu desenvolvimento. Há alguns exemplos na literatura de sensores desenvolvidos para a análise direta de solo utilizando sensores químicos, como o trabalho de ARTIGAS *et al.* (2003), que desenvolveram um sensor serigrafado para determinação de nitrato *in situ* em solos. LEMOS *et al.* (2004a) desenvolveram um sistema de análise de solos baseado na utilização de sensores íons seletivos e sensores de temperatura para determinação de nitrato (NO_3^-), íons potássio (K^+) (LEMOS *et al.*, 2004b), íons cálcio e o pH (LEMOS *et al.*, 2007), e fosfato (LEMOS, *et al.*, 2008).

Os sensores têm sido muito utilizados devido à sua robustez, tamanho reduzido, versatilidade e baixo custo de produção. São dispositivos de funcionamento simples se comparado a outras técnicas analíticas, como a cromatografia ou a espectroscopia, além de possibilitarem a análise em tempo real (MADOU e MORRISON, 1989).

3.6 - Sensores químicos

Sensores são dispositivos que fornecem informação contínua sobre um ambiente (STRADIOTTO *et al.*, 2003) e com mínima manipulação do sistema estudado (LOWNSOHN *et al.*, 2006). Um sensor químico fornece respostas relacionadas diretamente à quantidade de uma espécie presente em um sistema (STRADIOTTO *et al.*, 2003).

Os sensores químicos podem ser divididos em três partes (Figura 3.1). A primeira corresponde ao elemento de reconhecimento, encarregado de gerar um sinal primário como consequência da interação seletiva com o analito presente na amostra. A natureza do sinal pode apresentar as mais diversas formas (elétrica, mássica, ótica, térmica etc.). Os materiais receptores podem ser divididos em dois blocos: os materiais sintéticos (reagentes seletivos, ionóforos e macromoléculas) e os materiais biológicos

(imunoglobulinas, enzimas, tecidos vegetais e animais e material genético). A segunda parte corresponde ao transdutor, que se encarrega de transformar o sinal primário em um sinal físico mensurável, geralmente de domínio elétrico. E na terceira parte, o sinal elétrico obtido é amplificado e processado (LEMOS *et al.*, 2004a). De acordo com a IUPAC (HULANICKI *et al.*, 1991), os sensores químicos podem ser classificados de acordo com o princípio de funcionamento do transdutor em ópticos, eletroquímicos, piezelétricos, magnéticos, termométricos e radiométricos.

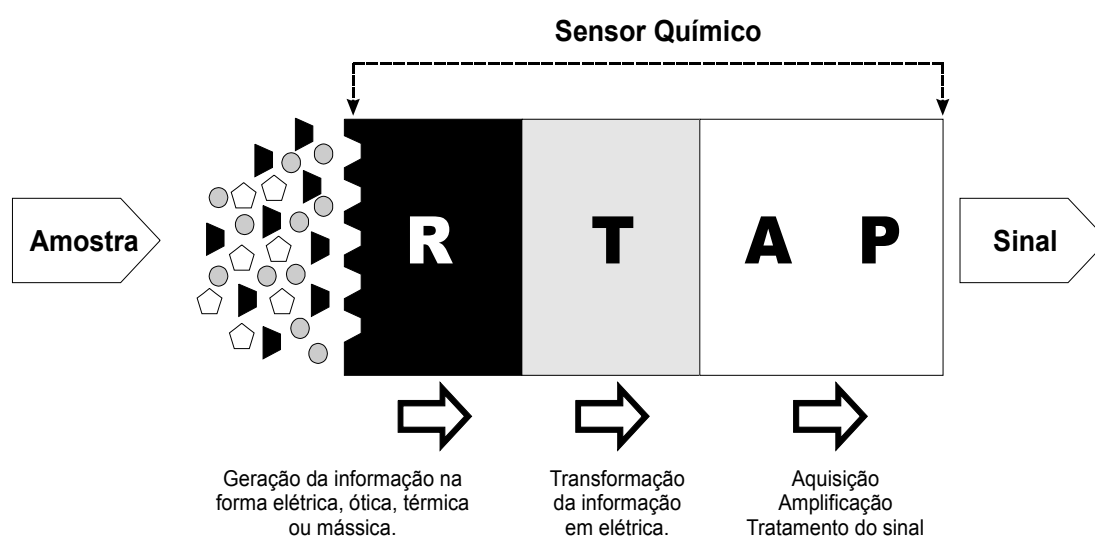


FIGURA 3.1: Funcionamento de um sensor químico: R: elemento de reconhecimento; T: transdutor elétrico; A: aquisição e amplificação do sinal; P: processamento do sinal (LEMOS *et al.*, 2004a).

Existem três tipos principais de sensores eletroquímicos: potenciométricos, amperométricos e condutométricos (STRADIOTTO *et al.*, 2003). Nos sensores potenciométricos, a determinação é feita a partir da medida da diferença de potencial entre o eletrodo indicador (sensor potenciométrico) e um eletrodo de referência, ambos imersos na solução do analito. O potencial do eletrodo de referência é constante, não sendo afetado pela solução que está sendo analisada, enquanto que no eletrodo indicador o potencial varia de acordo com a atividade da espécie que está sendo analisada. Os sensores amperométricos baseiam-se no potencial aplicado entre

um eletrodo de referência e o eletrodo indicador (sensor amperométrico) para causar a oxidação ou a redução de uma espécie eletroativa. Já os sensores condutométricos medem a condutividade elétrica de uma solução, que traduz a maior ou menor facilidade com que uma solução conduz a corrente elétrica (SKOOG *et al.*, 2002).

3.6.1 - Eletrodos íon-seletivos (ISE)

Os eletrodos íon-seletivos (ISE) são uma classe de sensores potenciométricos que determinam a atividade de uma espécie iônica na presença de outros íons (interferentes) (TORRES *et al.*, 2006). Os eletrodos íon-seletivos mais utilizados são os que empregam uma membrana seletiva para a realização da medida e podem ser classificados de acordo com o tipo de membrana empregada. Podem ser divididos em eletrodos de membrana de vidro, eletrodos de membrana sólida e em eletrodos de membrana líquida (STRADIOTTO *et al.*, 2003).

- Eletrodo de Membrana de Vidro: são estruturas baseadas em SiO_2 , NaO_2 e Al_2O_3 . São eletrodos seletivos aos íons: H^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca_2^+ , F^- , NO_3^- (SKOOG *et al.*, 2002; STRADIOTTO *et al.*, 2003).

- Eletrodos de Membrana Sólida: são eletrodos cuja membrana é composta por sais inorgânicos pouco solúveis em água como LaF_3 , Ag_2S e CuS . Podem ser ainda subdivididos em eletrodos de membrana sólida homogênea, quando possuem o material ativo compactado, e heterogênea, quando possuem o material ativo embutido em uma matriz inativa como PVC, borracha de silicone, etc (SKOOG, *et al.*, 2002).

- Eletrodos de Membrana Líquida ou Polimérica: as membranas são formadas de líquidos imiscíveis que se ligam seletivamente a determinados íons (SKOOG *et al.*, 2002).

3.6.2 - Eletrodos de Membrana Líquida em Matriz de PVC

Estes eletrodos utilizam substâncias orgânicas líquidas ou sólidas (trocaadores catiônicos, aniônicos ou neutros), dissolvidos ou não em um líquido imiscível em água. Essas membranas são utilizadas em determinações potenciométricas de cátions polivalentes e alguns ânions (SKOOG *et al.*, 2002; WANG, 2001).

Os eletrodos íon seletivos a base de membranas poliméricas são os sensores químicos mais versáteis e têm aplicações descritas na literatura para mais de 60 analitos diferentes (BÜHLMANN *et al.*, 1998). Como exemplo pode ser citado o eletrodo baseado em valinomicina em matriz de PVC, eletrodo íon-seletivo mais utilizado em análises clínicas para a determinação de potássio (FERNANDES *et al.*, 2001).

Uma membrana polimérica é composta essencialmente por um material eletroativo (ionóforo), um solvente mediador ou plastificante e uma matriz polimérica. O ionóforo é o componente mais importante da membrana íon-seletiva, pois é ele que se liga seletivamente ao íon primário (íon de interesse), diferenciando-o dos outros íons presentes na amostra (íons interferentes). O ionóforo deve ser solúvel no solvente mediador e insolúvel em água (CÁCERES, 2001). Existem três tipos de ionóforos: catiônicos, aniônicos e neutros (HARVEY, 2000).

Os plastificantes são importantes porque reduzem a viscosidade, proporcionam homogeneidade à membrana e asseguram uma relativa mobilidade dos íons na membrana. Deve ser compatível com todos os componentes da membrana. Os plastificantes mais usados são o bis(2-etilexil) sebacato (DOS, apolar) e o *o*-nitrofeniloctil éter (*o*-NPOE, polar) (TORRES *et al.*, 2006).

A matriz polimérica deve fornecer estabilidade mecânica à membrana. Ela deve ser inerte e não reagir com o íon de interesse durante a análise (TORRES *et al.*, 2006). Também deve ser solúvel em um solvente volátil que depois de evaporado forme uma membrana homogênea. Depois da formação da membrana, a temperatura de transição vítrea do polímero formado deve ser maior que a temperatura ambiente (CÁCERES, 2001).

A matriz polimérica mais utilizada é o PVC, cuja temperatura de transição vítrea é de 81 °C (MOODY *et al.*, 1978). Outros polímeros como metilmetacrilato-decilmecrilato (MMA-DMA), polietileno co-acetato de vinila (EVA) (TORRES *et al.*, 2006), borracha de silicone e poliuretano também podem ser utilizados no preparo da membrana. Já o polimetilmetacrilato (temperatura de transição vítrea 105 °C) pode ser utilizado no preparo de membranas para eletrodos de fio encoberto (coated-wire electrodes) (MOODY *et al.*, 1978).

Capítulo 4

Materiais e Métodos

4 - Materiais e Métodos

4.1 – Amostras

As amostras utilizadas durante o desenvolvimento deste trabalho foram solos sem e com adição de vinhaça, amostras de tecido vegetal (alfafa) e amostras de água. Essas amostras foram obtidas a partir da montagem de um experimento com vasos em casa de vegetação na Embrapa Pecuária Sudeste.

4.2 – Reagentes e Soluções

Para todos os experimentos, foram utilizados reagentes de grau analítico e água desionizada para o preparo das soluções.

4.3 – Caracterização da vinhaça

De acordo com a Norma Técnica Cetesb P4.231 (2005), a vinhaça utilizada em aplicações de solos agrícolas deve ser caracterizada quanto a alguns parâmetros. Para conhecimento do material estudado, foram realizadas as determinações de nitrogênio total (Kjeldahl), nitrato, amônio, matéria orgânica, macro e micronutrientes na vinhaça utilizada nos experimentos.

4.3.1 – Determinação de Nitrogênio total (Kjeldahl), nitrato e amônio

A técnica de decomposição por via úmida, seguida por destilação a vapor e titulação para a quantificação do nitrogênio amoniacal (N-NH_4^+) foi proposta por Kjeldahl em 1883, tem sido utilizada para a determinação de N_{Total} em diferentes materiais (YASUHARA e NOKIHARA, 2001). O método de Kjeldahl é baseado na

conversão do N a íon amônio (NH_4^+) por digestão da amostra com ácido sulfúrico concentrado na presença de K_2SO_4 (para elevar o ponto de ebulição do ácido), contendo catalisadores como o CuSO_4 , que aceleram a oxidação da matéria orgânica em N-NH_4^+ . Como este é uma espécie iônica, não há problemas de perda por volatilização. A mistura é alcalinizada com NaOH aquoso e o NH_4^+ é convertido a NH_3 , que é destilado por arraste a vapor, complexado em ácido bórico com indicador misto e titulado com solução padronizada de H_2SO_4 ou HCl (MALAVOLTA *et al.*, 1989).

Para determinação das frações NO_3^- e NO_2^- presentes na amostras, adiciona-se liga de Devarda (reagente que contém cobre, alumínio e zinco, na proporção de 50:45:5). Dessa maneira, ocorre a redução do NO_3^- e NO_2^- a NH_4^+ , pela oxidação da liga de Devarda em meio alcalino que pode ser determinada seguindo o procedimento mencionado acima.

4.3.2 – Decomposição Ácida (macro e micronutrientes)

A digestão da vinhaça foi assistida por microondas (Multiwave, Anton Paar GmbH – Graz, Áustria), em frascos de PTFE.

Os elementos foram determinados em espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) com visão radial (VISTA RL, Varian, Mulgrave, Austrália). As condições de operação do equipamento foram potência de 1,05 kW e vazão de nebulização de $0,6 \text{ L min}^{-1}$. Utilizou-se sistema de introdução de amostra com nebulizador com ranhura em V e câmara de nebulização Sturman Master, a altura de observação da tocha foi de 8 mm. Os elementos determinados e o comprimento de onda escolhido foram: Al (396,152 nm), Ba (455,403 nm), Ca (396,847 nm), Cu (327,395 nm), Fe (238,204 nm), K (766,491 nm), Mg (279,553 nm), Mn (257,610 nm), Na (589,592 nm), P (213,618 nm), Pb, (220,353 nm), S (181,972 nm), Si (251,611 nm), Sr (407,771 nm), V (292,401) e Zn (213,857 nm).

4.3.3 – Determinação da matéria orgânica

O teor de matéria orgânica foi determinado por incineração em mufla à 550 °C. Os teores são encontrados por diferença de pesagem (método gravimétrico) entre a massa de um cadinho vazio e a massa de um cadinho com o resíduo (NOGUEIRA e SOUZA, 2005).

4.4 – Metodologias de análise de Solo

Antes da montagem do experimento em casa de vegetação, o solo utilizado foi caracterizado quimicamente para verificação da necessidade de adubação corretiva. Realizou-se também a análise física.

Dois tipos de solos com características texturais distintas foram estudados o Latossolo Vermelho Amarelo distrófico, LVAd - argiloso (377 g kg⁻¹ de argila) e o Neossolo Quartzarênico, RQ - arenoso (166 g kg⁻¹ de argila).

Nos experimentos com vinhaça, estudou-se as variáveis químicas como Ca, Mg, K, P, Al, nitrato, amônio, H+Al (acidez total), pH, MO (matéria orgânica), CTC, V (saturação por bases), S (soma das bases) e m (saturação por alumínio) de dois tipos de solo que receberam variados tratamentos, dentre eles, a testemunha, dois tratamento com adubos minerais (KCl e K₂SO₄) e outro tratamento em que o solo recebeu doses de vinhaça. Em todos eles houve cultivo de alfafa.

4.4.1 – Determinação de amônio e nitrato

O procedimento mais específico e sensível para determinação da concentração de nitrogênio em fluidos biológicos, águas naturais e domésticas e extratos de solo baseia-se na formação de uma intensa coloração proveniente do complexo azul de indofenol entre o íon amônio e compostos fenólicos na presença de um agente oxidante como o hipoclorito, primeiramente publicado por Berthelot

(KEMPERS e KOK, 1989). O mecanismo de reação é complexo e a sensibilidade da reação é dependente do pH, da temperatura, da ordem de adição e da concentração dos reagentes (NOGUEIRA *et al.*, 1996).

As etapas da reação incluem a formação da monocloramina a partir da amônia e de cloro, a qual, com o salicilato, forma o fenol amino-substituído 5-aminosalicilato (5-amino-2-hidrobenzoato); posteriormente, após a oxidação, complexa-se com salicilato para formar um indofenol altamente conjugado de coloração azul intensa. O nitroprussiato estabiliza a monocloramina a altos valores de pH necessários para a formação do indofenol, aumenta a taxa de formação do 5-aminosalicilato e está envolvido na oxidação do último antes do acoplamento com o salicilato para formar o indofenol. O nitroprussiato também previne que a amônia se volatilize durante a reação pela incorporação desta ao ligante (KEMPERS e KOK, 1989).

Após a extração de NH_4^+ e NO_3^- com solução de KCl 1 mol L^{-1} , utilizou-se um sistema de análise em fluxo (FIA), desenvolvido por LEMOS *et al.* (2002), que se baseia na reação de Berthelot.

O sistema em fluxo utilizado, era composto por um injetor comutador de acrílico modelo 1:3 para introdução da amostra, bomba peristáltica de rotação variável (Ismaltec, modelo IPC 8), provida de tubos de Tygon com diferentes diâmetros internos para o bombeamento das soluções, tubos de polietileno (0,8 mm di) para condução do fluxo, coluna redutora de zinco: confeccionada a partir de um tubo Tygon[®] (2 mm d. i.) preenchido com zinco metálico (20 mesh) e espuma de poliuretana nas extremidades, para redução de NO_3^- a $\text{NH}_{3(g)}$, unidade de difusão gasosa (ALLTECH, modelo 370) com 25,4 cm de comprimento por 11,4 cm de altura e 18,5 cm de largura para difusão da $\text{NH}_{3(g)}$ e duas bobinas de reação para promover maior contato entre as soluções. A detecção da concentração de NH_4^+ e NO_3^- foi realizada por um espectrofotômetro de absorção molecular (UV-VIS) FEMTO, modelo 423, no comprimento de onda 660 nm.

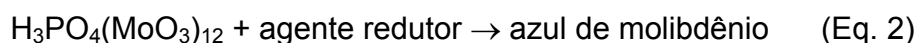
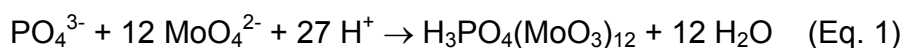
4.4.2 – Extração e determinação de potássio, fósforo, cálcio e magnésio

A extração dos nutrientes nos solo é feita com uma mistura de resina catiônica e aniônica. O método se baseia na transferência dos nutrientes do solo para a resina em meio aquoso, com subsequente separação da resina e do solo e extração dos elementos químicos com solução ácida de cloreto de amônio.

O potássio foi determinado por fotometria de chama (VAN RAIJ *et al.*, 2001) empregando-se um fotômetro Micronal, modelo B262 e o comprimento de onda é 766,491 nm.

O cálcio e o magnésio foram determinados em espectrofotômetro de absorção atômica (SpectrAA – 800, Varian, Mulgrave, Austrália). A chama foi produzida por fluxos de ar e de acetileno com vazões de 13,5 e 2,0 L min⁻¹, respectivamente. As determinações de cálcio e magnésio foram realizadas utilizando lâmpada de catodo oco (Varian) operando em comprimentos de onda de 422,7 nm para o cálcio e a 285,2 nm para o magnésio.

Os teores de fósforo presentes nas soluções extraídas pela resina de troca iônica foram determinados pelo método azul de molibdênio. Este método é um dos mais recomendados para a determinação de fósforo (ESTELA e CERDÁ, 2005) e consiste na condensação dos íons ortofosfato e molibdato em solução ácida para formação do ácido molibdofosfórico (Equação 1) que, por redução (estado de oxidação +6 para +5) produz um complexo de coloração azul, cuja composição é incerta (Equação 2). A intensidade da cor azul é proporcional à quantidade de fosfato inicialmente incorporada ao heteropoliácido (BASSETT *et al.*, 1981) Os agentes redutores mais empregados são ácido ascórbico e cloreto estanoso.



4.4.3 – Determinação do pH, acidez total e alumínio trocável

O pH do solo é determinado através da colocação de uma suspensão de solo em contato direto com um eletrodo de vidro e da leitura do resultado em uma escala de 0 a 14 (LOPES, 1989).

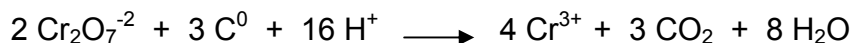
O pH em CaCl_2 é uma determinação mais precisa do que o pH determinado em água, pois este sofre influência de sais presentes no solo (VAN RAIJ *et al.*, 2001).

A acidez total constitui-se de duas partes: a acidez trocável, representada pelos íons Al^{3+} , e a residual, representada por H não dissociado. Na análise de rotina, determina-se o pH em suspensão de cloreto de cálcio e em seguida, adiciona-se a solução tampão SMP (Shoemaker, Mclean & Pratt) e lê-se novamente o pH de equilíbrio da suspensão, denominado de pH_{smp} , que permite a estimativa de H+Al (VAN RAIJ, *et al.*, 2001).

O alumínio trocável é extraído com KCl, pois este extrator permite a determinação direta do alumínio por titulação com hidróxido de sódio (VAN RAIJ *et al.*, 2001).

4.4.4 – Determinação da matéria orgânica

A determinação da matéria orgânica baseia-se na oxidação do carbono orgânico a CO_2 por íons dicromato, em meio fortemente ácido e o dicromato reduzido é considerado equivalente ao carbono orgânico na amostra. A oxidação do carbono dá-se pela reação:



O método colorimétrico se baseia na medida de intensidade da coloração verde do íon Cr^{3+} resultante da oxidação do íon cromato pelo carbono orgânico (QUAGGIO & RAIJ, 1979).

4.5 – Metodologias de análise de plantas

4.5.1 – Digestão Nítrico-Perclórica

Existem vários métodos de decomposição de material vegetal, sendo os mais utilizados os métodos de decomposição por via úmida. Este método baseia-se no aquecimento da amostra na presença de um ácido mineral oxidante, de mistura de ácidos oxidantes ou mistura de um ácido oxidante com peróxido de hidrogênio. Essas misturas são utilizadas porque diferentes propriedades podem ser combinadas. Após aquecimento, as amostras são oxidadas deixando os elementos a serem determinados na solução ácida em formas inorgânicas simples e apropriadas para análise (KRUG, 2008).

Neste trabalho utilizou-se a mistura nítrico-perclórica, onde o material é parcialmente oxidado com ácido nítrico, sendo o restante oxidado pelo ácido perclórico. A determinação dos nutrientes foi realizada em ICP OES. As condições de operação, e os comprimentos de onda utilizados são os mesmo descritos no item 4.3.2.

4.5.2 – Determinação de nitrogênio total, nitrato e amônio

Para a determinação de nitrogênio total da alfafa utilizou-se a método Kjeldahl já descrito no item 4.3.1. O nitrato e amônio foram determinados pela metodologia descrita no item 4.4.1.

4.6 – Análise do Lixiviado

No lixiviado foram determinados os minerais (macro e micronutrientes) diretamente por ICP OES nas mesmas condições de operação descritas no item 4.3.2. Determinou-se também nitrato e amônio utilizando o sistema por injeção em fluxo descrito no item 4.4.1, além do pH e da condutividade.

4.7 – Análise dos resultados

A análise multivariada foi utilizada, pois considera a correlação entre muitas variáveis analisadas simultaneamente, permitindo a retirada de uma quantidade maior de informação (SENA *et al.*, 2000).

A análise de componentes principais (PCA) é um método não supervisionado de análise multivariada de dados. É um método exploratório porque ajuda a elaborar hipóteses gerais a partir dos dados coletados, contrastando com estudos direcionados nos quais hipóteses prévias testadas (SENA *et al.*, 2000).

A matriz de dados é decomposta em escores e pesos. Os escores descrevem as relações entre as amostras e os pesos descrevem a importância de cada variável dentro do modelo (SMOLINSKI *et al.*, 2002).

A análise dos dados foi executada usando o software Pirouette 4.0 (Infometrix, Seattle, WA). O pré-processamento dos dados utilizados neste trabalho foi o autoescalamento, onde cada variável é centrada na média e dividida pelo seu desvio padrão.

Capítulo 5

Procedimento Experimental

5 - Procedimento Experimental

5.1 - Construção dos Sensores Potenciométricos

Os sensores potenciométricos empregados foram desenvolvidos pelo Grupo de Sensores e Biossensores da Universidade Autônoma de Barcelona (GSB/UAB). Para sua construção foi utilizado um “plug” fêmea de cobre de 2 mm de comprimento soldado a uma peça circular de cobre cortada de um fio de cobre, sendo esse conector inserido em um tubo de PVC com 6 mm de diâmetro interno e 18 mm de comprimento e sua extremidade preenchida com a pasta de grafite-epóxi utilizada como transdutor, a qual foi seca a 70 °C por 24 h. Durante o preenchimento, tomou-se o cuidado de não se encher completamente o espaço restante a fim de manter uma pequena região entre a superfície do compósito grafite-epóxi e a saída do tubo de PVC, utilizado para facilitar o depósito da membrana seletiva. Além disso, essa estratégia promove uma camada mais espessa de membrana, aumentando a vida útil do sensor, já que se sabe que há uma perda por lixiviação da membrana no decorrer do uso. A Figura 5.1 mostra o esquema simplificado de construção do sensor e o aspecto final do mesmo para utilização.

A resina epóxi foi preparada pela mistura de Araldite M (Ciba-Geigy) e do composto Hardener HR (Ciba-Geigy), numa proporção em peso de 5:2, respectivamente. A essa mistura foi adicionado pó de grafite (Merck) numa proporção em peso de 1:1. Em todos os sensores, a deposição da membrana seletiva à base de PVC foi realizada adicionando-se o coquetel sobre a superfície do transdutor grafite-epóxi, gota a gota, a cada 15 minutos, para deixar evaporar o solvente e evitar a formação de bolhas. Um filme homogêneo é formado após a evaporação do solvente e o número de gotas que se deposita definirá a espessura da membrana. Depois de finalizada a deposição, deixou-se secar a membrana por 24 horas em contato com o ar (Figura 5.2).

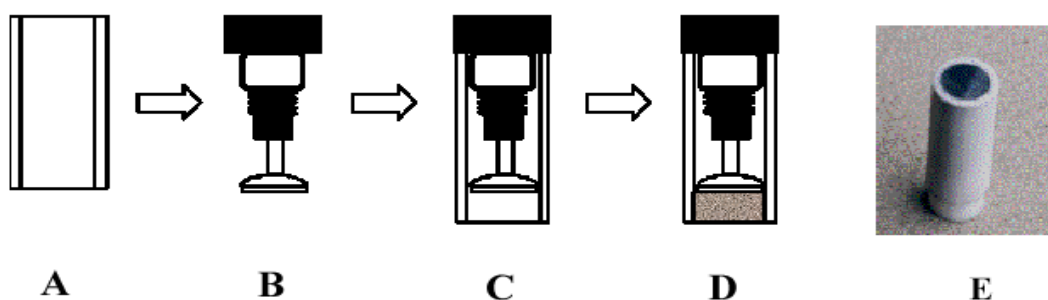


FIGURA 5.1: Desenho esquemático da fabricação do sensor ISE. (A) Tubo de PVC (6 mm de diâmetro interno, 18 mm de comprimento); (B) Conector fêmea de 2 mm soldado a uma peça circular de cobre; (C) Montagem final do sensor; (D) Detalhe da região onde o transdutor grafite-epóxi é depositado; (E) Foto do sensor (LEMOS, 2005).



