UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO

PRISCILLA SOARES SANTOS

BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE VINHAÇAS DE CANA-DE-AÇÚCAR: INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO COMPOSICIONAL SOBRE O RENDIMENTO ENERGÉTICO

SÃO CARLOS
2018

PRISCILLA SOARES SANTOS

BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE VINHAÇAS DE CANA-DE-AÇÚCAR: INFLUÊNCIA DA VARIAÇÃO COMPOSICIONAL SOBRE O RENDIMENTO ENERGÉTICO

Trabalho de graduação apresentado à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Graduada em Engenharia Ambiental.

Orientador: Dr. Lucas Tadeu Fuess

SÃO CARLOS
2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP

S237b

Santos, Priscilla Soares
Biodigestão anaeróbia de vinhaças de cana-de-açúcar : influência da variação composicional sobre o rendimento energético / Priscilla Soares Santos ; orientador Lucas Tadeu Fuess. -- São Carlos, 2018.

Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

1. Vinhaça. 2. Digestão anaeróbia. 3. Metano. 4. Gerenciamento da vinhaça. 5. Variação composicional. 6. Rendimento energético. I. Titulo.

Elaborado por Elena Luzia Palloni – CRB 4464

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato(a): **Priscilla Soares Santos**

Data da Defesa: 16/10/2018

Comissão Julgadora:	Resultado:
Lucas Tadeu Fuess (Orientador(a))	Aprovada
Marcelo Zaiat	Aprovada
Adriana Ferreira Maluf Braga	Aprovada

Prof. Dr. Marcelo Zaiat
Coordenador da Disciplina 1800C01- Trabalho de Graduação

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, em especial aos meus pais Cacilda e Erivaldo, por serem meu maior exemplo de amor, dedicação e força, e à minha Dedé por todo apoio e carinho em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter direcionado meus passos durante toda a minha jornada, e por ter permitido com que tudo desse certo, mesmo quando eu achava que tudo estava no lugar errado.

Aos meus pais, Cacilda e Erivaldo, por estarem sempre comigo, por todo amor, carinho e dedicação ao longo da minha vida, e por sempre me incentivarem a ser uma pessoa melhor. Tudo que eu tenho e conquistei até aqui, eu devo a eles.

Aos meus padrinhos, Geane e José Carlos, que sempre estiveram presentes na minha vida e cuidaram de mim assim como meus pais.

Ao meu namorado Phillip, por todo o carinho e amor durante esses dois últimos anos, me fazendo acreditar que eu sou a pessoa com mais sorte no mundo por ter uma pessoa tão especial ao meu lado.

Ao meu orientador Dr. Lucas Tadeu Fuess, o grande responsável pela realização desse trabalho, pela orientação, dedicação e apoio sempre que precisei, pelas caronas ao laboratório às 11 h da noite para a realização das injeções e pelos momentos de descontração que fizeram daqueles dias intensos de laboratório nas férias, momentos a serem guardados com carinho.

À minha amiga Cecília, por sempre estar ao meu lado quando eu mais preciso, me aconselhando e sendo uma companheira de longa jornada.

À minha turma 012 da Engenharia Ambiental e às 013 e 014, as quais me receberam com carinho após o intercâmbio, pelo companheirismo e momentos de descontração que tornaram mais fáceis e divertidos esses anos de faculdade.

A todos os professores que contribuíram para a minha formação desde minha infância, em especial aos da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

E a todos que colaboraram, de alguma maneira, para a realização desse trabalho.

“Se você pensa que pode ou se pensa que não pode, de qualquer forma você está certo”.

Henry Ford

RESUMO

SANTOS, P. S. **Biodigestão anaeróbia de vinhaças de cana-de-açúcar: influência da variação composicional sobre o rendimento energético**. 2018. 101 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso). – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2018.

A vinhaça corresponde ao principal efluente líquido da produção de etanol e cachaça, gerada especificamente na etapa de destilação. Elevadas concentrações de matéria orgânica, bem como grandes volumes produzidos caracterizam a vinhaça com potencial energético atrativo. Dessa forma, a digestão anaeróbia se apresenta como alternativa principal no processo de gerenciamento desse efluente, atuando na redução da concentração de matéria orgânica e possibilitando a recuperação energética a partir do biogás. Nesse contexto, a presente pesquisa objetivou avaliar a influência composicional de vinhaças de cana-de-açúcar no processo de biodigestão, analisando a produção de metano, degradação da matéria orgânica e potencial energético para diferentes escalas de avaliação. Através de reatores em batelada (500 mL) à temperatura mesofílica, foram estudados três tipos de vinhaça, sendo duas delas provenientes de usinas de etanol, dos tipos anexa e autônoma, e a terceira gerada em produção de cachaça em alambique. A condição que apresentou melhor desempenho quanto à biodegradabilidade e produção de metano foi a vinhaça de alambique. A variação de desempenho identificada nas vinhaças estudadas relaciona-se diretamente à concentração de metabólitos, fração de compostos recalcitrantes e concentração de sulfato presentes em cada uma, os quais agem em conjunto, definindo a curva de produção de metano e consumo de DQO. Apesar das discrepâncias observadas na cinética de produção de metano entre as três vinhaças analisadas, as quais relacionaram-se a peculiaridades composicionais das vinhaças, o rendimento energético do processo não foi alterado, resultando em 334, 328 e 339 $mLCH_4\ g^{-1}$DQO para vinhaça de usina anexa, usina autônoma e alambique, respectivamente. Considerando-se toda a vinhaça produzida em escala nacional proveniente de usinas sucroalcooleiras e de cachaça, um potencial elétrico de cerca de 1.262,37 MW seria atingido, o que corresponde a 9% da potência instalada de Itaipu, suficiente para abastecer cerca de 19,9% da população do Estado de São Paulo, o qual conta com 45,1 milhões de habitantes atualmente.

Palavras-chave: Bioenergia. Digestão anaeróbia. Metano. Gerenciamento de vinhaça. Compostos recalcitrantes. Potencial energético.

ABSTRACT

SANTOS, P. S. **Anaerobic digestion of sugarcane vinasse: the influence of compositional variation on energy yield**. 2018. 101 p. Dissertation. Graduation Thesis – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2018.

