



UNIVERSIDADE FERDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

YÁRINA MACHADO DA SILVA

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA VOLÁTIL DOS RESÍDUOS DA INDÚSTRIA
SUCROALCOOLEIRA VIA HS-SPME-GCMS

FORTALEZA

2019

YÁRINA MACHADO DA SILVA

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA VOLÁTIL DOS RESÍDUOS DA INDÚSTRIA
SUCROALCOOLEIRA VIA HS-SPME-GCMS

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Tigressa Helena Soares Rodrigues.

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S584c Silva, Yarina Machado da.
Caracterização química volátil dos resíduos da indústria sucroalcooleira via HS-SPME-CGMS / Yarina Machado da Silva. – 2019.
50 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Química, Fortaleza, 2019.
Orientação: Profa. Dra. Tigressa Helena Soares Rodrigues.

1. voláteis. 2. resíduos. 3. indústria do álcool. 4. HS-SPME. I. Título.

CDD 660

YÁRINA MACHADO DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA VOLÁTIL DOS RESÍDUOS DA INDÚSTRIA
SUCROALCOOLEIRA VIA HS-SPME-GCMS**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovada em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Tigressa Helena Soares Rodrigues (Orientadora)
Universidade do Vale do Acaraú (UVA)

Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Edy Sousa Brito
Universidade Federal do Ceará (UFC)
Embrapa Agroindústria Tropical

A Deus e a minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, saúde e forças para trilhar meu caminho.

A minha mãe Izabel e meu irmão Eduvânio, por todo amor e suporte para conseguir chegar até aqui e ao meu irmão, Erik, pelo companheirismo.

A Universidade Federal do Ceará pela infraestrutura e minha formação

A EMBRAPA pela estrutura oferecida para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao professor Kirley pela oportunidade de ingressar nesse projeto.

A Tigressa Helena pela paciência e orientação no desenvolver desse projeto e por me ensinar sobre a pesquisa.

Ao professor Edy Brito pelo suporte.

A todo o pessoal do Laboratório Multiusuário de Química dos Produtos Naturais da EMBRAPA - LMQPN pela ajuda, companheirismo e ensinamentos: Lorena, Cristine, Sheila, Juliana e Glady. E a todos os demais pela boa convivência.

A minha amiga Brenda, que está comigo desde o início do curso, por todo companheirismo, suporte e amizade.

A minha amiga Camila, pelo companheirismo desde o início do curso.

As minhas amigas Mairlane, Bárbara e Sandy pelo suporte, apoio moral e a todos os momentos compartilhados nessa trajetória acadêmica.

Aos amigos Luanna e Aurélio, que estão juntos comigo desde a época do IFCE e até então se tornaram bastante presentes na minha vida sempre me apoiando e compartilhado nossas vitórias.

A professora Rílvia pelo acompanhamento no desenvolvimento desse trabalho.

A todos os amigos que já fiz, nessa trajetória acadêmica, que me auxiliaram a trilhar esse caminho rumo à formatura e que impactaram positivamente minha vida.

"Entre escolher ter razão e ser gentil, escolha ser gentil."

Buda

RESUMO

A indústria sucroalcooleira apresenta grande importância econômica para o país, contribuindo de forma significativa para o setor energético. Contudo, essa atividade gera uma grande quantidade de resíduos como vinhaça, torta de filtro e bagaço de cana-de-açúcar que não apresentam valor comercial sendo um problema de descarte. Como consequência, problemas ambientais a exemplo de contaminações dos ecossistemas locais e infestações de pragas são relatados devido ao acúmulo desses resíduos. Nesse sentido, estudos para o reaproveitamento e minimização dos impactos são iminentes, especialmente da vinhaça que representa o maior quantitativo de resíduo produzido. Diante disso, o presente trabalho tem por objetivo a determinação da composição química dos compostos voláteis presentes nos diferentes subprodutos da indústria sucroalcooleira coletados em 2018 nos municípios de Nova Alvorada do Sul, no estado de Mato Grosso do Sul, e, Campo Florido, no estado de Minas Gerais. A identificação dos compostos voláteis foi feita utilizando HS-SPME-GCMS. Em relação à composição química, no primeiro município foram identificados 59 compostos pertencentes as seguintes classes químicas: ésteres, álcoois, alcanos, aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos oxigenados, ácidos orgânicos e compostos sulfurados. Já no segundo município foram identificados 67 compostos pertencentes as mesmas classes químicas além de terpenóides e fenóis. Os perfis cromatográficos mostraram que existe uma predominância de ésteres (30-37%), álcoois (13-17%) e alcanos (hidrocarbonetos) (14-19%) nas diferentes amostras estudadas (vinhaça, palha, borra e torta). Além disso, não se observou variação expressiva no percentual das diferentes classes químicas identificadas nas diferentes localidades de coleta dos substratos. Os resultados obtidos nesse estudo contribuirão para investigações futuras de aplicabilidades ou destinação correta desses rejeitos mitigando os impactos do seu acúmulo no meio ambiente.

Palavras-chave: voláteis, resíduos, indústria do álcool, HS-SPME.

ABSTRACT

The sugar and alcohol industry represents great importance for the economy in Brazil, contributing significantly for the energy. However, this activity produces a lot of wastes like vinasse, filter cake and sugar cane bag which don't have commercial value becoming a problem to discard. As consequence, environmental problems like local ecosystems contaminations and pest infestations are reported due the accumulation of these wastes. In this sense, studies for reuse and minimization of these impacts are imminent, especially for vinasse which represents the most quantitative of waste produced. Therefore, the objective of this study is determining the volatiles compounds composition on different products of sugar and alcohol industry collected in 2018 in Nova Alvorada do Sul, state of Mato Grosso do Sul, and Campo Florido, state of Minas Gerais. The identification of volatiles compound was made by HS-SPME-GCMS. In relation of chemical composition, in the first city were identified 59 compounds belonging to the following chemical classes: esters, alcohols, alkanes, aldehydes, ketones, ethers, organic acids, and sulfur compounds. In the other city were identified 67 compounds belonging to the same chemical classes in addition to terpenoids and phenols. The chromatographic profiles showed that there is a predominance of esters (30-37%), alcohols (13-17%) and alkanes (14-19%) in the different sample studied (vinasse, filter cake, straw and rubble of vinasse). Besides that, there was no significant variation on the percentage of different chemical classes identified on different locals of collect of substrate. The results approach in this study will contribute for future investigations of applicability or correct destination for these waste minimizing the impacts of their accumulation in the environment.

Palavras-chave: volatiles, residue, alcohol industry, HS-SPME.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma da produção de etanol com destaque para os diferentes resíduos gerados.....	15
Figura 2 – Uso do amostrador de SPME para o processo de extração e dessorção do material extraído para análise por GC.....	22
Figura 3 – Contribuição de cada classe química no total de compostos identificados nas amostras de Nova Alvorada do Sul, MS.....	35
Figura 4 – Comparativo dos compostos identificados no resíduo palha + vinhaça fresca.....	36
Figura 5 – Comparativo dos compostos identificados no resíduo palha + vinhaça com 3 dias.....	36
Figura 6 – Comparativo dos compostos identificados no resíduo torta de filtro fresca.....	37
Figura 7 – Comparativo dos compostos identificados no resíduo torta de filtro com 3 dias.....	38
Figura 8 – Comparativo dos compostos identificados no resíduo vinhaça com 5 dia.....	39
Figura 9 – Comparativo dos compostos identificados no resíduo borra fundo.....	39
Figura 10 – Comparativo dos compostos identificados no resíduo borra superfície.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultado da composição química das amostras coletadas no município de Nova Alvorada do Sul, MS.....	27
Tabela 2 – Resultado da composição química das amostras coletadas no município de Campo Florido, MG.....	31

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	Setor Sucroalcooleiro	14
2.2	Resíduos das destilarias de álcool	15
2.2.1	Torta de Filtro.....	16
2.2.2	Palha	17
2.2.3	Vinhaça e borra da vinhaça.....	18
2.3	Miroextração em fase sólida (HS-SPME)	20
3	METODOLOGIA.....	24
3.1	Descrição das amostras.....	24
3.2	Extração de voláteis via SPME	24
3.3	Identificação química volátil.....	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5	CONCLUSÃO	42
	REFERÊNCIAS.....	43

1 INTRODUÇÃO

A indústria sucroalcooleira apresenta grande importância econômica para o país, sendo este setor responsável por aproximadamente 3% do PIB nacional, do qual parte é em função da produção de açúcar e parte, da produção de etanol (LOPES *et al.*, 2011).

Segundo a União dos Produtores de bioenergia (UDOP, 2019), o Brasil é o principal fornecedor de açúcar ao mercado internacional, com, aproximadamente, 50% do volume total, seguido pela Tailândia que, devido a um surpreendente ritmo de crescimento de 14% ao ano na última década, já representa 14% das exportações globais.

Quanto ao etanol, a partir do Energy Policy Act norte-americano, de 2005, o Brasil viu suas exportações acelerarem para os EUA, chegando a 4,7 bilhões de litros em 2008/2009. Esse salto nos embarques ocorreu enquanto os EUA não tinham oferta interna suficiente para atender às exigências estabelecidas. Com os investimentos americanos na produção de etanol de milho, as vendas do combustível brasileiro foram reduzidas, chegando a 1,9 bilhões de litros em 2010/2011. No entanto, de acordo com a política dos EUA para os combustíveis renováveis, estabelecida a partir de 2009, uma parcela crescente de biocombustíveis avançados, que reduzem as emissões de gases do efeito estufa em pelo menos 50% em relação à gasolina, passaria a fazer parte do consumo de combustíveis do país. Com a tecnologia existente, apenas o etanol de cana-de-açúcar satisfaz esses requisitos e tem oferta suficiente para atender o mercado, posicionando o Brasil como o principal fornecedor para suprir grande parte dessa lacuna.

Dados da (INVESTE SÃO PAULO, 2019), Agência Paulista de Produção Investimentos e Produtividade, mostram que o Estado de São Paulo é o maior produtor mundial de etanol de cana-de-açúcar contribuindo para que o Brasil seja o segundo maior produtor de etanol do mundo, atrás do EUA. Na safra 2016/2017 foram produzidos 13,3 bilhões de litros nas usinas instaladas no estado, o que correspondeu a 48% do que foi produzido nacionalmente.

Em relação à produção regional de etanol, temos a Região Sudeste e Centro-Oeste como as principais produtoras de cana-de-açúcar e conseqüentemente etanol e açúcar no Brasil. Contudo, essa atividade gera uma grande quantidade de resíduos e subprodutos como vinhaça, torta de filtro e palha que não apresentam valor comercial tornando-se um problema de descarte (MARINHO *et al.*, 2019). Como consequência, problemas ambientais a exemplo de contaminações dos ecossistemas locais são relatados devido ao acúmulo desses resíduos. Além

de problemas com infestações de pragas, assim como mostra a literatura (GRISI et al., 2014) em seu estudo sobre os impactos sócio econômicos da infestação da mosca-dos-estábulo (*Stomoxys Calcitrans*) que afeta a produção na criação de gado próximo a usinas de produção de álcool.

Nesse sentido, estudos para o reaproveitamento e minimização dos impactos são iminentes, especialmente da vinhaça que representa o maior quantitativo de resíduo produzido (BONO *et al*, 2014). Conhecer a composição desses resíduos é fundamental para estudar alternativas para a utilização desses, bem como descarte adequado e que gere o mínimo de impacto ao meio ambiente. Diante disso o uso da cromatografia acoplada à espectrometria de massas (CHIARADIA *et al*, 2008), método bastante utilizado para a identificação de compostos voláteis, no qual podemos ainda fazer o uso da microextração em fase sólida SPME (NASCIMENTO *et al.*, 2018) que por não necessitar de solvente e poder operar de forma automatizada, torna-se uma importante ferramenta para caracterização dos resíduos da indústria sucroalcooleira para o conhecimento químico e estudos futuros de aplicabilidades desses rejeitos.

Neste sentido, o seguinte trabalho tem como objetivo principal determinar a composição volátil nos substratos da indústria sucroalcooleira para o conhecimento químico e estudos futuros de aplicabilidades desses rejeitos reduzindo os impactos do seu acúmulo no meio ambiente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Setor sucroalcooleiro

Segundo LOPES *et al.*, (2011) o início da utilização do etanol combustível no Brasil surgiu ao final dos anos 1920 e início de 1930. No ano de 1927 a Usina Serra Grande (USGA), em Alagoas, lançou um combustível composto por 80% de álcool e o restante de éter. No mesmo ano, surgiu em Recife um combustível denominado azulina, composto por 85% de etanol e como forma de incentivar a produção de álcool pelas usinas de açúcar, em 1931, o governo brasileiro tornou obrigatória a mistura de 5% de álcool na gasolina. O consumo de álcool combustível atingiu um grande crescimento apenas durante a Segunda Guerra Mundial (1939-1945), quando este chegou a substituir 40% a gasolina que era consumida no Nordeste. Com o fim do conflito, o comércio internacional se estabilizou, e, como consequência, os preços do petróleo voltaram a baixar, o que reduziu o uso do etanol. Com o preço do petróleo caindo, a produção desse combustível sofreu um grande decréscimo por não competir com a gasolina.

A utilização do álcool voltou ao cenário energético a partir da crise do petróleo no início da década de 1970 quando o Brasil produzia cerca de 20% do petróleo consumido no país, e o elevado preço da matéria-prima acabou gerando uma crise cambial no país. O governo então começou a atuar em duas áreas: uma de incentivar as pesquisas de novas bacias petrolíferas, em especial no oceano; e a outra de aproveitar a capacidade não utilizada nas usinas de açúcar para produzirem álcool combustível. Assim, em novembro de 1975 foi criado pelo governo federal o Programa Nacional do Álcool (Proálcool), pelo Decreto no 76.593, para então estimular a produção do álcool, visando atender a demanda de combustível líquido pelo país. Em consequência da criação desse programa, implantou-se mais de cem destilarias que processavam cana-de-açúcar para a produção unicamente de álcool, com isso a produção desse combustível passou de 1 bilhão de litros, em 1975, para uma média de 20 bilhões de litros, em 2009. Do total de álcool produzido no Brasil, cerca de 80% é destinado ao uso como combustível, 10% é exportado e 10% é utilizado internamente para aplicações em outras áreas, como a indústria química, de bebidas, perfumaria etc. (LOPES *et al.*, 2011).