FIGURA 5.2: Detalhes da etapa de construção do eletrodo. Esquerda: deposição da membrana gota a gota. Direita: gota de coquetel sensor depositada e deixada em repouso para evaporação do solvente (LEMOS, 2005).

5.2 - Preparo das Membranas Poliméricas

Os componentes da membrana são pesados em um frasco de vidro, ao qual se adiciona tetrahydrofurano (THF) (Fluka, Suíça) na proporção de 0,05 mL por cada grama de policloreto de vinila (PVC) (Fluka, Suíça) pesado. O THF dissolve e homogeneiza os diferentes componentes do coquetel sensor. A composição em peso típica de uma membrana polimérica inclui 30 - 33% de PVC, 60 - 65% de plastificante, 0,2 - 7,0% de ionóforo e 0,25 - 0,50% de um aditivo.

Na Tabela 5.1 estão descritas as formulações das membranas utilizadas no desenvolvimento do trabalho. Todos os reagentes foram adquiridos da Fluka (Suíça), com exceção dos ionóforos para determinação de fosfato e nitrato e do aditivo brometo de tetraoctilamônio (TOABr), os quais foram sintetizados no Grupo de Sensores e Biossensores (GSB) da Universidade Autônoma de Barcelona. As estruturas químicas dos ionóforos utilizados neste trabalho se encontram na Figura 5.3.

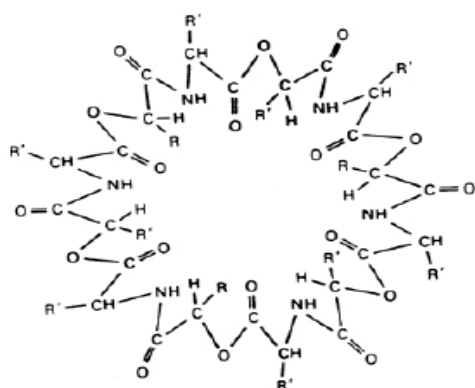
TABELA 5.1 - Formulações das membranas poliméricas (% em peso).

Analito – Composição da Membrana
POTÁSSIO
1,00% Valinomicina (ionóforo)
65,5% bis(2-etilhexil)sebacato (plastificante)
0,50% tetrakis(4-clorofenil)borato de potássio (aditivo)
33,0% cloreto de polivinila (PVC) de alta massa molecular
P ($H_2PO_4^-/HPO_4^-$)
1,00% Ionóforo de fosfato (Triamina)
65,0% 2-Nitrodifenil éter (plastificante)
0,50% brometo de tetraoctilamônio (aditivo)
34,5% cloreto de polivinila (PVC) de alta massa molecular
NITRATO
6,00% Tridodecilmetilamônio nitrato (ionóforo)
65,0% 2-Nitrofenil octil éter
29,0% cloreto de polivinila (PVC) de alta massa molecular
AMÔNIO
1,00% Nonactina (ionóforo)
33,0% cloreto de polivinila (PVC) de alta massa molecular
66,0% Dibutil sebacato (plastificante)

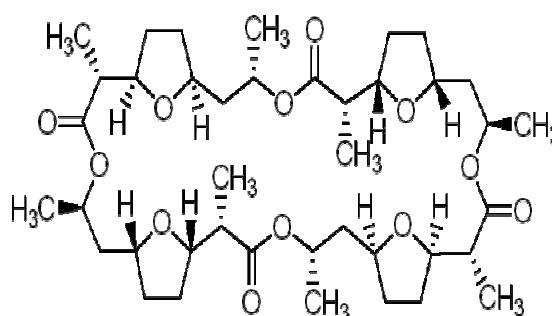
Os tipos de ionóforos existentes são classificados como iônicos (catiônicos e aniônicos) e neutros (HARVEY, 2000).

Os trocadores aniônicos mais utilizados são aminas terciárias de cadeia longa ou aminas quaternárias (WANG, 2001), como o tridodecilmetilamônio nitrato, e os trocadores neutros mais utilizados são anéis macrocíclicos de heteroátomos, normalmente antibióticos (valinomicina, nonactina) e éteres coroa (WANG, 2001; TORRES *et al.*, 2006).

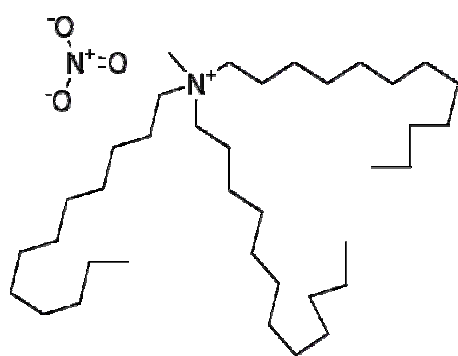
A seletividade destes ionóforos está relacionada com a forte complexação com o íon primário, e da fraca complexação com o íon interferente (TORRES *et al.*, 2006), como é o caso da valinomicina e nonactina, com uma reação de troca iônica, como é o caso do sal orgânico utilizado como ionóforo de nitrato (tridodecilmetilamônio nitrato) ou ainda por cristalização (SKOOG, 2002).



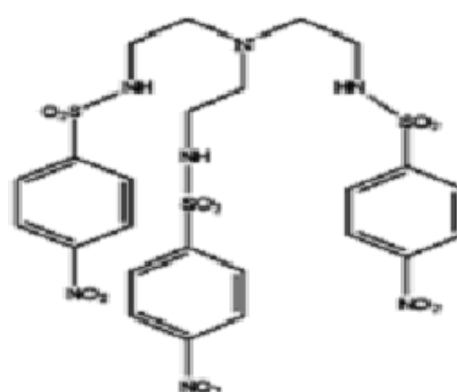
Valinomicina



Nonactina



Tridodecilmetilamônio nitrato



Triamina

FIGURA 5.3: Estruturas químicas dos ionóforos utilizados.

5.3 - Construção da Sonda Analítica

Uma sonda foi construída com a incorporação dos sensores eletroquímicos, assim como a instrumentação associada necessária para coletar, armazenar e processar os dados de forma automatizada. A sonda desenvolvida é formada por um tubo de PVC de 1 m de comprimento possuindo os sensores fixos a 20 cm em relação à superfície do solo. Também foi instalado um sensor físico (LM 35 DZ, National Instruments) para o monitoramento da temperatura. A instrumentação contendo os sistemas de amplificação dos sinais gerados pelos sensores e de transmissão dos dados está situada em uma pequena caixa na parte superior da sonda. Nessa caixa estão os sistemas de controle tanto dos sensores químicos quanto dos sensores físicos de temperatura, também acoplados para o acompanhamento deste parâmetro. Os sensores são acoplados no corpo da sonda e presos em um rebaixamento feito no tubo de PVC para o perfeito encaixe, de modo que o sensor não fique acima do nível da superfície do tubo, minimizando a abrasão por arraste conseqüente da introdução e retirada da sonda do solo.

Os sensores foram encaixados no corpo da sonda de acordo com a configuração demonstrada na Figura 5.4, onde se pode observar os sensores instalados no centro de uma placa de cobre empregada como eletrodo de referência. A utilização da placa de cobre como eletrodo de referência se justifica pelo fato de que a mesma, em contato com o solo, sofre corrosão e se passiva, formando uma camada de óxido a qual gera um potencial constante (eletrodo de metal/óxido metálico). Na verdade a placa de cobre atua como um eletrodo de pseudo-referência, pois somente em contato com o solo o potencial se torna constante. Além disso, o mesmo possui uma grande área superficial se comparado ao eletrodo de trabalho, outra condição necessária para a caracterização do mesmo como eletrodo de referência. (ARTIGAS *et al.*, 2003; LEMOS *et al.*, 2004b).

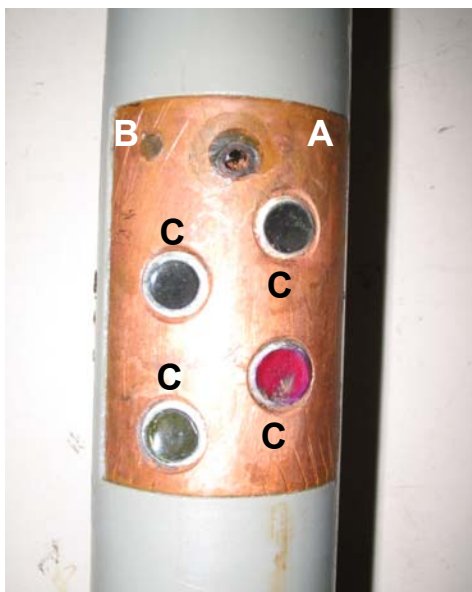


FIGURA 5.4 - Vista frontal do sensor na forma como foi instalado no corpo da sonda utilizada no trabalho. (A) Placa de cobre (eletrodo de referência); (B) Sensor de temperatura; (C) Sensores íon-seletivos

A instrumentação necessária para a obtenção dos resultados de modo completamente automático foi desenvolvida pelo Dr. André Torre-Neto na Embrapa Instrumentação Agropecuária, em São Carlos - SP. A transmissão dos dados é digital, usando o protocolo de comunicação RS-485. O programa de aquisição foi desenvolvido utilizando LabVIEW™ (National Instruments), uma linguagem gráfica de programação. Active X foi utilizada para produzir e armazenar os dados em forma de planilha eletrônica Excel (Microsoft). Dois conjuntos de dados foram gerados: um conjunto a cada cinco minutos e o outro gerado pela média dos dados de cada hora. Nas Figuras 5.5 e 5.6 tem-se a visualização da janela do programa desenvolvido para o gerenciamento da sonda analítica e da janela da planilha eletrônica responsável pelo armazenamento dos dados obtidos, respectivamente.

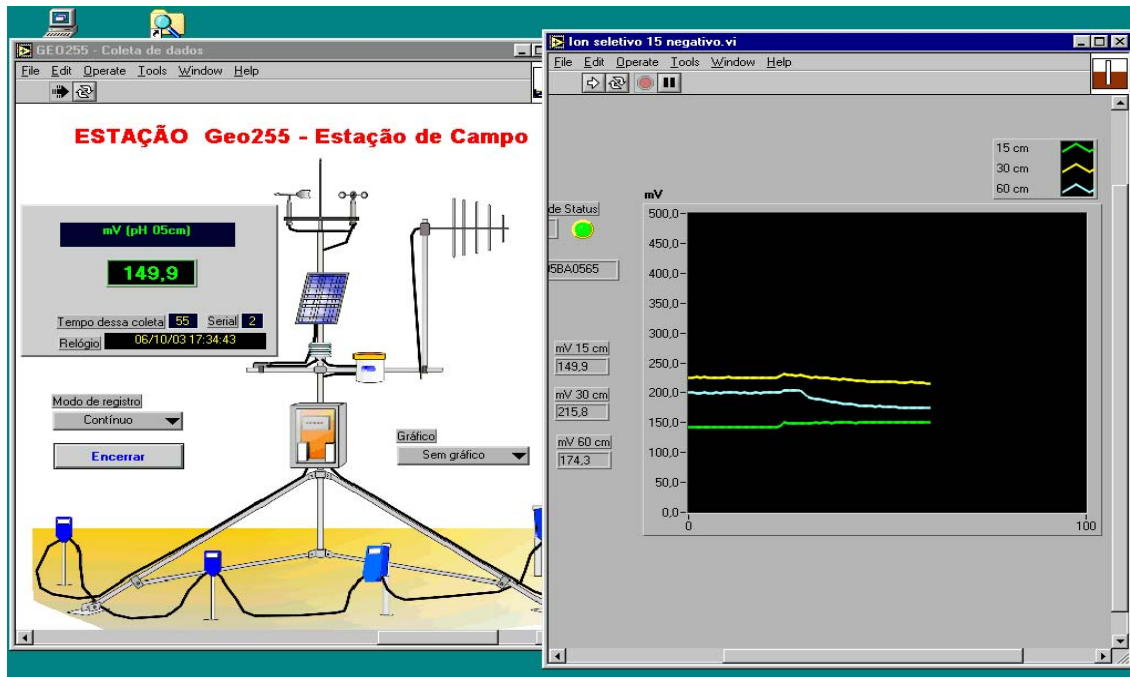


FIGURA 5.5 - Janelas do programa utilizado para o gerenciamento da sonda analítica.

The figure shows a Microsoft Excel spreadsheet with data for 'GEO 255'. The spreadsheet has columns for time, mV readings for four sondas (Sonda 1 S1, Sonda 1 S2, Sonda 1 S3, Sonda 1 S4), temperature (Temp. Sonda 1), and mV readings for two more sondas (Sonda 2 S1, Sonda 2 S2, Sonda 2 S3, Sonda 2 S4). The data is organized into sections with summary rows for 'Mínimas', 'Máximas', 'Médias', and 'Totalhora'.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
326										
327										
328										
329										
330										
331										
332										
333										
334	15:00	50.59	55.59	79.28	109.67	21.61	115.90	191.09	79.40	103.20
335	15:05	50.71	55.84	79.40	109.31	21.67	115.78	190.85	79.40	103.32
336	15:10	50.71	55.72	79.28	109.31	21.73	115.78	190.97	79.76	103.69
337	15:15	50.59	55.47	79.28	109.67	21.85	115.78	190.48	79.64	103.45
338	15:20	50.59	55.35	79.28	109.31	22.03	115.78	190.48	79.76	103.45
339	15:25	50.35	55.47	79.40	110.16	22.03	116.14	191.09	89.65	112.11
340	15:30	50.22	55.47	79.89	112.11	22.09	115.53	192.44	93.56	123.34
341	15:35	50.22	55.59	80.50	112.80	22.03	115.29	192.31	93.07	122.98
342	15:40	50.10	55.47	80.37	112.11	22.03	115.17	192.56	93.07	122.86
343	15:45	49.98	55.72	80.50	112.72	22.03	115.53	192.44	92.70	122.12
344	15:50	50.35	55.47	80.37	112.80	22.16	115.53	192.68	92.58	121.51
345	15:55	50.10	55.47	79.89	113.09	22.16	115.90	192.92	92.58	121.15
346										
347										
348										
349										
350										
351										
352										
353										
354	16:00	49.61	55.47	80.37	112.85	22.22	115.90	192.92	92.46	120.78
355	16:05	49.61	55.35	79.89	112.97	22.34	116.02	193.17	92.70	120.66
356	16:10	49.61	55.11	79.89	112.97	22.40	116.14	193.53	92.58	120.29
357	16:15	49.61	54.98	79.89	112.85	22.40	116.51	193.66	92.83	119.93

FIGURA 5.6 - Planilha eletrônica responsável pelo armazenamento dos dados obtidos.

5.4 - Avaliação da sonda analítica

Antes da avaliação da sonda diretamente no solo foi realizada uma avaliação da membrana para o estabelecimento das características eletroanalíticas de cada tipo de membrana. A utilização de algodão embebido com soluções analíticas nas concentrações 1×10^{-5} a 1×10^{-1} mol L⁻¹ foi efetuada com o propósito de reproduzir de maneira aproximada as condições de operação do eletrodo no solo (LEMOS, 2005).

A avaliação da sonda no solo incluiu a observação do comportamento do perfil dos analitos após a adição de vinhaça. Isso foi feito comparando-se os potenciais obtidos pelos sensores no instante da coleta do solo e a concentração dos íons monitorados após a análise do solo através de metodologias padrão.

5.5 - Montagem do experimento em casa de vegetação

O experimento foi realizado em casa de vegetação na Embrapa Pecuária Sudeste (São Carlos – SP), com vasos de PVC medindo 25 cm x 60 cm (diâmetro x altura), providos de coletores para estudos de lixiviação. Foram utilizados dois tipos de solos com texturas distintas, classificados como Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) e Neossolo Quartzarênico (RQ). Os vasos foram montados representando o perfil do solo: 0-20 cm, 20-40 cm e 40-60 cm. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com quatro repetições – exceto para o tratamento com K₂SO₄ que foi realizado com três repetições – totalizando 54 vasos.

As análises químicas e físicas dos solos utilizados neste trabalho encontram-se nas tabelas 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5.

Após a avaliação dos resultados da análise química do solo, foi realizada a aplicação de calcário dolomítico na camada de 0-20 cm para elevar a saturação por bases do solo a 80%. Os vasos receberam adubação básica (MALAVOLTA, 1980) antes da adição de vinhaça, KCl e K₂SO₄ com os seguintes nutrientes: 0,5 mg kg⁻¹ de B (ácido bórico p.a.); 1,5 mg kg⁻¹ de Cu (sulfato de cobre p.a.); 5 mg kg⁻¹ de Zn (sulfato de zinco p.a.); 0,1 mg kg⁻¹ de Mo (molibdato de amônio p.a.); 0,01 mg kg⁻¹ de Co (sulfato de cobalto p.a.); 2,5 mg kg⁻¹ de Fe (sulfato de ferro p.a.); 2,5 mg kg⁻¹ de Mn (sulfato de

manganês p.a.); 100 mg dm⁻³ de P (MAP – 48 % de P₂O₅ e 16 % de N). Todos os fertilizantes foram aplicados ao volume de solo correspondente à camada de 0–20 cm.

TABELA 5.2 – Macronutrientes do solo argiloso (antes da adubação corretiva).

Perfil (cm)	pH	pH	MO (g dm ⁻³)	P _{resina} (mg dm ⁻³)	K	Ca	Mg	H+ Al		Al	CTC	S
	H ₂ O	CaCl ₂						(mmolc dm ⁻³)				
0 – 20	6,0	5,4	54,0	15,0	1,6	62,0	20,0	46,0	0,0	129,0	84,0	
20 - 40	5,8	4,8	28,0	9,0	1,1	23,0	10,0	54,0	1,0	88,0	34,0	
40 - 60	5,9	4,9	22,0	7,0	0,7	10,0	6,0	43,0	0,0	59,0	17,0	

TABELA 5.3 – Macronutrientes do solo arenoso (antes da adubação corretiva).

Perfil (cm)	pH	pH	MO (g dm ⁻³)	P _{resina} (mg dm ⁻³)	K	Ca	Mg	H+ Al		Al	CTC	S
	H ₂ O	CaCl ₂						(mmolc dm ⁻³)				
0 – 20	4,8	3,8	28	6,0	0,7	4,0	2,0	80,0	19,0	87,0	7,0	
20 - 40	5,0	4,0	13	4,0	0,4	2,0	1,0	55,0	16,0	58,0	3,0	
40 - 60	5,1	4,1	10	3,0	0,3	1,0	1,0	44,0	15,0	46,0	2,0	

TABELA 5.4 – Micronutrientes do solo argiloso e arenoso (antes da adubação corretiva).

Perfil (cm)	Solo argiloso (mg dm ⁻³)					Solo arenoso (mg dm ⁻³)				
	B	Cu	Fe	Mn	Zn	B	Cu	Fe	Mn	Zn
0 – 20	0,92	4,7	43,0	70,7	2,5	0,42	1,8	120	4,1	0,7
20 - 40	0,41	8,1	24,0	30,3	0,7	0,23	2,1	48	1,4	0,3
40 - 60	0,41	9,4	18,0	24,2	0,5	0,17	1,8	27	0,9	0,2

TABELA 5.5: Características físicas do solo argiloso e arenoso.

Perfil (cm)	Solo argiloso (g kg ⁻¹)			Solo arenoso (g kg ⁻¹)		
	Areia	Argila	Silte	Areia	Argila	Silte
0 – 20	479	377	144	807	166	27
20 – 40	415	483	102	760	212	28
40 - 60	201	593	206	715	264	21

As sondas foram instaladas em quatro vasos, previamente preenchidos com o solo já caracterizado (Figura 5.7)



FIGURA 5.7 - Sondas instaladas nos vasos, no experimento montado em casa de vegetação.

A seguir foram adicionados a alguns vasos, exceto os vasos correspondentes às testemunhas (dose 0), quatro doses diferentes de vinhaça, caracterizada previamente em relação alguns minerais. Em outros foram adicionados 150 mg Kg^{-1} de K na forma de KCl, e também na forma de K_2SO_4 . As doses de vinhaça corresponderam a 0, 300, 450, 600 e $750 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ no LVAd e 0, 150, 300, 450 e $600 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ no RQ.

Após vinte dias de incubação, foi realizado o plantio de alfafa, cultivar Crioula, peletizada com *Sinorhizobium meliloti*. Durante todo o período do experimento, as plantas foram regadas diariamente com volumes de água suficientes para a manutenção da capacidade de campo. As soluções lixiviadas eram coletadas pelo dreno fixado na parte inferior dos vasos.

Foram realizados dois cortes da parte aérea da alfafa quatro centímetros acima do nível do solo, quando as plantas apresentavam 10% de florescimento (NUERNBERG, 1986). As amostras obtidas após cada corte, depois de secas em estufa de circulação forçada a uma temperatura média de 60 °C, foram pesadas para avaliação da produção de matéria seca, e posteriormente moídas para determinação de vários nutrientes após digestão nítrico-perclórica.

Também foram realizadas duas coletas do solo, que foram caracterizados utilizando as metodologias padrão de análise de solo para fins de fertilidade. A partir da análise do solo coletado foi possível realizar comparações entre o potencial obtido dos sensores no instante da coleta e a concentração dos íons monitorados.

5.6 - Caracterização da vinhaça utilizada

Para conhecimento do material estudado, foram realizadas as determinações de nitrogênio total (Kjeldahl), nitrato, amônio, matéria orgânica, macro e micronutrientes na vinhaça utilizada nos experimentos.

5.6.1 - Determinação de Nitrogênio total (Kjeldahl)

Utilizou-se 5 mL de vinhaça que foi colocada em um tubo de digestão de 300 mL. Adicionou-se 1 g de mistura catalisadora ($K_2SO_4 + CuSO_4$) e 2,5 mL de H_2SO_4 concentrado e levou-se o tubo para o bloco digestor a 50°C, aumentando-se a temperatura gradativamente até 350°C. O final da digestão foi indicado pela coloração verde-clara da solução. Após resfriamento, completou-se o volume para 20 mL. Essa solução foi levada a destilação por arraste a vapor. No sistema de destilação, foi colocado na saída do condensador um erlenmeyer de 125 mL, com 10 mL de solução de ácido bórico 2%. Adicionou-se 10 mL de solução de NaOH 10 mol L⁻¹ e imediatamente iniciou-se a destilação. Coletou-se aproximadamente 35 mL de destilado e titulou-se com solução de ácido sulfúrico a 0,1 mol L⁻¹ (NOGUEIRA e SOUZA, 2005).

As soluções utilizadas foram preparadas da seguinte maneira:

- Mistura catalisadora: preparada na proporção 10:1 em peso dos sais K_2SO_4 e $CuSO_4$.
- Ácido Bórico 2% ($m\ v^{-1}$): dissolvendo-se 20 g de ácido bórico em 1000 mL de água destilada a qual foram adicionados 15 mL de uma solução alcoólica de verde de bromocresol a 0,1% $m\ v^{-1}$ e 6 mL de solução alcoólica de vermelho de metila a 0,1% $m\ v^{-1}$.
- NaOH 10 mol L^{-1} : dissolveu-se 400 g de NaOH em 1000 mL de água desionizada.
- H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} : diluiu-se 5,4 mL de ácido sulfúrico concentrado para um volume final de 1000 mL com água desionizada.

5.6.2 - Determinação de nitrato e amônio

Utilizou-se 5 mL de vinhaça que foi colocada em um balão de destilação. Em seguida adicionou-se uma medida de óxido de magnésio. A solução receptora foi colocada em um erlenmeyer de 125 mL com 10 mL de ácido bórico. A destilação é mantida até que o volume do coletado seja de aproximadamente de 75 mL. Em seguida, retirou-se o balão do aparelho, acrescentou-se uma medida de liga de Devarda e imediatamente recolocou-se o balão de volta ao aparelho. Um novo erlenmeyer com 10 mL da solução de ácido bórico (indicador) foi colocado para coletar o condensado. A destilação com óxido de magnésio libera o N amoniacal que é coletado no ácido bórico e é quantificado após titulação com ácido sulfúrico. Na segunda etapa, a adição de liga de Devarda reduz o nitrato a amônio, que é arrastado pelo vapor, condensado e coletado no outro erlenmeyer com ácido bórico (NOGUEIRA e SOUZA, 2005).

5.6.3 - Decomposição Ácida

Realizou-se a liofilização da vinhaça para a determinação da porcentagem de água. Em seguida a vinhaça liofilizada foi moída em moinho criogênico e digerida para a determinação de macro e micronutrientes entre outros.

Pesou-se 200 mg de vinhaça moída, os quais foram transferidos para frascos de PTFE. Adicionou-se 2,0 mL de HNO₃ concentrado e 1,0 mL de H₂O₂ 30% (m v⁻¹). A digestão assistida por microondas foi realizada de acordo com a rampa de aquecimento apresentada na Tabela 2. Completou-se o volume do digerido para 10 mL. Os elementos foram determinados em ICP OES.

TABELA 5.6 – Programa de aquecimento utilizado para a decomposição da amostra de vinhaça por radiação microondas.

Etapa	Potência (W)	Tempo (min)	Descrição
1	400	3	Pré-aquecimento
2	850	6	Aquecimento
3	1000	10	Aquecimento
4	0	15	Resfriamento

5.6.4 - Determinação da matéria orgânica

Um cadinho de porcelana foi previamente seco em estufa a 105 °C, e após o mesmo foi pesado (M₁). Transferiu-se aproximadamente 1,5 g (M₂) de vinhaça liofilizada para o cadinho. Em seguida, o cadinho foi colocado em uma mufla a 550 °C por 3 horas. Após, retirou-se o cadinho da mufla e transferiu-o para um dessecador onde foi deixado por uma hora, em seguida o cadinho e o resíduo foi pesado (M₃). O cálculo realizado para a determinação da % de matéria orgânica foi:

$$[M_2 - (M_3 - M_1) / M_2] \times 100\%$$

5.7 - Metodologias de análise de Solo

5.7.1 - Determinação de Amônio (N-NH₄⁺) e Nitrato (N-NO₃⁻)

Aproximadamente 5 cm³ de solo foram colocados em frascos de vidro. Após a adição de 25 mL de KCl 1,0 mol L⁻¹, a mistura foi levada para agitação por 30 minutos em agitador horizontal circular. Os extratos obtidos foram filtrados e levados para determinação de nitrato e amônio pelo método colorimétrico de Berthelot em sistema de análise em fluxo (FIA) (LEMOS *et al.*, 2002).