Sugarcane vinasse is the main wastewater from ethanol and cachaça production, generated in both cases specifically in the distillation phase. High concentrations of organic matter as well as large produced volumes characterize vinasse with attractive energetic potential. Thereby, anaerobic digestion is highlighted as the main alternative for vinasse management, operating in the decrease of organic matter concentration and enabling energy recovery from biogas. In this context, the present project aims to assess the compositional influence of sugarcane vinasses in the biodigestion process, analyzing methane production, organic matter degradation and the energetic potential for different assessment scales. By means of batch reactors (500 mL) at mesophilic temperature, three types of vinasse were studied, i.e., the first and second one from annexed and autonomous ethanol plant, respectively, and the last one from still vinasse. The studies showed the highest biodegradability and methane production was still vinasse. The contrast identified in the performance of each vinasse is directly related to the concentration of metabolites, fraction of recalcitrant compounds and concentration of sulfate in each one. These factors operate together helping to define the curve of methane production and COD consumption in the systems. Despite the discrepancies observed in the kinetics of methane production among the three vinasses analyzed, which were related to vinasse compositional peculiarities, the energy yield of the process was not altered, resulting in 334, 328 and 339 $mLCH_4$ g^{-1}COD for annexed plant vinasse, autonomous plant vinasse and still vinasse, respectively. Accounting all vinasse generated on a national scale in ethanol and cachaça plants, it would produce the energetic potential of 1,262.37 MW in Brazil. This corresponds to 9% of the installed power of the Itaipu hydroelectric dam, which is enough to supply electricity to about 19.9% of the population of the State of São Paulo, which currently has a population of 45.1 million inhabitants.

Key words: Bioenergy. Anaerobic digestion. Methane. Vinasse management. Recalcitrant compounds. Energetic potential.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição das plantações de cana-de-açúcar no Brasil 29

Figura 2. Processamento anual de cana-de-açúcar para produção de açúcar e etanol no Brasil ...30

Figura 3. Rotas tecnológicas para a produção de etanol considerando as diferentes matérias-primas 34

Figura 4. Fluxograma de Produção de Cachaça 38

Figura 5. Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na bioconversão anaeróbia da matéria orgânica.....47

Figura 6. Etapa de borbulhamento de N_2 nos reatores 57

Figura 7. Sistema em batelada montado para estudo 57

Figura 8. Perfis de produção de metano para dados experimentais e ajustados e relações DQO_s/DQO_t para vinhaças de usina anexa, autônoma e de alambique.....71

Figura 9. Comparação da cor apresentada pelas vinhaças estudadas.....74

Figura 10. Perfis de degradação da matéria orgânica total para dados experimentais e ajustados em vinhaça de usina anexa, autônoma e de alambique 78

Figura 11. Perfis de degradação da matéria orgânica solúvel para dados experimentais e ajustados em vinhaça de usina anexa, autônoma e de alambique 79

Figura 12. Perfis de rendimento de metano para dados experimentais em estudo com vinhaças de usina anexa, usina autônoma e de alambique.....83

Figura 13. Potencial de substituição do biogás frente a diferentes fontes energéticas que compõem o parque gerador do Brasil.....89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produtividade estimada de etanol por matéria-prima 33

Tabela 2. Evolução da regulamentação da disposição da vinhaça 43

Tabela 3. Caracterização das amostras de vinhaça de cana-de-açúcar utilizadas no presente trabalho 66

Tabela 4. Caracterização dos metabólitos presentes nas amostras de vinhaça de cana-de-açúcar utilizadas no presente trabalho 68

Tabela 5. Resumo dos parâmetros cinéticos de produção de metano para as vinhaças estudadas 76

Tabela 6. Eficiência de remoção de DQO solúvel e total nas vinhaças estudadas 80

Tabela 7. Resumo dos parâmetros cinéticos de degradação da matéria orgânica para as vinhaças estudadas.....81

Tabela 8. Dados de entrada para a estimativa do potencial energético considerando vinhaça proveniente de usinas de etanol do tipo anexa e autônoma em escala nacional e estadual 84

Tabela 9. Dados de entrada para a estimativa do potencial energético considerando vinhaça proveniente de unidades de cachaça em escala nacional e estadual.....85

Tabela 10. Potencial energético estimado de vinhaça de usina de etanol dos tipos anexa e autônoma e de alambique, em escala nacional e estadual 86

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 21

2. OBJETIVOS 25

3. REVISÃO DA LITERATURA 27

3.1 Processamento da cana-de-açúcar no Brasil 27

3.1.1 Produção de etanol combustível e açúcar 30

3.1.2 Produção de cachaça no Brasil 35

3.2 Vinhaça 40

3.3 Legislação ambiental e opções de gerenciamento de vinhaça 42

3.4 Digestão anaeróbia no tratamento de vinhaça 45

3.5 Geração de biogás e produção de energia 49

3.6 Considerações finais – revisão de literatura 50

4. MÉTODOS E ETAPAS DE PESQUISA 53

4.1 Coleta e caracterização das amostras de vinhaça 53

4.2 Caracterização do lodo 55

4.3 Montagem dos reatores em batelada 55

4.4 Coletas e análise da fase gasosa 58

4.5 Coletas e análise da fase líquida 60

4.6 Análise dos resultados 60

4.7 Avaliação do potencial energético das vinhaças estudadas em diferentes escalas 62

4.8 Avaliação do potencial elétrico das vinhaças estudadas em diferentes escalas 62

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 65

5.1 Caracterização das amostras de vinhaça estudadas 65

5.1.1 Caracterização físico-química geral das vinhaças estudadas 65

5.1.2 Caracterização dos metabólitos nas vinhaças estudadas 68

5.2 Produção de metano: dados experimentais e modelos ajustados 70

5.2.1 Perfis de produção de metano para dados experimentais e modelos ajustados..... 70

5.2.2 Parâmetros cinéticos da equação de Gompertz modificado 75

5.3 Remoção de matéria orgânica: dados experimentais e modelos ajustados 77

5.3.1 Perfis de remoção de matéria orgânica para dados experimentais e modelos ajustados77

5.3.2 Parâmetros cinéticos do modelo matemático de remoção de matéria orgânica 81

5.4 Rendimento de metano 82

5.5 Avaliação do potencial energético das vinhaças estudadas em diferentes escalas 84

5.6 Avaliação do potencial elétrico das vinhaças estudadas em diferentes escalas 87

5.7 Considerações finais – Avaliação do potencial energético das vinhaças estudadas 89

6. CONCLUSÕES 91

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... 93

REFERÊNCIAS 95

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, uma parte considerável dos estudos científicos vem estabelecendo importantes relações entre o aquecimento global e o aumento da emissão de gases de efeito estufa (GEEs), gerados especialmente pela queima de combustíveis fósseis. Dessa forma, apontado como combustível de grande potencial de redução dos GEEs, bem como pelo seu caráter renovável, o etanol apresenta importantes vantagens ambientais sobre os demais, destacando-se como principal biocombustível alternativo no controle da problemática do Efeito Estufa.