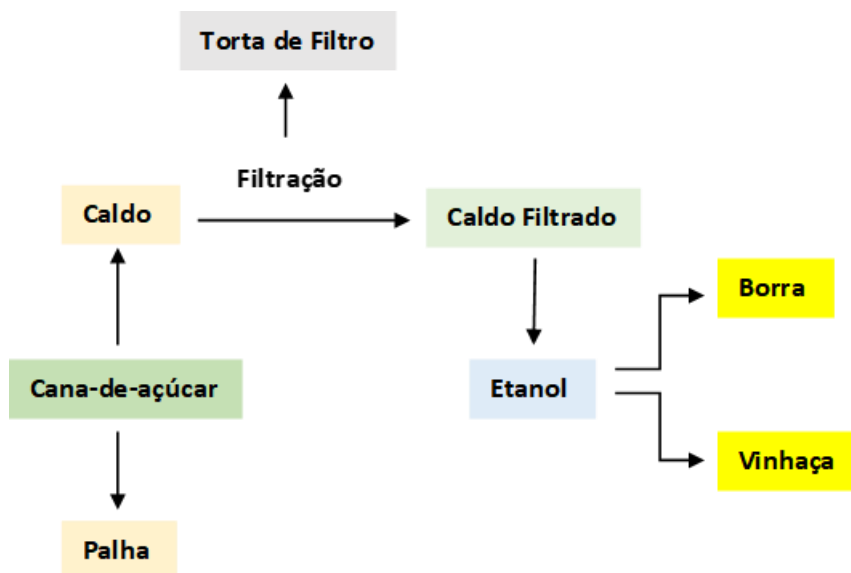
O aumento da produção de álcool no Brasil surgiu concomitante com o aumento da produção de açúcar, que por sua vez foi consequência do aumento da produção de cana-de-açúcar. Na última década, o país está produzindo em torno de meio bilhão de toneladas de cana por safra, o que corresponde à terça parte da produção mundial desse vegetal. Da cana

processada no Brasil existe uma situação de quase paridade entre a utilizada para a produção de açúcar e a utilizada para a produção de álcool. Um detalhe que deve ser lembrado é que aproximadamente 20 milhões de toneladas de cana são utilizadas para a produção de aguardente ou cachaça. A importância econômica que representa hoje a agroindústria canavieira para o Brasil é incontestável. No quesito álcool com finalidade carburante, impulsiona o país ao desenvolvimento ecológico e sustentável, quando se comparado aos combustíveis derivados do petróleo, ainda que não seja o ideal do ponto de vista ecológico. A força do setor no Brasil diminui a dependência dos combustíveis não renováveis, permitindo ao país atravessar com mais tranquilidade possíveis instabilidades nos preços internacionais desses combustíveis (LOPES *et al* 2011).

2.2 Resíduos das destilarias de álcool

Alguns dos principais resíduos e subprodutos das indústrias de produção de etanol da cana-de-açúcar foram objetos de estudo nesse trabalho: palha, vinhaça, torta de filtro e borra. Esses resíduos e subprodutos geram impactos ao meio ambiente e necessitam de uma destinação correta.

Figura 1 – Fluxograma da produção de etanol com destaque para os diferentes resíduos gerados.



Fonte: Adaptado de (BONASSA *et al.*, 2016).

2.2.1 Torta de Filtro

A torta de filtro é um subproduto do processamento industrial da cana-de-açúcar, proveniente da filtração do caldo da cana-de-açúcar extraído através de moenda. É rica em fósforo e matéria orgânica além de possuir um grande teor de umidade (PRADO *et al.*, 2013) e tem sido utilizada como substituto parcial ou total para fertilizantes minerais em cultivo de cana-de-açúcar.

Por tonelada de cana moída, tem-se de 30 a 40 kg de torta de filtro onde 85% da sua composição é constituída de cálcio, nitrogênio e potássio (PIACENTE, 2005). Os componentes orgânicos presentes na torta de filtro trazem alguns benefícios à cana-de-açúcar quando aplicada na plantação como fertilizante, os minerais ficam menos sujeitos a lixiviação, aumento da capacidade de troca catiônica dos solos onde a torta foi aplicada, capacidade de reter maiores quantidades de água e melhores condições físicas, químicas e microbiológicas para a planta (PENATTI; DONZELLI, 1991).

De acordo com a União dos Produtores de bioenergia (UDOP, 2007) da mesma maneira que a vinhaça, a torta de filtro ajuda na produtividade da cana-de-açúcar e diminuiu custos de produção, além disso, o uso desse subproduto causa menos impacto ao meio ambiente, pois durante anos este resíduo era anteriormente despejado nos rios.

(SANTOS *et al.*, 2005) observaram que o uso de torta de filtro como substrato para a produção de mudas de hortaliças, apresentou melhores resultados em relação a outros dois tipos de substratos fertilizantes naturais, concluindo então que após passar por compostagem e sofrer a adição de alguns nutrientes, a torta de filtro torna-se um substrato potencial para a produção de mudas oleícolas.

Apesar da torta de filtro possuir uma alta concentração de nutrientes e assim reduzir os custos de adubação, segundo (RAMALHO e AMARAL, 2001), esta ocasiona um aumento na concentração dos teores de metais pesados em solos adubados com a torta, juntamente ao alto risco de contaminação do lençol freático, uma vez que os metais não são absorvidos pela cana-de-açúcar.

Além dos metais pesados, a torta de filtro possui uma elevada demanda bioquímica de oxigênio, fonte poluidora aos cursos d'água e solo. Quando estocada, a forma correta de armazenagem é deposita-la sobre lonas plásticas, para que não haja contato entre a torta e o solo (PIACENTE, 2005).

Devido ao fato de não serem encontradas leis ou estudos que determinem a taxa de aplicação recomendada assegurando que não haja contaminação do solo e das águas subterrâneas, existem vários estudos usando diferentes proporções de torta de filtro e agregada a outros produtos, buscando solucionar o problema da disposição final do resíduo e dos impactos que este pode causar (BONASSA *et al.*, 2016).

2.2.2 Palha

No início produção de etanol, ainda na etapa da colheita da matéria-prima (cana-de-açúcar), é gerado um subproduto que é queimado, ou depositado sobre a cultura, a palhagem/palhiço. Este subproduto é composto por folhas verdes e parcialmente secas, pelos ponteiros da cana e folhas novas. Estas partes são constituídas de celulose, hemicelulose, lignina e algumas matérias orgânicas (CORTEZ; LORA, 2006).

Segundo RIPOLI (2001), os conjuntos de resíduos da palhagem são denominados de palhiço, definido por como material remanescente sobre a superfície do talhão após a colheita, principalmente a mecanizada, constituído de folhas verdes, palhas, ponteiros, colmos, raízes e particulados de terra.

A queima da palhagem da cana cresceu no início do Proálcool, para aumentar o desempenho do corte (manual, principalmente) e baratear a colheita, no entanto, essa prática diminui o potencial de matéria orgânica no solo e destrói os inimigos naturais das pragas da lavoura, causando perdas de até 30% de matéria bruta. Este material pode ser utilizado como o bagaço, em caldeiras, como fonte alternativa de energia ou depositada no solo (GERMEK, 2005).

Devido a essa queima em grande parte dos canaviais a palha é responsável pela emissão dos poluentes atmosféricos (material particulado, hidrocarbonetos e monóxido de carbono, óxido nitroso) (PAOLIELLO, 2006). A cana-de-açúcar é uma cultura que capta bastante carbono atmosférico por meio da fotossíntese, esta absorvendo mais carbono do que o que libera (WARWICK e ROCHA, 2006). Na queima da palhagem, todo carbono absorvido é liberado a atmosfera, causando grande impacto ao meio ambiente, pelo excesso de carbono liberado de uma só vez (LANGOWSKI, 2007).

Além de aspectos relacionados aos gases liberados na atmosfera com a queima da palhagem, e os prejuízos causados a fauna e a flora, ainda existem outros inconvenientes quanto à demanda de um maior consumo de água, devido à fuligem (a queimada desta palhagem da

cana, faz com que a matéria necessite de mais água em seu processamento), aumento de casos de problemas respiratórios a população, aumento de acidentes em rodovias (a queima da vegetação, dissipa fumaça até as rodovias), destrói matéria orgânica e microrganismos (solo fica exposto e propício a eventos de erosão e intemperismo), ambiente de trabalho adverso (tanto devido às fuligens e gases, como quanto às altas temperaturas). (PAOLIELLO, 2006).

Em busca da diminuição dos problemas relacionados às queimadas, a lei 11.241, de 19/09/2002, foi criada fixando a proibição da queima da palhagem dos canaviais paulistas mecanizados, em 100% no estado de São Paulo, até o ano de 2021, buscando diminuir tais impactos gerados pela queima.

Uma das formas mais utilizadas de aproveitamento da palhagem, quando a cultura de cana-de-açúcar não é queimada, é a conservação da mesma nos solos. A palha depositada no solo com a cultura da cana-de-açúcar protege o mesmo da erosão e intemperismo, contribuindo para uma maior quantidade de matéria orgânica do solo, e refletindo positivamente sobre o balanço de nutrientes e para a microbiologia da planta. A palhagem, também diminui a incidência de luminosidade no solo, inibindo a fotossíntese e a germinação de algumas plantas daninhas, que disputariam espaço com a cana, podendo assim minimizar a qualidade e inibir o crescimento (ANDRADE e DINIZ, 2007).

Em um estudo, (MATTOS e MATTOS 2004), estimaram R\$14.196,60 por hectare de benefício, com a pausa na técnica de queimada, e utilização da palhagem no solo, diminuindo o uso de herbicidas e aumentando a produtividade da cana. Outra alternativa viável para utilização da palha, é na combustão em caldeiras, para produzir energia térmica, uma vez que aproximadamente 30% da energia da cana-de-açúcar encontra-se na palhagem.

É bastante viável então que grande parte das usinas utilizem a palhagem tanto na plantação, como na cogeração de energia pois, além de ser uma fonte renovável, é benéfica ao meio ambiente, já que utiliza o resíduo iria causar danos ao meio ambiente. E o poder calorífico de sua utilização, pode aumentar ainda mais, gerando mais energia, quando queimada juntamente com o bagaço.

2.2.3 Vinhaça e Borra da Vinhaça

A vinhaça é o produto de calda na destilação do licor de fermentação do álcool de cana-de-açúcar; é líquido residual, também conhecido, regionalmente, por restilo e vinhoto. É produzida em muitos países do mundo como subproduto da produção de álcool; tendo em vista

ser a matéria-prima diferente (cana-de-açúcar na América do Sul, beterraba na Europa etc.) (SILVA *et al.*, 2007).

A vinhaça é composta principalmente de água (93%) e sólidos (7%). Possui um cheiro forte e cor marrom. Seu pH é ácido (entre 3,5 – 5,0) (FREIRE e CORTEZ, 2000; RIBEIRO *et al.*, 2007 e CARRILHO *et al.*, 2016). Para cada litro de etanol produzido, é gerado cerca de 13 litros de vinhaça.

Uma grande variedade de compostos orgânicos é encontrada na vinhaça: álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, ácidos e açúcares. A presença desses compostos vem de diferentes origens (por exemplo, melaço, o processo de fermentação do álcool) ou é produzida através da degradação térmica durante o processo de destilação do mosto obtido no processo de fermentação.

Em seu estudo de identificação dos compostos químicos voláteis presentes na vinhaça, obtidos por hidrodestilação em aparelho Clevenger e analisados por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massa (GC-MS), LIMA *et al.*, (2017) identificaram uma grande presença de ésteres, álcoois e ácidos graxos além de aldeídos e alcanos de cadeia longa, e, como compostos majoritários álcool fenilético, ácido mirístico, ácido palmítico, palmitato de etila e hexadecanol.

Além das características citadas anteriormente, a vinhaça possui características altamente poluidoras em razão de sua elevada DBO, que apresenta valores ao redor de 20.000 mg/L a 20 °C. Se compararmos, por exemplo, ao esgoto sanitário doméstico, ela é cem vezes maior. A legislação e os órgãos ambientais vetam o seu descarte em corpos d'água superficiais ou subterrâneos, e, assim, deve-se prever outro destino para ela. As unidades brasileiras produtoras de álcool optaram pelo descarte da vinhaça nas lavouras de cana-de-açúcar, pois esse composto é rico em matéria orgânica e potássio, sendo, portanto, fonte de nutrientes e agente de fertilização da plantação (LOPES *et al.*, 2011).

Devido ao grande potencial poluente da vinhaça muitos estudos para o reaproveitamento e técnicas de descarte desse resíduo para diminuir os impactos de sua presença no meio ambiente vem sendo desenvolvidos.

Em seu estudo (TOGNETI, 2016) mostra várias alternativas de destino para a vinhaça além de descrever as técnicas para seu uso como fertilizante (fertirrigação).

SEGATO *et al.*, (2006) descreve a fertirrigação como a aplicação de fertilizantes solúveis através da água de irrigação. FREIRE e CORTEZ, (2000) define a fertirrigação como sendo um processo conjunto de irrigação e adubação, no qual se utiliza a água de irrigação para

transportar e distribuir o fertilizante químico. No caso da vinhaça, o que mais interessa é a quantidade de potássio carregada por ela e o quantitativo que chega ao solo durante a aplicação.

TOGNETI, (2016) mostra as principais formas de fertirrigação, que são:

- Fertirrigação por inundação;
- Fertirrigação por aspersão;
- Sistemas de aplicação de vinhaça por carretel.