O diagrama de fluxos utilizado está descrito na Figura 5.8. A amostra obtida a partir da extração com KCl 1,0 mol L⁻¹ é aspirada para preencher a alça de amostragem (L = 100 cm, 500 µL), sendo o excesso descartado (D). A porção selecionada é introduzida no fluxo transportador (T, solução de CuSO₄ 0,01 %) a 1,7 mL min⁻¹. Em seguida recebe uma solução de base forte (R₁, NaOH 1,5 mol L⁻¹) a 4,0 mL min⁻¹ e percorre a bobina B₁ (30 cm) para uma perfeita homogeneização e conversão do NH₄⁺ em NH_{3(g)} pelo aumento do pH.

O fluxo contendo a NH_{3(g)} é transportado através de uma câmara de difusão gasosa (C) contendo uma membrana semipermeável seletiva a gases através da qual a NH_{3(g)} é difundida e recebida em outro fluxo contendo uma solução básica (Rec, NaOH 0,75 mol L⁻¹) a 1,7 mL min⁻¹ existente na parte superior da câmara. A NH_{3(g)} difundida recebe o reagente ácido salicílico/nitroprussiato (R₂, 0,6 mL min⁻¹), hipoclorito (comercial) (R₃, 0,4 mL min⁻¹) e, após passar pela bobina de reação (B₂, 300 cm, 37°C), a amostra processada atinge a célula de fluxo do espectrofotômetro (λ = 660 nm), apresentando um sinal proporcional ao conteúdo total de nitrogênio na amostra. Os teores de NH₄⁺ nas amostras são obtidos a partir da relação entre valor de absorvância x concentração.

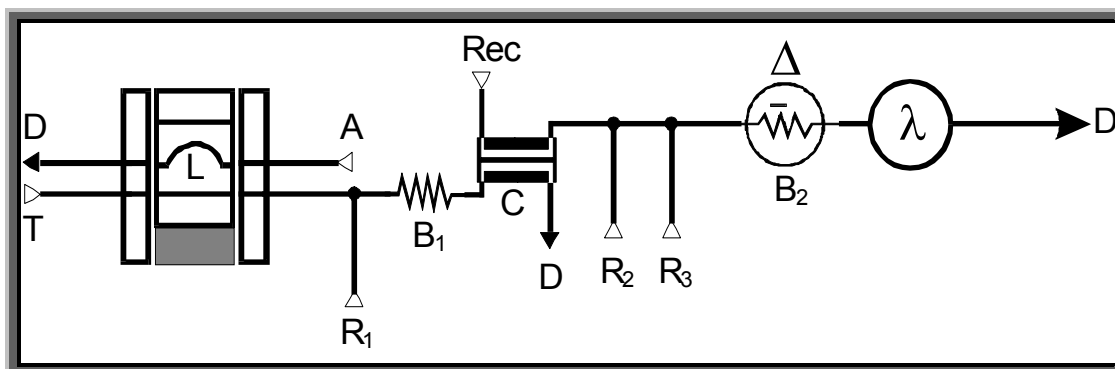


FIGURA 5.8 - Diagrama de fluxos para a determinação de N-NH_4^+ . A, amostra, T, fluxo transportador, B_1 e B_2 , bobinas de reação, C, célula de difusão gasosa, Rec, fluxo receptor, R_1 , R_2 e R_3 , reagentes, λ , detector, Δ , banho termostatizado, D, descarte (LEMOS *et al.*, 2002).

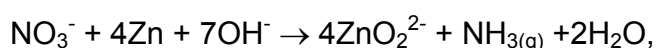
As soluções utilizadas para a determinação de N-NH_4^+ nas amostras de solo foram preparadas da seguinte maneira:

- KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$: dissolveu-se 74,56 g de KCl em 1000 mL de água desionizada.
- CuSO_4 0,01% (m v^{-1}): dissolveu-se 0,1 g de CuSO_4 em 1000 mL de água desionizada.
- NaOH $1,5 \text{ mol L}^{-1}$: dissolveu-se 60 g de NaOH em 1000 mL de água desionizada.
- NaOH $0,75 \text{ mol L}^{-1}$: dissolveu-se 30 g de NaOH em 1000 mL de água desionizada.
- Solução de ácido salicílico/nitroprussiato em meio de NaOH $0,35 \text{ mol L}^{-1}$: para preparar 100 mL dessa solução pesou-se 5 g de citrato de sódio, 0,5 g de nitroprussiato de sódio e 2,76 g de ácido salicílico. Dissolveu-se tudo em NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, que foi preparado dissolvendo-se 14 g de NaOH em 1000 mL de água desionizada.

A determinação de nitrato é realizada a partir da determinação nitrogênio total nos extratos. A determinação do nitrogênio total é realizada pela inserção de uma coluna contendo uma substância redutora – zinco metálico – capaz de reduzir todo N-

NO_3^- a $\text{NH}_3(\text{g})$. Para a determinação de N-NO_3^- (na forma de $\text{N-NO}_3^- + \text{N-NH}_4^+$) o valor de N-NO_3^- é obtido pela subtração do N-NH_4^+ obtido da forma demonstrada anteriormente.

O diagrama de fluxos utilizado está descrito na Figura 5.9 é semelhante ao mostrado na Figura 4.7, com exceção da adição da coluna redutora contendo zinco metálico antes da bobina de mistura B_1 . O extrato (amostra A) é aspirado para preencher a alça de amostragem. A porção selecionada é introduzida no fluxo transportador T, recebe a solução básica R_1 e atravessa a coluna redutora onde o nitrato é reduzido de acordo com a reação:



passando pela bobina B_1 (30 cm), para uma perfeita homogeneização. Desta etapa em diante, a $\text{NH}_3(\text{g})$ é determinada como descrito no item anterior. Os teores de N total nas amostras são obtidos a partir da relação entre valor de absorbância x concentração.

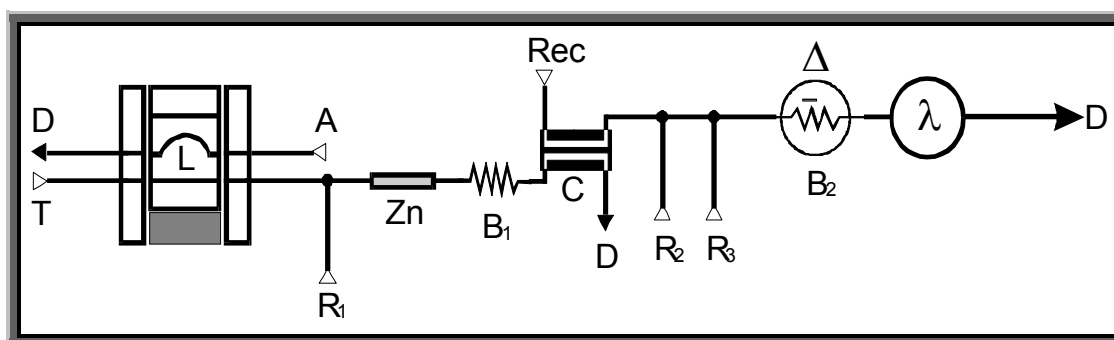


FIGURA 5.9 - Diagrama de fluxos para a determinação de N total, N-NO_3^- , amostra, T, fluxo transportador, Zn, coluna redutora de zinco metálico, B_1 e B_2 , bobinas de reação, C, célula de difusão gasosa, Rec, fluxo receptor, R_1 , R_2 , R_3 , reagentes, λ , detector, Δ , banho termostatizado, D, descarte (LEMOS *et al.*, 2002).

5.7.2 - Extração de potássio, fósforo, cálcio e magnésio com resina de troca iônica

Para a comparação com os resultados obtidos pelas sondas analíticas foi empregada a metodologia da extração com resina de troca iônica para a extração de fósforo e potássio dos solos.

Aproximadamente $2,5 \text{ cm}^3$ de TFSA (terra fina seca ao ar) foram transferidos para frascos de 80 mL de capacidade, sendo adicionados 25 mL de água desionizada e uma bola de vidro. Após o fechamento dos frascos, agitou-se por 15 min para desagregar o solo. Retirou-se a bolinha e acrescentou-se $2,5 \text{ cm}^3$ de resina trocadora de íons, agitou-se por 16 horas em agitador com movimento circular horizontal a 220 rpm. Após agitação, a mistura foi filtrada em peneira de malha de poliéster de 0,4 mm de abertura, utilizando um jato de água desionizada para separar a resina do solo. A resina da peneira foi transferida para um frasco de 100 mL, usando 50 mL de solução NH_4Cl $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Os frascos foram deixados em repouso por 30 min para a saída do gás carbônico, e após agitados por 60 min a 220 rpm. No extrato pronto foram determinados potássio, fósforo, cálcio e magnésio (VAN RAIJ *et al.*, 2001).

Para o preparo de 1000 mL da solução de NH_4Cl $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, dissolveu-se 42,8 g de NH_4Cl em água e acrescentou-se 16,6 mL de HCl concentrado.

5.7.2.1 - Determinação de potássio, cálcio, magnésio e fósforo

O potássio foi determinado por fotometria de chama (VAN RAIJ *et al.*, 2001).

Para a determinação de Ca e Mg, transferiu-se 1 mL do extrato de solo para um frasco de 25 mL. Acrescentou-se 10 mL de solução contendo 1 g L^{-1} de

lantânio e agitou-se (VAN RAIJ *et al.*, 2001). A leitura foi feita em espectrofotômetro de absorção atômica.

Os teores de fósforo presentes nas soluções extraídas pela resina de troca iônica foram determinados pelo método azul de molibdênio, com o emprego de sistema de injeção em fluxo (ZAGATTO *et al.*, 1981) apresentado na Figura 5.10.

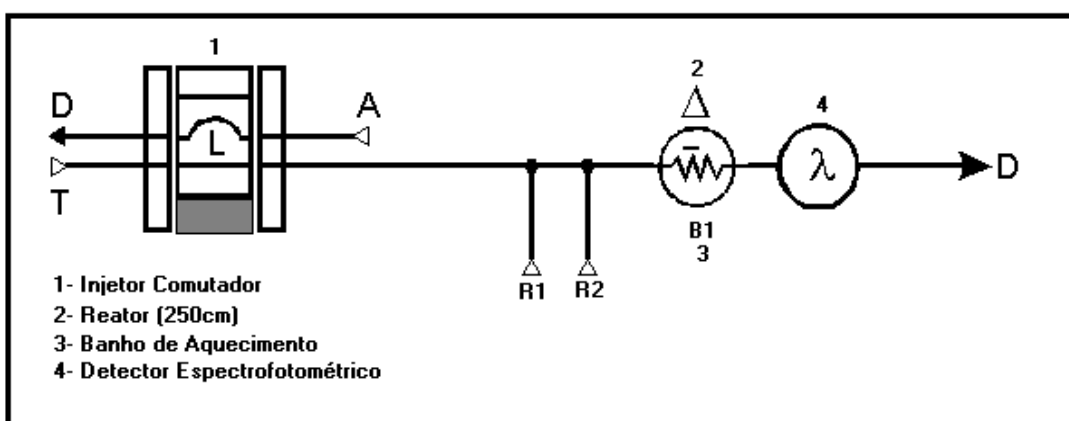


FIGURA 5.10 - Diagrama de fluxos para a determinação de $P-PO_4^{3-}$. A, amostra, T, fluxo transportador, B₁ bobina de reação, R₁, R₂ reagentes, λ, detector, Δ, banho termostatizado, D, descarte (ZAGATTO *et al.*, 1981).

A amostra é aspirada para preencher a alça de amostragem ($L = 80$ cm, $400 \mu\text{L}$), sendo o excesso descartado (D). O volume selecionado é introduzido no fluxo transportador (solução extratora, NH_4Cl $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ a $1,4 \text{ mL min}^{-1}$), recebe uma solução de molibdato de amônio diluída (R₁ a $1,7 \text{ mL min}^{-1}$) para formar o complexo (H_2MoO_4). O complexo (H_2MoO_4) recebe um agente redutor (ácido ascórbico $1 \% \text{ m v}^{-1}$) (R₂ a $1,7 \text{ mL min}^{-1}$) passa por uma bobina de reação B₁ (100 cm), para uma perfeita homogeneização dos reagentes, que está inserida em um banho termostatizado a 37°C , utilizado para acelerar a reação de redução do Mo^{+6} em Mo^{3+} , produzindo ácido fosfomolibdílico ($\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})]_x \text{H}_2\text{O}$), de coloração azul em função da presença do molibdênio, cuja intensidade da cor é proporcional à concentração de fosfato contida na amostra, é medida espectrofotometricamente, em comprimento de onda de 700 nm .

5.7.2.2 - Determinação do pH

Aproximadamente 10 cm³ de TFSA foram transferidos para frasco de 50 mL de capacidade, sendo adicionados 25 mL de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. Após agitação por 10 min a 220 rpm em agitador circular horizontal, a mistura foi deixada em repouso por 30 min. A seguir, o pH foi medido na suspensão (VAN RAIJ *et al.*, 2001).

Para o preparo da solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, dissolveu-se 1,47 g de CaCl₂.2H₂O em 1000 mL de água desionizada.

5.7.2.3 - Determinação da Acidez Total

Adicionou-se 5 mL de solução tampão SMP à suspensão utilizada na determinação do pH com CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. Em seguida, agitou-se por mais 15 min a 220 rpm. Deixou-se em repouso por 60 min e realizou-se a leitura do pH_{SMP}.

A solução SMP (Shoemaker, McLean & Pratt) foi preparada transferindo-se 106,2 g de cloreto de cálcio (CaCl₂.H₂O), 6,0 g de cromato de potássio (K₂CrO₄), 4,0 g de acetato de cálcio [Ca(CH₃CO₂)₂] e 5 mL de trietanolamina para béquer de 500 mL. Adicionou-se 200 mL de água destilada. Dissolveu-se separadamente 3,6 g de p-nitrofenol em cerca de 200 mL em béquer e aqueceu-se. Após a dissolução, misturou-se as duas soluções em balão volumétrico de 1 L, completando com água destilada. Deixou-se em repouso por um dia e o pH foi ajustado para 7,5.

5.7.2.4 - Determinação do Al trocável

Aproximadamente 5 cm³ de TFSA foram transferidos para erlenmeyer de 125 mL, adicionou-se 25 mL de KCl 1 mol L⁻¹ e três gotas de fenolftaleína 0,5 %. Agitou-se por 5 min em agitador horizontal circular a 220 rpm e filtrou-se em seguida. Logo após, titulou-se com solução 0,025 mol L⁻¹ de NaOH até viragem do indicador. A prova em branco foi titulada da mesma forma para ser descontada nos resultados finais.

5.7.2.5 - Determinação da matéria orgânica do solo

Transferiu-se 1 cm³ de solo para frasco cilíndrico de 100 mL. Adicionou-se 10 mL de uma solução 0,667 mol L⁻¹ de Na₂Cr₂O₇ em H₂SO₄ 5 mol L⁻¹. Agitou-se durante 10 min a 180 rpm em aparelho de agitação com movimento circular horizontal. Após repouso de 60 min, adicionou-se 50 mL de água e deixou-se decantar durante a noite. No dia seguinte, a determinação da matéria orgânica da vinhaça foi feita em espectrofotômetro de absorção molecular a 650 nm (VAN RAIJ *et al.*, 2001).

A solução 0,667 mol L⁻¹ de NaCr₂O₇ em H₂SO₄ 5 mol L⁻¹ foi preparada dissolvendo-se 200 g de NaCr₂O₇.2H₂O em cerca de 600 mL de água desionizada. Adicionou-se lentamente e com resfriamento 280 mL de H₂SO₄ concentrado. Após o resfriamento da mistura o volume foi completado para 1000 mL.

5.8 - Metodologias de análise de plantas

5.8.1 - Digestão Nitríco-Perclórica

Transferiu-se para um tubo de digestão 500 mg de amostra de alfafa previamente seca e moída. Adicionou-se 6,0 mL de mistura HNO₃+HClO₄ (2:4 v/v) misturou-se bem e deixou-se repousar à temperatura ambiente por aproximadamente 4 h. Colocou-se os tubos no bloco de digestão e aqueceu-se gradativamente até 120°C. Essa temperatura foi mantida até cessar totalmente o desprendimento de NO₂ (vapor castanho). Aumentou-se a temperatura lentamente até atingir 210°C, temperatura que foi mantida até que se obtivesse fumos brancos de HClO₄ e que o extrato se apresentasse incolor. Esfriou-se e completou-se o volume para 50,0 mL com água desionizada. Os elementos presentes neste extrato foram determinados por ICP OES.

5.8.2 - Determinação de nitrogênio total, nitrato e amônio

O N total foi determinado pelo método Kjeldahl, já descrito no item 5.6.1. Para a determinação de nitrato e amônio das plantas, pesou-se 5 g de amostra de alfafa, que foi transferida para frascos de vidro. Logo após adicionou-se 25 mL de KCl 1 mol L⁻¹, agitou-se por 30 min em agitador horizontal circular, filtrou-se e os extratos obtidos foram analisados utilizando-se o mesmo sistema por injeção em fluxo empregado na determinação de nitrato de amônio no solo (item 5.7.1).

5.9 - Análise do lixiviado

Foram realizadas três coletas do lixiviado. Nestes foram determinados os minerais (macro e micronutrientes) diretamente por ICP OES, nitrato e amônio utilizando o sistema por injeção em fluxo descrito no item 5.7.1, além do pH e da condutividade.

Capítulo 6

Resultados e Discussão

6 - Resultados e Discussão

6.1 - Caracterização da Vinhaça

A vinhaça utilizada neste trabalho foi fornecida pela Usina da Serra, localizada no município de Ibaté – SP. Após liofilização determinou-se que a vinhaça era constituída de 94,30% de água. Os teores de alguns elementos, além de outros parâmetros químicos utilizados na caracterização da vinhaça são apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Caracterização química da vinhaça utilizada neste trabalho.

Elementos	Concentração (mg L ⁻¹)
Alumínio	70,63
Bário	0,670
Cálcio	1393
Cobre	0,590
Ferro	60,22
Potássio	5158
Magnésio	650,5
Manganês	7,810
Sódio	1,600
Fósforo	118,2
Chumbo	0,440
Enxofre	1272
Silício	45,03
Estrôncio	4,440
Vanádio	0,120
Zinco	1,270
Nitrogênio Total	126,8
Nitrato	9,490
Amônio	27,78
pH	3,500
Matéria Orgânica (%)	4,40

Os solos receberam as seguintes doses de vinhaça em volume: 675, 1350, 2025, 2700 e 3375 mL/vaso. Esses volumes representam, respectivamente, as seguintes doses em metros cúbicos de vinhaça por hectare de solo: 150, 300, 450, 600 e 750 m³ ha⁻¹. Para cada tipo de solo estudado, um vaso foi utilizado como testemunha,

o qual não recebeu nenhuma adição de vinhaça. A Tabela 6.2 descreve as doses de vinhaça em função das quantidades de alguns nutrientes comumente adicionados na forma de adubos minerais. Para efeito de comparação com os adubos inorgânicos, os teores de potássio e fósforo presentes na vinhaça usada são equivalentes a 6,24 g de K_2O e 0,27 g de P_2O_5 , respectivamente, por litro de vinhaça.

Tabela 6.2: Quantidade de nutrientes correspondentes a cada dose de vinhaça.

Doses de vinhaça ($m^3 ha^{-1}$)	N	P	K	Ca	Mg
150	85,57	79,80	3,480	940,4	439,1
300	171,1	159,6	6,960	1881	878,2
450	256,1	239,4	10,44	2821	1317
600	342,3	319,2	13,92	3762	1756
750	427,9	399,0	17,41	4702	2195

6.2 - Análise de Solos *in situ*: Aplicação da sonda analítica no monitoramento de íons em solo tratado com vinhaça e cultivado com alfafa

O conjunto de dados utilizado na avaliação do monitoramento dos nutrientes N, P e K diretamente em solo tratado com vinhaça possui aproximadamente 1900 horas de dados coletados, que se refere à aproximadamente 85 dias. Após esse período a coleta de dados foi prejudicada devido a problemas elétricos ocorridos com as sondas. O solo utilizado nesse experimento foi classificado como Latossolo Vermelho Amarelo distrófico (LVAd) de textura argilosa.

Como estabelecido na seção experimental, a avaliação da sonda foi realizada comparando-se os potenciais com os teores dos nutrientes obtidos a partir de métodos convencionais de análise de solo para fins de fertilidade. Os resultados apresentados aqui para todos os nutrientes (K , P , NH_4^+ e NO_3^-) referem-se aos dados

obtidos pela sonda 1 (testemunha – sem adição de vinhaça) e pela sonda 4 (adição de $600 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de vinhaça). As avaliações dos resultados obtidos para as sondas 2 ($300 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$) e 3 ($450 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$) não serão apresentadas, pois são semelhantes à obtida para a sonda 4.

6.2.1 – Monitoramento de nitrato

Comparando-se a resposta do sensor utilizado no monitoramento de íons nitrato no solo com os resultados obtidos a partir do procedimento padrão é possível observar na Figura 6.1 a similaridade entre a evolução do potencial dos sensores e os teores de nitrato. Isso pode ser confirmado pela diminuição do potencial com o aumento da concentração de nitrato. O sinal do sensor seletivo a nitrato possui relação inversa com a concentração desse ânion (CATRALL, 1997). Assim, quanto maior o potencial menor a concentração do ânion, e vice-versa.

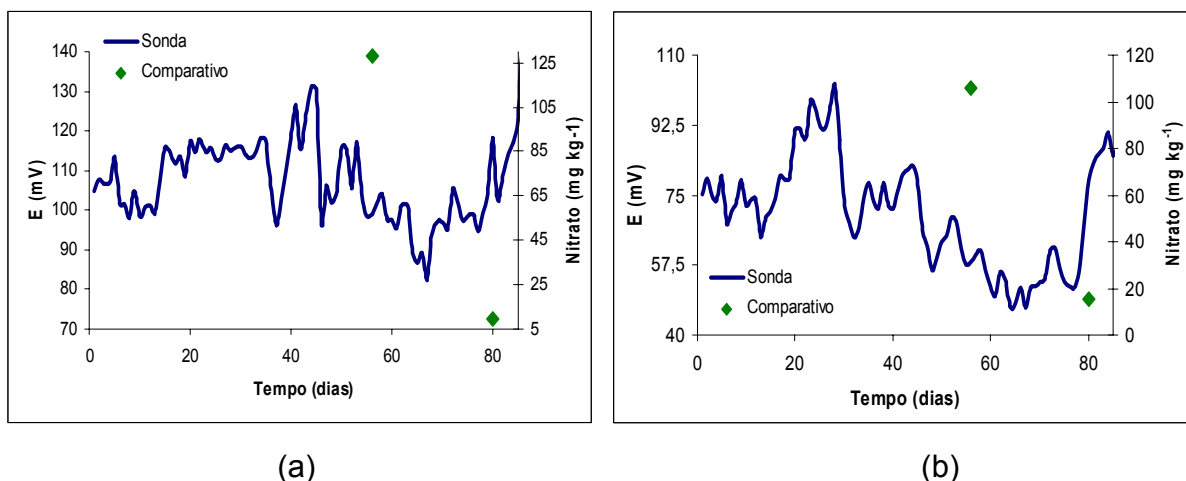


FIGURA 6.1: Comparação entre os potenciais das sondas 1 (a, Testemunha) e 4 (b, $600 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de vinhaça) com os resultados obtidos pelo método comparativo para a determinação de nitrato.

A adição de vinhaça ocorreu cerca de 20 dias após o início do experimento. Na Figura 6.1.b é possível se observar que perto dos 30 dias ocorreu uma

queda do potencial, indicando um aumento na concentração de nitrato no solo tratado com vinhaça próximo à região do sensor. Essa demora de 10 dias entre a adubação com vinhaça e a resposta do sensor à presença de nitrato pode ser explicada pelo fato de que apesar do nitrato ser um íon de fácil lixiviação, ele pode ter ficado retido nas camadas superiores do solo em função da baixa umidade. As plantas foram regadas diariamente, mas a quantidade de água utilizada pode não ter sido suficiente para causar a movimentação dos íons nitrato no solo até os 30 dias do experimento.

A partir de 80 dias de experimento houve aumento do potencial tanto nos vasos que receberam (Figura 6.1.b), quanto nos vasos que não receberam adição de vinhaça (Figura 6.1.a), indicando uma diminuição da concentração do íon no solo, concordando com as determinações de rotina (Figura 6.2). Foram realizadas duas coletas do solo tratado com várias doses de vinhaça, sendo observado que entre as duas coletas houve uma redução de cerca de 10 vezes nos teores de nitrato. A diminuição do teor de nitrato no solo em ambos os vasos (testemunha e tratado com vinhaça) identificado pelo método padrão e pela sonda pode estar relacionada com o crescimento da alfafa a partir dessa data.

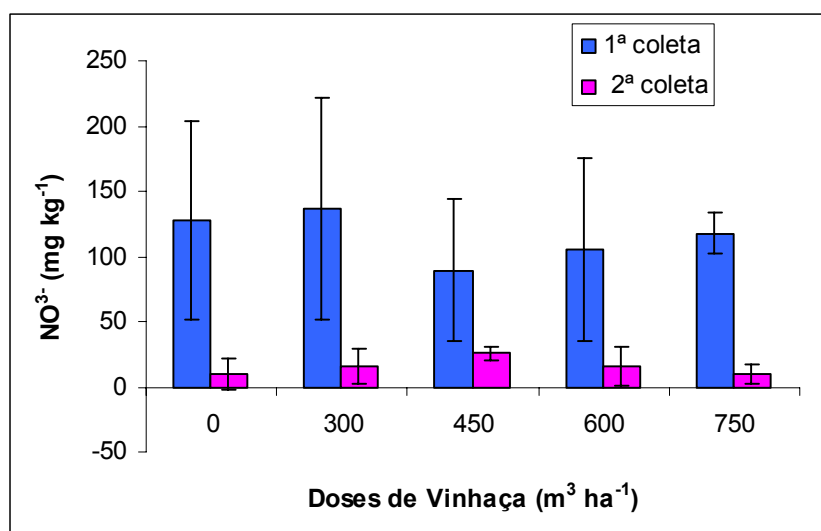


FIGURA 6.2: Teores de nitrato nos solos sem (dose 0 $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$) e com a adição de vinhaça.

6.2.2 – Monitoramento de fósforo

O fósforo no solo apresenta-se na forma de ânion. Portanto, assim como o nitrato, o sensor seletivo a fósforo mostra comportamento do sinal potenciométrico inverso à variação da concentração. A Figura 6.3 apresenta a evolução do potencial das sondas nos 80 dias de experimento frente a variação das concentrações de fósforo obtidas pelo método padrão. Comparando-se os resultados gerados a partir do procedimento colorimétrico com os potenciais obtidos pelos sensores no momento da coleta, observa-se que existe similaridade entre os dois métodos para a sonda colocada no vaso testemunha (Figura 6.3.a). Entretanto, o mesmo não pode ser inferido para a sonda 4 (Figura 6.3.b).