Apesar das vantagens ambientais inerentes ao uso do etanol como biocombustível, práticas realizadas durante o seu processo produtivo podem acarretar em danos a ecossistemas aquáticos e terrestres. A principal água residuária gerada na produção do etanol é denominada vinhaça, sendo esta produzida em elevadas quantidades (13 a 20 litros para cada litro de etanol) e caracterizada pelo seu elevado teor de potássio, pH baixo e elevada carga orgânica que pode apresentar características parcialmente recalcitrantes. No contexto da indústria sucroalcooleira brasileira, essa água residuária tem como principal finalidade a fertirrigação das lavouras de cana-de-açúcar, visando o reciclo de água e potássio ao campo. Contudo, seu elevado teor ácido e corrosivo, bem como alta carga orgânica, confere à vinhaça caráter altamente poluente, podendo seu uso na agricultura levar à contaminação e acidificação do solo e corpos d'água. Dessa forma, o adequado gerenciamento e disposição final da vinhaça são fatores determinantes na avaliação da sustentabilidade do biocombustível.

Além de liderar o ranking de produtores mundiais de cana-de-açúcar, em que 50% da cultura tem como finalidade a produção de etanol (OLIVEIRA; MIRANDA; COOKE, 2018), o Brasil é pioneiro na produção de cachaça, terceiro destilado mais consumido no mundo. De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, cerca de 1,3 bilhão de litros de cachaça são produzidos por ano no país, atualmente (BRASIL, 2018d). No processo de destilação da cachaça, cerca de 10 a 20 litros de vinhaça são produzidos, tendo esta, geralmente, a mesma destinação da vinhaça gerada no setor sucroalcooleiro.

Nesse contexto, a digestão anaeróbia da vinhaça se apresenta como importante alternativa tecnológica de gerenciamento dessa água residuária. O elevado teor de matéria orgânica biodegradável confere a essa água residuária grande potencial para aplicação em sistemas anaeróbios, visando à redução de sua carga orgânica simultaneamente à recuperação de energia por

meio da geração de biogás nesses sistemas. A partir do tratamento da vinhaça em sistemas anaeróbios, evitar-se-ia a subutilização bioenergética do composto, e o produto resultante da biodigestão, contendo teores de matéria orgânica mais adequados à agricultura, poderia ser disposto seguramente em canaviais como prática de fertirrigação. Na conjuntura brasileira, a importância de se investir na biodigestão em usinas para gerenciamento da vinhaça é reafirmada pela 21ª Conferência das Partes (COP 21), em dezembro de 2015, onde foi firmado o aumento da participação da bioenergia na matriz energética do país para aproximadamente 18% em até 2030 (BRASIL, 2018c).

Embora as vantagens de aplicação do processo de digestão anaeróbia no tratamento de vinhaça são amplamente conhecidas, diversos obstáculos ainda devem ser superados, principalmente no que concerne à incompleta compreensão do bioprocesso aplicado à essa água residuária, além da falta de legislação apropriada acerca da prática de fertirrigação e a desvalorização do biogás como combustível alternativo no Brasil (MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015). Logo, ressalta-se a importância de ações por parte do governo, comunidade científica e agências ambientais no processo de incentivo e fomento da digestão anaeróbia e produção de biogás no Brasil.

De forma a atingir maior eficiência no processo de recuperação energética, é imprescindível o conhecimento e compreensão da influência composicional da vinhaça no sistema de digestão anaeróbia. Como já abordado em pesquisas recentes, as características composicionais dessa água residuária podem interferir negativamente no processo de produção de metano para geração de energia. Em trabalhos como Chandra, Bharagava e Rai (2008) e Wilkie, Reidesel e Owens (2000), mencionam-se compostos fenólicos e melanoidinas como compostos recalcitrantes presentes na vinhaça, os quais provocam interferência no processo de biodigestão anaeróbia. Além disso, trabalhos desenvolvidos por Godoi, Damianovic e Foresti (2015) e Kiyuna, Fuess e Zaiat (2017), por exemplo, avaliam a influência do sulfato na biometanização. Contudo, pesquisas relacionando a variação composicional de vinhaças provenientes de diferentes processos e sua influência no rendimento energético do biogás gerado ainda são limitadas.

Nesse sentido, a presente pesquisa busca avaliar a influência da variação composicional da vinhaça sobre o consumo da matéria orgânica e o rendimento energético do biogás produzido em sistemas anaeróbios utilizando-se três tipos de vinhaça de cana-de-açúcar. O primeiro diz respeito à vinhaça gerada em usinas de etanol do tipo anexa (VinAn). Nesse caso, a cana-de-açúcar é

direcionada tanto à produção de açúcar quanto de etanol, sendo empregada a mistura de melaço com caldo de cana como matéria-prima na fabricação do último. O segundo diz respeito à vinhaça de usina de etanol do tipo autônoma (VinAu), na qual toda cana-de-açúcar colhida é direcionada à produção de etanol, sendo o caldo da cana a matéria-prima exclusiva de produção do biocombustível. O último tipo de vinhaça diz respeito ao efluente gerado em unidades de produção de cachaça (VinAl). As três vinhaças apresentadas nesse trabalho possuem particularidades composicionais diferentes que são de grande importância na compreensão e otimização da técnica de biodigestão e recuperação energética dessa água residuária.

Em um sentido mais amplo, este trabalho busca avaliar o potencial energético das vinhaças estudadas em diferentes escalas de produção de etanol e cachaça (nacional e estadual), comparando a energia que poderia ser obtida por meio desse efluente com a gerada por outras fontes encontradas na matriz energética brasileira. Dessa forma, procura-se destacar a eficácia do uso da digestão anaeróbia no gerenciamento de vinhaça buscando a recuperação energética em usinas de etanol e cachaça no Brasil.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho consistiu em analisar a remoção de matéria orgânica, bem como a eficiência energética por meio da produção de metano na digestão anaeróbia de três tipos de vinhaça de cana-de-açúcar, a partir de reatores em batelada e temperatura mesofílica, sendo as vinhaças provenientes de usina sucroalcooleira dos tipos anexa e autônoma, bem como de alambique produtor de cachaça.

A partir do objetivo geral, definiram-se como objetivos específicos do presente trabalho:

I. Avaliar o impacto da variação composicional dos diferentes tipos de vinhaça na produção de metano e consumo de matéria orgânica;

II. Obter os parâmetros cinéticos para produção de metano e remoção de matéria orgânica para as diferentes vinhaças estudadas, a fim de descrever o comportamento da cinética microbiana em cada caso;

III. Avaliar a eficiência energética por meio do desempenho da produção de metano para cada vinhaça;

IV. Analisar o potencial energético das vinhaças estudadas tendo em vista diferentes escalas de avaliação.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão abordados os fundamentos teóricos usados para a realização deste trabalho de pesquisa, baseando-se nos objetivos propostos. Os temas selecionados foram julgados relevantes para a contextualização da pesquisa, fundamentando a discussão dos resultados e formulação das conclusões, sendo estes:

i. Aspectos gerais da produção de etanol e cachaça, bem como da geração de vinhaça por meio dessas atividades no contexto brasileiro, destacando-se problemáticas relacionadas a essa água residuária;
ii. Alternativas tecnológicas encontradas na literatura para o gerenciamento/tratamento da vinhaça, embasando-se na legislação ambiental brasileira;
iii. Fundamentos da digestão anaeróbia com ênfase na fase metanogênica, visando à produção de biogás e geração de energia.