E como as principais formas de utilizar esse resíduo, TOGNETI, (2016) descreve:

- O uso da vinhaça na construção civil através de tijolos construídos a partir da obtenção de um material duro e resistente, chamado solo-vinhaça;

- Utilização da vinhaça na combustão direta em caldeiras adicionando óleo combustível possibilitando assim a queima;

- A produção de biogás a partir da vinhaça “in natura” (MINAS GERAIS. Fundação estadual do meio Ambiente, 2015), sendo o biogás produzido é composto de 55 a 80% de metano caracterizando-se como um gás energético.

- Biodigestão da vinhaça concentrada, na qual os valores de produção de metano obtidos na pesquisa feita por FERRAZ JUNIOR (2016) revelam ganhos de energia significativos para as biorrefinarias.

FUESS *et al.*, (2018) estudou os impactos da fertirrigação no solo utilizando a vinhaça e a recuperação do potencial energético através da biodigestão e PARSAAE *et al.*, (2019) estudou o processo de produção do biogás através da vinhaça.

A vinhaça gerada na produção de etanol nas usinas é distribuída via tubulações ou canais e fica estocada em tanques para posterior aplicação na lavoura ou outra destinação. Quando essa vinhaça é estocada, um sedimento é formado e denominado de "borra da vinhaça", sendo este resíduo estudado nesse trabalho quanto à definição da sua composição volátil.

2.3 Microextração em fase sólida (HS-SPME).

A SPME (Solid Phase Microextraction) é uma técnica de microextração em fase sólida em que se integra amostragem, extração, pré-concentração e introdução da amostra no sistema cromatográfico em uma única etapa e sem utilizar solventes (NASCIMENTO *et al.*, 2018). É uma técnica relativamente nova e foi desenvolvida em 1990 por Janusz Pawliszyn e colaboradores, na Universidade de Waterloo, em Ontário, no Canadá.

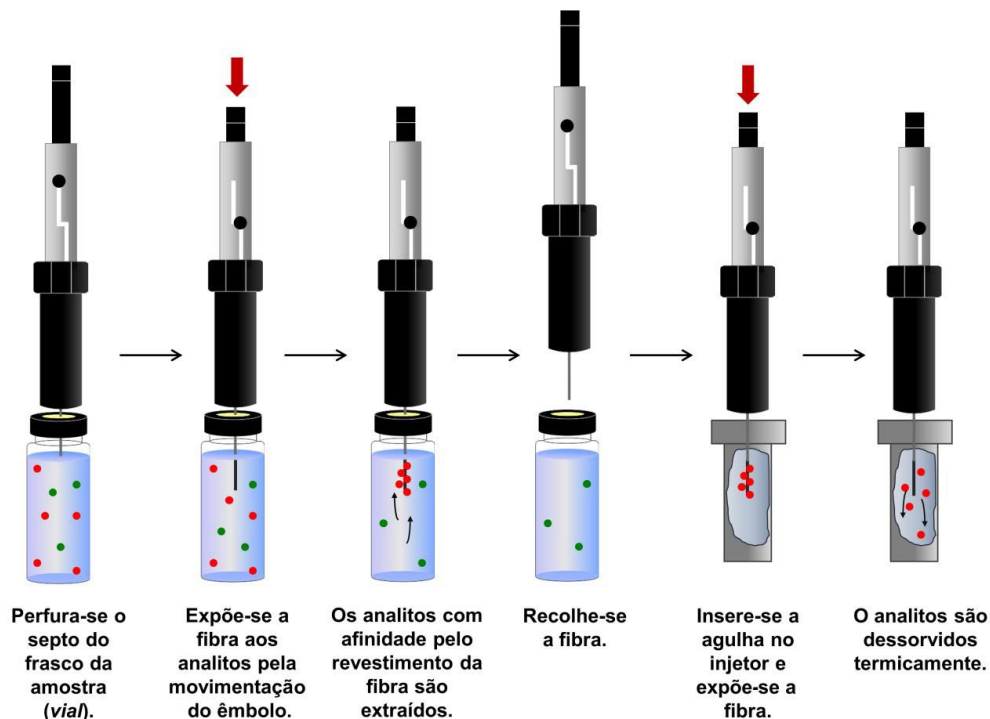
Essa técnica baseia-se no equilíbrio de analitos entre uma fibra de sílica fundida ou uma fibra recoberta com um polímero não volátil (equilíbrio de adsorção e partição, respectivamente) e a matriz amostral. (VALENTE e AUGUSTO, 2000)

A fibra responsável pela extração fica protegida no interior de uma agulha, adaptada em um dispositivo chamado holder, sendo exposta pela movimentação de um êmbolo. A altura (comprimento) da agulha pode ser ajustada de acordo com a finalidade ou com o local em que se deseja inseri-la.

As fibras podem ser substituídas devido ao desgaste ou para que seja empregado outro tipo de polímero, de acordo com as características físico-químicas do(s) analito(s)-alvo. Na exposição da fibra na matriz da amostra, tende-se a estabelecer um equilíbrio dos analitos entre a matriz da amostra e a fibra. Os analitos adsorvidos na fibra são posteriormente dessorvidos termicamente no interior do sistema injetor de um cromatógrafo a gás (SKOOG *et al*, 2008) ou em um loop apropriado de um cromatógrafo líquido de alta eficiência.

A amostra a ser analisada é confinada em um recipiente chamado de vial, cuja tampa possui um septo, geralmente feito de silicone. Em seguida, perfura-se o septo desse frasco com a agulha do holder, e pressiona-se o êmbolo, expondo-se a fibra. Os analitos são concentrados no revestimento polimérico da fibra, também chamado de fase estacionária, por meio de um equilíbrio de partição ou adsorção. O que vai determinar o tipo de equilíbrio será a natureza da fase estacionária da fibra. Após um determinado tempo de exposição na amostra, a fibra é retraída, e a agulha, retirada do frasco. Posteriormente, insere-se a agulha do holder no injetor do cromatógrafo a gás, e expõe-se a fibra novamente, sendo os analitos dessorvidos em virtude da alta temperatura e conduzidos pelo gás de arraste até a coluna cromatográfica (NASCIMENTO *et al.*, 2018).

Figura 2– Uso do amostrador de SPME para o processo de extração e dessorção do material extraído para análise por GC.



Fonte: Nascimento *et al.*, (2019).

Como cada analito possui características físico-químicas particulares, comportando-se de maneira específica em relação ao equilíbrio de partição ou adsorção existente entre a fibra e a matriz da amostra, devem-se buscar as condições de extração cujo equilíbrio favoreça a concentração dos analitos no revestimento polimérico. O primeiro passo é a escolha apropriada da fase estacionária da fibra, que deve possuir afinidade pelo analito, ou pela maioria dos analitos a serem investigados. Essa etapa é determinante no processo de SPME (CALDAS *et al.*, 2011). O segundo passo é otimizar as condições de extração, tais como salinidade do meio, pH, temperatura e tempo de extração.

Comercialmente, estão disponíveis fibras com revestimentos de polidimetilsiloxano (PDMS), poliacrilato (PA), polidimetilsiloxano-divinilbenzeno (PDMS-DVB), Carbowax/divinilbenzeno (CW/DVB), Carboxen/polidimetilsiloxano (CAR/PDMS), divinilbenzeno/carboxen/polidimetilsiloxano (DVB-CAR-PDMS) e carbowax-templated resin.

O material mais comum como revestimento é o polidimetilsiloxano (PDMS). Ambas as fases PDMS e PA extraem as amostras por meio da absorção (partição) dos analitos, que se dissolvem e se difundem para o material do revestimento.

O revestimento PDMS-Carboxen é um caso especial que compreende uma fase de carbono ativo micro particulado (adsorvente Carboxen 1006 com aproximadamente $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ de área superficial), sendo amplamente aplicado na determinação de gases e compostos voláteis. O índice de polaridade das fibras diminui no sentido CWTPR > CW-DVB > PDMS-DVB > PA > DVB-CAR-PDMS > CARPDMS > PDMS. (KATAOKA, 2000)

Como a técnica SPME não utiliza solventes, temos uma grande redução na geração de descartes e na exposição ocupacional. Trata-se de uma técnica simples, de fácil manuseio em relação a outras técnicas, e possui a como vantagem a utilização de pequena quantidade de amostra, podendo ser aplicada a diversas áreas, tais como ambiental, farmacêutica, alimentícia, de aromas, forense e toxicologia (VALENTE e AUGUSTO, 2000; KOMATSU e VAZ, 2004; e GUADARRAMA *et al.*, 2001).

A técnica SPME é utilizada na cromatografia gasosa, a qual podemos combinar a diferentes sistemas de detecção, tratando-se de uma das técnicas analíticas mais utilizadas e de melhor desempenho (CHIARADIA *et al.*, 2008). Ao acoplarmos um cromatógrafo a um espectrômetro de massas, temos a combinação das vantagens da cromatografia (alta seletividade e eficiência de separação) e da espectrometria de massas (obtenção de informação estrutural, massa molar e aumento adicional da seletividade).

Essa combinação de técnicas (GC-MS) é relativamente simples, quando levamos em conta que características de funcionamento do cromatógrafo a gás são compatíveis com a necessidade apresentada pelo espectrômetro de massas que é a de manter o alto vácuo.

Ao serem utilizadas colunas capilares em GC é pode-se fazer uma conexão direta da saída da coluna à fonte do espectrômetro, uma vez que, em condições normais de operação, o sistema de bombeamento do espectrômetro de massas é capaz de captar todo o eluente da coluna.

A técnica GC-MS é aplicável a compostos voláteis e termicamente estáveis nas temperaturas relativamente elevadas empregadas durante o processo de separação cromatográfica. Estes requisitos são semelhantes àqueles necessários para que compostos sejam ionizados por meio de IE (ionização por impacto de elétrons) e IQ (ionização química).

3 METODOLOGIA

3.1 Descrição das amostras

As amostras utilizadas neste trabalho foram coletadas em usinas de álcool nos municípios de Nova Alvorada do Sul, no estado de Mato Grosso do Sul e Campo Florido, estado de Minas Gerais. Foram transportadas sob refrigeração e armazenadas (-20°C) no Laboratório Multiusuário de Química de Produtos Naturais (LMQPN), Embrapa Agroindústria Tropical.

As amostras coletadas na forma fresca e no ambiente de descarte (3 – 5 dias) que foram analisadas são descritas a seguir:

- Torta de Filtro Fresca;
- Torta de Filtro com 3 dias;
- Palha mais Vinhaça Fresca;
- Palha mais Vinhaça com 3 dias;
- Vinhaça com 5 dias;
- Borra Fundo Canal;
- Borra Superfície Canal;

3.2 Extração de voláteis via SPME

Inicialmente, alíquotas de 8 – 9 g de resíduo foram adicionadas em vials (20 mL) em triplicata. Para obtenção do headspace, os vials amostras foram submetidos a uma temperatura de 30 °C por 30 minutos sem agitação. Para a captura dos voláteis, utilizou-se uma fibra de fase estacionária DVBCarPDMS (Supelco, Sigma-Aldrich) de 1 cm por 15 minutos na mesma temperatura. Posteriormente, os compostos foram dessorvidos no injetor do sistema de GC-MS por 3 minutos.

A análise por GC-MS foi conduzida em um instrumento Agilent modelo GC-7890B /MSD-5977A com analisador de massas tipo quadrupolo de impacto de elétrons a 70 eV e coluna capilar HP5-MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). O espectrômetro de massas foi ajustado para aquisição na faixa 40 – 660 m/z. A temperatura do injetor foi mantida constante a 250 °C com fluxo 1,00 mL.min⁻¹ de gás carreador hélio. As temperaturas da fonte e linha de transferência foram fixadas em 230 °C e 280 °C, respectivamente. Utilizou-se a seguinte programação do forno cromatográfico: temperatura inicial de 40 °C mantendo por 5 minutos,

com rampa de aquecimento de 3 °C.min⁻¹ até 130 °C por 2 minutos, e acréscimo de 10 °C.min⁻¹ até por 250 °C, ao término da corrida.

3.3 Identificação química volátil

A identificação dos compostos foi conduzida inicialmente pelos cálculos dos valores de índice aritmético (IR) a partir dos tempos de retenção de todos os compostos detectados pelo GC-MS.

A identificação dos compostos foi feita de forma semelhante a utilizada por(Lima et al. 2017), baseado no índice aritmético (IR) e o espectro de massa de referência do NIST.

O valor de IR foi calculado inicialmente por meio do perfil cromatográfico (tempos de retenção) de uma série homóloga de padrões de alcanos lineares (C7-C30), utilizando a seguinte equação (VAN DEN DOOL e KRATZ, 1963):

$$IR(x) = 100 PzC + 100 \left[\frac{t(x)-t(Pz)}{t(Pz+1)-t(Pz)} \right] \quad (1)$$

Onde t é o tempo de retenção em minutos, x é o composto desconhecido, PzC é o número de carbono do alcano Pz que corre antes de x e Pz é o alcano que corre depois de x. Depois de calculados os valores de IR realizou-se a comparação dos espectros de massas dos compostos com a biblioteca disponível no equipamento (NIST) e utilizando a base de dados de compostos químicos disponível em webbok.nist.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 a seguir apresenta a caracterização química dos diferentes resíduos das indústrias de cana-de-açúcar obtidos em usina do município de Nova Alvorada do Sul, MS, coletados em 20/03/2018, organizados por classes químicas. Os cromatogramas obtidos via GC-MS da análise de composição volátil da maioria dos resíduos encontram-se nos Anexos A – M.

De maneira global, foram encontrados 59 compostos nas amostras distribuídos em 8 classes químicas: álcoois, cetonas, compostos sulfurados, ésteres, hidrocarbonetos, ácidos orgânicos, aldeídos e éteres. As classes químicas que apresentaram maiores números de compostos químicos foram: ésteres (22 compostos), seguida pelos álcoois (10 compostos) e hidrocarbonetos (8 compostos). Ressalta-se que o grande quantitativo de ésteres foi encontrado na borra da vinhaça, que é o precipitado residual no tanque de vinhaça após a retirada deste resíduo.