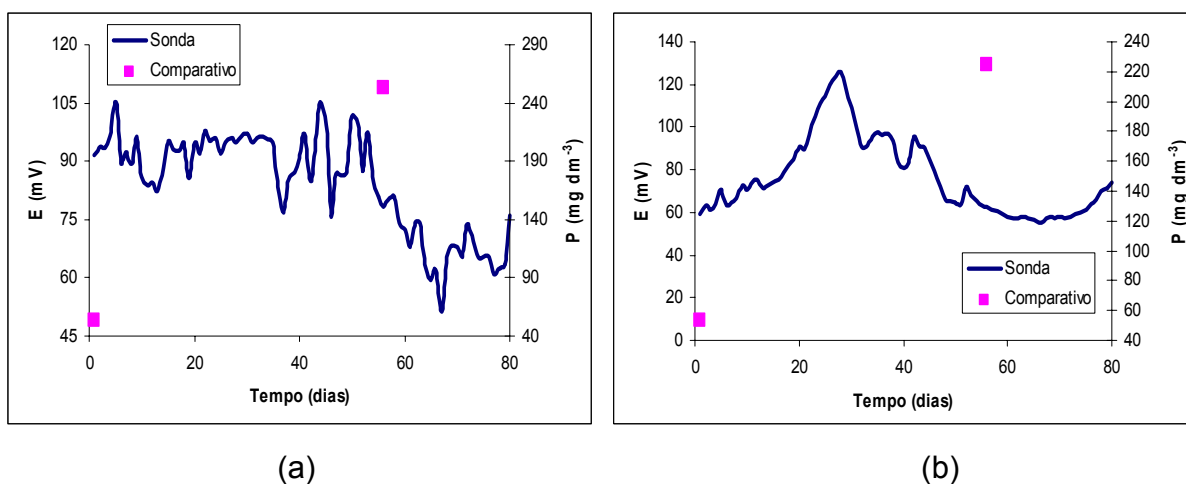


FIGURA 6.3: Comparação entre os potenciais das sondas 1 (a, testemunha) e 4 (b, 600 m³ ha⁻¹ de vinhaça) com os resultados obtidos pelo método comparativo para a determinação de fósforo.

Na Figura 6.3.a observa-se que no início o potencial da sonda situa-se a aproximadamente 90 mV, enquanto a concentração de P é de aproximadamente 50 mg dm⁻³ de solo. O segundo ponto mostra um aumento da concentração de P para aproximadamente 250 mg dm⁻³, enquanto o potencial relacionado a esse ponto caiu para 75 mV.

Esses resultados mostram que o sensor possui baixa sensibilidade, uma vez que o potencial variou apenas 15 mV para uma variação de 5 vezes a concentração de fósforo. Esses resultados estão de acordo com os encontrados por LEMOS (2005), que observou que a membrana seletiva a fósforo utilizada sofre modificações em suas características eletroanalíticas de acordo com o pH do solo. Quando aplicada em um solo com pH em torno de 6, a membrana apresenta sensibilidade em torno de 13 mV por década de concentração, e quando o pH passa a ser maior que 8, a membrana apresenta sensibilidade de aproximadamente 37 mV por década de concentração.

No solo o fósforo ocorre quase que exclusivamente como ortofosfatos derivados do H_3PO_4 , combinados em compostos de cálcio, ferro, alumínio e na matéria orgânica (CARDOSO, 1992). Essas formas derivadas sofrem influência do pH. A pH 6 há minoria da espécie HPO_4^{2-} frente a $H_2PO_4^-$ a qual se apresenta em torno de 90%. Quando o pH está próximo de 8 ocorre o inverso, existindo cerca de 90% do fósforo na forma de HPO_4^{2-} (BRADY, 1983; VAN RAIJ, 1991). Como a membrana foi desenvolvida para a espécie HPO_4^{2-} , a pH 6 o sensor aparentemente está enxergando a espécie $H_2PO_4^-$, apresentando baixa sensibilidade. Quando o pH está próximo a 8 ocorre o inverso, existindo cerca de 90% das espécies de fósforo na forma de HPO_4^{2-} , resultando num aumento considerável da sensibilidade.

A baixa sensibilidade do sensor em solos com pH abaixo de 6 pode auxiliar no entendimento dos resultados obtidos para a sonda 4. Essa sonda recebeu a maior dose de vinhaça, cujo pH é aproximadamente 3,5. Assim, é possível que a adição desse composto altamente ácido tenha prejudicado o monitoramento do P no solo.

6.2.3 – Monitoramento de potássio

Observa-se que tanto para o experimento testemunha (Figura 6.4.a) quanto para o experimento com a adição de $600\text{ m}^3\text{ ha}^{-1}$ de vinhaça (Figura 6.4.b), houve concordância entre os procedimentos de medida. Diferentemente dos ânions, o sinal do sensor seletivo a potássio possui relação direta com a concentração desse

cátion no solo (CATRALL, 1997). Assim, quando a concentração de potássio no solo aumenta o potencial do sensor também aumenta.

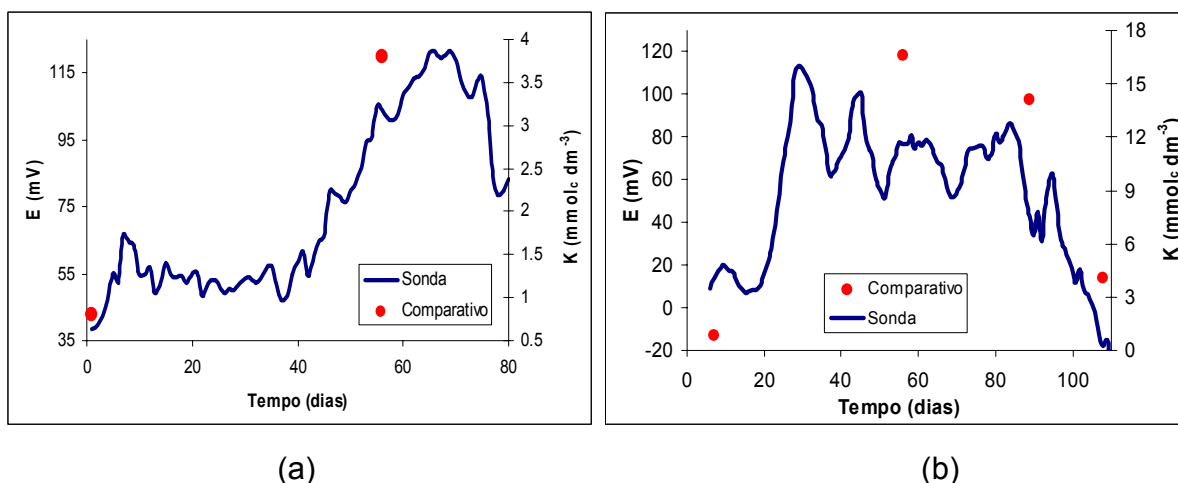


Figura 6.4: Comparação entre os potenciais das sondas 1 (a, testemunha) e 4 (b, 600 m³ ha⁻¹ de vinhaça) com os resultados obtidos pelo método comparativo para a determinação de potássio.

Na Figura 6.4.a, observa-se uma baixa concentração de potássio disponível no solo no início do experimento, acompanhado por um potencial constante. Após 40 dias houve aumento no potencial, indicando uma maior concentração de potássio na região do sensor, a qual é confirmada pela análise padrão. Embora esse solo não tenha recebido adição de nenhuma fonte de potássio, o aumento na disponibilidade deste nutriente ocorreu provavelmente devido à disponibilização dos íons potássio que estavam retidos no solo. Provavelmente esse potássio foi utilizado pela alfafa no seu crescimento, já que após 70 dias de experimento observa-se uma diminuição do potencial, indicando diminuição da concentração de potássio no solo.

A Figura 6.4.b também mostra que a sonda acompanhou de maneira correta a variação dos teores de potássio pela comparação com os resultados obtidos pelo método padrão. O potencial sofre um aumento de mais de 100 mV a partir do vigésimo dia do experimento devido à adição crescente de vinhaça iniciada neste dia. Aos 60 dias ocorreu uma estabilização e em seguida um decréscimo nos teores de

potássio, o qual também foi observado pelo sensor no vaso testemunha. Esse decréscimo, como discutido anteriormente, pode estar relacionado com a absorção de potássio pela alfafa, já que sua deficiência na planta causa problemas no crescimento e na produtividade (MOREIRA *et al.*, 2007).

6.2.4 – Monitoramento de Amônio

Durante o monitoramento do íon amônio, quando os dados dos potenciais dos sensores íon seletivos foram comparados com os resultados obtidos pelo método convencional, observou-se uma discrepância entre os dois métodos. Enquanto os potenciais das sondas aumentavam indicando um aumento da concentração de amônio no decorrer do experimento, os resultados das análises comparativas indicavam o contrário. Comparando-se os perfis obtidos para o monitoramento de amônio com aqueles obtidos para o potássio, observou-se que os mesmos eram muito semelhantes entre si (Figura 6.5 e 6.6). Esse comportamento similar indica uma possível interferência do potássio sobre a detecção do amônio no solo.

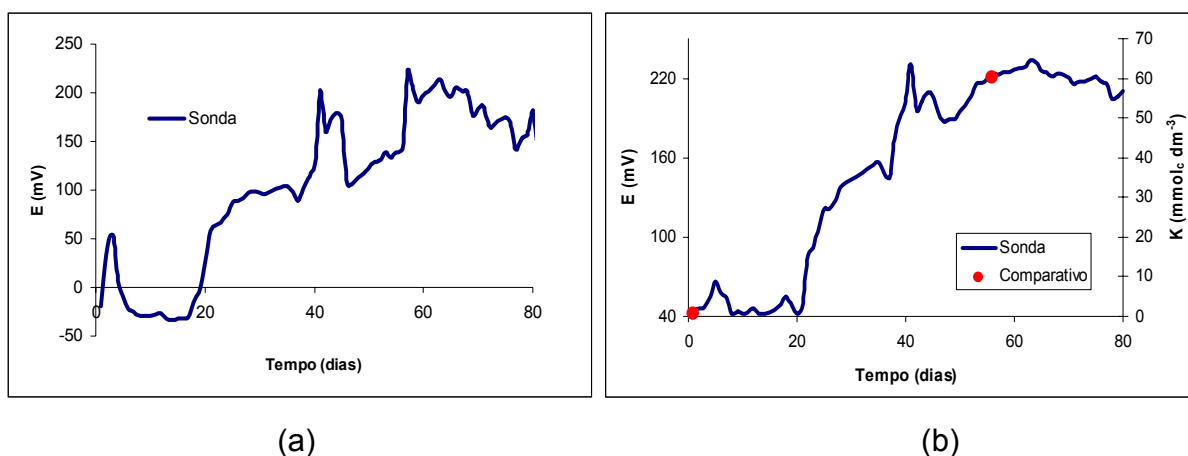


FIGURA 6.5: Evolução do potencial da sonda 2 (300 m³ ha⁻¹ de vinhaça). (a) Monitoramento do íon amônio. (b) Monitoramento do íon potássio.

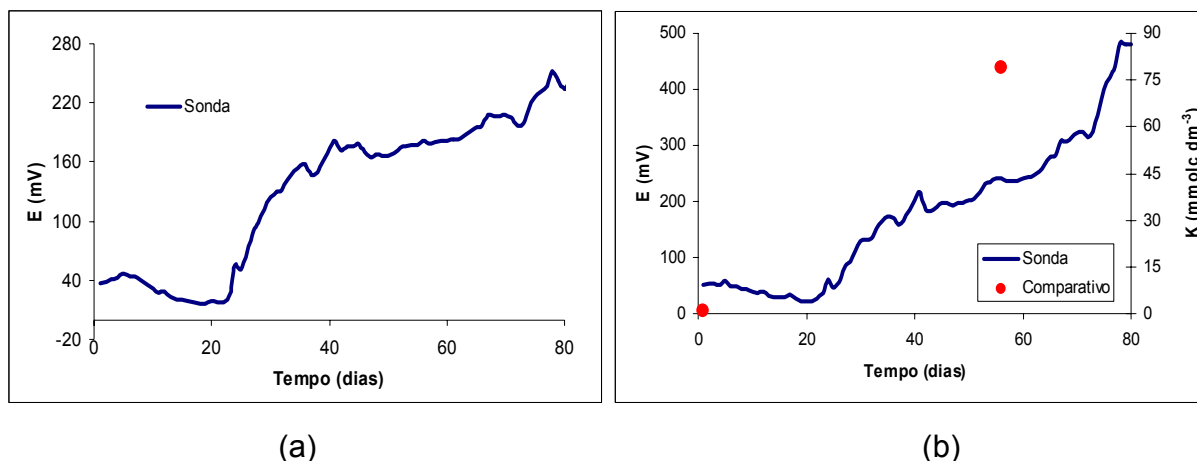


FIGURA 6.6: Evolução do potencial da sonda 3 ($450 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de vinhaça). (a) Monitoramento do íon amônio. (b) Monitoramento do íon potássio.

Para verificar se a hipótese da interferência do íon potássio era verdadeira, uma análise de componentes principais foi realizada utilizando-se os valores de potenciais obtidos pelos sensores. Na análise PCA (Figura 6.7), os potenciais obtidos de cada sensor (K^+ , P, NH_4^+ e NO_3^-) em cada sonda foram classificados quanto à adubação com vinhaça. Na Figura 6.7 os pontos vermelhos representam os potenciais obtidos pelos sensores instalados nos vasos que receberam adição de vinhaça, enquanto os pontos de cor mais escura estão relacionados aos potenciais dos sensores colocados nos vasos testemunhas. O pré processamento dos dados utilizado neste caso foi o centrado na média.

A análise por componentes principais demonstrou que apenas duas componentes são necessárias para explicar 90% da variabilidade total dos dados. A primeira componente é responsável por 74%, enquanto que a segunda é responsável por 16% da informação total. Os potenciais obtidos pelas sondas referentes aos solos que não receberam vinhaça estão representados no grupo 1 (Figura 6.7) e os potenciais dos sensores obtidos nos solos que receberam vinhaça representados no grupo 2 (Figura 6.7).

Analisando-se os resultados obtidos, o solo testemunha possui maiores valores de potencial relacionados aos sensores seletivos a fósforo e nitrato. Dessa forma, poder-se-ia concluir que a adição de vinhaça contribui para a diminuição dos

potenciais gerados pelo sensor de fósforo e de nitrato, ou seja, contribui para um aumento do teor de fósforo e de nitrato no solo. Entretanto, em relação ao sensor de fósforo essa conclusão não pode ser tomada, dado que o monitoramento do fósforo pela sonda não foi coerente e prejudicado pela adição da vinhaça. Já a diminuição do potencial para o nitrato pode ser confirmado observando-se a Figura 6.1.b.

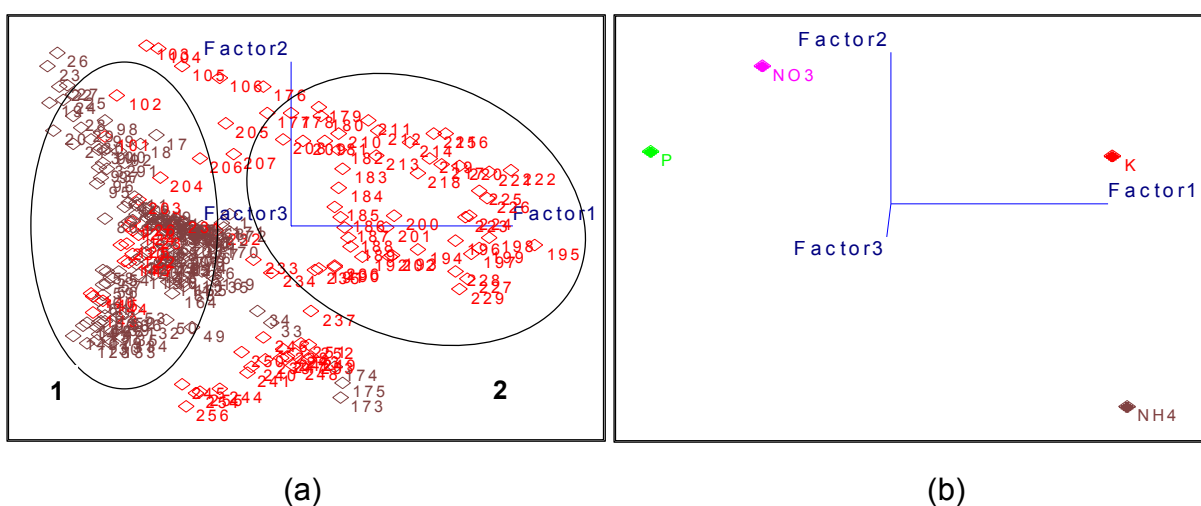


FIGURA 6.7: Gráfico da primeira *versus* a segunda componente principal; (a) escores e (b) pesos para os potenciais obtidos pela sonda. (1) sem vinhaça, (2) com vinhaça

Por outro lado, os resultados apresentados na Figura 6.7 mostram que o solo que recebeu vinhaça possui maiores valores de potenciais para os sensores seletivos a K^+ e NH_4^+ . Assim, de acordo com a análise PCA, a adição de vinhaça causa um aumento nos teores de potássio e amônio. O aumento do teor de potássio pode ser confirmado pela comparação dos resultados obtidos pela metodologia padrão para o vaso testemunha (Figuras 6.4.a) e após adição de vinhaça (Figuras 6.4.b). Entretanto, o aumento do teor de amônio indicado pela análise PCA não ocorre, confirmando realmente a interferência do potássio no monitoramento do amônio.

Outra análise PCA (Figura 6.8) foi realizada utilizando somente os resultados das análises laboratoriais comparativas, que também foram classificados em relação à adubação com vinhaça, para avaliar a verdadeira influência do tratamento com vinhaça sobre a variação dos teores dos nutrientes no solo.

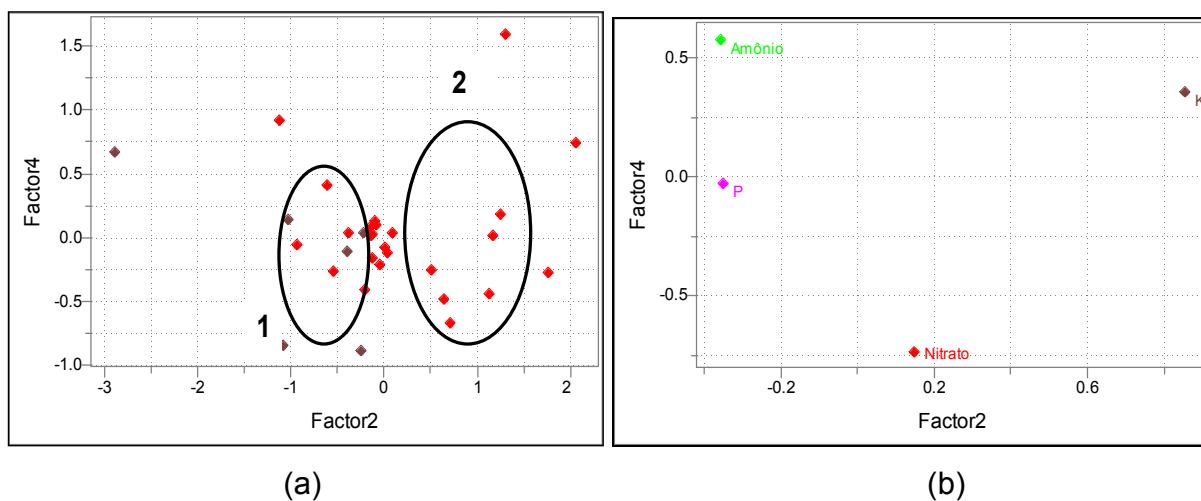


FIGURA 6.8: Gráfico da primeira *versus* a segunda componente principal; (a) escores e (b) pesos para as concentrações dos nutrientes obtidas pelas metodologias padrão. (1) sem vinhaça, (2) com vinhaça.

A análise de componentes principais para as concentrações dos nutrientes mostrou que a melhor separação entre os tratamentos ocorreu pela segunda componente (fator 2, Figura 6.8.a), a qual descreve 23% da variabilidade total dos dados. A primeira componente principal descreve 63%, enquanto a terceira e quarta componentes explicam juntas 13% da informação total.

A análise da Figura 6.8 mostra que o solo sem adição de vinhaça (grupo 1) está localizado na região de escores negativos na segunda componente, enquanto o solo que recebeu tratamento com vinhaça (grupo 2) está localizado na região dos escores positivos nessa componente. A variável K foi a que apresentou maior influência na construção da segunda componente principal, dada por seu alto peso. Assim, pode-se concluir que o solo que recebeu vinhaça é caracterizado por possuir elevada concentração de potássio. Este solo também pode ser caracterizado por possuir uma pequena variação no teor de nitrato se comparado ao solo que não foi tratado com vinhaça, além de baixas concentrações de fósforo e amônio.

Quando se compara o resultado das duas análises de componentes realizadas (com potenciais e com as análises comparativas), observa-se que ambas apresentam o mesmo comportamento para a evolução do potássio e do nitrato no solo

durante o experimento, indicando boa concordância entre as metodologias. Como pôde ser visto o solo tratado com vinhaça foi caracterizado pelo aumento dos teores de potássio e pequena variação dos teores de nitrato, o que foi observado também pelo monitoramento potenciométrico desses nutrientes. Esses resultados mostram que as sondas foram eficientes no acompanhamento desses nutrientes no solo. Entretanto, quando se trata do monitoramento do amônio e do fósforo, as duas metodologias discordam claramente, uma vez que ambas indicam comportamentos contrários quanto à evolução desses nutrientes ao longo do tratamento com vinhaça. Enquanto o monitoramento potenciométrico indica um aumento dos teores de amônio e fósforo, as análises comparativas mostram o contrário. Dessa maneira, pôde-se comprovar a ineficiência do monitoramento potenciométrico do fósforo, que, como discutido anteriormente, pode ter sofrido alguma influência da vinhaça, cuja acidez é elevada. Por outro lado, também se comprovou que está ocorrendo interferência do excesso de potássio no monitoramento do amônio com os sensores potenciométricos.

A interferência do K na determinação de NH_4^+ por eletrodos de membrana líquida que utilizam o ionóforo nonactina já é conhecida. ROVER *et al.* (1996) quando do desenvolvimento de um eletrodo tubular seletivo a íons amônio utilizando nonactina, estudaram os possíveis interferentes deste eletrodo utilizando o Método das Soluções Misturadas, e encontraram um coeficiente de seletividade potenciométrico para o potássio de $1,3 \times 10^{-1}$, indicando grande interferência dos íons potássio sobre o eletrodo preparado.

O coeficiente de seletividade ($K_{a,b}$) é uma medida da contribuição do íon interferente (b) ao potencial medido, e quanto menor for seu valor, mais seletivo ao íon primário (a) será o eletrodo (ROVER *et al.*, 1996). Quando $K_{a,b} > 1$, o eletrodo responde mais seletivamente ao íon interferente do que ao íon primário. Quando $K_{a,b} < 1$, o eletrodo responde mais seletivamente ao íon primário, do que ao íon interferente (UMEZAWA *et al.*, 2000).

A seletividade está relacionada diretamente com o ionóforo, pois está baseada na relação entre as dimensões do íon de interesse e do sítio de ligação. Neste caso, a interferência do potássio sobre o amônio se dá pelo fato de ambos possuírem raios iônicos semelhantes ($1,43 \text{ \AA} - \text{NH}_4^+$ e $1,33 \text{ \AA} - \text{K}^+$), permitindo assim, que sejam complexados pelo ionóforo competitivamente. A nonactina responde tanto ao íon

primário, amônio, quanto ao interferente, o potássio, interferência maximizada pelo fato de o potássio estar presente em teores elevados.

6.3 – Efeito da vinhaça nas características químicas do solo, das plantas e do lixiviado

Nesta parte do trabalho estudou-se a influência do tratamento com diferentes tipos de adubação sobre algumas variáveis químicas em dois tipos de solo (um argiloso e outro arenoso), onde em ambos houve cultivo de alfafa. Entre as variáveis químicas estudadas estão os teores de Ca, Mg, K, P, Al, nitrato, amônio e MO (matéria orgânica). Também foram avaliados o pH, a acidez total (H+Al), a capacidade de troca catiônica (CTC), a saturação por bases (V), a soma das bases (S) e a saturação por alumínio (m).

Com relação à adubação, em cada solo estudado foram empregados dois tipos diferentes de tratamento, sendo o primeiro feito com adubos minerais (KCl e K₂SO₄) e o segundo com doses crescentes de vinhaça. Além desses dois tratamentos, um vaso adicional foi utilizado como testemunha.

Além da influência sobre o solo, também foi avaliada a influência dos diferentes tipos de adubação sobre algumas características químicas relativas à alfafa cultivada nos dois tipos de solo e também encontradas na solução do solo lixiviada, entre elas os teores de alguns nutrientes como: Ca, Mg, K, P, Na, Al, Cu, Mn, Fe, Zn, Ba, V (vanádio), Sr, nitrogênio total (NT), nitrato e amônio. Adicionalmente, para as amostras do lixiviado foram medidas as concentrações de enxofre (S), além de medidas do pH e da condutividade.

Foram realizadas duas coletas do solo, duas coletas das plantas e três coletas do lixiviado, totalizando 356 amostras. O número de parâmetros estudados também foi elevado, sendo 14 variáveis estudadas no solo, 16 nas plantas e 19 no lixiviado. Devido ao número muito grande de resultados obtidos para cada matriz (solo, planta e lixiviado), optou-se por se utilizar análise multivariada.

6.3.1 – Efeito da vinhaça no solo

Os resultados são mostrados na Figura 6.9 através dos gráficos de escores e pesos da primeira *versus* a terceira componente principal, as quais fornecem a melhor visualização da separação entre os grupos de amostras. As três primeiras componentes principais explicam 78% da variabilidade total dos dados. A primeira componente é responsável por 42%, a segunda por 26%, enquanto que a terceira é responsável por 10% da informação total.