3.1 Processamento da cana-de-açúcar no Brasil

A cultura da cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*) está ligada de modo intrínseco à história e ao desenvolvimento do Brasil. Em 1530 as primeiras mudas da planta foram trazidas da Ilha da Madeira, na expedição colonizadora de Martim Afonso de Souza, prosperando principalmente no Nordeste brasileiro. Entretanto, é na região Centro-Sul, em especial no interior do Estado de São Paulo, que se localiza a maior parte dos canaviais atualmente.

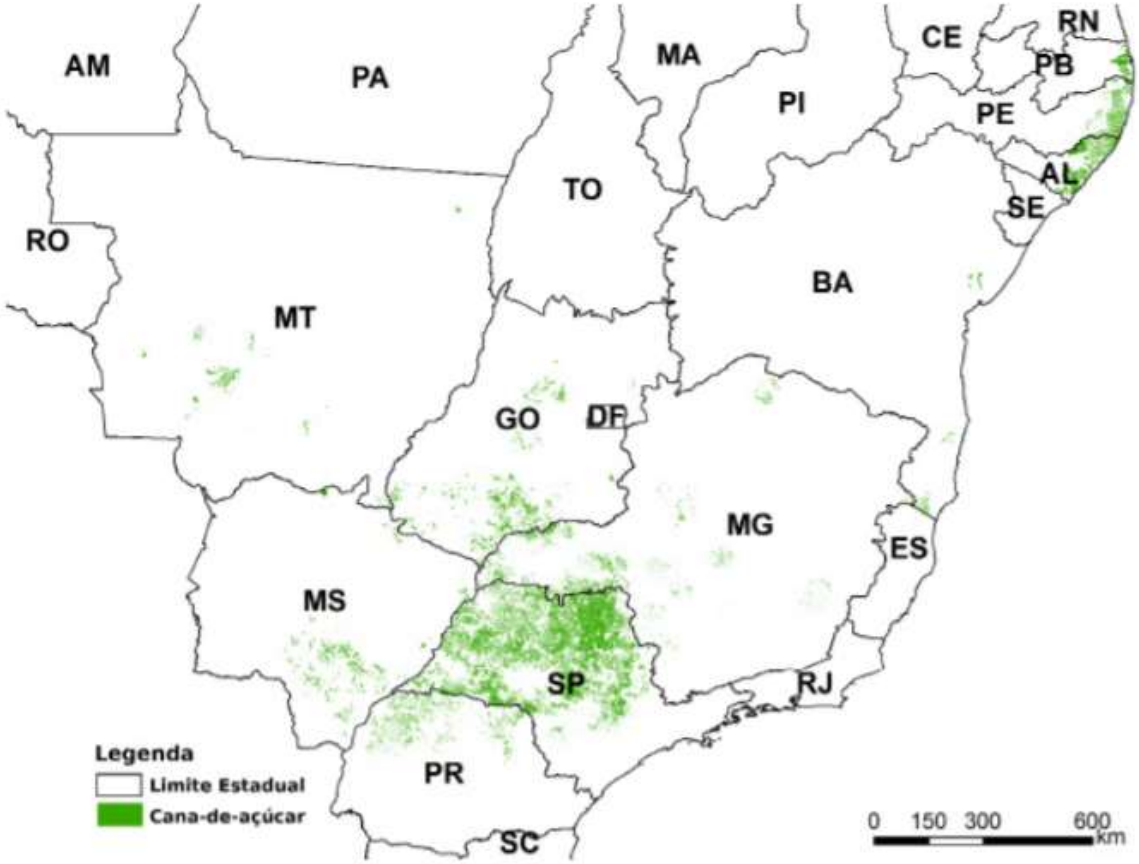
A contar do início de seu cultivo na época da Colonização, a cadeia produtiva da cana vem experimentando um grande desenvolvimento econômico e industrial ao longo do tempo. No início, a cana era usada exclusivamente na produção de açúcar, sendo essa realidade modificada ao longo do tempo. Atualmente, o etanol é o produto que mais se destaca economicamente, uma vez que é utilizado em escala global como combustível alternativo. Segundo Oliveira, Miranda e Cooke (2018), aproximadamente 50% da cana-de-açúcar brasileira é convertida em álcool e cerca de 40% em açúcar, sendo estes os principais produtos gerados da cana atualmente. Além da produção de açúcar e álcool, outras finalidades são dadas a esta cultura, podendo ser utilizada em seu estado natural, como pasto para gado, ou na forma de matéria-prima na produção de rapadura, melaço e aguardente.

O período de safra da cana-de-açúcar no Brasil atinge cerca de 150 dias, sendo esse período determinado em função de fatores como teor de sacarose e açúcares redutores contidos no caldo (BRIEGER; PARANHOS, 1964). Assim, devido à variação das condições climáticas encontradas nas diferentes regiões do Brasil, observa-se duas épocas de colheita e moagem da cana-de-açúcar no país. No chamado Norte Açucareiro (Estados da Região Nordeste), a safra inicia-se em agosto/setembro e perdura até março/abril. No Sul Açucareiro (Estados da Região Centro-Sul), a mesma tem início em maio e se estende até novembro/dezembro (ANDRADE, 2001).

Atualmente, o país lidera o ranking mundial de produtores de cana-de-açúcar, com produção de mais de 633,26 milhões de toneladas durante a safra 2017/2018, segundo dados da Companhia Nacional de Abastecimento (BRASIL, 2018a). Como mencionado, a região Centro-Sul é considerada a maior produtora do Brasil, sendo responsável por cerca de 90% de toda a produção do país, na qual 60% se encontram no Estado de São Paulo (BRASIL, 2018b).

A área de cultivo da cana-de-açúcar vem aumentando nas últimas décadas e, atualmente, os canaviais representam uma área de cerca de 9 milhões de hectares, a qual representa mais de 13% da área agricultável do Brasil. A expansão da plantação de cana-de-açúcar é deliberada pelo Zoneamento Agroecológico da Cana-de-Açúcar, anunciado pelo Governo Federal em 2009. O objetivo geral dessa ferramenta é fornecer subsídios técnicos para a expansão e produção sustentável desse produto no território brasileiro, protegendo assim biomas nacionais sensíveis, como Amazônia e Pantanal. O zoneamento realizado estima uma área equivalente a 7,5% do território nacional como apta ao cultivo de cana (UNIÃO DA INDÚSTRIA DA CANA-DE-AÇÚCAR – UNICA, 2018b). A Figura 1 apresenta a distribuição das plantações de cana-de-açúcar no Brasil, segundo o acompanhamento da safra brasileira pela Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB (Brasil, 2018).