Os compostos classificados como aldeídos, éteres e compostos sulfurados foram detectados em menor quantidade.

Em relação aos álcoois, observa-se um alto percentual nas amostras de vinhaça fresca (43,41%) quando comparadas a vinhaça após 4-5 dias; 22,76%. Por outro lado, nessas mesmas amostras o teor de ésteres (8,56%) foi identificado somente na amostra de vinhaça após 4-5 dias. Segundo a literatura (LIMA *et al.*, 2017), os autores realizaram a identificação de compostos voláteis presentes na vinhaça obtidos via hidrodestilação desse resíduo, e atribuiu a presença dos ésteres encontrados na vinhaça à esterificação dos ácidos graxos e álcoois que ocorrem durante o processo de fermentação.

Tabela 1 – Resultado da composição química das amostras coletadas no município de Nova Alvorada do Sul, MS

Componente	IR _{cal} ¹	IR _{lit} ²	Torta de filtro Fresca	Torta de filtro 3 dias	Palha + Vinhaça (fresca)	palha + vinhaça 3 dias	vinhaça 5 dias	Borra Fundo	Borra Superfície
Álcoois									
Ethanol	<700	448					1,20 ± 0,07		5,22 ± 0,00
1-Propanol	<700	568					1,22 ± 0,00	0,19 ± 0,00	6,76 ± 0,00
1-Propanol, 2-methyl-	<700	622					0,61 ± 0,00		
1-Butanol	<700	668					2,53 ± 0,34		
1-Butanol, 3-methyl-	733	734	4,30 ± 0,00		1,71 ± 0,00	1,84 ± 0,00	4,62 ± 2,34	0,71 ± 0,09	
1-Butanol, 2-methyl-	733	736					1,50 ± 0,00		
1-Pentanol	767	768					4,69 ± 0,00	4,95 ± 0,13	
3-Pentanol, 2-methyl-	807	805		0,61 ± 0,00					
1-Hexanol	874	867					0,46 ± 0,00	3,78 ± 0,11	
Phenylethyl Alcohol	1118	1114						0,82 ± 0,00	
Total (%)]]]			4,3	0,61	1,71	1,84	16,83	10,45	11,98
Cetonas									
2-Pentanone	<700	686							3,73 ± 0,00
3-Pentanone	702	700		1,53 ± 0,00					
2-Butanone, 3-hydroxy-	711	706	56,82 ± 0,51	54,19 ± 7,47		5,97 ± 0,00			
2-Heptanone	895	889			1,01 ± 0,00				
3-Octanone	987	988			16,60 ± 0,00				
Total (%)			56,82	55,72	17,61	5,97	-	-	3,73
Compostos sulfurados									
Dimethyl sulfide	<700	515				22,10 ± 5,19	1,34 ± 0,08	0,18 ± 0,00	1,97 ± 0,00
Disulfide, dimethyl	737	740					2,63 ± 0,00	0,47 ± 0,00	
Total (%)			-	-	-	22,10	3,97	0,65	1,97
Ésteres									
Acetic acid, methyl ester	<700	522			3,91 ± 0,00				

Ethyl Acetate	<700	612	12,49 ± 1,00	11,03 ± 0,89	53,30 ± 0,00			0,26 ± 0,00	
n-Propyl acetate	713	712			9,31 ± 0,00			0,35 ± 0,04	
Propanoic acid, ethyl ester	712	714					2,28 ± 0,14	0,18 ± 0,00	
Isobutyl acetate	773	780	0,30 ± 0,00		0,54 ± 0,00				
1-Butanol, 3-methyl-, formate	776	794,4					5,93 ± 0,00		
Butanoic acid, ethyl ester	804	802			1,26 ± 0,00		3,24 ± 0,65	0,81 ± 0,06	
Propanoic acid, propyl ester	812	810						0,79 ± 0,03	
1-Butanol, 3-methyl-, acetate	878	876	2,38 ± 0,36		1,37 ± 0,00				
Butanoic acid, propyl ester	902	896					0,21 ± 0,00	1,28 ± 0,14	
Pentanoic acid, ethyl ester	904	898					2,04 ± 0,07	3,95 ± 0,30	
Propanoic acid, butyl ester	912	910						1,21 ± 0,22	
Acetic acid, pentyl ester	918	916						2,07 ± 0,11	
Pentanoic acid, propyl ester	1000							2,54 ± 0,27	
Hexanoic acid, ethyl ester	1003	996					0,23 ± 0,00	2,42 ± 0,21	
Acetic acid, hexyl ester	1017	1011						0,56 ± 0,07	
Heptanoic acid, ethyl ester	1100	1095						0,53 ± 0,01	
Propanoic acid, hexyl ester	1108	1105						0,84 ± 0,00	
Cyclohexanecarboxylic acid, ethyl ester	1132	1130					0,56 ± 0,00	0,24 ± 0,00	
Isopentyl hexanoate	1251	1250						0,23 ± 0,00	
Hexanoic acid, pentyl ester	1290	1280						1,43 ± 0,00	
Hexanoic acid, hexyl ester	1388	1385						0,71 ± 0,47	
Total (%)			15.17	11,03	69.69	-	14.49	20,4	-

Hidrocarbonetos

Pentane, 2-methyl-	<700	559	3,95 ± 1,95	7,26 ± 0,44	2,63 ± 0,00	19,03 ± 7,99	1,96 ± 0,00		
Pentane, 3-methyl-	<700	581	4,23 ± 1,40	6,21 ± 0,57	2,64 ± 0,00	22,61 ± 6,32	1,76 ± 1,08		3,29 ± 0,00
Cyclohexene	<700	687					2,42 ± 0,40		
Toluene	759	759					9,29 ± 3,07	11,05 ± 0,77	9,59 ± 0,00
1-Octene	789	796			1,06 ± 0,00				

Nonane	900	900	1,46 ± 0,07		0,70 ± 0,00				
Undecane	1100	1100	0,20 ± 0,00	0,15 ± 0,00					
Dodecane	1199	1200						0,32 ± 0,00	
Total (%)			9,84	13,62	7,03	41,64	15,43	11,37	12,88

Ácidos orgânicos

Acetic acid	<700	646	10,85 ± 2,63	8,09 ± 3,55			1,32 ± 0,00	3,54 ± 0,05	16,35 ± 0,00
Propanoic acid, 2-methyl-	801	785		2,01 ± 1,13					
Butanoic acid	838	840			3,37 ± 0,00		26,49 ± 0,00	6,17 ± 0,21	29,22 ± 0,00
Butanoic acid, 3-methyl-	880	875		0,85 ± 0,12					
Pentanoic acid	962	933,3					26,13 ± 2,46	28,56 ± 1,49	
Hexanoic acid	986	981					0,45 ± 0,00		
Heptanoic acid	1060	1080						0,31 ± 0,00	
Total (%)			10,85	10,95	3,37	-	54,39	38,58	45,57

Aldeídos

Hexanal	802	799						0,36 ± 0,03	
Octanal	801	800	1,59 ± 0,00		0,60 ± 0,00				4,61 ± 0,00
Total (%)			12,44	-	0,6	-	-	0,36	4,61

Éteres

Furan, 2,5-dimethyl-	708	706					0,46 ± 0,01		
Furan, 2,3,5-trimethyl-	816	815							3,45 ± 0,00
Furan, 2-pentyl-	992	992	1,81 ± 0,00	0,90 ± 0,34					8,89 ± 0,00
Total (%)			1,81	0,9	-	-	0,46	-	12,34

Fonte: Próprio autor

¹Índice aritmético calculado (IR)*,

²Índice aritmético da literatura (webbook,nist),

*Van den Dool, H, and P, D, Kratz

A Tabela 2 a seguir apresenta a caracterização química dos diferentes resíduos das indústrias de cana-de-açúcar obtidos em usina do município de Campo Florido, MG, coletados em 28/06/2018, também organizados por classes químicas.

Foram identificadas 10 classes químicas: álcoois, cetonas, compostos sulfurados, ésteres, hidrocarbonetos, ácidos orgânicos, aldeídos, éteres, terpenóides e fenóis. As classes químicas com maior quantitativo de compostos foram: ésteres (20 compostos), álcoois (9 compostos) e hidrocarbonetos (13 compostos), totalizando 67 compostos detectados.

As maiores concentrações de ésteres estão presentes nos resíduos de borra, superfície e fundo, isso pode ocorrer devido a esse resíduo ser originado da vinhaça, que é o sedimentado formado no tanque devido ao tempo de estocagem. Com isso pode ocorrer reações de conversão de ácidos graxos a ésteres via esterificação que dão origem a esses ésteres (LIMA *et al.*, 2017).

Heptanoic acid	1091	1083							23,29± 0,00
Total (%)			-	59,01	8,23	-	45,39	2,45	35.45
<i>Cetonas</i>									
Acetoin	729	720		13,44± 0,15	24,98±7,59				
2-Hexanone	820	791			0,93±0,00				
2-Heptanone	913	889			2,01±0,17				
3-Octanone	1005	984	0,38±0,07		2,16±0,50		0,83±0,00		
Total (%)			0,38	13,44	30,08	-	0,83	-	-
<i>Éteres</i>									
2,5-Dimethylfuran	750	723					7,30±0,33		
1,3-Dioxolane, 2,4,5-trimethyl-	766	752					0,81±0,18		
2-n-Butyl furan	896	894	1,31±0,12						
Furan, 2-pentyl-	992	992	6,80±1,45	3,11±0,20	2,35±0,00				
2H-1-Benzopyran, 3,5,6,8a-tetrahydro-2,5,5,8a-tetramethyl-, trans	1332	1315					0,71±0,12		
Total (%)			8,11	3,11	2,35	-	8,82	-	-
<i>Hidrocarbonetos</i>									
Toluene	803	773				5,84±0,00		4,73±0,75	1,97±0,79
Octane	810	800	15,19±0,83	5,98±0,38					
Heptane, 2,4-dimethyl-	827	822,2					4,37±0,58		
p-Xylene	890	870			0,65±0,03	1,70±0,61			
Nonane	903	900	0,90±0,15						
o-Xylene	912	897,4				1,22±0,00			
Benzene, 2-propenyl-	954	950							2,30± 0,00
Heptane, 2,2,4,6,6-pentamethyl	1006	992			0,78±0,00	0,98±0,19			
Benzene, 1,2,4-trimethyl-	1008	994				3,08±0,00			

Decane, 2-methyl-	1075	1076				1,41±0,54			
Decane, 3-methyl-	1093	1071				1,07±0,45			
2,6-Dimethyldecane	1127	1121				1,57±0,47			
Naphthalene	1175	1179	1,21±0,07		3,51±1,08	11,16±1,53			
Total (%)			17,3	5,98	4,94	28,03	4,37	4,73	4,27
Ésteres									
Acetic acid, methyl ester	<700	522							0,24± 0,00
Ethyl Acetate	<700	612						3,41±0,62	3,35±0,53
Propanoic acid, ethyl ester	723	714						1,01± 0,00	1,08±0,28
n-Propyl acetate	725	728						6,63±1,54	4,19±0,34
1-Butanol, 3-methyl-, formate	777	792							1,13 ± 0,00
Butanoic acid, ethyl ester	813	804		3,43±0,71				3,76±0,80	3,03±0,08
Propanoic acid, propyl ester	822	807						5,28± 0,00	4,71± 0,00
Acetic acid, butyl ester	824	811		0,82±0,25				13,17±3,00	6,53±0,97
1-Butanol, 3-methyl-, acetate	882	884		1,85±0,18			0,58±0,05	2,77±0,43	3,24± 0,00
Butanoic acid, propyl ester	912	916						18,71±5,00	6,23±2,25
Acetic acid, pentyl ester	920	893		0,76±0,08				22,98±2,42	10,12±2,06
Pentanoic acid, ethyl ester	923	929			6,90±0,00			10,14±2,40	12,11±2,35
Propanoic acid, butyl ester	923	910						9,93± 0,00	3,71±0,32
Propanoic acid, 2-methyl- , butyl ester	968	955						1,23± 0,00	
Hexanoic acid, ethyl ester	1015	1000						9,22± 0,00	11,16±3,92
Acetic acid, hexyl ester	1029	1014						8,47±2,32	3,33±1,05
Heptanoic acid, ethyl ester	1114	1098							1,25± 0,00
Acetic acid, heptyl ester	1130	1115						1,46± 0,00	
Octanoic acid, ethyl ester	1217	1202					0,49±0,03		

Isopentyl hexanoate	1266	1250						1,41± 0,00	
Acetic acid, 2-phenylethylester	1274	1256					0,55±0,09		
Pentanoic acid, pentyl ester	1401	1385							0,70± 0,00
Hexanoic acid, hexyl ester	1402	1385						4,75± 0,00	
Decanoic acid, ethyl ester	1416	1403					2,00±0,31		
Total (%)			-	6,86	6,9	-	3,62	124.33	75.41
Terpenóides									
α-Pinene	932	937	0,61±0,06				1,72±0,47		
β-Pinene	991	980					1,36±0,00		
D-Limonene	1026	1027	1,77±0,33	0,46±0,21	4,39±1,20	12,26±3,93	0,57±0,08		
o-Cymene	1040	1039			0,98±0,37	2,70±0,72			
Total (%)			2,38	0,46	5,37	18,04	0,57	-	
Fenóis									
p-Cresol	1096	1098							2,98±0,20
Phenol, 4-ethyl-	1184	1168				1,51±0,36			
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	1295	1290				2,59±0,32			
Total %			-	-	4.1	-	-	-	2.98