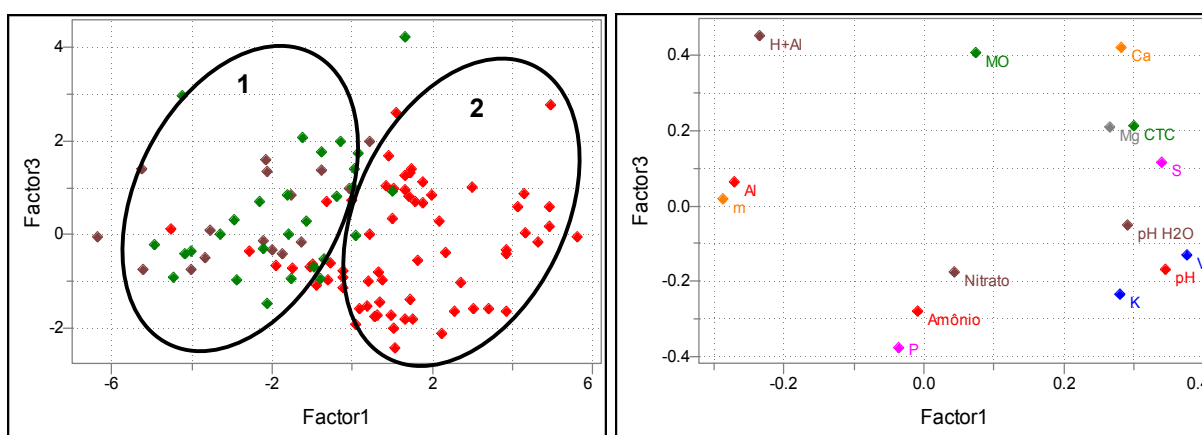


FIGURA 6.9: Gráfico da primeira *versus* a terceira componente principal, (a) escores e (b) pesos para as variáveis químicas de amostras dos dois tipos de solo que receberam adubos minerais e vinhaça. (1) adubação mineral + testemunha, (2) adubação com vinhaça.

Houve a separação em dois grupos na primeira componente principal (fator 1, Figura 6.9.a). O grupo denominado (1) com escores negativos nessa componente é composto pelo solo tratado com adubos minerais (pontos de cor verde) e testemunha (pontos de cor marrom), enquanto o grupo 2 é composto pelo solo tratado com vinhaça (pontos de cor vermelha). A partir dos resultados mostrados na Figura 6.9 observa-se que essa separação independe do tipo de solo utilizado. Adicionalmente, conclui-se que a adubação mineral não influenciou na variação dos parâmetros estudados em comparação com o solo utilizado como testemunha.

Os perfis dos pesos na primeira componente mostram valores negativos para as variáveis H+Al, Al e m (saturação por alumínio), indicando que o solo que recebeu adubação mineral e o solo testemunha podem ser caracterizados por possuir maiores valores dessas variáveis. Por outro lado, o tratamento com vinhaça causa uma redução dos valores dessas variáveis no solo. As variáveis K, pH, V, S, CTC, Mg e Ca apresentam valores positivos, mostrando que o tratamento com vinhaça causa um aumento significativo nos valores dessas variáveis em relação à adubação mineral e à testemunha. Já as variáveis MO e nitrato sofrem um ligeiro aumento nos seus teores após o tratamento com vinhaça, enquanto o amônio e fósforo não se mostraram influenciadas pelo tratamento empregado, dados os valores de pesos aproximadamente nulos.

O aumento no teor de K no solo causado pela adição de vinhaça é esperado já que a mesma possui uma elevada concentração deste nutriente. Em seus estudos CAMARGO *et al.* (1983) verificaram aumento no teor de K e no pH do solo que recebeu vinhaça. O aumento do pH do solo com o uso de vinhaça também foi observado nos nossos resultados. Da mesma forma, o aumento nas concentrações de Ca e Mg também é conseqüência dos seus elevados teores na vinhaça. O mesmo comportamento também foi observado por PAULA *et al.* (1999) em solo tratado com vinhaça cultivado com abacaxi. Conseqüentemente, os solos tratados com vinhaça apresentaram elevadas CTC e S, já que as mesmas são determinadas a partir da soma de Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ (VAN RAIJ *et al.*, 2001). Além disso, os elevados valores desses nutrientes contribuíram para o aumento de V, o qual é obtido pela razão entre S e a CTC.

Observa-se que o pH e o Al tem comportamentos inversos, ocorrendo a diminuição na concentração de Al no solo que recebeu da vinhaça. Esse é um efeito positivo do uso da vinhaça, pois com o aumento no pH é possível reduzir ou até mesmo eliminar os efeitos tóxicos do Al trocável do solo (SOUSA *et al.*, 2007). Por conseguinte, a acidez ativa e a saturação por alumínio também diminuem, uma vez que ambas estão relacionadas às concentrações de H^+ e Al^{3+} .

Para a melhor visualização dos resultados, cada tipo de solo foi estudado separadamente em relação ao tipo de adubação. A Figura 6.10 mostra os escores e pesos para o solo argiloso. Três componentes principais são necessárias para

representar 78% da variabilidade total dos dados para o solo argiloso e 88% para o solo arenoso. Similarmente às análises anteriores, as amostras relacionadas à testemunha são descritas por pontos marrons, enquanto que os pontos verdes estão relacionados ao solo que recebeu KCl e K₂SO₄ e, por fim o solo que recebeu vinhaça está caracterizado por pontos vermelhos.

Como observado para a análise anterior, as variáveis K, pH, V, S, CTC, Mg e Ca apresentam valores positivos na primeira componente principal (fator 1, Figura 6.10.a), enquanto as variáveis Al, H+Al e m possuem valores negativos nessa componente. O que muda daquela análise para essa é o comportamento das variáveis nitrato e MO, que apresentavam pesos levemente positivos, além do amônio e P, com pesos praticamente nulos na primeira componente. Quando analisadas levando-se em consideração somente a aplicação em solo argiloso, essas quatro variáveis não apresentaram variação significativa em seus valores em função da mudança de tratamento ou em comparação com a testemunha. Já para o solo arenoso, essas variáveis sofreram aumento relacionado à adição de vinhaça.

O solo argiloso é caracterizado por um teor mais elevado de MO, já que em sua composição esse tipo de solo tem mais MO do que o solo de característica arenosa. Esse fato contribuiu para a não influência do tratamento com vinhaça sobre essa variável no solo argiloso, a qual pode ser confirmada pelos valores médios encontrados para o teor de matéria orgânica antes (63 g dm⁻³) e após o tratamento com vinhaça (65 g dm⁻³) e com adubo mineral (64 g dm⁻³).

O nitrato e o amônio no solo argiloso também não sofreram modificação da concentração em função do tratamento oferecido, como observado na Figura 6.10.b e também pelos valores médios encontrados na testemunha (128 ± 76 mg kg⁻¹ de nitrato e 68 ± 61 mg kg⁻¹ de amônio), no solo tratado com adubação mineral (112 ± 56 mg kg⁻¹ e 32 ± 12 mg kg⁻¹ de amônio) e no solo tratado com vinhaça (162 ± 47 mg kg⁻¹ e 41 ± 23 mg kg⁻¹ de amônio). No solo, a matéria orgânica é uma importante fonte de N, por isso seu ciclo está ligado à introdução de resíduos orgânicos, que ao serem decompostos liberam nitrato para o solo (LUCHESE *et al.*, 2001). Assim, como observado na análise PCA para o solo argiloso, não houve variação do teor de matéria orgânica no solo, e, conseqüentemente, os teores de nitrato e amônio também não variaram.

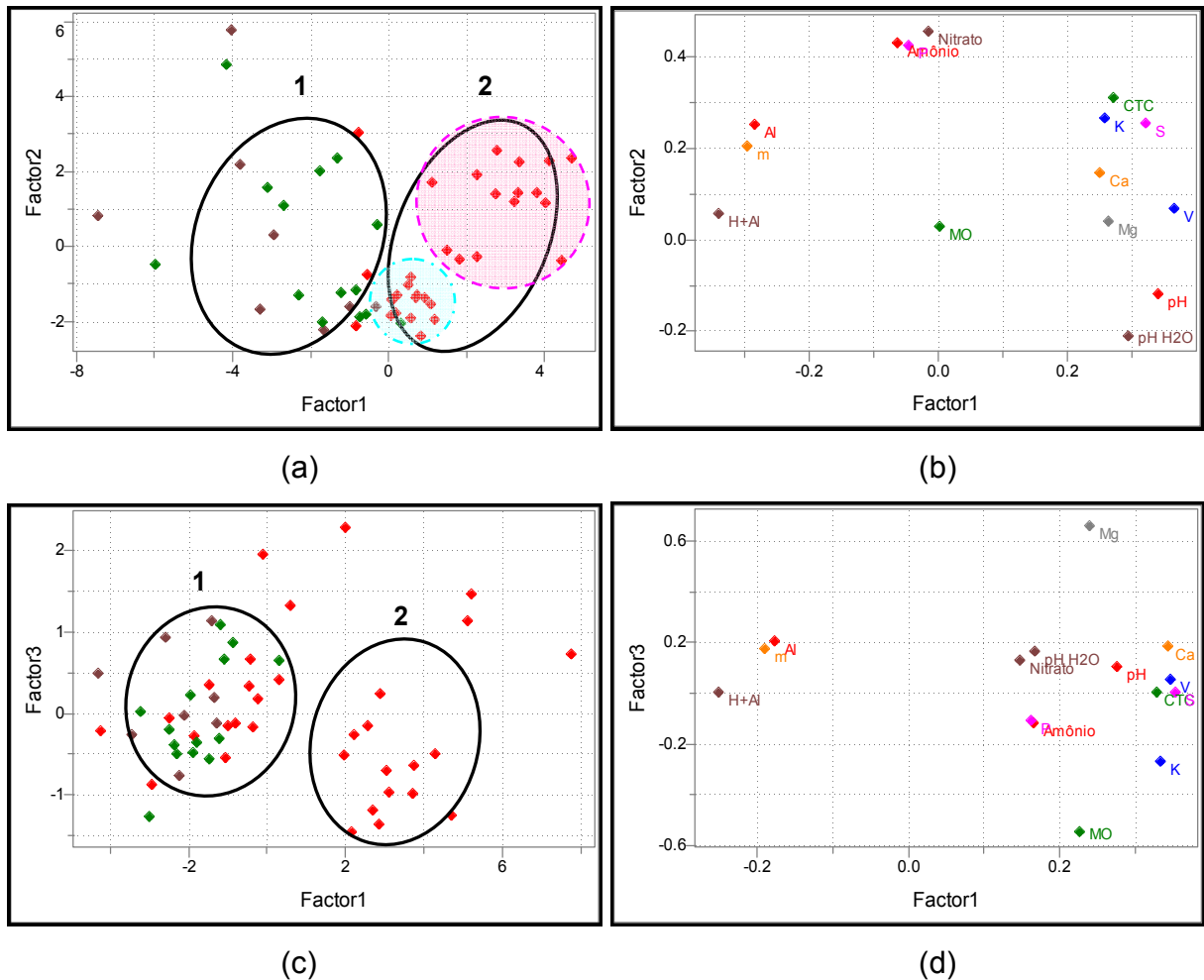


FIGURA 6.10: Gráfico de escores e pesos para as variáveis químicas de amostras do solo argiloso (a e b) e arenoso (c e d). (1) adubação mineral + testemunha (pontos verdes e marrons, respectivamente), (2) adubação com vinhaça (pontos vermelhos).

Também na Figura 6.10.a, percebe-se que o grupo 2 apresenta a formação de dois subgrupos, os quais estão relacionados com a data da coleta. O grupo destacado em cor rosa corresponde à primeira coleta das amostras. Já o grupo de cor azul claro corresponde à segunda coleta. A formação dos subgrupos ocorreu em na segunda componente principal (fator 2, Figura 6.10.a), com a primeira coleta possuindo escores positivos e a segunda coleta, escores negativos nessa componente. O solo na primeira coleta é caracterizado por possuir elevados teores de K, Ca e Mg, e conseqüentemente por valores elevados de CTC, S e V, além de baixos valores de pH.

Já a segunda, que está localizada nos escores negativos, é caracterizada pelo aumento do pH e diminuição dos teores K, Ca, Mg, CTC, S e V.

Para o solo arenoso (Figura 6.10.c) observa-se, diferentemente do solo argiloso, que o mesmo pode ser caracterizado por possuir teores de matéria orgânica, nitrato, amônio e fósforo maiores que o solo testemunha e o solo com adubação mineral devido à aplicação da vinhaça. Entretanto, essa separação só ocorre durante o período de tempo relacionado à primeira coleta das amostras (grupo 2, Figura 6.10.c), diminuindo no decorrer do experimento e tornando-se similar aos teores encontrados nos solos testemunha e que recebeu adubação mineral.

Dessa maneira, tanto no solo argiloso quanto no solo arenoso, entre a primeira e a segunda coleta das amostras tratadas com vinhaça ocorreu uma diminuição na concentração dos nutrientes do solo, a qual pode estar relacionada com a retirada dos nutrientes pela alfafa ou por uma possível lixiviação devido aos elevados teores de alguns nutrientes presentes na vinhaça.

6.3.2 – Efeito da vinhaça na alfafa

Assim como para o solo, quando se realiza a análise de componentes principais para as plantas em relação ao tipo de solo, ocorre a formação de dois grupos, um das plantas cultivadas em solo argiloso e outros das plantas cultivadas em solo arenoso. Então para se estudar melhor as características dessas plantas, foram realizados estudos separados relativos a cada solo.

6.3.2.1 – Solo argiloso

A análise por componentes principais demonstrou que apenas três componentes principais são requeridas para descrever 70% da variabilidade total dos dados. A primeira componente é responsável por 47%, a segunda por 13% e a terceira explica 10% da informação total. Analisando a Figura 6.11, observa-se que a separação por tratamento ocorre ao longo da primeira componente principal (fator 1). Nela a alfafa que foi cultivada no solo que recebeu tratamento com vinhaça tende a apresentar

escores negativos nessa componente, enquanto a alfafa cultivada nos solos testemunha e sob efeito da adubação mineral apresenta escores positivos.

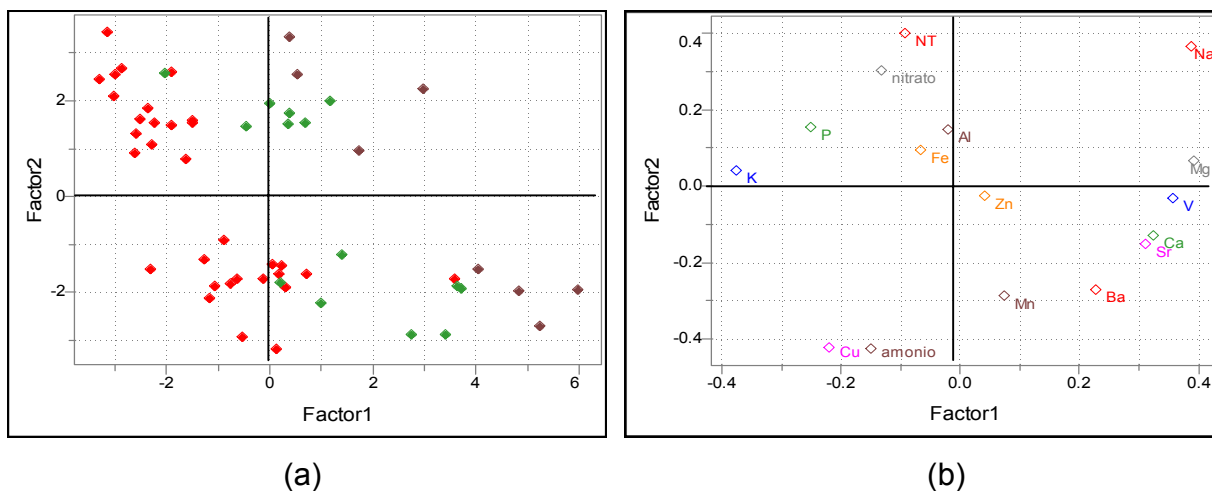


FIGURA 6.11: Gráfico da primeira *versus* a segunda componente principal, (a) escores e (b) pesos para as variáveis químicas de amostras de plantas cultivadas em solo argiloso. Testemunha (pontos marrons); adubação mineral (pontos verdes); adubação com vinhaça (pontos vermelhos).

De acordo com a Figura 6.11.b, as plantas cultivadas com vinhaça apresentaram maiores teores de K, P, Cu, amônio, nitrato e NT, uma vez que as mesmas possuem pesos mais negativos na primeira componente principal. Por outro lado, o tratamento com vinhaça causa uma diminuição nos teores de Na, Mg, V, Ca, Sr e Ba quando comparados às plantas cultivadas no solo testemunha ou com adubação mineral. A adubação mineral diferencia-se dos outros tratamentos com relação aos maiores teores de Fe, Al, Zn e Mn.

O aumento nos teores de potássio na alfafa cultivada com vinhaça concorda com alguns trabalhos descritos na literatura, como o trabalho de PAULA *et al.* (1992), que observaram que a vinhaça aumentou os teores de potássio nas folhas de cebola. PAULA *et al.* (1999) também encontraram aumentos nos teores de potássio nas folhas do abacaxi quando este recebeu adubação com vinhaça. A literatura (TEJADA e GONZÁLEZ, 2005) também descreve um aumento do teor de nitrogênio nas folhas do

trigo cultivado com vinhaça de beterraba. Resultados semelhantes foram encontrados neste trabalho utilizando-se vinhaça de cana-de-açúcar. Entretanto não foram encontradas referências sobre a variação de outros nutrientes em cultivos que empregaram adubação com vinhaça.

Observa-se que na planta colhida no vaso testemunha há uma maior concentração dos cátions Ca e Mg em comparação ao teor de K na mesma. Também se observa que embora os elementos Ca e Mg estejam em grande concentração na vinhaça (1393 e 650 mg L⁻¹, respectivamente), os mesmos foram encontrados em baixas concentrações nas plantas tratadas com vinhaça, se comparadas com as plantas dos solos submetidos aos outros tratamentos. Assim, pode-se inferir que na ocorrência de uma baixa concentração de K no solo, a alfafa tende a suprir suas necessidades com a utilização de outros nutrientes como o Ca e o Mg disponíveis. Já na ocorrência de uma elevada concentração de K no solo, bem como de Ca e Mg, como ocorre no tratamento com vinhaça, a alfafa tende a utilizar preferencialmente este nutriente em função de outros cátions metálicos disponíveis.

Ainda analisando a Figura 6.11, observa-se que existe uma formação de dois grupos na segunda componente principal (fator 2), relacionados com a data da coleta. Assim, os resultados que possuem escores positivos nessa componente estão relacionados à primeira coleta dos dados, enquanto que os resultados dispostos na região de escores negativos estão relacionados à segunda coleta. A partir da análise conjunta dos escores e dos pesos da Figura 6.11, observa-se que para a alfafa cultivada com vinhaça há uma diminuição dos teores de NT, nitrato e P da primeira para a segunda coleta. Por outro lado, observa-se um aumento dos teores foliares de Cu e amônio. O K apresenta apenas uma pequena diminuição nos teores foliares ao longo do experimento, a qual pode estar relacionada com o efeito de diluição descrito por MARSCHNER (1995). Tal resultado provavelmente ocorreu devido ao teor original de 16 cmol_c dm⁻³ de K presente na camada de 0-20 cm no solo, ter sido suficiente para suprir, em grande quantidade, as exigências nutricionais da alfafa no primeiro corte. Como a alfafa é uma cultura que importa quantidades significativas de potássio (MOREIRA *et al.*, 2007), houve a necessidade no corte subsequente da planta em ser suprida por uma fonte externa de K.

Independente da época de amostragem houve aumento nos teores foliares da alfafa com a aplicação da vinhaça, sendo que exceto a testemunha no segundo corte, os teores foliares ficaram acima ou dentro da faixa de 20-22 mg kg⁻¹ de potássio, considerada adequada para o cultivo de alfafa (MOREIRA *et al.*, 2007).

Da mesma forma ocorreram variações de uma coleta para outra com relação aos outros tratamentos empregados. Para a adubação mineral, ocorreu uma diminuição do teor foliar de Al e Fe, além de um aumento dos teores de Mn e Ba. Para o cultivo realizado no solo testemunha, houve um decréscimo da concentração de Na e Mg, além do aumento dos teores foliares de Ca e Sr.

Para o tratamento com vinhaça observa-se que o teor foliar de NT, K, nitrato e P diminuem ao longo do experimento, os quais podem estar relacionados à diminuição da disponibilidade dos mesmos observada no solo argiloso também no decorrer do tratamento.

6.3.2.2 – Solo arenoso

A Figura 6.12 mostra os pesos e escores da primeira *versus* a segunda componente principal. Nesta análise, as três componentes principais explicam 80% da variabilidade total dos dados, sendo a primeira componente responsável por 45%, a segunda 27% e a terceira por 8% das informações totais dos dados.

Podem ser observados três grupos de amostras dispostos ao longo de da primeira componente (fator 1). O primeiro grupo com escores negativos nessa componente foi composto pelas plantas cujo solo recebeu adição de vinhaça (1). Os outros dois grupos que se formam ao longo da componente estão localizados nos escores positivos e são compostos pelas plantas que receberam adubação mineral (2) e pelas plantas testemunha (3). O perfil dos pesos na primeira componente apresenta valores negativos para as variáveis amônio, nitrato, NT e K e valores altamente positivos para V, Zn, Mg, Al, Na, Ca, Ba, Mn e Sr. Assim, as amostras de planta cultivadas em solo com vinhaça podem ser caracterizadas por elevados teores de K, NT, nitrato e amônio e baixos valores de V, Zn, Mg, Al, Na, Ca, Ba, Mn e Sr. A recíproca é verdadeira para as plantas na testemunha. O grupos das plantas com adubação

mineral KCl e K₂SO₄, apresenta valores médios desses elementos e elevados valores de Fe e P.

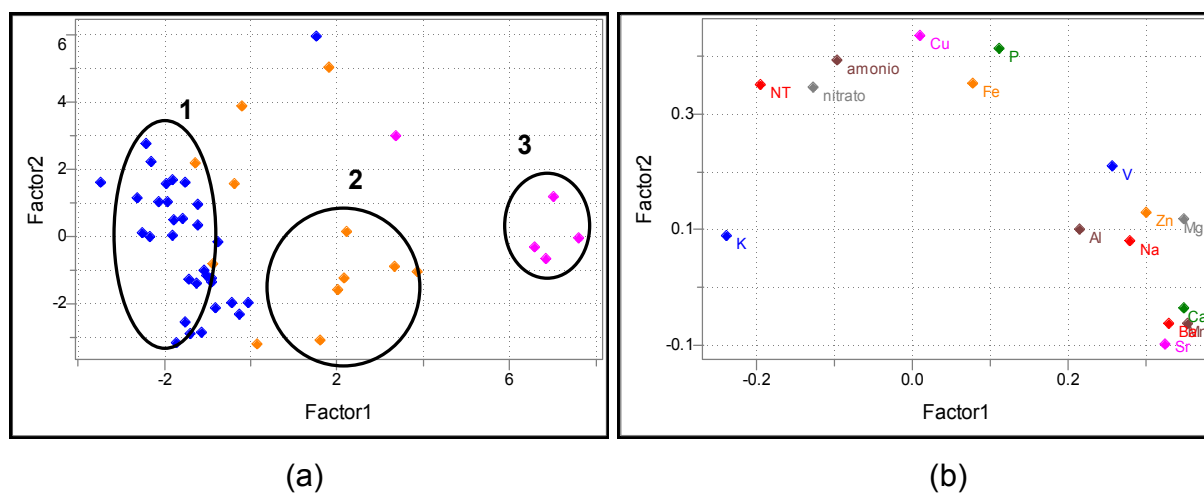


FIGURA 6.12: Gráfico de (a) escores e (b) pesos para as variáveis químicas de amostras de plantas cultivadas em solo arenoso. (1) adubação com vinhaça (pontos azuis), (2) adubação mineral (pontos de cor laranja) e (3) testemunha (pontos rosas).

Similarmente ao que ocorreu para as plantas cultivadas com vinhaça no solo argiloso, observa-se um aumento das concentrações do K e dos parâmetros relacionados ao N (nitrato, amônio e NT). Entretanto, não foram observados aumentos para os teores de P e Cu, ao contrário do que ocorreu no solo argiloso. Também foram observadas semelhanças nos comportamentos das variáveis Na, Mg, V, Ca, Sr, Ba e Mn nos solos argiloso e arenoso para os outros tratamentos, e também do Fe para o tratamento com adubação mineral. No caso das plantas tratadas com esse tipo de adubação no solo arenoso, observou-se maior teor de P em comparação aos outros tratamentos.

6.3.3 – Efeito da vinhaça no lixiviado

A vinhaça por conter grandes quantidades de alguns elementos, pode também ser uma fonte de contaminação de águas subterrâneas. Para avaliar a estrutura dos dados do lixiviado foi realizada a análise de componentes principais classificando o lixiviado quanto ao tipo do solo (argiloso ou arenoso) e quanto ao tratamento que o solo recebeu (testemunha, mineral ou vinhaça).

A Figura 6.13 mostra os escores e pesos para as amostras do lixiviado dos solos argiloso e arenoso. Foram requeridas quatro componentes principais para representar 78% da variabilidade total dos dados.

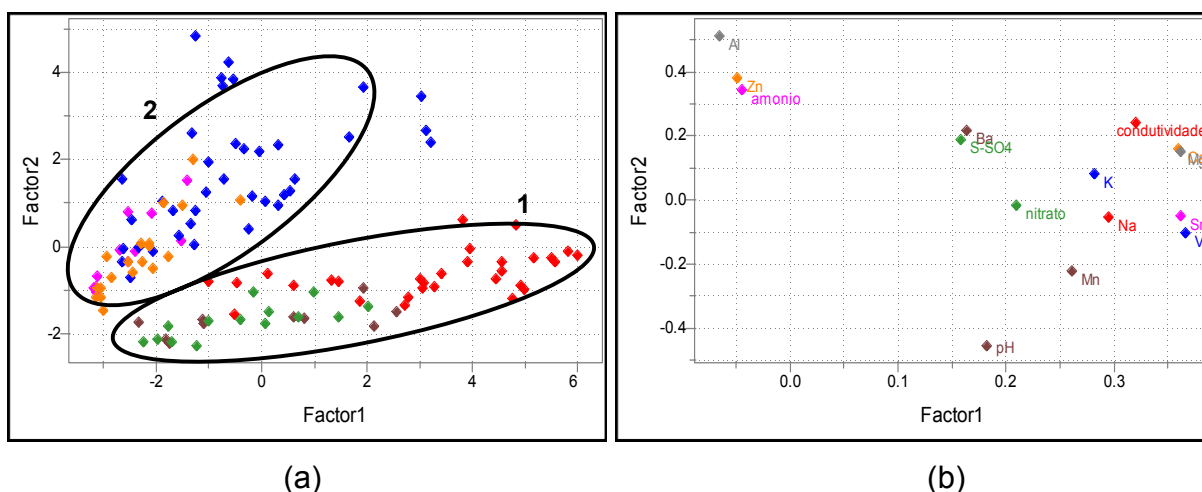


FIGURA 6.13: Gráfico de (a) escores e (b) pesos para os elementos químicos presentes nas amostras do lixiviado do solo argiloso (grupo 1) e do solo arenoso (grupo 1). Testemunha (pontos rosa e marrons); adubação mineral (pontos laranja e verdes); vinhaça (pontos azuis e vermelhos).