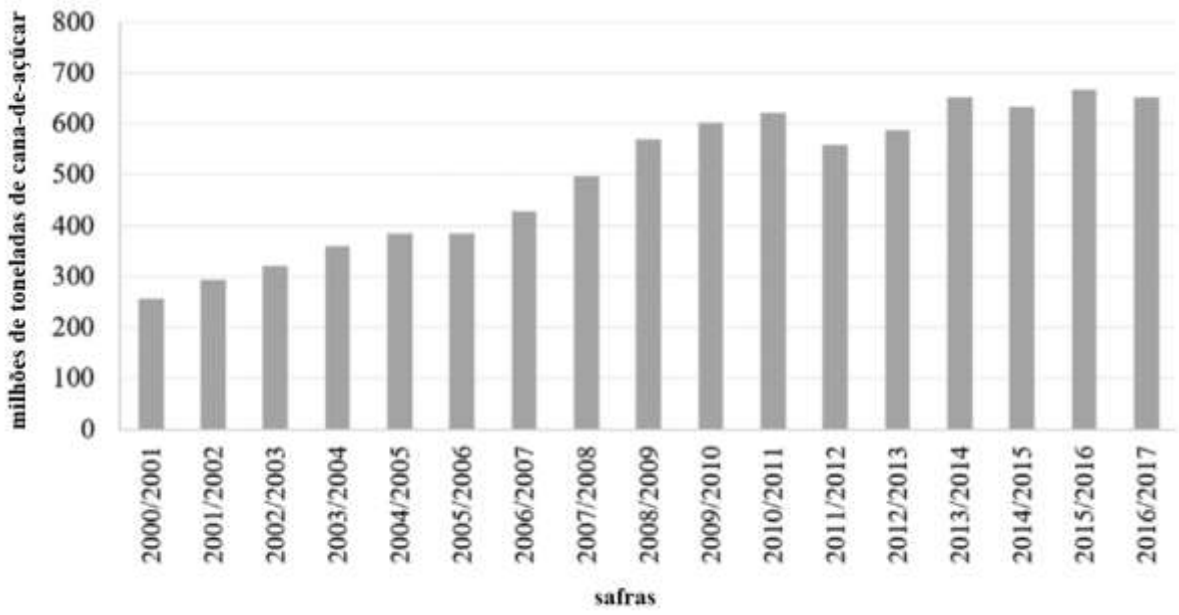
Figura 1. Distribuição das plantações de cana-de-açúcar no Brasil.



Fonte: Companhia Nacional de Abastecimento (2018).

Após o estabelecimento do Programa Nacional do Álcool (Proálcool) em 1975, a produção de cana-de-açúcar no Brasil cresceu de forma acelerada, passando de um patamar de pouco menos de 100 milhões de toneladas por ano para um novo patamar de cerca de 220 milhões de toneladas por ano, em 1986/1987, de acordo com dados da CONAB (BRASIL, 2017). A partir de então, com o aumento das exportações do açúcar em 1994 e lançamento de veículos *flex fuel* em 2003, o crescimento da produção tem ocorrido de forma contínua, com ressalva a alguns períodos de estiagem ou de redução da área de plantio. A Figura 2 mostra a evolução brasileira na produção de cana-de-açúcar nos últimos 17 anos.

Figura 2. Processamento anual de cana-de-açúcar para produção de açúcar e etanol no Brasil.



Fonte: Modificado de Rodrigues e Rodrigues (2018).

Segundo dados da CONAB, a produção de cana-de-açúcar no Brasil registou, durante a safra 2017/2018, queda de 3,6% na produtividade em comparação à safra anterior (BRASIL, 2018a). Essa queda decorre da redução da área de plantio (3,5%), passando de 9,05 milhões para 8,75 milhões de hectares.

Atualmente no Brasil, a cana-de-açúcar compreende a principal matéria-prima aplicada em destilarias. Contudo, tem-se estudado no país a viabilidade do emprego de materiais alternativos, como sorgo sacarino e o milho, considerando ambos o complemento da produção regular e o suprimento do mercado durante o período de entressafra da cana-de-açúcar (FUESS, 2017).

3.1.1 Produção de etanol combustível e açúcar

O complexo sucroalcooleiro brasileiro é considerado o mais moderno do mundo atualmente, sendo o setor responsável por significativa parcela na formação do PIB do país. De acordo com a UNICA (2018), o PIB do setor sucroenergético gerou, aproximadamente, US$ 44 bilhões em 2018, montante equivalente a cerca de 2% do PIB brasileiro. De acordo com a Confederação Nacional da Indústria (CNI, 2018), esse valor pode chegar a US$ 74 bilhões em 2030.

Atualmente, o Brasil ocupa a segunda posição na produção de etanol combustível em escala global, sendo superado apenas pelos Estados Unidos, que têm sua produção baseada, principalmente, a partir do milho. Ao mesmo tempo, o Brasil é considerado o maior produtor mundial de açúcar, correspondendo a cerca de 25% da produção global, bem como maior exportador do produto, chegando a exportar cerca de 28,7 bilhões de toneladas do produto em 2017 (BRASIL, 2018e).

A produção brasileira de etanol proveniente da cana intensificou seu processo de desenvolvimento em meados dos anos 1970, como um resultado da crise do petróleo em países do Oriente Médio (MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015). Em resposta à crise, o governo brasileiro implantou o Programa Nacional do Álcool (Proálcool) em 1975, como mencionado anteriormente, o qual buscou reduzir a necessidade de importação de petróleo por meio da adição de álcool à gasolina. Em 1979, a indústria automobilística lançou no mercado brasileiro o primeiro carro movido a etanol, e no ano seguinte, a produção desses veículos atingiu cerca de 95% do mercado nacional, reduzindo significantemente o consumo de gasolina no país (LOPES et al., 2016). Hoje, a produção de etanol no Brasil constitui parte integral da matriz nacional de energia e transporte. Por conseguinte, a responsabilidade ministerial do setor é assumida pelo Ministério de Minas e Energia (MME) e não pelo Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

Na produção de etanol, o processo fermentativo pode utilizar como matéria-prima o caldo de cana ou a mistura do mesmo com o melaço, sendo este último proveniente do processo produtivo do açúcar. Quando a matéria-prima é composta apenas de caldo de cana, a usina de etanol é classificada como autônoma; quando o melaço é adicionado à essa matéria-prima, a usina passa a ser denominada de anexa. Um caso comum nas usinas sucroalcooleiras do Brasil é quando, ao final da safra da cana-de-açúcar, as usinas anexas cessam a produção de açúcar e passam a produzir apenas etanol, passando a adquirir um caráter autônomo ao final de cada safra.