Fonte: Próprio autor

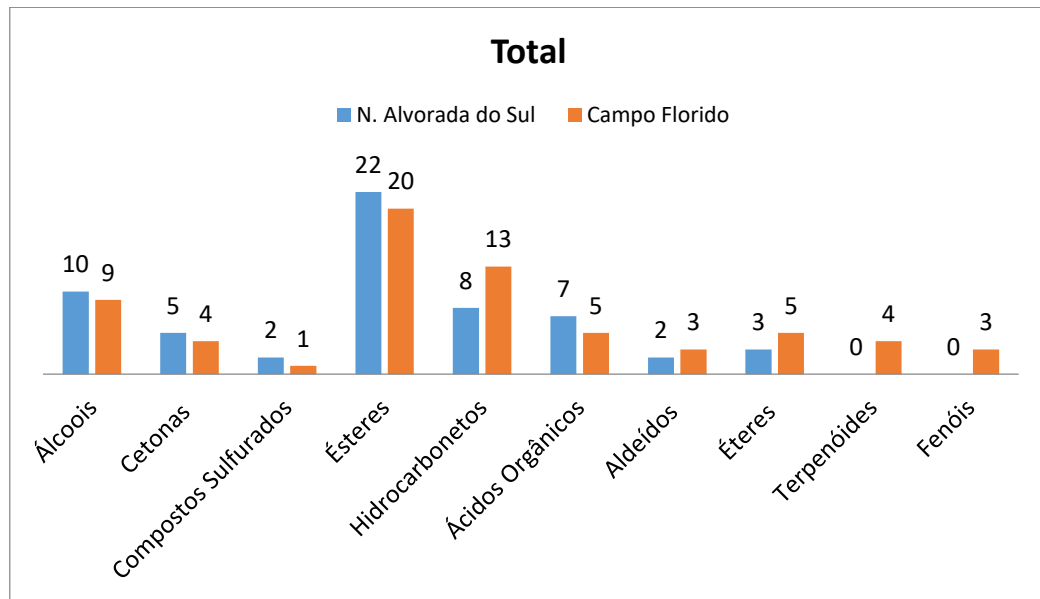
¹Índice aritmético calculado (IR)*,

²Índice aritmético da literatura (webbook,nist),

*Van den Dool, H, and P, D, Kratz

A seguir são apresentados gráficos com os resultados de cada resíduo em ambas as usinas coletadas a fim de avaliar as similaridades e diferenças da composição volátil nas duas regiões estudadas.

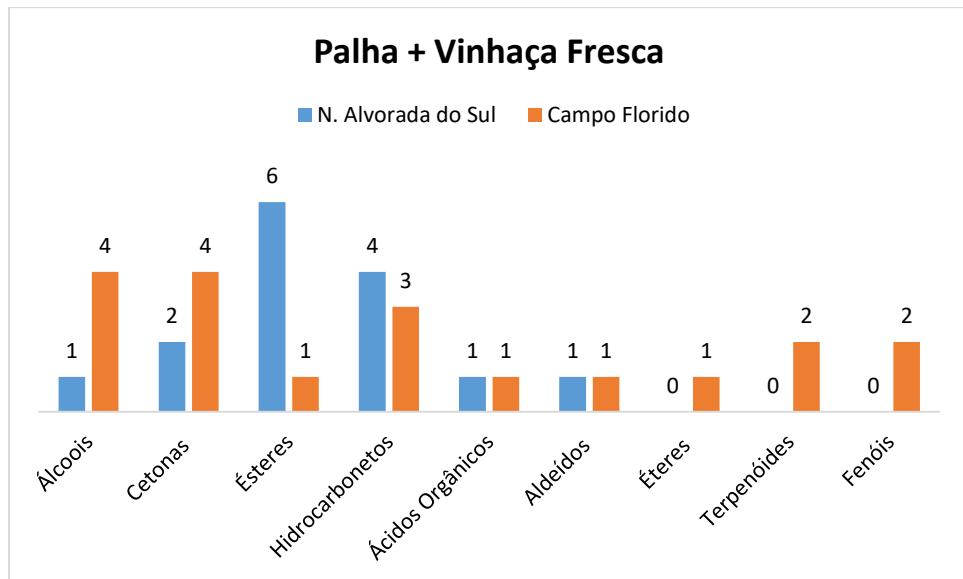
Figura 3 – Comparação entre o total de compostos identificados por classe em N. Alvorada do Sul e Campo Florido.



Fonte: Próprio autor.

Percebe-se na Figura 3 que apesar de as amostras terem sido coletadas em locais diferentes, no geral, o número total de compostos identificados por classe considerando todos os resíduos é semelhante com exceção dos terpenóides e fenóis, que não foram identificados nas amostras de Nova Alvorada do Sul. As três classes químicas com um maior número de compostos identificados foram ésteres, hidrocarbonetos e álcoois sendo responsáveis por mais da metade do número total de compostos identificados.

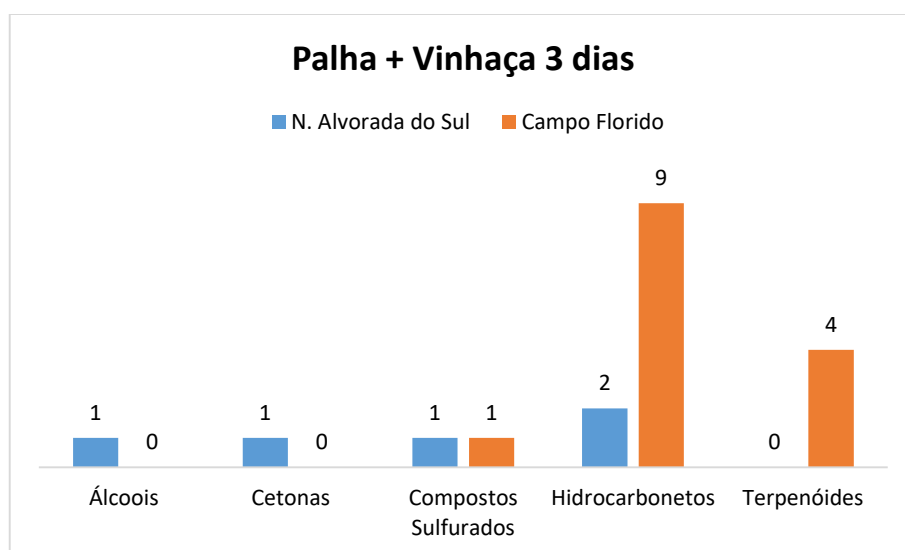
Figura 4 – Comparativo dos compostos identificados no resíduo palha + vinhaça fresca.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 4 observamos de forma geral que nesse resíduo os compostos identificados em maior número foram ésteres, hidrocarbonetos, álcoois e cetonas representando quase a totalidade dos compostos identificados. No resíduo em Nova Alvorada do Sul, predominaram os ésteres enquanto que em Campo Florido, as classes majoritárias foram os álcoois e cetonas. Além disso, éteres, terpenóides e fenóis foram identificados somente nas amostras coletadas no município de campo florido.

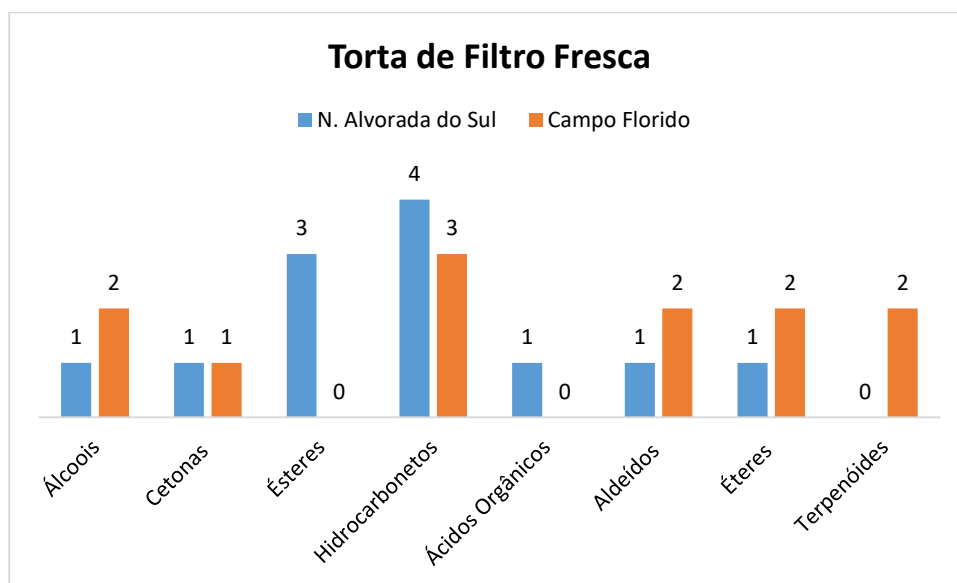
Figura 5 – Comparativo dos compostos identificados no resíduo de palha + vinhaça 3 dias.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 5 podemos observar que foram identificados compostos de apenas 5 classes químicas e que nesse resíduo os hidrocarbonetos contribuem com mais da metade da composição total dos resíduos estudados. Por outro lado, observa-se um grande quantitativo de terpenóides que foram somente detectados na amostra de Campo Florido. Detectou-se um álcool e uma cetona somente em Nova Alvorada do Sul.

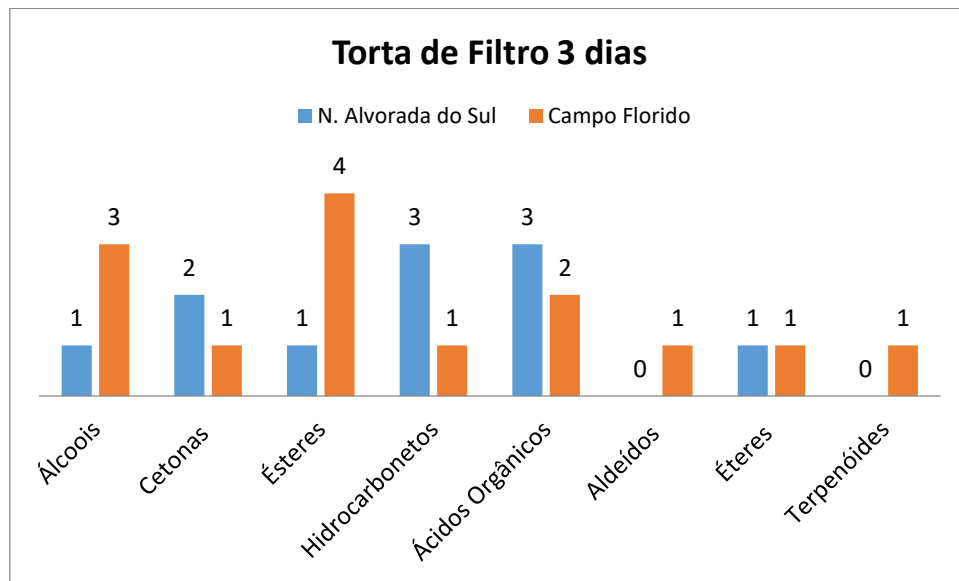
Figura 6 – Comparativo dos compostos identificados no resíduo de torta de filtro fresca.



Fonte: Próprio autor

Na Figura 6 observamos que nesse resíduo (torta de filtro fresca), ésteres, hidrocarbonetos e álcoois aparecem em grande quantidade contribuindo com mais da metade da sua composição. Ésteres foram identificados apenas nas amostras de Nova Alvorada do Sul e Terpenóides apenas nas amostras de Campo Florido.

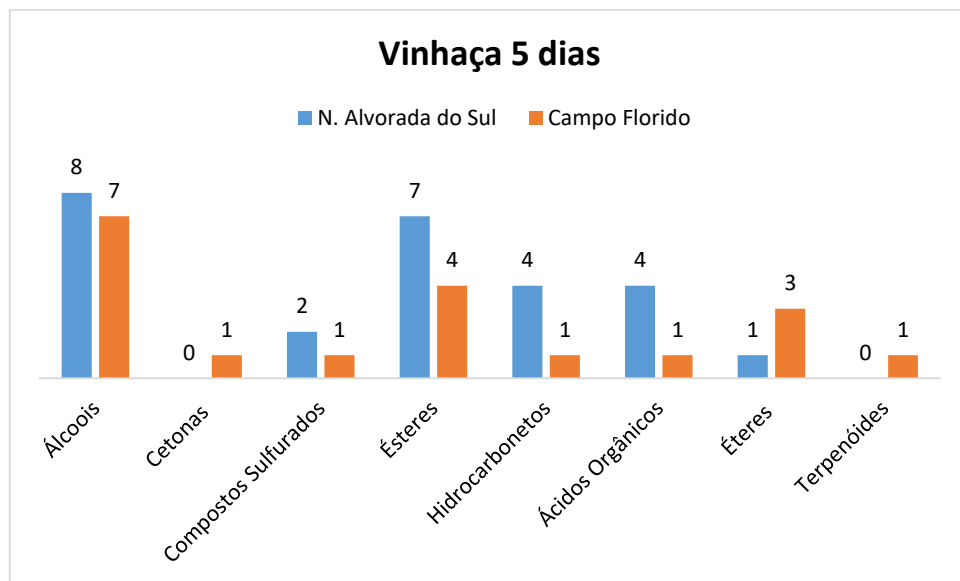
Figura 7– Comparativo dos compostos identificados no resíduo de torta de filtro com 3 dias.



Fonte: Próprio autor

Na Figura 7 podemos observar que ésteres, álcoois, hidrocarbonetos e ácidos orgânicos aparecem em maior quantidade na composição desse resíduo. Aldeídos e terpenóides foram identificados apenas nas amostras de Campo Florido. Além disso, em Campo Florido, o maior quantitativo foi de ésteres e para Nova Alvorada do Sul, houve a predominância de hidrocarbonetos e ácidos orgânicos. Como os resultados são de resíduos estocados, provavelmente diferentes condições de estocagem podem ter influenciado na composição volátil desses materiais.