Observa-se a formação de dois grandes grupos dispostos ao longo da primeira e da segunda componentes principais. O grupo identificado como 1 (Figura 6.13.a) possui amostras oriundas do solo argiloso. Nesse grupo, as amostras apresentam, em sua grande maioria, escores negativos na segunda componente

principal. Por outro lado, o grupo identificado como 2 apresenta amostras com escores positivo, e são oriundas do solo arenoso. Observa-se ainda nitidamente que dentro de cada grupo ocorre a separação pelo tipo de tratamento. A primeira componente principal (fator 1, Figura 6.13.a) descreve a separação pelo tipo de tratamento dentro do grupo 1, onde as amostras relativas ao solo testemunha (pontos marrons) e ao solo tratado com adubação mineral (pontos verdes) possuem escores negativos, e as amostras relativas ao tratamento com vinhaça (pontos vermelhos) possuem escores positivos. Da mesma forma, pode-se inferir que a segunda componente (fator 2, Figura 6.13.a) descreve a separação pelo tipo de tratamento dentro do grupo 2, onde as amostras relativas ao solo testemunha (pontos rosa) e ao solo tratado com adubação mineral (pontos laranja) possuem escores negativos, e as amostras relativas ao tratamento com vinhaça (pontos azuis) possuem escores positivos. Observa-se que essa tendência é recorrente em todas as matrizes estudadas nesse trabalho, indicando que, em relação ao tratamento com vinhaça, a adubação mineral não influencia na variação dos parâmetros químicos estudados.

O perfil dos pesos na segunda componente indica que o lixiviado do solo argiloso possui maiores valores de pH se comparados com os valores encontrados para o lixiviado oriundo do solo arenoso. Isso pode ser facilmente verificado a partir dos valores médios encontrados para cada tipo de solo. Enquanto o lixiviado do solo argiloso apresentou pH médio em torno de 7,0 (com algumas amostras apresentando pH próximo de 8,0), o lixiviado proveniente do solo arenoso apresentou pH médio próximo de 4,0. Dentro de cada grupo relativo ao tipo de solo observa-se que o pH aumenta à medida que se muda o tratamento a partir da testemunha em direção ao tratamento com vinhaça. Esse perfil indica que o tratamento com vinhaça alcaliniza de forma geral o lixiviado gerado em comparação com o lixiviado oriundo do solo testemunha e do tratado com adubação mineral.

A obtenção de lixiviado muito mais ácido para o solo arenoso pode estar relacionada às diferenças de propriedades estruturais entre os solos, além do menor teor de matéria orgânica encontrado no solo arenoso. Foi observado durante os experimentos com adição de vinhaça que o material recolhido para o solo arenoso, além de possuir volume superior comparado ao obtido para o solo argiloso e ser lixiviado em um tempo mais curto, também se apresentava mais límpido. Dessa forma,

pode-se inferir que o solo arenoso atuou como um filtro, retendo grande parte da matéria orgânica presente na vinhaça. O pH mais ácido do lixiviado do solo arenoso também pode estar relacionado com os maiores teores de Al e amônio encontrados, íons de caráter ácido, os quais possuem pesos positivos na segunda componente principal.

A quantidade de água adicionada ao solo foi a mesma para todos os vasos, independente do tipo de solo ou tratamento, mas quando as coletas eram realizadas observava-se que as quantidades de água eram discrepantes. No solo arenoso, por ter baixa capacidade de retenção de água, havia sempre um grande volume lixiviado, o que não ocorria no solo argiloso. Assim as concentrações de elementos no lixiviado podem ter sofrido a influência da quantidade de água lixiviada, ocorrendo uma diluição nas amostras coletadas nos experimentos realizados com o solo arenoso, por isso os baixos teores observados. Ao mesmo tempo, no solo argiloso, por permitir a lixiviação de um menor volume de água, esta se apresentou mais concentrada.

Analisando-se ainda o gráfico de pesos, a condutividade apresenta grande importância na formação da primeira componente. Relacionando-se as amostras através do gráfico de escores conclui-se que o tratamento com vinhaça aumenta comparativamente a condutividade do lixiviado. Adicionalmente, observa-se que a condutividade do lixiviado solo arenoso é maior que a encontrada para o solo argiloso. A alta condutividade do lixiviado do solo com vinhaça está relacionada com os altos teores elementares encontrados na vinhaça, principalmente de K, Ca e Mg. Entretanto, quando relacionamos a condutividade com os teores desses elementos encontrados no lixiviado, observa-se que não existe correlação da condutividade com a concentração de K ($R^2 = 0,0903$). Por outro lado, o coeficiente de correlação encontrado para o Ca foi de 0,7237 e para o Mg foi de 0,6658. Essa correlação do Ca e do Mg com a condutividade pode estar relacionada com o elevado teor de K presente vinhaça, pois este pode estar deslocando para a solução do solo parte dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , adsorvido nos sítios de troca, tornando-os mais suscetíveis a lixiviação (NUNES *et al.*, 1982).

Com relação à lixiviação de N, observa-se que o tratamento realizado com vinhaça gera uma maior quantidade desse nutriente nos lixiviados. No lixiviado

proveniente do solo argiloso observa-se uma preferência pela lixiviação do nitrato, enquanto no lixiviado do solo arenoso, observam-se maiores concentrações de amônio. É importante ressaltar que os teores de nitrato e amônio encontrados nos lixiviados são maiores do que os permitidos pela Resolução CONAMA 357, que é de 10 mg L⁻¹ para nitrato e 3,7 mg L⁻¹ para amônio. Mas, devido a não homogeneidade de profundidade do lençol freático não se pode afirmar se a quantidade lixiviada estaria contaminando ou não águas subterrâneas.

6.3.4 – Sistema Solo – Planta – Lixiviado

Algumas variáveis avaliadas eram comuns a todos os compartimentos estudados, como Ca, Mg, K, nitrato e amônio. Então foi realizada avaliação com um conjunto de amostras do solo, da planta e do lixiviado na tentativa de verificar em qual desses meios os nutrientes podem ser encontrados em maiores quantidades. O P, embora seja uma variável comum aos compartimentos, não foi discutido, pois os resultados encontrados por ICP OES para as amostras de água estavam abaixo do limite de detecção da técnica (< 0,39 mg L⁻¹).

A Figura 6.14 mostra os escores e os pesos relacionados à primeira *versus* a segunda componente principal. Neste caso, apenas duas componentes principais explicam a maior parte da informação contida no conjunto de dados (70%). Nesse caso, a primeira componente é responsável por 47%, enquanto a segunda descreve 23% da variabilidade total dos dados. Ao longo da primeira componente (fator 1), pode-se distinguir a formação de três regiões. A região 1, com escores negativos na primeira componente principal, é composto pelas amostras de solo. A região 2 contém as amostras de água (lixiviado), as quais possuem valores aproximadamente nulos dessa componente. Já a região 3 é composta das amostras de plantas, cujos escores são mais positivos. A segunda componente principal é responsável por formar subgrupos dentro das regiões descritas anteriormente. Estes subgrupos estão relacionados ao tipo de solo empregado. Assim, as amostras localizadas nos escores mais positivos estão relacionadas com o solo argiloso, enquanto as amostras localizadas nos escores mais negativos estão relacionadas ao solo arenoso. Para as

amostras de água não se observa separação relativa ao tipo de solo definida por nenhuma componente.

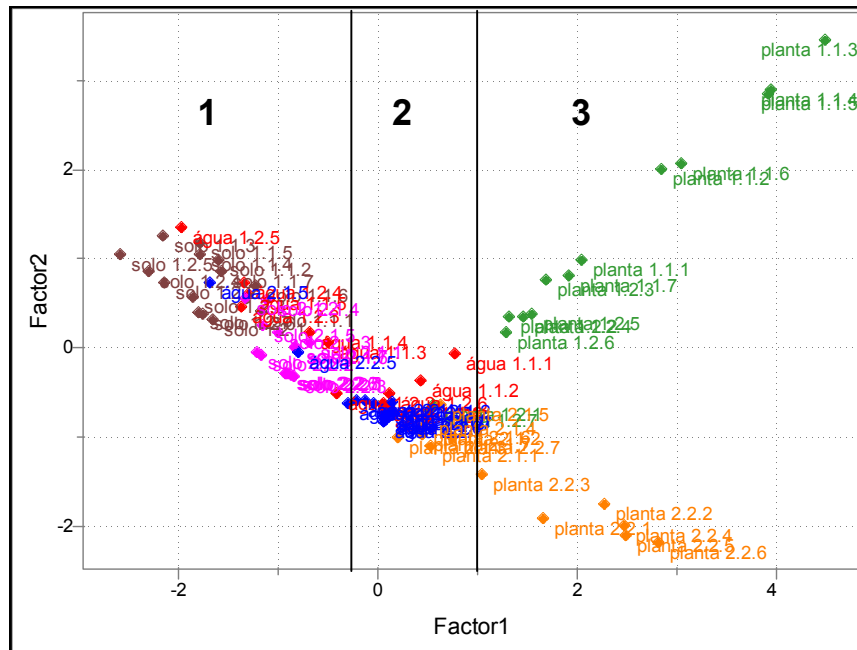
O perfil dos pesos revelou valores negativos para as variáveis Ca e Mg e valores positivos para as variáveis amônio, K e nitrato na primeira componente. Conseqüentemente, pode-se comprovar a preferência da alfafa pela utilização de K em relação ao Ca e ao Mg, ainda que o K esteja em elevada concentração na vinhaça. Se não houvesse essa preferência, teríamos observado outro arranjo no gráfico de pesos, com o potássio presente na fase solo ou no lixiviado.

Dessa forma, grandes quantidades de Ca e Mg podem ser encontradas preferencialmente no solo. A presença desses cátions no solo pode estar relacionada com o teor de matéria orgânica. Observa-se ainda na região 1, que as amostras de solo estão separadas na segunda componente principal (fator 2). Verifica-se então o aumento da concentração desses nutrientes no solo argiloso em comparação com o solo arenoso. No solo arenoso, como observado anteriormente, parte do Ca e Mg foram lixiviados, aumentando a condutividade do lixiviado.

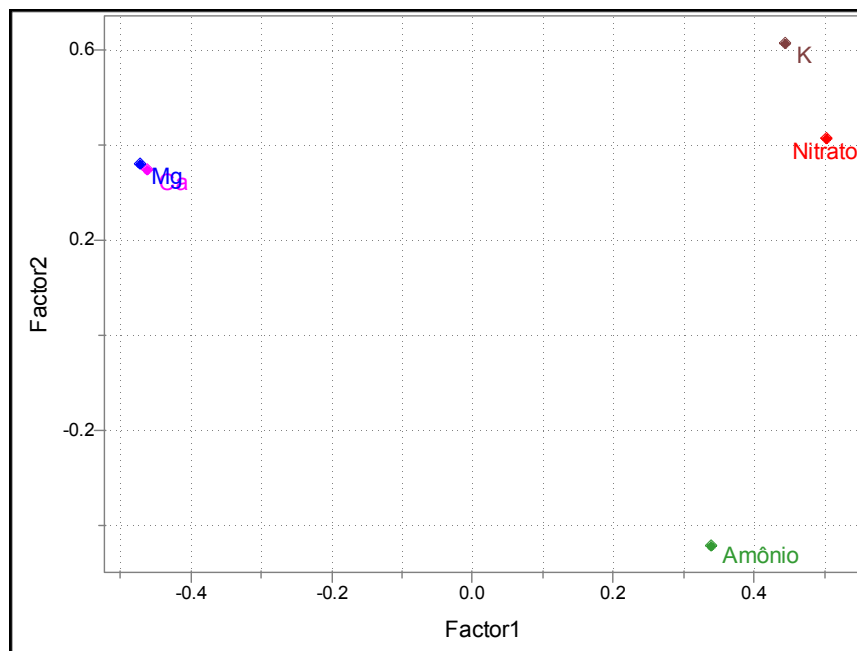
Em relação às outras matrizes, o N encontra-se preferencialmente nas plantas. Isso pode estar relacionado com a presença de K, o qual aumenta a nodulação (número de tamanho dos nódulos) e a fixação de N pela alfafa (COLLINS *et al.*, 1986). Também se observa que há uma diferença nítida na distribuição do K entre as plantas relativas ao solo em que foram cultivadas. Pelo peso da variável K na segunda componente principal, observa-se que a alfafa cultivada no solo argiloso possui mais K e nitrato na sua composição. No solo arenoso percebe-se que a alfafa apresenta uma quantidade muito menor de K e maior de amônio.

A alfafa cultivada no solo arenoso apresentou problemas de crescimento e sintomas visíveis de deficiência de potássio (MOREIRA *et al.*, 2007) como mostrado na Figura 6.15. A deficiência em K pode ser explicada pelo fato do mesmo ter ficado retido no solo e não ter sido disponibilizado para a planta. Isso foi confirmado após a visualização da análise PCA somente com os dados do solo arenoso (Figura 6.16).

Nessa análise, verifica-se pela primeira componente principal (fator 1, Figura 6.16.b) que o K ficou retido no solo, além dos cátions Ca e Mg. Também se observa como na análise anterior, a presença de N na planta.



(a)



(b)

FIGURA 6.14: Gráfico de (a) escores e (b) pesos para o sistema solo – planta – lixiviado tratado com vinhaça. Solo argiloso: pontos marrons – solo; pontos vermelhos lixiviado; pontos verdes – alfafa. Solo arenoso: pontos rosa – solo; pontos azuis – lixiviado; pontos laranja – alfafa.



FIGURA 6.15: Alfafa cultivada em solo arenoso apresentando deficiência em potássio.

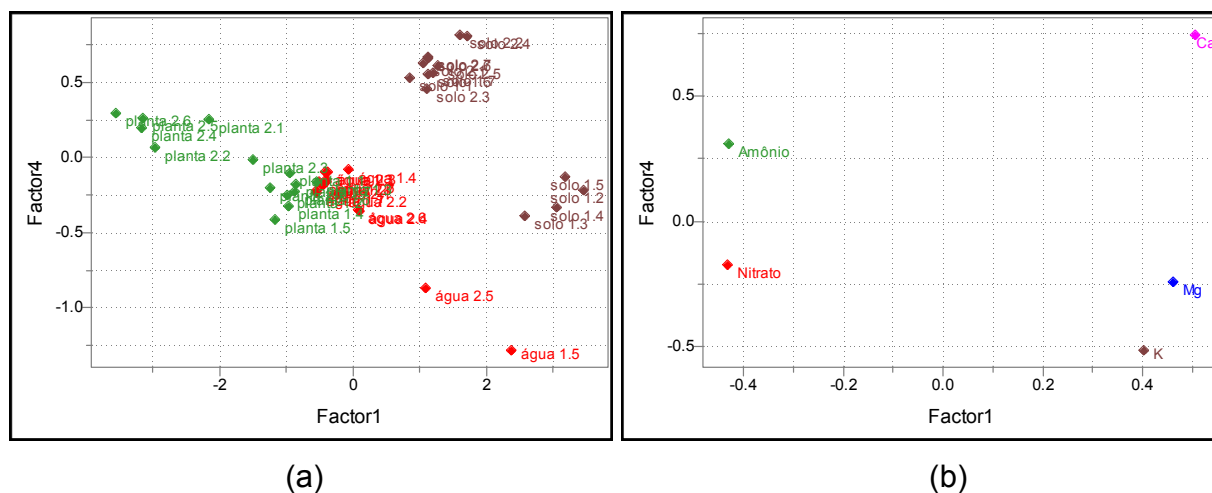


FIGURA 6.16: Gráfico de escores (a) e pesos (b) para o sistema solo arenoso (pontos marrons) – planta (pontos verdes) – lixiviado (pontos vermelhos).

6.4 – Efeito da vinhaça na produção de matéria seca (MS) da alfafa

O potássio é fornecido às plantas nas formas de cloreto de potássio e sulfato de potássio (LUCHESE *et al.*, 2001). A utilização da vinhaça como fonte de potássio reduziria custos de produção, já que é um resíduo produzido em grande quantidade.

A vinhaça tem sido muito utilizada nas plantações de cana-de-açúcar, porém outras culturas podem ser cultivadas próximas a usinas e beneficiar-se desse subproduto, como é o caso da alfafa. Nesta parte do trabalho avaliou-se o uso da vinhaça como fonte de potássio na produção de alfafa no solo de característica argilosa e também no solo de característica arenosa. Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), teste F, e regressão a 5 % de significância.

A produção de matéria seca foi influenciada tanto pelos tratamentos quanto pelo tipo de solo.

No solo argiloso (Figura 6.17), a adubação com K_2SO_4 produziu mais MS do que a adubação com KCl. Em relação à testemunha, os tratamentos com adição de 150 mg kg^{-1} de K_2SO_4 ou KCl, apresentaram aumentos de 54 % e 18 %, respectivamente. A adubação com vinhaça aumentou significativamente a produção de massa seca. Quando comparada à testemunha, a adição de $750 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de vinhaça produziu incremento de 86 % na MS. Quando comparado aos outros tratamentos, $300 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de vinhaça já apresentou resultados superiores ao tratamento com KCl, enquanto somente a partir da adição de $600 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de vinhaça a produção foi maior que o tratamento com K_2SO_4 , quando apresentou aumento de 20 % no teor de MS.

Esse aumento na produção de alfafa no solo argiloso quando adubado com vinhaça comparado com a adubação mineral era visível, e está ilustrado na Figura 6.18 e na Figura 6.19 que mostra as raízes de um vaso que recebeu adição de vinhaça e outro que não recebeu tratamento (testemunha).

No solo arenoso, houve aumento na produção de MS com aplicação de KCl, K_2SO_4 e vinhaça (Figura 6.20). Com relação aos tratamentos com vinhaça, a produção aumentou 236 % e 334 % quando foram adicionados ao solo $150 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ e $600 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$, respectivamente. Em termos comparativos, nesse tipo de solo com alto teor de areia, a produção de MS total com a adubação com K_2SO_4 foi maior que a adubação com KCl, porém inferiores as doses superiores a $150 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de vinhaça.

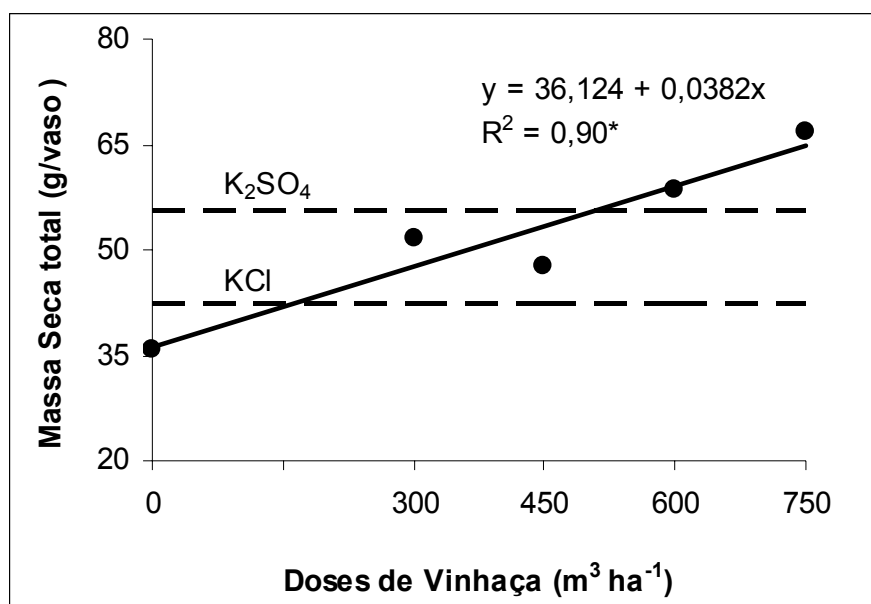


FIGURA 6.17: Produção de matéria seca de alfafa cultivada em solo argiloso e adubada com vinhaça, KCl e K₂SO₄.



FIGURA 6.18: Efeito da vinhaça na produção de alfafa. Da esquerda para direita: adubação com 750 m³ ha⁻¹ de vinhaça, adubação com KCl e testemunha.



FIGURA 6.19: Perfil das raízes em solo tratado com vinhaça (vaso à esquerda) e testemunha.

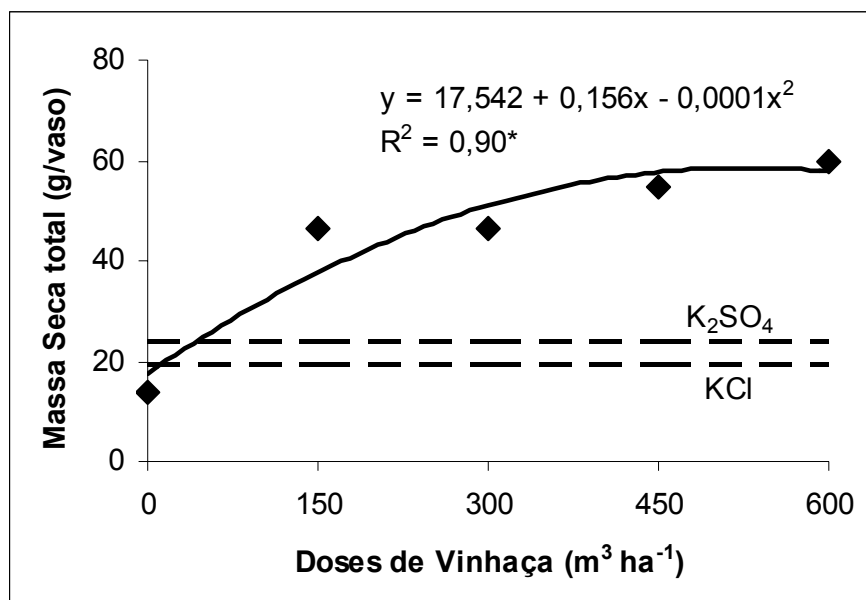


FIGURA 6.20: Produção de matéria seca de alfafa cultivada em solo arenoso e adubada com vinhaça, KCl e K_2SO_4 .

Capítulo 7

Conclusões

7 – Conclusões

As sondas com os sensores íon seletivos empregadas para análises de solo *in situ* permitiram o monitoramento dos íons nitrato e potássio com eficiência. O comportamento dos sensores apresentou concordância com os resultados obtidos pelos procedimentos analíticos convencionais, mostrando a viabilidade do uso das sondas no monitoramento do solo.

Para os sensores de fósforo, foram observadas similaridades entre o comportamento do sensor e o método colorimétrico utilizado para comparação somente para o solo testemunha. Esse fato pode ter ocorrido devido ao pequeno número de amostras utilizadas para comparação e à possível sensibilidade da membrana sensora à vinhaça adicionada ao solo, o que pode ter afetado a estrutura da membrana.

A presença de íons potássio em excesso originados da vinhaça interferiu na resposta do sensor de amônio. A nonactina respondeu tanto ao íon amônio como ao íon potássio.

Ambos os solos tratados com vinhaça apresentaram aumento nos teores de potássio, cálcio e magnésio, também apresentaram aumentos na CTC, na saturação por bases e no pH, e ambos apresentaram diminuição do teor de alumínio, na acidez total e na saturação por alumínio, indicando que a vinhaça pode reduzir os efeitos tóxicos causados pelo alumínio.

Também foi observado que entre uma coleta e outra houve redução dos teores dos nutrientes do solo, indicando uma possível lixiviação ou a retirada dos nutrientes pela planta.

A utilização da vinhaça como adubo para a alfafa se mostrou promissora, haja vista que houve aumento de potássio nos teores foliares da alfafa cultivada nos dois tipos de solo e que o aumento na produção de matéria seca quando adubada com a vinhaça foi comparativamente superior aos tratamentos com KCl e K₂SO₄, fontes comumente utilizadas na adubação. Desse modo, a vinhaça pode substituir com vantagens a utilização de adubos minerais no cultivo da alfafa e com isso reduzir os custos com adubação.

A vinhaça, nas doses utilizadas, pode ser considerada fonte de contaminação de águas subterrâneas, já que os teores de nitrato e amônio encontrados

no lixiviado de ambos os solos estudados foram superiores aos permitidos pela Resolução CONAMA 357, o que também pode ser confirmado pela elevada condutividade do lixiviado.

Capítulo 8

Referências Bibliográficas

8 – Referências Bibliográficas

ADAMCHUK, V. I.; HUMMEL, J. W.; MORGAN, M. T. & UPADHYAYA, S. K. "On-the-go soil sensors for precision agriculture". *Computers Electronics Agriculture*, **44**: 71, 2004.

ADAMCHUK, V. I.; LUND, E. D.; SETHURAMASAMYRAJA, B.; MORGAN, M. T.; DOBERMANN, A. & MARX, D. B. "Direct measurement of soil chemical properties on-the-go using ion-selective electrodes". *Computers Electronics Agriculture*, **48**: 272, 2005.

ANÁLISE EDITORAIL, disponível em: <http://www.analisecomercioexterior.com.br>, acessado em 02/06/2008.

ARTIGAS, J.; JIMENEZ, C.; LEMOS, S. G.; NOGUEIRA, A. R. A.; TORRE-NETO, A. & ALONSO, J. "Development of a screen-printed thick-film nitrate sensor based on a graphite-epoxy composite for agricultural applications". *Sens. Actuators B*, **88**: 337, 2003.

BALLESTEROS, E.; RIOS, A. & VARLCÁRCEL, M. "Integrated Automatic Determination of Nitrate, Ammonium and Organic Carbon in Soil Samples". *Analyst*, 122:pp., 1997.

BARKÓCZI, M.; SZAKÁL, P.; SCHMIDT, R.; LESNY, J. & BEKE, D. "Beneficial and harmful effects using vinasse". *Cereal Res. Commun.*, **33** (2):221, 2007.

BASSETT, R. C.; SENNEY R. C.; JEFFERY G. H. & MENDHAM J. *Análise inorgânica quantitativa*, Rio de Janeiro, Editora Guanabar S.A., 1981.