Nas usinas sucroalcooleiras, os dois tipos de etanol produzidos são o hidratado e o anidro. A principal diferença entre os dois diz respeito à quantidade de água presente em cada um deles. No processo produtivo, os dois tipos de etanol seguem o mesmo processo de fabricação até a etapa de fermentação. Dessa fase, surge o etanol hidratado, o qual possui entre 95,1 e 96% de graduação alcoólica. Para se obter o etanol anidro, é necessária uma etapa extra de desidratação do etanol, ocorrendo a destilação fracionada e a evaporação da água presente. Esse segundo caso corresponde

ao etanol anidro, que possui em sua composição pelo menos 99,6% de álcool, sendo praticamente etanol puro.

De acordo com Brasil (2018b), a safra de 2016/2017 foi responsável por quase 28 bilhões de litros de etanol, dos quais aproximadamente 17 bilhões de litros correspondem a etanol hidratado e 11 bilhões a etanol anidro. Segundo dados da mesma fonte, no que concerne à produção de açúcar, a mesma safra foi responsável pela produção de cerca de 38 milhões de toneladas. Para tanto, obteve-se cerca de 53,78% e 46,22% de açúcar total recuperado (ATR) para a produção de etanol e açúcar, respectivamente, na safra. O ATR corresponde à capacidade da cana de ser convertida em açúcar ou álcool por meio dos coeficientes de transformação de cada unidade produtiva.

Quanto à produção de etanol, existem atualmente 384 plantas produtoras ratificadas para operação no país, correspondendo a uma capacidade total autorizada de cerca de 217 milhões L dia^{-1} de etanol hidratado e cerca de 117 milhões L dia^{-1} de etanol anidro, segundo dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Em 97,1% das plantas de etanol autorizadas, a cana-de-açúcar corresponde à matéria-prima utilizada no processo produtivo.

Devido à 21ª Conferência das Partes (COP 21), ocorrida em Paris em 2015, estima-se que o setor sucroenergético brasileiro enfrente um crescimento até 2030. Nessa conferência, 195 países membros da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças do Clima (UNFCCC) assumiram um acordo com o objetivo central de fortalecer a resposta global à ameaça da mudança do clima. Dessa forma, dentre outras promessas, o Brasil se comprometeu a aumentar a participação de bioenergia na sua matriz energética para aproximadamente 18% até o mencionado ano. Nesse contexto, devido ao seu caráter renovável e potencial para reduzir a emissão de gases de efeito estufa (GEEs), respaldando-se tanto no sequestro de carbono na fase agrícola como na combustão mais limpa do combustível comparativamente ao uso da gasolina (FUESS, 2017), o etanol é um produto que tende a se difundir na matriz energética brasileira. Assim, o MAPA prevê uma produção de cerca de 54 bilhões de litros de etanol, bem como 46,37 milhões de toneladas de açúcar no setor sucroenergético em 2030.

A produção de etanol pode se dar com base em qualquer tipo de biomassa que contenha quantidades significativa de açúcares ou amido, ocorrendo sempre a partir de duas etapas principais: fermentação da fonte de açúcares e destilação da solução alcoólica produzida durante o processo fermentativo (DRIESSEN; TIELBOARD; VEREIJKEN, 1994). A Tabela 1 apresenta as diferentes matérias-primas e suas respectivas produções de etanol.

Tabela 1. Produtividade estimada de etanol por matéria-prima.

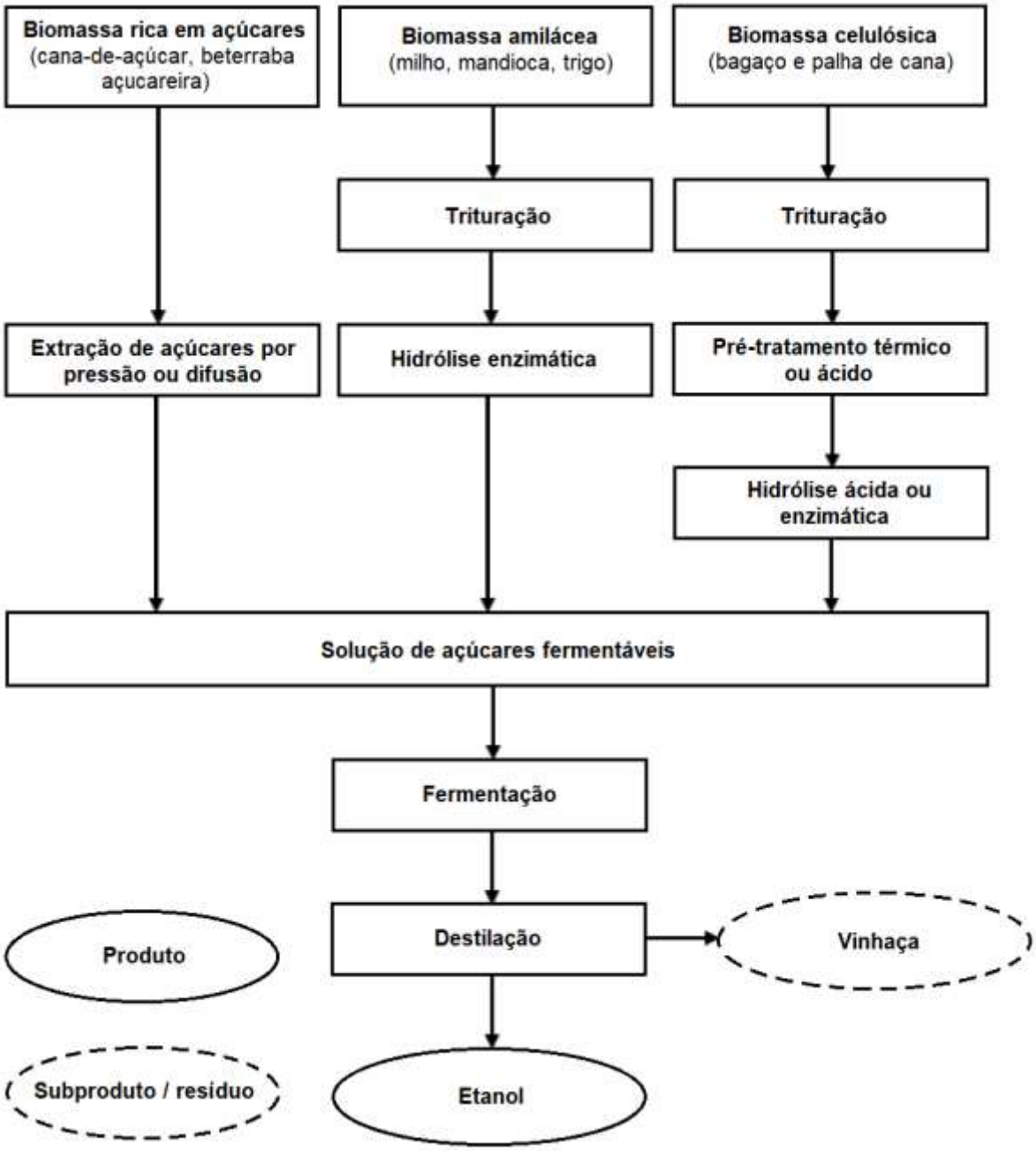
Matéria-prima	Litros/tonelada
Cana-de-açúcar (usina anexa)	53,4
Cana-de-açúcar (usina autônoma)	82,9
Mandioca	180
Sorgo sacarino	55
Batata-doce	125
Milho	385
Babaçu	80