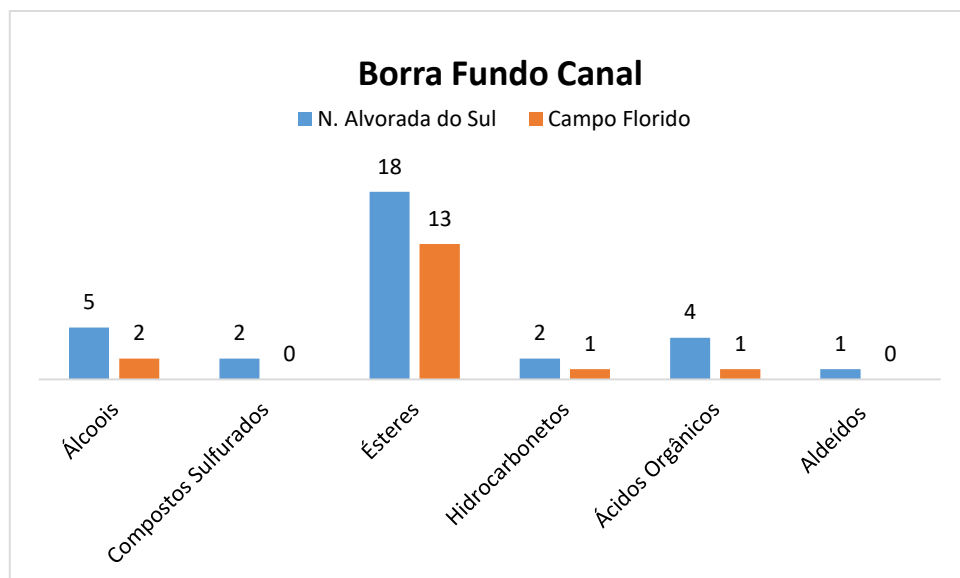
Figura 8 – Comparativo dos compostos identificados no resíduo de vinhaça com 5 dias.



Fonte: Próprio autor

Na Figura 8 podemos observar que álcoois e ésteres aparecem em maior quantidade na composição desse resíduo contribuindo com mais da metade da composição desse material. Hidrocarbonetos e ácidos orgânicos aparecem com quantitativo expressivo na amostra de Nova Alvorada do Sul.

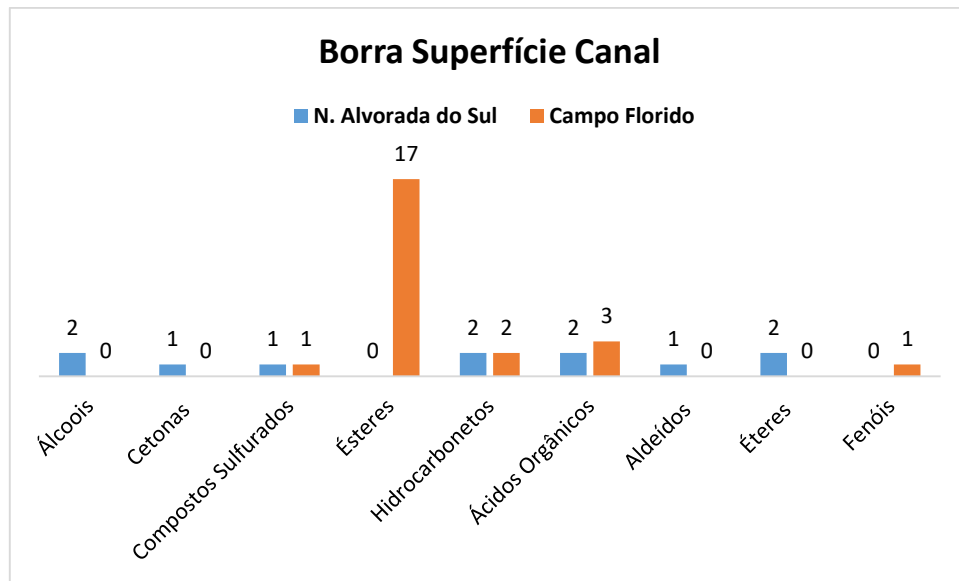
Figura 9 – Comparativo dos compostos identificados no resíduo borra fundo.



Fonte: Próprio autor

Na Figura 9 podemos observar que esse resíduo e composto, quase que em sua totalidade, por ésteres, o que pode ser explicado pelo processo de obtenção desse resíduo. A vinhaça decantada por um certo período possibilitou a formação desses ésteres, pela reação entre os ácidos orgânicos e álcoois presentes na vinhaça.

Figura 10 – Comparativo dos compostos identificados no resíduo borra superfície.



Fonte: Próprio autor

Na Figura 10 podemos observar que esse resíduo em quase que sua totalidade é composto por ésteres e estes foram identificados apenas nas amostras de Campo Florido. Na amostra de Nova Alvorada do Sul, identificaram-se poucos compostos de várias classes químicas (álcoois, hidrocarbonetos, ácidos orgânicos e éteres).

De uma maneira geral, os resíduos das indústrias sucroalcooleiras são majoritariamente destinados em processos de enriquecimento do solo (fertirrigação), contudo ainda há uma preocupação ambiental constante com uma destinação correta dos grandes volumes oriundos do processamento da cana.

Alguns trabalhos avaliaram (PARSAEE *et al.*, 2019) uma potencial aplicação dos resíduos, especialmente a vinhaça, para a produção de biogás uma vez que são matérias-primas abundante, renovável e de baixo custo. Atualmente, cerca de 22,4 ggalitros de vinhaça são produzidas pelas indústrias sucroalcooleiras que podem convertidos em 407,68 ggalitros de biogás por ano. Por outro lado, ressalta-se uma preocupação nos processos de biodigestão (FUESS *et al.*, 2018) associados à liberação de compostos sulfurados já presentes nos resíduos

dessas indústrias. Em relação a este estudo, foi evidenciada a presença de compostos sulfurados (dimethyl sulfide) nos resíduos de vinhaça, borra e palha em ambas as usinas estudadas, o que exige um controle no uso desses materiais como insumos na produção do biocombustível.

Em relação à problemática de infestação de moscas-dos-estábulo (*S. calcitrans*) nos resíduos estudados, a literatura (JELVEZ *et al.*, 2017) relata que classes químicas como álcoois e ácidos estão potencialmente associados com a infestação dessa praga. Os autores destacaram que os álcoois hexan-1-ol e phenylethyl alcohol; ácidos orgânicos como o butanoic acid e hexanoic acid e a acetophenone (cetona) apresentaram resultado positivo de atratividade para as moscas-dos-estábulo; sendo tais compostos também identificados nos resíduos estudados neste trabalho.

5 CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos, foi possível a determinação da composição volátil com êxito dos diferentes resíduos das usinas sucroalcooleiras (Nova Alvorada do Sul e Campo Florido) estudadas por meio da técnica HS-SPME-GCMS.

Em relação à composição química, no primeiro município citado foram identificados 59 compostos pertencentes às seguintes classes químicas: ésteres, álcoois, alcanos, aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos oxigenados, ácidos orgânicos e compostos sulfurados. Já no segundo município foram identificados 67 compostos pertencentes às mesmas classes químicas além de terpenóides e fenóis.

Os perfis cromatográficos mostraram que existe uma predominância de ésteres (30-37%), álcoois (13-17%) e alcanos (hidrocarbonetos) (14-19%) nas diferentes amostras estudadas (vinhaça, palha, borra e torta). Além disso, não se observou variação expressiva no percentual das diferentes classes químicas na maioria dos substratos estudados.

Desta forma, os resultados obtidos nesse estudo contribuirão para investigações futuras de aplicabilidades ou destinação correta desses rejeitos mitigando os impactos do seu acúmulo no meio ambiente.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, Júnior. **As tortas das usinas de Açúcar**. Brasil Açucareiro. Rio de Janeiro. 24(2):91-3. Agosto 1944.
- ANDRADE, José Mário Ferreira de.; DINIZ, Kátia Maria. **Impactos ambientais da agroindústria da cana-de-açúcar: subsídios para a gestão**. Monografia (Pós-graduação) – Universidade de São Paulo. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, São Paulo, 2007.
- ARTHUR, Catherine. L.; PAWLISZYN, Janusz. **Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers**. Analytical Chemistry, v. 62, n. 19, p. 2145-2148, 1990.
- BERTONI, J. et al. **Conclusões gerais das pesquisas sobre conservação do solo no Instituto Agrônomo**. Campinas, 1972
- BONO, José A M; SILVA, Aletéia P M;; PEREIRA, Francisco de A R. **Aplicação de vinhaça na cultura da cana-de-açúcar: Efeito no solo e na produtividade de colmos**. (2003): 38–43, 2014.
- BONASSA Gabriela; SCHNEIDER, Lara Talita; FRIGO, Késia Damaris de Azevedo; FEIDEN, Armin; TELEKEN, Joel Gustavo; FRIGO, Elisandro Pires. **Subprodutos Gerados Na Produção de Bioetanol: Bagaço, Torta de Filtro, Água de Lavagem e Palhagem**. Revista Brasileira de Energias Renováveis 4(3): 144–66, 2016.
- CALDAS, S. S; *et al.* **Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas**. Química Nova, São Paulo, v. 34, n. 9, p. 1604-1617, 2011.
- CARRILHO, E N V M; LABUTO, G; KAMOGAWA, M Y. **Environmental Materials and Waste Chapter 2 - Destination of Vinasse and residue from Alcohol Industry: Resource Recovery and Prevention of Pollution**. Elsevier Inc. 2016
- CHIARADIA, Mariza C; COLLINS, Carol Hand; JARDIM, Isabel C S F. **O estado da arte da cromatografia associada a espectrometria de Massas Acoplada a Espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos**. Química Nova 31(3): 623–36, 2008
- CORTEZ, Luís Augusto Barbosa; LORA, Electo Eduardo Silva; GÓMEZ, Edgardo Olivares. **Biomassa para energia**, Editora da Unicamp, Campinas – SP, Brasil, 2006.
- FREIRE, W. J; CORTEZ, Luiz A. B. **Vinhaça de cana-de-açúcar**. Guaíba: Agropecuária, 203p, 2000.
- FUESS, Lucas Tadeu; GARCIA, Marcelo Loureiro; ZAIAT. **Seasonal characterization of sugarcane vinasse: Assessing environmental impacts from fertirrigation and the**

bioenergy recovery potential through biodigestion. Science of the Total Environment 634 29–40, 2018.

GERMEK, Hermas Amaral. **Análise de decisão sobre o aproveitamento do palhico da cana-de-açúcar, posto na unidade industrial, para fins de cogeração** – Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP - Campus de Botucatu – Botucatu/SP, 2005.

GUADARRAMA, A; *et al.* **Discrimination of wine aroma using an array of conducting polymer sensors in conjunction with solid- phase micro-extraction (SPME) technique.** Elsevier, v. 77, ed. 2, p. 401, 2001.

INVESTESP. **Cana-de-açúcar.** Disponível em:<[https://www.investe.sp.gov.br/setores-de-negocios/agronegocios/cana-de-acucar/.](https://www.investe.sp.gov.br/setores-de-negocios/agronegocios/cana-de-acucar/)> Acessado em 11/06/2019

JELVEZ, Serra N. S; *et al.* **Identification of Stable Fly Attractant Compounds in Vinasse, a Byproduct of Sugarcane–Ethanol Distillation.** Medical and Veterinary Entomology 31(4): 381–91, 2017.

KATAOKA Hiroyuki; LORD, Heather L; PAWLISZYN, Janusz. **Applications of solid-phase microextraction in food analysis.** Journal of Chromatography Jun 2;880(1-2):35-62, 2000.

KOMATSU, Emy; VAZ, Jorge M. **Otimização dos parâmetros de extração para determinação multiresíduo de pesticidas em amostras de água empregando microextração em fase sólida.** Química Nova, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 720-724, 2004.

LANGOWSKI, E. **Queima da cana: uma prática usada e abusada.** Cianorte, maio de 2007. Disponível em:<<http://www.apromac.org.br/QUEIMA%20DA%20CANA.pdf>>. Acesso em: 10/06/2019.

LIMA, Ana V.A.; *et al.* **Volatile Compounds Obtained by the Hydrodistillation of Sugarcane Vinasse, a Residue from Ethanol Production.** Revista Virtual de Química 9(2): 764–73, 2017.

LOPES, Cláudio Hartkopf; GABRIEL, Afra Vital Matos Dias; BORGES, Maria Teresa Mendes Ribeiro. **Produção do etanol a partir cana-de-açúcar: tecnologia da Produção do etanol.** Tecnologia sucroalcooleira Coleção UAB-UFSCar 2011.

MARINHO, Fabiana Bezerra; DA SILVA, Heven Stuart Neves; *et al.* **Resíduo da indústria Sucroalcooleira,** 2019.

MATTOS, Katty Maria da Costa; MATTOS, Arthur. **Valoração econômica do Meio ambiente – uma abordagem teórica e prática.** São Carlos: Rima, Fapesp, p. 148, 2004.

MCNAIR, Harold M.; MILLER, James M. **Basic gas chromatography.** 2. ed. Canada: John Wiley & Sons, 2009.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do; LIMA, Ari Clecius Alves de; BARBOSA, Pablo Gordiano Alexandre; SILVA, Vitor Paulo Andrade da. **Cromatografia Gasosa: Aspectos Teóricos e Práticos**. 2018

NOVACANA. **As projeções de produção de cana, açúcar e etanol para a safra 2023/24 da Fiesp/MB Agro**. Disponível em: <<https://www.novacana.com/estudos/projecoes-producao-cana-acucar-etanol-safra-2023-2024-fiesp-mb-agro>> acessado em: 11/06/2019

PAOLIELLO, José Maria M. **Aspectos ambientais e potencial energético no aproveitamento de resíduos da indústria sucroalcooleira**. 2006. 180 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia, Bauru - SP, 2006.