BRADY, N. C. *Natureza e Propriedades dos Solos*. Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 1983. p. 645.

BRENES, N.; QUIGLEY, M. N. & REID, W. S. "Determination of soil pH using a laboratory robot". *Analytica Chimica Acta*, **310**: 319, 1995.

BRITO, F. L. & ROLIM, M. M. "Comportamento do efluente do solo fertirrigado com vinhaça". *Agropecuária Técnica*, **26** (1): 60, 2005.

BÜHLMANN, P.; PRETSCH, E. & BAKKER, E. "Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 2. Ionophores for potentiometric and optical sensors". *Chemical Reviews*, **98**: 1593, 1998.

CACERES, E. J. B.. *Disseny, Construcció i Avaluació D'Analitzadors per a la Monitorització Mediambiental*. Bellaterra, Universidade Autônoma de Barcelona, 2001. Tese de doutorado.

CAMARGO, O. A.; VALADARES, J. M. A. S. & GERALDI, R. N. *Características Químicas e Físicas de Solo que recebeu Vinhaça por longo tempo*. Boletim Técnico 76, Instituto Agrônomo de Campinas, 1983. p. 30.

- CARDOSO, E. J. B.N; TSAI, S. M. & NEVES, M. C. P. *Microbiologia do Solo*, Campinas, Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 1992.
- CATRALL, R.W. *Chemical Sensors*. Oxford University: New York, 1997.
- CHEN, Z.; GRIERSON, P. & ADAMS, M. A. "Direct determination of phosphate in soil extracts by potentiometric flow injection using a cobalt wire electrode". *Analytica Chimica Acta*, **363**: 191, 1998.
- COLLINS, M.; LANG, D. J.; KELLING, K. A. "Effects of phosphorus, potassium and sulfur on alfalfa nitrogen-fixation under field conditions". *Agronomy Journal*, **78** (6): 959, 1986.
- DOMÉNECH, X. *Química del Suelo*. Miraguano: Madrid, 1995.
- EDMONDS, T.E. & COUTTS G. "Flow-injection analysis for determining soil-pH". *Analyst*, **108**: 1013, 1983.
- ESTELA, J. M. & CERDÀ V. "Flow analysis techniques for phosphorus: an overview", *Talanta*, **66**: 307, 2005.
- FERNANDES, J. C. B.; KUBOTA, L. T. & NETO, G. O. "Eletrodos Íon-Seletivos: Histórico, Mecanismo de resposta, Seletividade e Revisão dos Conceitos". *Química Nova*, **24** (1): 120, 2001.
- FERREIRA, A. M. R.; LIMA, J. L. F. C & RANGEL, A. O. S. S. "Potentiometric determination of total nitrogen in soils by injection analysis with a gas-diffusion unit", *Aust. J. Soil Res.*, **34**: 503, 1996.
- FREIRE, W. J. & CORTEZ, L. A. B. *Vinhaça de cana-de-açúcar*. Guaíba, Agropecuária, 2000. p. 203.
- FERREIRA, M. M. C. "Multivariate QSAR". *J. Braz. Chem. Soc.*, **13** (6): 742, 2002.
- FOLHA DE SÃO PAULO, "Utilização de poluente para adubação preocupa Cetesb", publicado em 01/06/2008.
- GEMTOS, T. A.; CHOULIARAS, N. & MARAKIS, St. "Vinasse rate time os application and compaction effect on soil properties and durum wheat crop", *J. Agric. Engeng. Res.*, **73**: 283, 1999.
- GLÓRIA, N. A. & ORLANDO FILHO, J. "Aplicação da vinhaça como fertilizante". *Boletim Técnico Planalsucar*, **5** (1), 1983. p. 38.
- GUILHERME, L. R. G. "Causas da baixa fertilidade". *DBO Agrotecnologia*, **2**: 6, 2005.

- GUNKEL, G.; KOSMOL, J.; SOBRAL, M.; ROHN, H.; MONTENEGRO, S. & AURELIANO, J. "Sugar cane industry as a source of water pollution – case study on the situation in Ipojuca River, Pernambuco, Brazil". *Water Air Soil Pollut*, **180**:261, 2007.
- PIROUETTE GUIDE, Infometrix, Inc. Exploratory Analysis in *Pirouette® User Guide*, Infometrix: Woodinville, **2001**, p. 4-1
- PULGARÍN, G. A. & NARANJO, J. C. P. "Determinación de nitratos y amonio em muestras de suelo mediante el uso de electrodos selectivos". *Rev. Fac. Nat. Agr. Medellín*, **58** (1): 2733, 2005.
- HARVEY, D. *Modern Analytical Chemistry*, McGraw-Hill, 2000.
- HULANICKI, A.; GLAB, S. & INGMAN, F. "Chemical sensors definitions and classification". *Pure and Applied Chemistry*, **63** (9): 1247, 1991.
- ITO, S.; BABA, K.; ASANO, Y.; TAKESAKO, H. & WADA, H. "Development of a nitrate ion-selective electrode based on an Urushi matrix membrane and its application to the direct measurement of nitrate-nitrogen in upland soils". *Talanta*, **43**:1869, 1996.
- KEMPERS, A. J.; KOK, C. J. "Re-examination of the determination of ammonium as the indophenol blue complex using salicylate". *Analytica Chimica Acta*, **221**: 147, 1989.
- KIM, H. J.; HUMMEL, J. W. & BIRRELL, S. J. "Evaluation of nitrate and potassium ion-selective membranes for soil macronutrient sensing". *Transactions of the Asabe*, **49** (3): 597, 2006.
- KIM, H.J.; HUMMEL, J. W.; SUDDUTH, K. A. & MOTAVALLI, P. P. "Simultaneous analysis of soil macronutrients using ion-selective electrodes". *Soil Sci.Soc. Am. J.*, **71** (6): 1867, 2007.
- KINCHELOE, S. *Efficient Fertilizer Use: the Soil Defined*. Disponível em <http://www.back-to-basics.net/efu/efu.html>, acessado em 03/04/2008.
- KRUG, F. J. *Métodos de Preparo de Amostras – Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar*. Piracicaba, 2008.
- LEAL, J. R.; NUNES, M. R.; & VELLOSO, A. C. X. "Efeito da vinhaça na lixiviação de nutrientes do solo. II. fosfato". *Pesq. Agrop. Bras.*, **17** (2):177, 1982.
- LEMOS, S. G.; NOGUEIRA, A. R. A. & SOUZA, G. B. *Determinação de Formas Inorgânicas de Nitrogênio por Análise em Fluxo*. São Carlos, Embrapa Pecuária Sudeste, 2002, p. 21.
- LEMOS, S. G.; NOGUEIRA, A. R. A & TORRE-NETO, A. "A agricultura na era da informação: desafios e propostas para automação em análises de solo", *Analytica*, **08**: 42, 2004a.

LEMOS, S. G.; NOGUEIRA, A. R. A.; TORRE-NETO, A.; PARRA, A.; ARTIGAS, J. & ALONSO, J. "In-soil potassium sensor system". *J. Agric. Food Chem.*, **52** (19): 5810, 2004b.

LEMOS, S. G. *Análise em Fluxo e Análise In Situ como Estratégias de Melhoria da Seqüência Analítica de Amostras Agronômicas*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2005. Tese de doutorado, 197p.

LEMOS, S. G.; NOGUEIRA, A. R. A.; TORRE-NETO, A.; PARRA, A. & ALONSO, J. "Soil calcium and pH monitoring sensor system". *J. Agric. Food Chem.*, **55** (12): 4658, 2007.

LEMOS, S. G.; MENEZES, E. A.; CHAVES, F. S.; NOGUEIRA, A. R. A.; TORRE-NETO, A.; PARRA, A. & ALONSO, J. "In situ soil phosphorus monitoring probe". *Commun. In Soil Sci. Plant Anal.*, no prelo, 2008.

LEPSCH, I. F. "Perfil do Solo". IN: *Elementos de pedologia*. MONIZ, A. C. Rio de Janeiro, LTC, 1975. cáp. 27.

LOPES, A. S. *Manual de Fertilidade do Solo*. Piracicaba, ANDA/POTAFÓS, 1989.

LOWNSOHN, D. & BERTOTTI, M. "Sensores Eletroquímicos: Considerações sobre Mecanismos de Funcionamento e Aplicações no Monitoramento de Espécies Químicas em Ambientes Microscópicos". *Química Nova*, **29** (6): 1318, 2006.

LUCHESE, E. B.; FAVERO, L. O. B. & LENZI, E. *Fundamentos da Química do Solo*. Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 2001. p. 182.

LUZ, P. H. C. *Novas Tecnologias no Uso da Vinhaça e Alguns Aspectos Legais*. Disponível em

[http://www.potafos.org/ppiweb/pbrazil.nsf/926048f0196c9d4285256983005c64de/6d4452a7dc2e1483032570d8003f1509/\\$FILE/Anais%20Pedro%20Henrique%20de%20C%20Luz.pdf](http://www.potafos.org/ppiweb/pbrazil.nsf/926048f0196c9d4285256983005c64de/6d4452a7dc2e1483032570d8003f1509/$FILE/Anais%20Pedro%20Henrique%20de%20C%20Luz.pdf), acessado em 19/09/2006.

MADEJÓN, E.; LÓPEZ, R.; MURILLO, J. M. & CABRERA, F. "Agricultural use of three (sugar-beet) vinasse composts: effect on crops and chemical properties of a Cambisol soil in the Guadalquivir river valley (SW Spain)". *Agric. Ecos. Environ.*, **84**:55, 2001.

MADOU, M. J. & MORRISON S. R. *Chemical Sensing With Solid-State Devices*. San Diego, Academic Press, 1989.

MALAVOLTA, E. *Elementos da nutrição Mineral de Plantas*. São Paulo, Editora Agronômica Ceres, 1980. p. 251.

MALAVOLTA, E. *Manual de Química Agrícola: adubos e adubação*. São Paulo, Editora Agronômica Ceres, 1981.

MALAVOLTA E., VITTI, G. C. & DE OLIVEIRA, S.A. *Avaliação do Estado Nutricional das Plantas Princípios e Aplicações*. Piracicaba, K & P Potafos, 1989.

MALAVOLTA E. *Fertilizantes e seu Impacto Ambiental: Micronutrientes e Metais Pesados, Mitos, Mistificação e Fatos*. São Paulo, ProduQuímica, 1994. p. 153.

MALAVOLTA, E.; PIMENTEL-GOMES, F. & ALCARDE, J. C. *Aubos e Adubações*. São Paulo, Nobel, 2000. p. 200.

MANAHAN, S. E. *Fundamentals of Environmental Chemistry*. Boca Raton, CRC Press, 2001. p. 993.

MARSCHNER, H. *Mineral Nutrition for Higher Plants*. Londres, Academic Press, 1995. p. 889.

MENEZES, E. A. *Determinação In Situ Fósforo, Nitrato e Amônio em Solo*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2006. Dissertação de Mestrado, 102p.

MEURER, E. J. *Fundamentos de Química do Solo*. Porto Alegre, Editora Gênese, 2000. p.174.

MILHAM, P. J.; AWAD, A. S.; PAUL, R.E. & BULL, J, H. "Analysis of plants, soils and waters for nitrate by using an ion-selective electrode". *Analyst*, **95**: 751, 1970.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, "Agronegócio Brasileiro: Uma Oportunidade de Investimentos", disponível em: <http://www.agricultura.gov.br>, acessado em 08/06/2008.

MOODY, G. J. & THOMAS, J. D. R. "Poly(Vinyl Chloride) Matrix Membrane Ion-Selective Electrodes". IN: *Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry vol. 1*. FREISER, H. (Ed). Nova Iorque, Plenum Press, 1978, cap. 4.

MOREIRA, A.; BERNARDI, A. C. C.; RASSINI, J. B.; FERREIRA, R. P. & OLIVEIRA, P. P. A. *Fertilidade do solo e estado nutricional da alfafa cultivada nos trópicos*, Documentos 67, Embrapa Pecuária Sudeste, 2007. p. 40.

NOGUEIRA, A. R. A.; SOUZA, G. B.; BATISTA, L. A. R. "Determinação espectrofotométrica de nitrogênio em digeridos de plantas em sistema de análise por injeção em fluxo". *Quím.Nova*. **19** (1): 33, 1996.

NOGUEIRA, A. R. A. & SOUZA, G. B. *Manual de Laboratórios: Solos, Água, Nutrição Vegetal, Nutrição Animal e Alimentos*. São Carlos, Embrapa Pecuária Sudeste, 2005. p. 334.

NORMA CETESB P4.231 – "Vinhaça – Critérios e Procedimentos para Aplicação no Solo Agrícola – de março de 2005", disponível em: http://www.orplana.com.br/corpo_legislacao_orplana_24.asp. Acessado em 28/08/2007.

NUERNBERG, N. J. "Técnicas de produção de alfafa". *Anais do Congresso Brasileiro de Pastagens*. Piracicaba – SP, 1986. vol 1, p. 145-160.

NUNES, M. R.; LEAL, J. R. & VELLOSO, A. C. X.. “Efeito da vinhaça na lixiviação de nutrientes do solo. III. Potássio, cálcio e magnésio”. *Pesq. Agrop. Bras.*, **17** (3):371, 1982.

ORLANDO FILHO, J. *Nutrição e adubação da cana-de-açúcar no Brasil*. Piracicaba, IAA/Planalsucar, 1983. p; 369.

PAULA, M. B.; CARVALHO, V. D. & NOGUEIRA, F. D. “Efeitos da vinhaça na produção e qualidade da cebola em solo de baixo potencial de produtividade”. *Pesq. Agrop. Bras.*, **27**:389, 1992.

PAULA, M. B.; HOLANDA, F. S. R.; MESQUITA, H.A. & CARVALHO, V. D. “Uso da vinhaça no abacaxizeiro em solo de baixo potencial de produção”. *Pesq. Agrop. Bras.* **34**:1217, 1999.

PEREIRA, J. P.; ALVARENGA, E. M.; TOSTES, J. R. P. & FONTES, L. E. F. “Efeito da adição de diferentes dosagens de vinhaça a um Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico na germinação e vigor de sementes de milho”. *R. Bras. Sementes*, **14**:147, 1992.

QUAGGIO, J. A. & VAN RAIJ, B. “Comparação de métodos rápidos para a determinação da matéria orgânica em solos”. *R. Bras. Cienc. Solo*, **3**: 184, 1979.

RASSINI, J. B. *Alfafa (Medicago sativa L.): Estabelecimento e Cultivo no Estado de São Paulo*, Circular Técnica 15, Embrapa Pecuária Sudeste, 1998. p.27.

RESOLUÇÃO CONAMA 357, disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama>.

ROSA, A. H. & ROCHA, J. C. “Fluxos de matéria e energia no reservatório solo: da origem à importância para a vida”. *Química Nova na Escola*, Cadernos Temáticos nº 5, 2003.

ROVER JÚNIOR, L.; OLIVEIRA NETO, G.; LIMA, J. L. F. C. & MONTENEGRO, M. C. B. S. M. “Construção e Avaliação de um Eletrodo Tubular Íon-Seletivo a Amônio com Ionóforo Nonactina”. *Quím. Nova*, **19** (5): 549, 1996.

RUZICKA, J.; HANSEN, E.H. & ZAGATTO, A. “Flow injection analysis : Part VII. Use of ion-selective electrodes for rapid analysis of soil extracts and blood serum. Determination of potassium, sodium and nitrate”. *Analytica Chimica Acta*, **88** (1): 1, 1977.

SCOT CONSULTORIA, disponível em: <http://www.scotconsultoria.com.br>, acessado em 01/07/2008.

SENA, M. M.; POPPI, R. J.; FRIGHETTO, R. T. S.; & VALARINI, P. J. “Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos”. *Quím. Nova*, **23** (4): 547, 2000.

SKOOG, D A.; HOLLER, F. J. & NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*, Porto Alegre, Bookman, 2002.

SMOLINSKI, A.; WALCZAK, B. & EINAX, J. "Hierarchical clustering extended with visual complements for interpretation of environmental data set". *Intell. Lab. Syst.*, **64**: 45, 2002.

SOUSA, D. M. G.; MIRANDA, L. N. & OLIVEIRA, S. A. "Acidez do Solo e sua Correção". IN: *Fertilidade do Solo*. NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B. & NEVES, J. C. L. (Eds). Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 205-274.

STRADIOTTO, N. R.; YAMANAKA, H. & ZANONI, M. V. "Electrochemical Sensors: A Powerful Tool in Analytical Chemistry". *J. Braz. Chem. Soc.*, **14**(2): 159, 2003.

STRAUCH, J. C. M. "Estudo da viabilidade técnica-econômica para implantação da agricultura de precisão na cultura de soja sob rotação de culturas em plantio direto na região de Campos Gerais – PR". Disponível em : <http://www.cnps.embrapa.br/search/pesqs/proj07/home.html>.

TEJADA, M. & GONZALEZ, J. L. "Beet vinasse applied to wheat under dryland conditions affects soil properties and yield". *Europ. J. Agronomy*, **23**:336, 2005.

TSCHIEDEL, M. & FERREIRA, M. F. "Introdução à agricultura de precisão: conceitos e vantagens". *Ciência Rural*, **32** (1): 159, 2002.

TORRES, P.; GARCÍA –MESA, J. A.; LUQUE DE CASATRO M. D. & VALCÁRCEL M. "Determination of soil pH by use of robotic station". *Journal os Analytical Chemical*, **346**, 704, 1993.

TORRES, K. Y. C.; MARZAL, P. C.; KUBOTA, L. T. & BAKKER, E. "Recentes Avanços e Novas Perspectivas dos Eletrodos Íon-Seleativos". *Química Nova*, **29**(5):1094, 2006.

UFSM, Apostilas, disponível em: http://www.ufsm.br/petagonomia/apostilas/adubacaoorganica_ufu.pdf, acessado em 03/12/2007

UMEZAWA, Y.; BÜHLMANN, P.; UMEZAWA, K.; TOHDA, K. & AMEMIYA, S. "Potentiometric Selectivity Coefficients of Íon-Selective Electrodes Part 1. Inorganic Cations", *Pure and Applied Chemistry*, **72** (10): 1851, 2000.

UNICA - União da Indústria de Cana-de-Açúcar, disponível em: <http://www.portalunica.com.br>, acessado em 23/04/2008.

VAN RAIJ, B. *Fertilidade do Solo e Adubação*. Piracicaba, Editora Agronômica Ceres, 1991. p. 343.

VAN RAIJ, B; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H. & QUAGGIO. *Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais*. Campinas, Instituto Agronômico, 2001. p. 285.

VELLOSO, A. C. X.; NUNES, M. R. & LEAL, J. R. "Efeito da vinhaça na lixiviação de nutrientes do solo. I. nitrato e amônio". *Pesq. Agrop. Bras.*, **17** (1):51, 1982.

VILLALBÍ, I.; VIDALI, M. *Análisis de Suelos e Foliares: Interpretación y Fertilización*. Fundación Caja de Pensiones, 1988.

ZAGATTO, E. A. G.; JACINTHO, A. O.; REIS, B. F.; FRUG, F.; BERGAMIN FILHO, H.; PESSENDA, L. C. R.; MORTATTI, J. & GINÉ, M. F. *Manual de Análises de Plantas e Águas Empregando Sistemas de Injeção em Fluxo*. Piracicaba, 1981. p. 45.

YASUHARA, T. & NOKIHARA, K. "High-throughput analysis of total nitrogen content that replaces the classic Kjeldahl method". *J. Agric Food Chem.*, **49**: 4581, 2001.

WANG, J. *Analytical Electrochemistry*, New York, Wiley-VCH, 2001. p. 223.

Apêndices

TABELA 1: Resultados das análises do solo argiloso – tratamentos com vinhaça, KCl e K₂SO₄.

tratamento	coleta	pH	DP	MO	DP	P	DP	K	DP	Ca	DP	Mg	DP	Al	DP
----- mg kg ⁻¹ -----															
0	1	5,05	0,13	64750	7847,50	252,75	153,52	72,34	3,91	1437,87	497,75	227,93	80,25	22,49	5,19
300	1	5,65	0,26	63000	5944,18	188,00	61,94	2358,83	1098,21	1868,73	569,97	294,78	144,64	4,50	8,99
450	1	5,98	0,10	72250	6500,00	125,00	76,38	3083,19	1752,79	2089,17	390,44	395,07	25,30	0,00	0,00
600	1	6,08	0,25	59750	6396,61	225,00	112,40	3198,54	1773,29	1788,57	250,50	364,68	22,19	0,00	0,00
750	1	6,18	0,10	65500	9469,25	119,25	58,04	3807,56	1024,74	1968,93	417,61	331,25	101,89	0,00	0,00
KCl	1	5,08	0,38	63750	2629,96	218,00	159,38	536,67	283,62	1683,36	267,37	212,73	21,05	6,75	8,61
K ₂ SO ₄	1	5,20	0,10	65666	7637,63	207,67	25,70	318,03	192,93	1850,36	491,83	283,64	37,14	14,99	5,19
0	2	5,38	0,21	62500	11090,54	45,50	43,59	66,47	54,74	1518,03	354,50	212,73	40,32	2,25	4,50
300	2	5,80	0,14	58750	5560,28	67,50	29,96	312,82	89,74	1798,59	216,69	331,25	46,95	0,00	0,00
450	2	5,73	0,10	705000	10598,74	65,25	81,20	363,65	167,94	1683,36	191,52	267,43	73,61	0,00	0,00
600	2	5,88	0,10	64750	6020,80	118,75	102,67	323,57	166,40	1698,39	191,08	419,38	70,53	2,25	4,50
750	2	6,10	0,08	63750	1258,31	26,00	6,48	343,12	203,04	1908,81	670,74	461,93	185,42	2,25	4,50
KCl	2	5,28	0,46	59750	3593,98	20,00	2,58	78,20	37,91	1588,17	303,65	224,89	63,16	8,99	7,34
K ₂ SO ₄	2	5,50	0,17	64000	7549,83	30,67	10,41	39,10	0,00	1716,76	273,55	206,65	43,83	0,00	0,00

DP = desvio padrão

tratamento	coleta	H+Al	DP	CTC	DP	S	DP	V	DP	m	DP	N-NO ₃ ⁻	DP	N-NH ₄ ⁺	DP
----- mmol _c dm ⁻³ -----															
----- % -----															
----- mg kg ⁻¹ -----															
0	1	55,50	14,06	148,00	30,81	92,50	31,03	61,00	13,11	2,75	1,50	128,14	75,93	60,56	67,99
300	1	27,75	7,80	205,50	51,31	177,75	57,27	85,25	7,37	0,25	0,50	136,54	84,55	36,22	17,89
450	1	24,00	3,74	239,25	40,65	216,00	39,10	90,00	2,16	0,00	0,00	89,50	54,45	27,06	14,08
600	1	21,75	2,06	223,00	48,73	201,25	49,76	89,75	3,40	0,00	0,00	105,55	70,04	37,60	12,90
750	1	17,75	2,50	240,75	51,10	223,00	49,96	92,25	1,50	0,00	0,00	117,76	15,99	28,05	1,61
KCl	1	41,00	18,46	155,75	28,39	115,50	19,60	74,25	8,62	0,75	0,96	168,92	71,08	35,47	28,08
K ₂ SO ₄	1	40,00	6,24	164,00	19,08	124,00	21,93	75,00	5,57	1,67	0,58	155,05	23,66	45,66	17,90
0	2	41,00	2,58	136,00	17,80	95,00	20,31	69,50	5,45	0,25	0,50	9,37	11,89	2,11	2,97
300	2	30,50	3,79	155,50	15,02	125,00	13,98	80,50	2,38	0,00	0,00	15,74	13,53	3,03	4,27
450	2	31,25	3,40	146,25	16,19	115,00	15,38	78,50	2,89	0,00	0,00	26,05	5,21	2,72	3,52
600	2	35,00	13,24	162,50	15,46	127,50	4,80	78,75	5,68	0,00	0,00	15,33	15,04	3,03	4,28
750	2	24,00	3,56	165,75	50,03	145,25	52,28	84,50	4,80	0,00	0,00	9,22	7,29	0,91	0,19
KCl	2	47,00	18,71	147,00	6,06	99,75	20,06	68,00	13,14	1,00	1,41	5,82	7,25	0,37	0,26
K ₂ SO ₄	2	41,67	4,73	145,33	6,81	103,67	10,07	71,33	4,62	0,00	0,00	2,76	2,60	0,49	0,12

DP = desvio padrão

TABELA 2: Resultados das análises do solo arenoso – tratamentos com vinhaça, KCl e K₂SO₄.

tratamento	coleta	pH	DP	MO	DP	P	DP	K	DP	Ca	DP	Mg	DP	Al	DP
----- mg kg ⁻¹ -----															
0	1	4,75	0,13	29000	1414,21	383,50	66,56	64,52	19,55	681,36	166,06	234,00	40,16	31,48	5,19
300	1	5,98	0,39	33250	3593,98	398,50	82,33	2061,65	947,43	1267,53	395,21	291,74	85,96	0,00	0,00
450	1	5,70	0,23	32750	3304,04	363,50	40,83	1619,80	314,30	906,81	88,68	246,16	30,39	0,00	0,00
600	1	5,88	0,17	34250	1892,97	308,75	8,96	1967,81	164,18	1177,35	107,76	276,55	92,78	0,00	0,00
750	1	5,88	0,24	32000	2943,92	336,50	17,77	1998,11	283,01	1177,35	120,66	218,81	32,92	0,00	0,00
KCl	1	4,98	0,34	27750	1707,83	350,50	71,44	173,03	53,17	706,41	219,15	227,93	25,06	15,74	11,32
K ₂ SO ₄	1	4,97	0,38	29333	4725,82	417,33	19,55	250,25	47,57	741,48	20,04	206,65	24,31	20,99	10,39
0	2	5,33	0,22	27750	2061,55	10,00	1,63	30,30	9,78	576,15	62,04	167,15	30,39	2,25	4,50
300	2	5,90	0,29	29500	1000,00	34,50	10,08	144,68	105,07	776,55	234,49	224,89	78,47	0,00	0,00
450	2	5,45	0,40	26750	2217,36	25,75	2,99	161,30	24,60	546,09	147,60	167,15	46,95	4,50	8,99
600	2	5,63	0,43	26250	500,00	24,75	2,36	185,73	25,24	801,60	200,40	234,00	83,85	0,00	0,00
750	2	5,63	0,41	26250	2362,91	46,50	7,05	219,95	18,72	646,29	185,39	158,03	29,78	0,00	0,00
KCl	2	5,33	0,22	29000	2943,92	13,25	4,27	30,30	9,78	601,20	116,85	176,26	41,52	2,25	4,50
K ₂ SO ₄	2	5,33	0,42	28667	3055,05	33,00	8,72	35,19	0,00	601,20	100,20	174,24	30,59	3,00	5,19