Fonte: Modificado de Menezes (1980).

No emprego de materiais ricos em amido, tais como milho, mandioca e trigo, a fermentação requer uma etapa de pré-tratamento, na qual o amido é convertido em açúcares redutores por meio de um processo enzimático a altas temperaturas. Quando materiais ricos em açúcar são empregados no processo, como a beterraba açucareira, o sorgo sacarino e a cana-de-açúcar, o caldo extraído pode ser diretamente aplicado às dornas de fermentação, após necessárias adequações de fatores como pH, nutrientes e teor de açúcares (BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL - BNDES, 2008; FUESS, 2017). Ainda na etapa de fermentação, ácido sulfúrico é adicionado às dornas a fim de evitar a contaminação do caldo por comunidades microbianas que possam produzir compostos que prejudiquem a qualidade final do etanol.

Além disso, está em desenvolvimento, atualmente, a produção de etanol a partir de materiais lignocelulósicos, tais como o excedente de bagaço e palha de cana-de-açúcar, a fim de maximizar sua produtividade sem o aumento da área de cultivo (MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015). Tais materiais se enquadram como indiretamente fermentáveis, assim como os amiláceos, sendo necessário o processamento da celulose para obtenção dos açúcares. O etanol produzido a partir desta matéria-prima é chamado de etanol de segunda geração. A Figura 3 sintetiza as principais rotas tecnológicas para a produção de etanol, considerando as diferentes matérias-primas de interesse.

Figura 3. Rotas tecnológicas para a produção de etanol considerando as diferentes matérias-primas.



Fonte: Baseado em BNDES (2008) e Fuess (2017).

De modo que o incremento da produção sucroalcooleira no país traga impactos positivos sobre o meio ambiente, assim como o faz sobre a economia, é importante realizar o correto gerenciamento das águas residuárias e resíduos gerados no processo. De acordo com Fuess (2017), no que diz respeito aos resíduos sólidos, as atuais práticas empregadas no manejo destes

apresentam bons resultados. O bagaço e parte da palha resultantes do processamento da cana-de-açúcar são queimados em caldeiras para geração de vapor e eletricidade, sendo possível atender o consumo energético das usinas durante suas atividades em período de safra, além de produzir excedentes de eletricidade que podem ser comercializados com as companhias de energia (FUESS, 2017). Além disso, a torta de filtro, resultada da clarificação do caldo, apresenta significativas concentrações de nutrientes, o que confere a esse material características de composto orgânico, sendo comumente utilizado na prática de adubação dos canaviais (FUESS, 2017; NANDY; SHASTRY; KAUL, 2002).

Em contrapartida, a recorrente forma de gerenciamento da vinhaça, principal água residuária proveniente do processo, ainda apresenta limitações ambientais no Brasil, apesar de resultar em benefícios econômicos. Isso se deve ao fato desse efluente, de elevado caráter poluente, ser utilizado como fonte de nutrientes nas lavouras, por meio da técnica de fertirrigação. Como alternativa a este uso dado à vinhaça, aponta-se como principal opção o emprego de digestão anaeróbia. A vinhaça apresenta um elevado potencial para recuperação de energia a partir da aplicação de tecnologia de processos anaeróbios, envolvendo recuperação de biogás, discutidos nas próximas seções.

3.1.2 Produção de cachaça no Brasil

A cachaça, também conhecida como caninha, pinga e cana, é uma bebida genuinamente nacional produzida praticamente em todo o país, tendo sua origem nos engenhos do Brasil Colônia em meados do século XVI. Devido sua descoberta pelos escravos, a bebida foi considerada de baixo *status* perante a sociedade da época, sofrendo repressão em sua produção pela Corte Portuguesa. Foi após a Semana da Arte de 1922, quando se buscaram as raízes do Brasil, que a cachaça passou a ser vista como produto da cultura do país, passando a ser consagrada uma bebida genuinamente brasileira, sendo atualmente conhecida no mundo inteiro (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE BEBIDAS – ABRABE, 2017).

Para que o produto alcance a denominação de cachaça, sua produção e qualidade final devem ser guiadas pelos parâmetros estabelecidos pelo Decreto nº 2.314, de 4 de setembro de 1997, que regulamenta a padronização e classificação de bebidas no país (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA, 2018). De acordo com a legislação, o destilado

produzido por meio da cana-de-açúcar, de graduação alcoólica entre 38 e 54%, é denominado de aguardente de cana. De modo geral, a cachaça engloba toda bebida que utilize a cana-de-açúcar como matéria-prima e tem sua graduação alcoólica variando entre 38% e 48% em volume, a 20ºC, podendo ainda ser acrescida de açúcar em até seis gramas por litro (EMBRAPA, 2018). Portanto, toda cachaça é aguardente de cana, mas nem toda aguardente de cana é cachaça. Além disso, quando a adição de açúcar for superior a seis e inferior a 30 gramas por litro, a cachaça recebe a denominação de cachaça adoçada.

Após ser reconhecida oficialmente no mercado internacional em 2013, a aguardente de cana vem, a cada ano, apresentando aumento no consumo nacional e internacional, ocupando atualmente a segunda posição no mercado de bebidas alcoólicas no Brasil, atrás apenas da cerveja (ABRABE, 2017). Segundo a Secretaria da Agricultura e Abastecimento, atualmente, 1,3 bilhões de litros de cachaça são produzidos no país, sendo que cerca de 75% desse total é proveniente da fabricação industrial e 25%, da forma artesanal. Além disso, estima-se cerca de 40 mil produtores espalhados no Brasil, dos quais aproximadamente 99% é classificado como sendo de micro ou pequeno porte, segundo o Instituto Brasileiro de Cachaça (IBRAC, 2018).