PARSAEE, Mostafa; KIANI, Mostafa Kiani Deh; KARIMI, Keikhosro. **A review of biogas production from sugarcane vinasse**. Biomass and Bioenergy. 2019

PENATTI, C.P.; DONZELLI, J.L. **Uso da Torta de Filtro em cana-de-Açúcar**. Piracicaba, 7 pg. 1991.

PIACENTE, Fabrício José. **Agroindústria canavieira e o sistema de gestão ambiental: o caso das usinas localizadas nas bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá**. 2005. 175 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual De Campinas Instituto de Economia, Campinas, São Paulo, 2005.

PRADO, Renato de Mello; CAIONE, Gustavo; CAMPOS, Cid Naudi Silva. **Filter Cake and Vinasse as Fertilizers Contributing to Conservation Agriculture**. Applied and Environmental Soil Science 1–8. 2013

RAMALHO, J. F.; AMARAL, Sobrinho N. M. **Metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso de resíduos agroindustriais**. Revista Floresta Ambiente, V. 8, N° 1 jan/dez de 2001.

RIPOLI, Tomaz Caetano Cannavam. **Now it is the turn of palhiço**. Idea News. November, year 1 n° 3, Ribeirão Preto/SP, 2001.

SANTOS, A. C. P.; BALDOTTO, P. V.; MARQUES, P. A. A.; DOMINGUES, W.L.; PEREIRA, H.L. 2005. **Utilização de torta de filtro como substrato para produção de mudas de hortaliças**. Colloquium Agrariae 1: 1-5. 2005

SEGATO, S V; *et al.* **Atualização em Produção da cana-de-açúcar**. Piracicaba: CP2, 2006

SILVA, Mellissa da; GRIEBELER, Nori; BORGES Lino C. **Uso de Vinhaça e Impactos Nas Propriedades Do Solo e Lençol Freático. Use of Stillage and Its Impact on Soil Properties and Groundwater**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental 11(1): 108–14. 2007.

SKOOG, Douglas; WEST, Donald; HOLLER, James; CROUCH, Stanley. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. Tradução: Marco Grassi. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

TOGNETI, Silvio Aparecido Silva. **Os resíduos da indústria sucroenergética: A vinhaça concentrada como potencial fertilizante**. Dissertação de Mestrado em Meio Ambiente e Desenvolvimento Regional – Universidade do Oeste Paulista Unoeste, Presidente Prudente, SP, 2016.

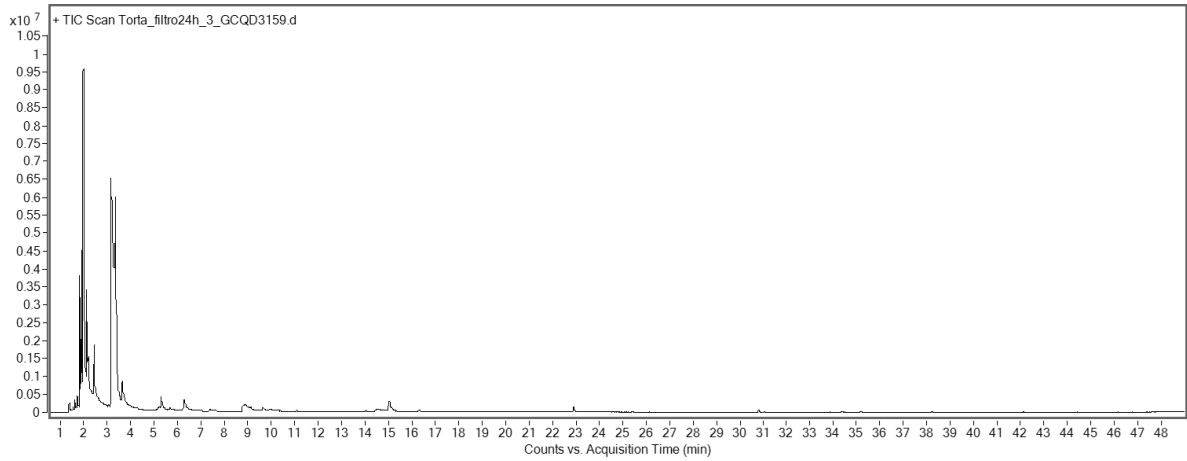
UDOP. **Subprodutos da cana se tornaram fonte de receita**. 2007. Disponível em: <<http://www.udop.com.br/geral.php?item=noticia&cod=907>>. Acesso em :11/06/2019

VALENTE, Antônio Luiz Pires; AUGUSTO, Fábio. **Microextração em fase sólida**. Química Nova, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 523-530, 2000.

VAN DEN DOOL, H.; KRATZ, P. D. **A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography**. Journal of Chromatography A, v. 11, p. 463-471, 1963.

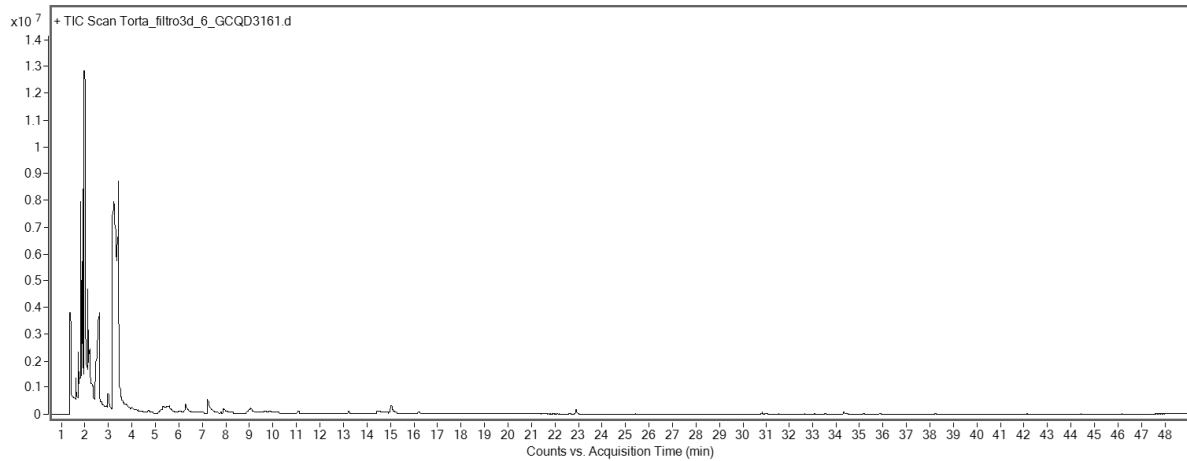
WARWIC, M; ROCHA, M. **O Agronegócio da cana e as Mudanças do Clima – Algumas Implicações da Convenção do Clima sobre o Setor Sucroalcooleiro**. UDOP, 2006. Disponível em: <<http://www.udop.com.br/geral.php?item=noticia&cod=980>> Acesso em: 11/06/2019.

Anexo A – Cromatograma do resíduo Torta de Filtro Fresca – Nova Alvorada do Sul



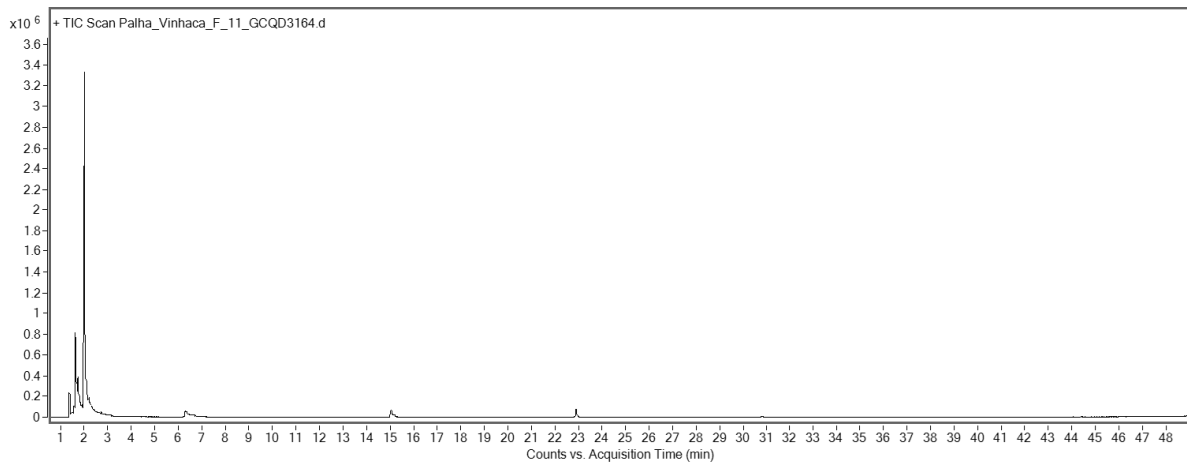
Fonte: Próprio autor.

Anexo B – Cromatograma do resíduo Torta de Filtro com 3 dias – Nova Alvorada do Sul



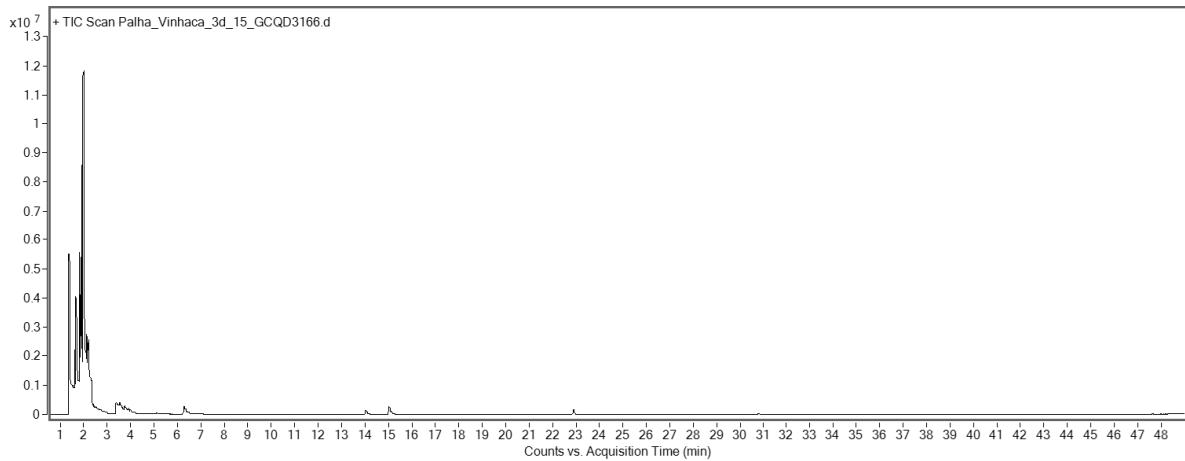
Fonte: Próprio autor.

Anexo C – Cromatograma do resíduo Palha + Vinhaça Fresca – Nova Alvorada do Sul



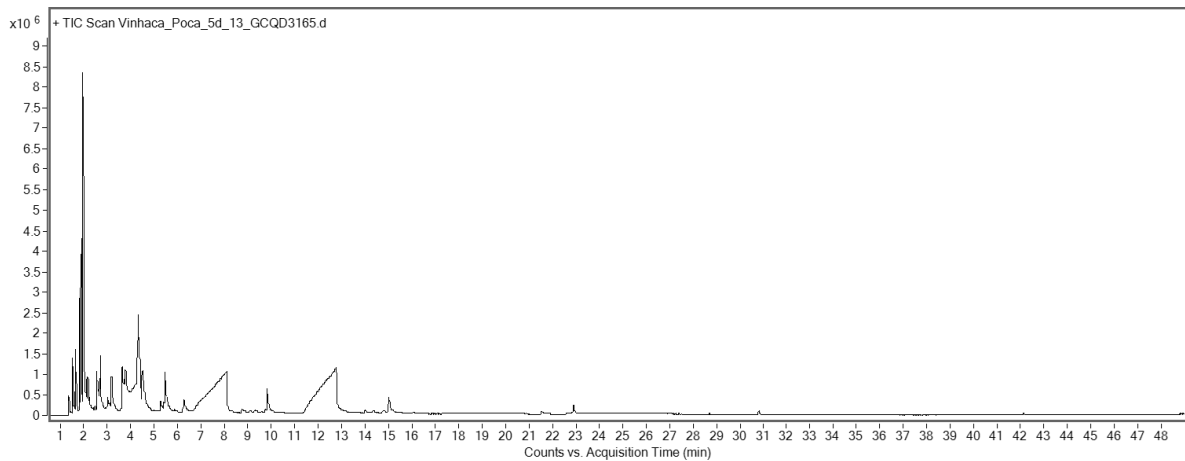
Fonte: Próprio autor.

Anexo D – Cromatograma do resíduo Palha + Vinhaça com 3 dias – Nova Alvorada do Sul



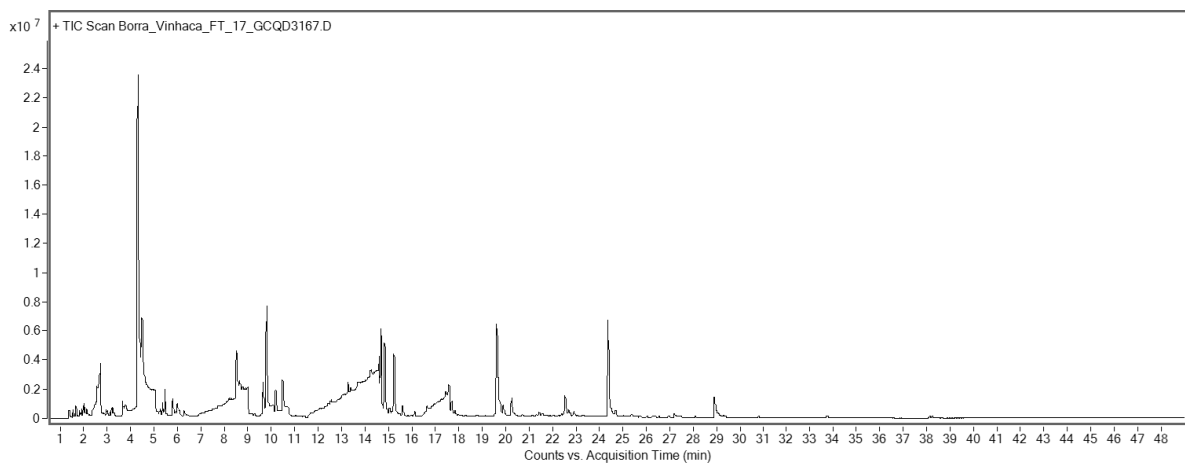
Fonte: Próprio autor.