DP = desvio padrão

tratamento	coleta	H+Al	DP	CTC	DP	S	DP	V	DP	m	DP	N-NO ₃ ⁻	DP	N-NH ₄ ⁺	DP
----- mmol _c dm ⁻³ -----															
----- % -----															
----- mg kg ⁻¹ -----															
0	1	41,25	2,50	96,25	8,38	55,00	10,46	56,75	6,40	6,00	2,45	130,25	26,04	42,19	15,36
300	1	18,25	3,86	158,50	45,49	139,75	49,20	87,00	5,83	0,00	0,00	90,83	16,64	28,13	12,18
450	1	22,25	2,99	129,25	9,32	106,50	9,98	82,50	2,38	0,00	0,00	70,45	26,24	38,44	15,52
600	1	18,75	2,50	150,75	13,72	131,75	13,74	87,50	1,91	0,00	0,00	126,09	37,45	33,31	7,49
750	1	18,75	2,99	146,50	7,19	127,75	10,44	87,50	2,65	0,00	0,00	53,84	19,41	35,73	7,38
KCl	1	35,75	7,09	93,75	5,68	58,50	12,79	61,75	10,08	3,00	2,16	86,63	48,05	36,13	8,43
K ₂ SO ₄	1	35,33	6,43	95,67	8,39	60,67	1,53	63,33	4,16	3,67	1,53	86,42	23,98	20,54	2,46
0	2	29,50	2,52	72,75	4,35	43,25	4,99	59,25	4,65	0,75	1,50	4,17	2,78	6,11	1,61
300	2	18,00	2,94	79,25	14,24	60,50	17,06	76,25	6,95	0,00	0,00	2,09	1,39	6,11	1,61
450	2	25,00	6,38	70,00	6,83	45,00	11,52	63,75	10,90	1,25	2,50	2,78	3,93	7,50	2,27
600	2	22,75	6,24	86,75	19,75	63,75	16,44	73,00	6,68	0,00	0,00	2,09	2,66	5,42	1,39
750	2	23,00	6,06	73,75	7,27	50,75	11,50	68,50	9,95	0,00	0,00	1,39	1,61	6,81	1,39
KCl	2	24,75	7,76	70,00	11,60	45,25	8,77	64,50	8,89	0,50	1,00	2,09	1,39	5,42	1,39
K ₂ SO ₄	2	28,33	5,51	73,33	6,81	45,33	4,62	61,67	5,51	0,67	1,15	0,93	1,61	5,65	1,61

DP = desvio padrão

TABELA 3: Resultados das análises da alfafa (solo argiloso) – tratamentos com vinhaça, KCl e K₂SO₄.

tratamento	coleta	g kg ⁻¹								mg kg ⁻¹							
		Ca	DP	K	DP	Mg	DP	Na	DP	P	DP	N total	DP	Al	DP	Ba	DP
0	1	14,74	2,82	25,42	7,47	4,32	0,69	0,29	126,53	1,91	0,14	41,19	2,65	82,99	32,60	14,76	3,42
300	1	11,79	1,29	40,62	3,40	3,14	0,20	0,06	2,82	2,55	0,49	40,48	5,68	100,78	33,58	9,56	2,07
450	1	12,18	2,08	46,07	3,39	2,89	0,68	0,04	31,24	2,39	0,76	45,31	3,45	106,95	27,83	7,55	3,30
600	1	12,96	0,88	44,29	4,70	3,44	0,33	0,05	11,75	2,54	0,43	44,63	2,64	51,30	33,69	7,40	1,50
750	1	11,91	1,83	45,39	2,00	2,92	0,28	0,05	8,47	2,33	0,26	43,64	1,01	63,99	4,61	7,06	1,16
KCl	1	14,34	2,81	33,24	5,54	3,33	0,37	0,18	89,59	1,99	0,32	40,63	2,61	63,96	7,02	13,54	2,96
K ₂ SO ₄	1	13,56	1,45	21,36	5,37	3,72	0,56	0,14	45,84	1,78	0,19	38,51	0,46	106,44	68,45	13,99	1,86
0	2	25,73	2,32	7,67	1,83	7,29	1,09	0,13	48,10	1,39	0,17	24,16	2,43	37,22	-	30,78	2,79
300	2	16,17	1,48	28,68	3,49	3,42	0,22	0,03	9,66	1,77	0,37	26,63	2,69	46,04	10,29	23,92	2,44
450	2	15,18	1,45	33,18	2,15	2,87	0,24	0,03	3,17	1,86	0,45	28,35	2,70	60,50	19,60	21,11	4,03
600	2	16,91	3,78	28,84	12,49	3,73	0,63	0,08	95,65	1,74	0,36	27,75	1,78	56,47	15,84	22,97	5,05
750	2	16,15	2,85	31,24	3,52	3,03	0,58	0,03	3,29	1,60	0,22	27,86	2,28	54,18	19,37	18,45	5,29
KCl	2	20,76	3,17	22,70	10,70	3,91	0,60	0,09	49,84	1,51	0,24	25,43	2,60	69,65	39,36	23,62	3,52
K ₂ SO ₄	2	19,78	0,64	6,80	0,51	5,51	0,67	0,07	28,69	1,50	0,20	23,31	1,92	65,79	15,64	28,39	2,10

DP = desvio padrão

tratamento	coleta	mg kg ⁻¹															
		Cu	DP	Fe	DP	Mn	DP	Sr	DP	V	DP	Zn	DP	NO ₃ ⁻	DP	NH ₄ ⁺	DP
0	1	4,98	0,72	73,03	12,36	94,02	24,88	62,06	13,11	19,12	4,67	20,59	2,32	344,52	86,96	77,94	25,47
300	1	5,77	0,93	99,90	36,41	88,95	8,64	43,37	7,98	11,33	1,14	21,82	3,20	426,15	232,8	70,59	28,16
450	1	5,57	1,89	72,89	23,63	65,13	16,40	47,97	12,23	10,57	3,98	19,12	5,46	933,34	237,6	74,26	7,35
600	1	6,51	0,45	143,06	111,1	74,66	5,55	52,77	5,55	10,09	3,32	22,07	3,33	837,44	237,0	66,91	22,06
750	1	6,08	0,69	77,15	7,48	88,32	32,43	46,03	9,18	10,66	0,84	20,57	1,48	804,67	96,05	77,94	20,80
KCl	1	4,92	0,89	78,07	2,63	122,04	44,32	62,55	16,16	12,51	1,92	21,23	4,90	605,66	209,7	59,56	7,35
K ₂ SO ₄	1	4,63	0,61	126,67	86,72	105,58	17,38	54,17	11,89	15,69	2,21	19,99	1,68	356,67	119,0	73,04	8,49
0	2	6,23	0,66	63,90	9,30	159,99	40,77	127,0	16,26	28,67	4,95	22,09	5,18	56,97	49,16	86,03	18,50
300	2	6,63	1,53	97,14	48,73	223,33	122,6	71,41	4,40	14,65	3,57	20,54	2,03	20,94	28,59	97,06	8,49
450	2	7,29	1,47	74,88	10,25	130,86	22,10	69,71	6,89	12,44	2,46	17,76	3,88	95,94	92,08	97,06	25,47
600	2	7,22	1,01	75,06	9,62	187,74	38,18	79,18	17,81	18,27	3,67	21,01	1,84	114,91	104,2	108,1	22,06
750	2	7,04	0,82	79,42	5,47	189,34	82,66	71,28	13,55	12,73	2,42	22,17	5,65	33,15	166,8	144,8	43,91
KCl	2	6,49	0,91	64,64	9,84	156,82	31,40	94,66	23,08	17,78	3,23	21,98	4,90	88,59	57,74	104,4	12,01
K ₂ SO ₄	2	7,04	1,19	70,01	12,09	343,42	125,1	95,74	5,53	28,17	3,36	19,60	0,84	49,77	20,67	82,84	16,98

DP = desvio padrão

TABELA 4: Resultados das análises da alfafa (solo arenoso) – tratamentos com vinhaça, KCl e K₂SO₄.

tratamento	coleta	Ca	DP	K	DP	Mg	DP	Na	DP	P	DP	N total	DP	Al	DP	Ba	DP
		g kg ⁻¹								mg kg ⁻¹							
0	1	26,29	2,78	4,14	0,55	12,46	0,98	0,23	81,05	3,99	0,34	18,54	1,04	208,46	134,00	11,33	0,74
300	1	14,79	1,83	27,32	2,90	4,32	0,42	0,07	11,52	2,74	0,46	22,70	5,00	105,72	11,42	5,06	0,80
450	1	12,55	1,91	21,97	0,39	3,43	0,38	0,04	10,94	2,44	0,10	19,23	1,49	79,34	5,90	5,27	1,08
600	1	13,89	0,69	29,65	8,75	3,65	0,26	0,05	12,39	3,10	0,64	25,53	4,26	102,53	37,27	4,90	1,17
750	1	14,76	0,90	24,67	1,90	3,72	0,31	0,04	20,30	2,57	0,42	23,06	3,29	83,54	20,69	4,33	0,36
KCl	1	19,29	0,54	9,85	1,34	7,47	0,39	0,19	32,45	3,19	0,67	18,76	1,05	137,00	25,77	6,77	1,28
K ₂ SO ₄	1	18,20	2,01	7,95	3,87	5,71	1,28	0,09	26,36	2,60	0,75	19,32	7,37	177,71	81,57	5,67	1,13
0	2	19,61	-	8,78	-	9,14	-	0,11	-	4,85	-	39,47	4,51	289,89	-	6,74	-
300	2	9,30	1,32	25,24	8,55	4,11	0,75	0,03	0,01	3,60	0,43	36,11	2,10	118,85	108,27	4,55	1,26
450	2	11,62	4,92	30,74	13,75	5,15	2,24	0,07	0,04	4,40	1,98	34,18	3,57	81,01	42,38	3,62	1,34
600	2	9,79	0,52	22,67	4,06	3,97	0,41	0,05	0,01	3,16	0,52	33,73	1,01	86,34	45,95	3,09	1,68
750	2	10,65	0,74	25,04	5,79	4,42	0,15	0,06	0,03	3,29	0,19	34,05	2,08	35,36	16,26	4,13	1,34
KCl	2	15,58	2,51	14,57	2,54	6,82	0,45	0,17	0,18	5,03	0,91	34,85	0,52	123,09	86,48	3,99	0,92
K ₂ SO ₄	2	15,48	1,43	10,03	3,29	5,74	1,17	0,07	0,04	3,93	0,31	38,17	6,89	74,11	85,12	4,03	0,76

DP = desvio padrão

tratamento	coleta	Cu	DP	Fe	DP	Mn	DP	Sr	DP	V	DP	Zn	DP	NO ₃ ⁻	DP	NH ₄ ⁺	DP
		mg kg ⁻¹															
0	1	8,09	0,76	117,34	50,05	132,7	15,50	48,35	1,83	41,09	11,06	73,23	5,1	107,6	60,29	147,1	35,01
300	1	6,73	1,30	96,69	24,42	41,99	8,29	26,68	2,65	20,54	2,75	21,61	3,8	136,8	42,07	99,3	56,80
450	1	5,54	0,65	65,22	12,44	40,39	7,06	22,71	4,49	15,68	2,33	20,11	2,9	47,7	17,20	58,8	8,49
600	1	7,16	0,51	97,57	20,01	37,84	6,33	25,87	2,73	16,55	1,89	24,73	5,2	146,8	112,0	66,2	12,01
750	1	6,67	0,40	86,25	23,23	36,24	5,22	28,06	3,06	17,55	1,66	21,29	2,6	200,4	172,6	58,8	8,49
KCl	1	6,01	0,56	90,71	5,10	80,98	22,57	31,46	4,87	38,41	1,53	45,15	11,5	119,1	51,08	84,6	14,08
K ₂ SO ₄	1	4,93	2,04	78,02	49,24	70,74	6,97	23,63	4,10	26,92	6,44	40,14	11,9	105,2	40,37	99,5	16,98
0	2	10,5	-	166,71	-	69,38	-	28,77	-	53,51	-	48,64	-	214,6	105,3	506,1	408,2
300	2	8,28	0,83	121,49	32,78	23,13	7,67	12,90	2,10	20,97	6,82	26,21	8,4	371,5	96,99	573,3	183,3
450	2	10,3	3,56	119,86	41,27	39,74	15,95	16,72	8,34	28,75	13,31	36,57	16,0	161,4	97,50	292,0	296,4
600	2	8,15	1,34	110,08	20,51	30,26	4,11	17,67	1,89	22,09	3,18	28,62	4,1	376,8	89,65	658,5	77,84
750	2	8,66	0,19	89,08	10,90	32,23	2,96	20,82	2,21	26,70	2,13	31,90	3,3	359,9	64,37	684,1	212,2
KCl	2	10,1	1,11	123,74	34,52	37,16	6,43	18,77	2,87	38,14	5,72	52,07	11,4	420,5	125,2	761,4	312,6
K ₂ SO ₄	2	9,08	2,60	87,57	32,42	49,51	9,46	18,70	0,14	35,58	6,83	-	-	166,6	24,04	157,6	83,76

DP = desvio padrão

TABELA 5: Resultados das análises do lixiviado (solo argiloso) – tratamentos com vinhaça, KCl e K₂SO₄.

tratamento	coleta	pH	DP	CE		NO ₃ ⁻	DP	NH ₄ ⁺	DP	K		Ca	DP	Mg	DP
				----- μS cm ⁻¹ -----						----- mg kg ⁻¹ -----					
0	1	6,88	0,48	1358,75	415,54	336,84	185,50	1,27	1,80	27,00	6,80	94,45	30,23	27,11	4,88
300	1	6,63	0,25	1400,75	897,60	223,02	235,19	39,60	49,72	59,58	48,47	90,76	92,09	67,14	57,78
450	1	6,38	0,63	2762,50	943,87	144,88	62,62	1,44	1,01	202,47	137,69	244,32	125,61	265,35	197,82
600	1	6,38	0,25	3646,67	508,17	136,91	70,94	1,68	1,52	316,25	78,51	194,32	151,71	339,92	238,51
750	1	6,63	0,25	3682,50	634,58	128,82	39,73	7,22	6,95	356,25	173,57	283,26	115,33	547,65	370,45
KCl	1	6,63	0,25	839,25	528,19	93,38	27,70	1,55	1,20	20,65	7,20	115,07	87,98	28,75	8,55
K ₂ SO ₄	1	6,50	0,00	1290,00	127,28	73,18	14,05	8,64	5,89	19,65	9,73	61,71	17,58	29,51	1,08
0	2	5,84	1,89	1757,50	639,92	87,51	24,07	0,93	0,71	20,15	6,29	110,53	34,42	27,89	7,09
300	2	7,21	0,55	2315,00	855,59	38,23	18,41	15,59	19,41	117,22	116,07	146,47	116,28	156,62	167,67
450	2	7,14	0,63	3896,67	368,56	84,58	36,61	0,69	0,19	284,24	101,45	360,01	106,39	499,30	222,14
600	2	7,12	0,33	4447,50	618,46	148,47	72,23	1,86	2,05	445,96	86,75	253,49	158,73	588,10	355,68
750	2	7,35	0,18	5047,50	377,13	178,68	31,59	3,81	3,70	525,55	127,27	289,06	135,88	850,98	479,42
KCl	2	6,44	1,32	1840,00	645,86	126,31	48,13	0,87	1,31	32,73	7,13	152,64	90,36	34,29	9,01
K ₂ SO ₄	2	6,43	1,69	1375,67	743,64	93,64	61,51	4,90	3,58	19,49	10,26	66,97	39,15	27,49	6,96
0	3	7,60	0,57	298,50	91,03	0,14	0,24	1,66	2,23	0,98	0,75	27,62	3,72	10,06	1,68
300	3	8,02	-	1210,00	-	-	-	-	-	157,90	-	92,02	-	136,90	-
450	3	7,48	-	1890,00	-	-	-	-	-	274,13	-	98,34	-	222,90	-
600	3	6,44	1,19	5800,00	2050,29	0,00	-	0,00	-	696,95	193,45	346,56	133,67	1225,20	545,74
750	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
KCl	3	7,98	0,47	409,33	95,44	0,70	1,22	0,70	1,22	3,05	3,59	33,18	9,07	9,42	3,91
K ₂ SO ₄	3	7,93	0,18	328,50	184,55	-	-	-	-	0,98	0,83	21,47	9,91	10,70	3,23

DP = desvio padrão

TABELA 5 (contin): Resultados das análises do lixiviado (solo argiloso) – tratamentos com vinhaça, KCl e K₂SO₄.

tratamento	coleta	Al	DP	S	DP	Sr	DP	V	DP	Zn	DP	Mn	DP	Ba	DP
----- mg kg ⁻¹ -----															
0	1	-	-	4,43	1,66	0,67	0,24	0,75	0,27	-	-	10,48	4,03	0,41	0,21
300	1	0,41	0,48	15,64	11,83	0,57	0,52	0,56	0,39	0,23	0,15	12,12	6,48	0,32	0,23
450	1	0,26	0,25	20,40	31,39	1,45	0,63	0,96	0,25	-	-	10,52	3,83	1,03	0,66
600	1	0,69	-	17,32	16,73	1,16	0,82	0,76	0,43	0,04	0,04	12,10	11,70	0,66	0,30
750	1	2,92	1,43	35,98	51,70	1,70	0,75	1,17	0,23	0,03	0,01	25,98	14,78	0,84	0,49
KCl	1	-	-	3,40	0,62	0,74	0,52	0,60	0,23	0,02	-	8,56	4,80	0,39	0,22
K ₂ SO ₄	1	0,59	-	4,56	0,98	0,42	0,14	0,59	0,32	0,10	-	14,57	6,01	0,26	0,08
0	2	0,65	-	4,58	1,28	0,83	0,33	1,26	1,06	0,04	-	10,24	5,35	0,49	0,27
300	2	0,64	0,11	16,51	8,25	0,95	0,73	0,94	0,58	0,07	0,05	22,43	8,02	0,50	0,28
450	2	0,28	-	29,35	20,43	2,06	0,76	1,08	0,21	0,07	-	13,94	10,20	0,70	0,79
600	2	1,81	1,88	54,62	10,30	1,77	0,57	0,90	0,55	0,09	-	12,28	9,28	0,22	0,05
750	2	2,54	-	61,51	39,10	1,55	0,67	1,10	0,27	0,15	-	19,09	12,48	0,27	0,08
KCl	2	-	-	4,15	1,05	0,94	0,51	0,79	0,23	0,04	-	78,06	82,52	0,49	0,25
K ₂ SO ₄	2	0,15	-	5,87	3,27	0,48	0,29	0,73	0,46	-	-	50,95	63,35	0,28	0,16
0	3	-	-	10,77	5,58	0,16	0,02	0,19	0,02	-	-	4,98	3,63	0,03	0,02
300	3	-	-	83,27	-	0,54	0,00	0,56	0,00	-	-	0,32	0,00	0,04	0,00
450	3	-	-	101,00	-	0,56	-	0,44	-	-	-	2,87	-	0,17	-
600	3	-	-	444,74	222,45	1,65	0,59	1,44	0,73	0,13	-	12,78	10,01	0,24	0,04
750	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
KCl	3	-	-	18,24	5,72	0,20	0,05	0,22	0,08	-	-	3,22	2,24	0,02	0,02
K ₂ SO ₄	3	-	-	13,86	4,33	0,12	0,06	0,22	0,13	-	-	3,75	0,17	0,01	0,00

DP = desvio padrão

TABELA 6: Resultados das análises do lixiviado (solo arenoso) – tratamentos com vinhaça, KCl e K₂SO₄.

tratamento	coleta	pH	DP	CE		NO ₃ ⁻	DP	NH ₄ ⁺	DP	K		Ca	DP	Mg	DP
				----- μS cm ⁻¹ -----						----- mg kg ⁻¹ -----					
0	1	3,72	0,13	1147,50	447,69	89,78	54,33	6,03	2,66	4,45	2,74	57,88	22,56	7,22	2,97
300	1	3,69	0,09	2810,00	978,88	113,94	51,13	10,24	3,85	16,45	20,20	124,74	15,17	22,75	25,88
450	1	3,78	0,10	2405,00	535,32	74,42	18,70	10,39	3,87	7,94	2,95	109,46	21,42	10,81	3,51
600	1	3,47	0,13	3930,00	14,14	72,31	2,71	17,13	6,60	62,30	70,88	190,33	59,87	71,94	71,79
750	1	3,90	0,13	5270,00	538,83	92,28	34,94	13,74	4,05	549,55	143,92	342,68	66,11	644,35	202,69
KCl	1	3,79	0,10	1142,00	382,94	57,26	21,89	7,46	3,55	5,08	2,28	66,39	36,12	9,52	2,25
K ₂ SO ₄	1	3,67	0,16	1245,00	505,64	85,89	27,53	8,65	5,19	4,20	1,32	45,21	26,09	8,13	5,15
0	2	4,14	0,15	814,75	230,52	59,56	23,80	3,38	2,20	1,84	1,25	43,09	12,54	2,96	2,17
300	2	4,00	0,08	2222,50	753,85	76,64	39,09	14,97	9,53	65,19	112,65	107,20	57,26	65,19	112,65
450	2	4,15	0,16	2027,50	324,38	66,16	34,00	18,72	9,50	18,53	7,76	102,78	29,95	14,54	11,76
600	2	4,68	0,87	2474,50	1025,16	55,76	37,69	22,80	5,69	152,85	28,14	111,65	48,80	116,04	87,44
750	2	4,44	0,08	2446,67	1805,39	71,35	21,50	20,86	5,52	415,63	168,90	186,70	25,48	334,78	243,25
KCl	2	4,38	0,20	989,33	47,43	31,88	9,43	6,19	4,55	1,71	1,49	45,48	13,86	124,53	212,72
K ₂ SO ₄	2	4,15	0,25	962,67	248,85	48,75	15,63	5,52	3,24	3,21	1,00	48,14	17,90	2,71	1,32
0	3	4,25	0,17	139,75	39,06	11,56	4,05	-	-	1,28	1,17	6,47	2,45	2,57	1,24
300	3	3,99	0,05	473,00	233,58	40,71	13,67	20,72	28,87	136,94	193,24	76,93	82,61	35,36	2,41
450	3	4,29	0,26	686,25	159,41	14,32	6,25	16,28	16,04	59,36	20,84	40,80	17,77	70,00	20,92
600	3	3,97	0,17	1566,67	226,79	23,05	7,07	22,39	10,38	210,12	80,59	95,28	17,22	216,87	65,69
750	3	4,17	0,28	1783,49	1338,88	18,58	9,35	30,86	9,73	459,85	126,26	134,08	46,33	496,79	157,69
KCl	3	4,52	0,25	162,23	103,10	7,24	6,87	1,43	2,86	2,06	1,68	9,36	8,22	5,18	3,69
K ₂ SO ₄	3	4,72	0,87	207,40	174,06	15,31	10,69	-	-	2,36	2,39	9,65	6,16	6,01	3,35

DP = desvio padrão

TABELA 6 (contin): Resultados das análises do lixiviado (solo arenoso) – tratamentos com vinhaça , KCl e K₂SO₄.

tratamento	coleta	Al	DP	S	DP	Sr	DP	V	DP	Zn	DP	Mn	DP	Ba	DP
		----- mg kg ⁻¹ -----													
0	1	16,68	16,91	-	-	0,31	0,09	0,09	0,11	1,88	2,45	3,13	1,35	0,62	0,29
300	1	32,84	10,86	2,35	-	0,44	0,08	0,05	-	2,14	1,17	2,74	0,97	1,04	0,25
450	1	22,34	19,99	1,74	0,11	0,44	0,07	0,63	0,01	1,11	1,84	3,73	2,03	0,76	0,20
600	1	30,78	21,92	1,61	1,27	0,60	0,28	0,94	-	0,28	0,23	3,80	2,97	0,97	0,42
750	1	14,20	8,94	163,73	21,84	0,67	0,10	0,86	0,27	0,45	0,16	1,64	0,46	0,19	0,06
KCl	1	8,35	7,23	-	-	0,38	0,19	0,07	0,05	0,17	0,11	3,86	0,67	0,64	0,55
K ₂ SO ₄	1	13,70	19,14	0,79	0,45	0,24	0,12	0,07	0,04	0,22	0,16	3,31	0,94	0,37	0,25
0	2	9,22	5,31	-	-	0,15	0,03	0,06	-	0,14	0,06	1,02	0,26	0,35	0,09
300	2	16,51	9,18	14,01	18,80	0,32	0,14	0,13	0,06	0,14	0,03	1,96	0,60	0,49	0,25
450	2	12,40	13,12	0,39	0,07	0,31	0,08	0,28	0,13	0,32	0,45	2,07	0,55	0,61	0,28
600	2	9,09	7,44	38,21	39,90	0,31	0,13	0,43	0,33	0,36	0,34	1,31	0,54	0,32	0,23
750	2	4,39	2,71	79,69	34,00	0,42	0,07	0,64	0,17	0,06	0,04	1,27	0,44	0,14	0,02
KCl	2	2,12	1,25	-	-	0,20	0,10	0,13	0,09	0,13	0,03	1,98	1,11	0,38	0,13
K ₂ SO ₄	2	9,04	12,69	-	-	0,19	0,08	0,13	0,02	0,05	0,04	1,77	0,18	0,33	0,16
0	3	1,87	0,92	-	-	0,02	0,00	0,01	0,00	0,08	0,06	0,05	0,02	0,05	0,01
300	3	10,80	5,95	34,02	55,22	0,19	0,17	0,21	0,28	0,20	0,03	1,15	1,04	0,22	0,12
450	3	3,14	2,42	20,79	7,18	0,12	0,06	0,12	0,11	0,25	0,24	0,99	0,82	0,18	0,02
600	3	4,74	3,22	62,00	16,77	0,27	0,05	0,35	0,18	0,15	0,18	1,60	1,16	0,14	0,03
750	3	5,07	2,98	112,44	39,02	0,33	0,14	0,55	0,23	0,15	0,11	1,42	0,69	0,15	0,02
KCl	3	0,66	0,58	-	-	0,04	0,03	0,02	0,01	0,10	0,06	0,26	0,25	0,09	0,09
K ₂ SO ₄	3	2,64	4,20	-	-	0,04	0,02	0,02	0,00	0,11	0,11	0,18	0,13	0,07	0,07

DP = desvio padrão