Anexo E – Cromatograma do resíduo Vinhaça com 5 dias – Nova Alvorada do Sul



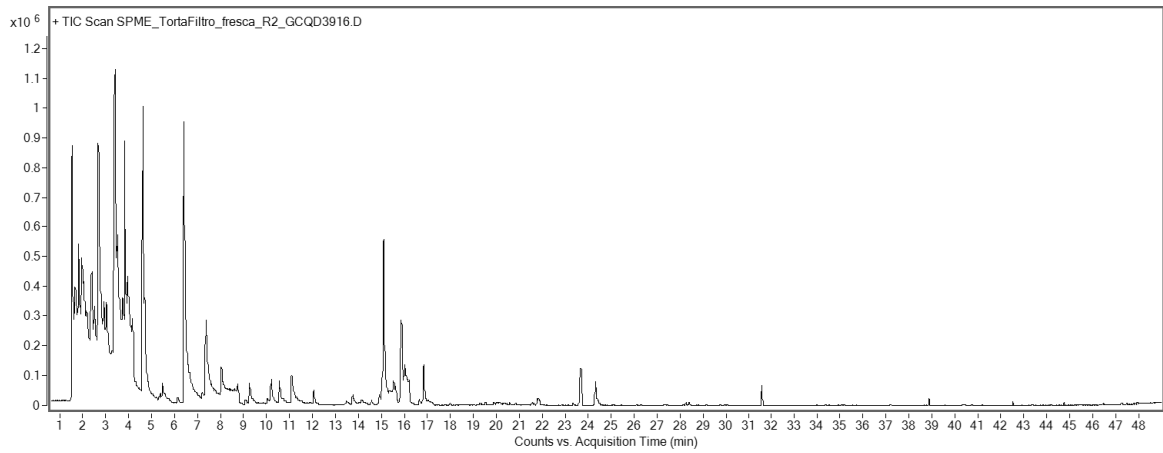
Fonte: Próprio autor.

Anexo F – Cromatograma do resíduo Borra Fundo Canal – Nova Alvorada do Sul



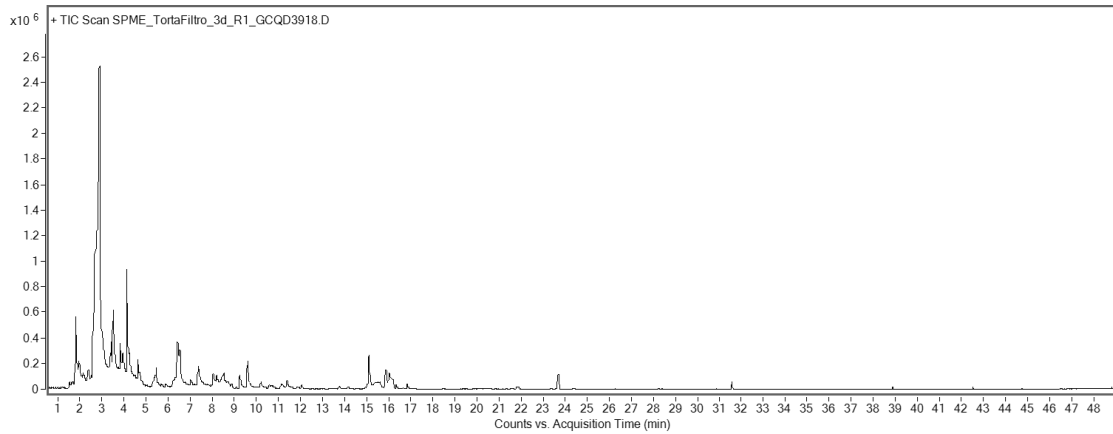
Fonte: Próprio autor.

Anexo G – Cromatograma do resíduo Torta de Filtro Fresca – Campo Florido



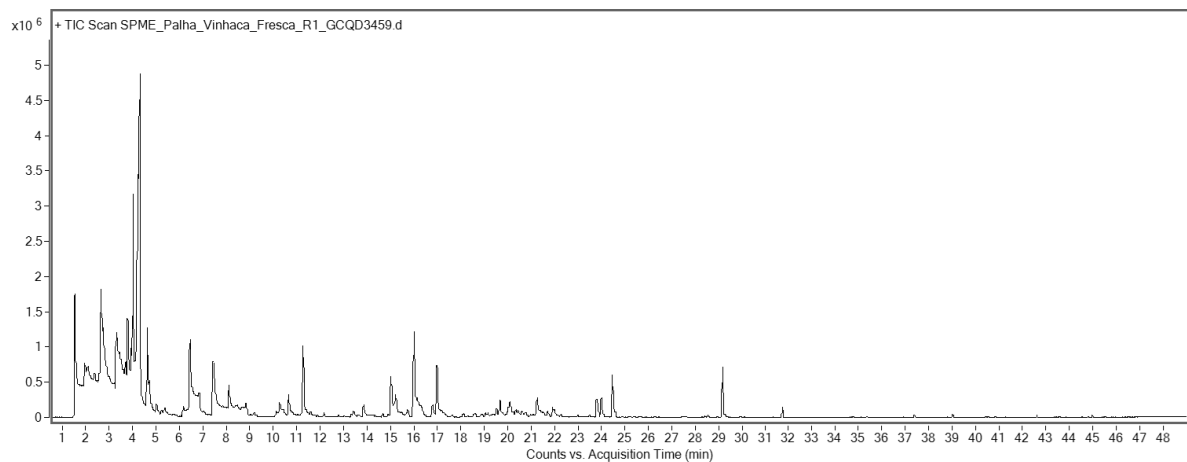
Fonte: Próprio autor.

Anexo H – Cromatograma do resíduo Torta de Filtro com 3 dias – Campo Florido



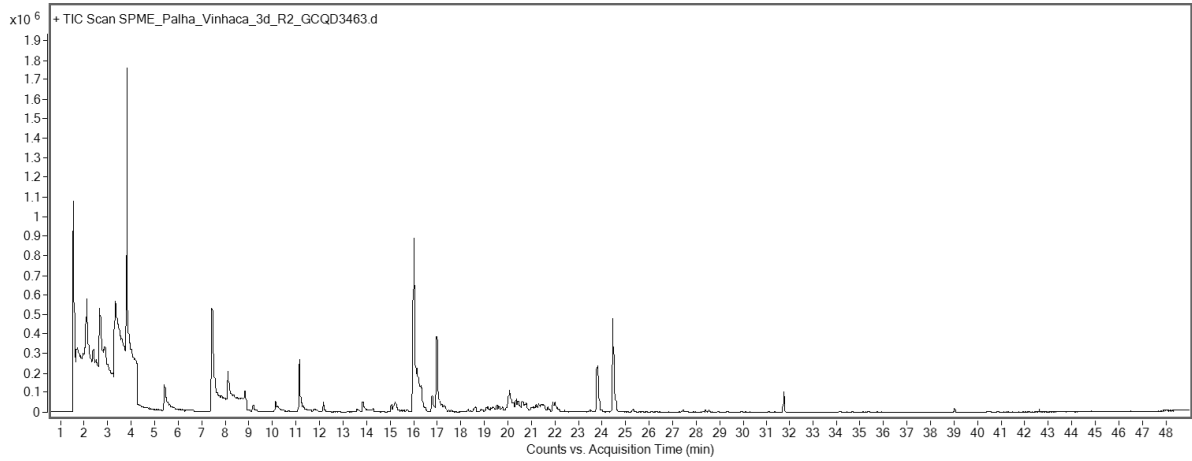
Fonte: Próprio autor.

Anexo I – Cromatograma do resíduo Palha + Vinhaça Fresca – Campo Florido



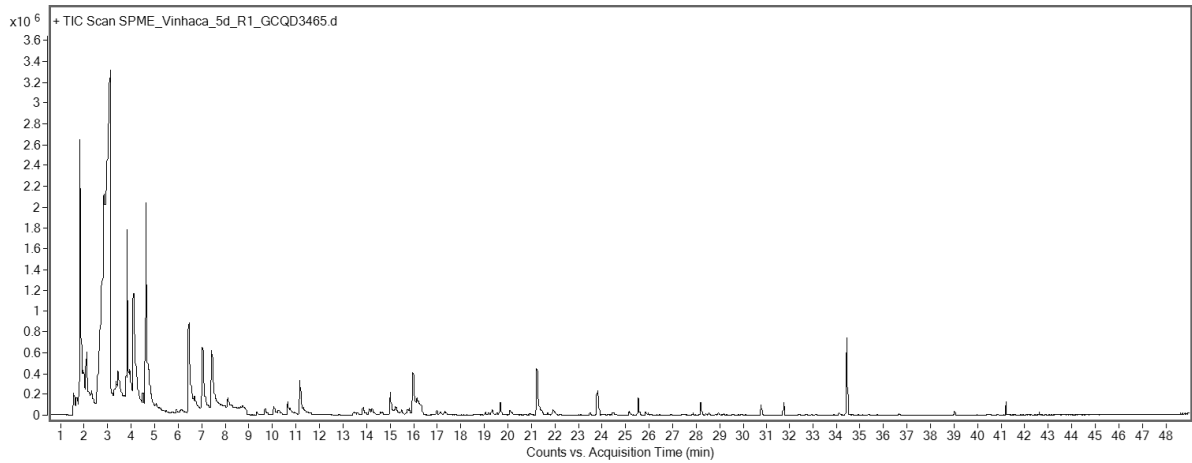
Fonte: Próprio autor.

Anexo J – Cromatograma do resíduo Palha + Vinhaça com 3 dias – Campo Florido



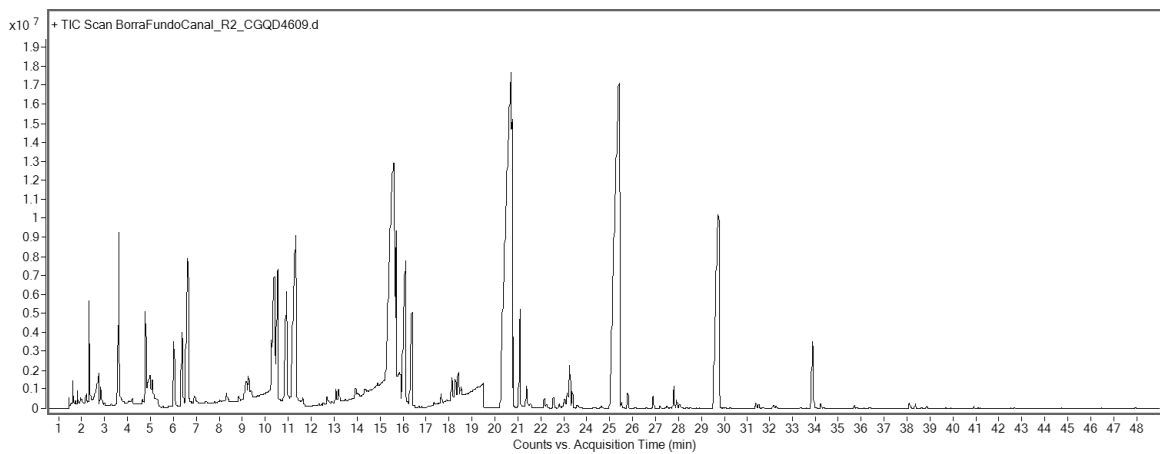
Fonte: Próprio autor.

Anexo K – Cromatograma do resíduo Vinhaça com 5 dias – Campo Florido



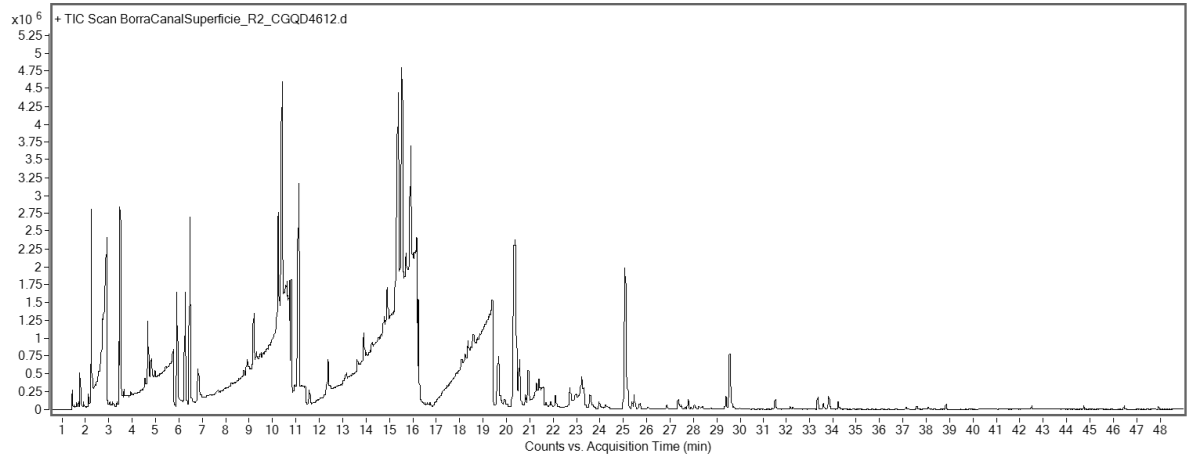
Fonte: Próprio autor.

Anexo L – Cromatograma do resíduo Borra Fundo Canal – Campo Florido



Fonte: Próprio autor.

Anexo M – Cromatograma do resíduo Borra Superfície Canal – Campo Florido



Fonte: Próprio autor.