Segundo a EMBRAPA (2018), o Brasil consome quase toda a produção de cachaça produzida. Apenas cerca de 1 a 2% dessa produção é exportada, o que corresponde a 2,5 milhões de litros. Os principais países importadores desse produto são Alemanha, Paraguai, Itália, Uruguai e Portugal, tendo os cinco países juntos uma participação total na compra de cachaça de aproximadamente 71% (EMBRAPA, 2018).

A cachaça é produzida em praticamente todos os estados brasileiros, mesmo naqueles onde o cultivo da cana-de-açúcar não é favorável. O maior produtor do destilado é o Estado de São Paulo, o qual produz cerca de 45% do volume total produzido no Brasil. Os Estados de Pernambuco (12%), Ceará (11%), Rio de Janeiro (8%) e Minas Gerais (8%) se posicionam logo atrás, sendo este último o principal produtor artesanal de cachaça do país (EMBRAPA, 2018).

A aguardente de cana pode ser classificada como industrial ou de alambique, dependendo de como se dá seu processo produtivo. As cachaças industriais são controladas por empresas e a cana-de-açúcar é cultivada em grandes áreas, sendo a colheita realizada de forma mecanizada. As cachaças de alambique são produzidas em pequena escala por pequenos produtores, em sua maioria utilizando mão-de-obra familiar, sendo a cana colhida de forma não-mecanizada e moída em até 24 horas. O processo de produção também é diferente, pois em larga escala utiliza-se, em geral,

colunas de destilação e tonéis de aço-inox, sendo comum o uso de produtos químicos na fermentação e a não separação da parte nobre do destilado. Por sua vez, no processo artesanal, a destilação é realizada em alambiques de cobre, e a fermentação ocorre de forma natural, sem adição de produtos químicos, sendo a parte mais nobre do produto separada das impurezas, com o objetivo de aumentar a qualidade final do produto artesanal.

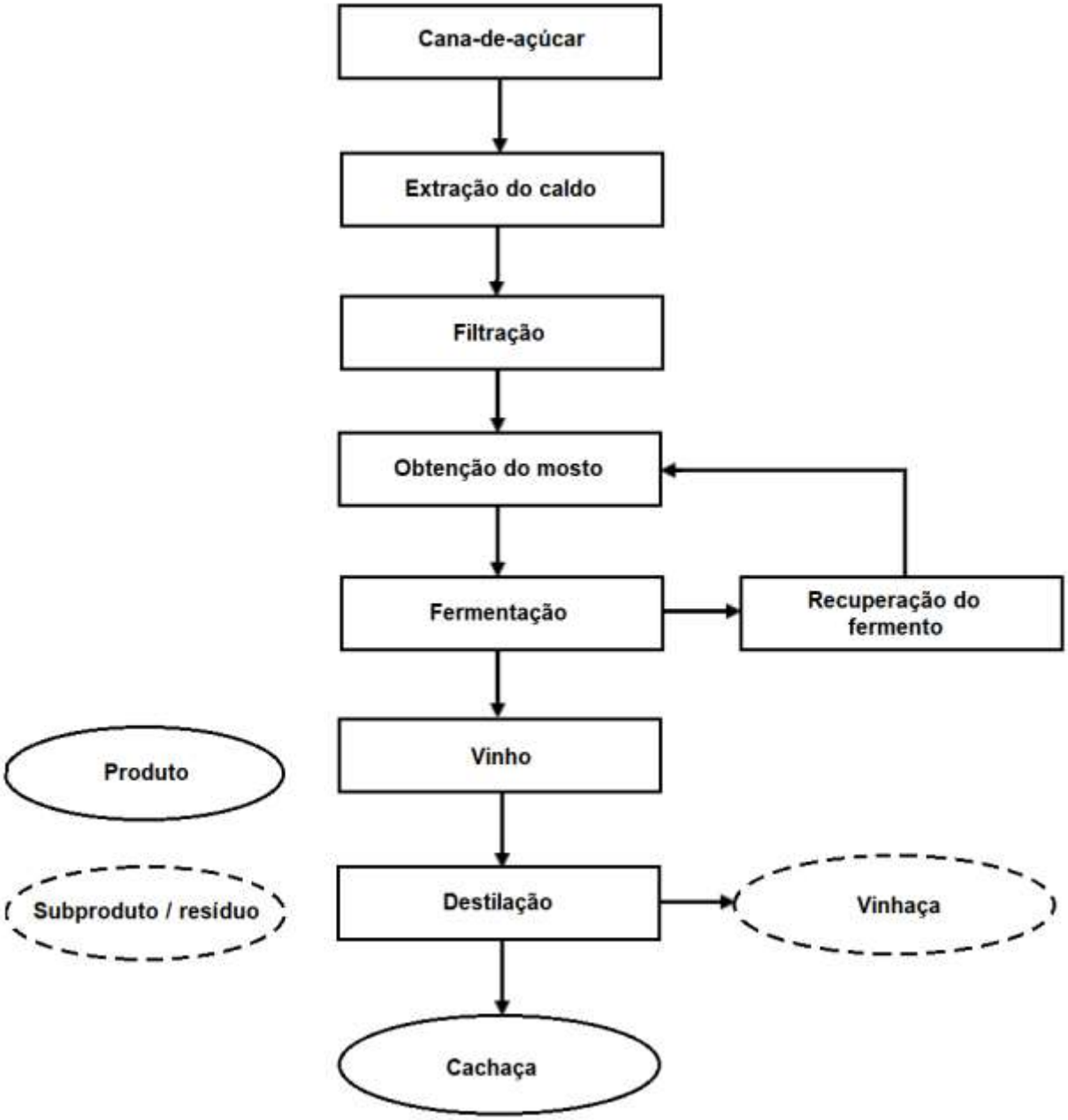
De modo geral, o processo de produção de cachaça ocorre seguindo basicamente os mesmos processos da fabricação do etanol combustível, envolvendo quatro etapas básicas: obtenção da cana-de-açúcar, moagem, fermentação e destilação (Figura 4). No caso da cachaça artesanal, adiciona-se a etapa de envelhecimento da bebida ao final, a qual é geralmente efetuada em recipientes de madeira apropriados, onde reside por um período de tempo, a fim de afinar seu perfil sensorial e melhorar sua qualidade (CARVALHO, 2001). Apesar dessa especificidade, cada aguardente possui características peculiares, que podem variar de acordo com a escolha da variedade de cana, da época da colheita, do tempo de moagem e de fermentação, da forma de destilação, e dos tonéis utilizados para envelhecimento (ALCARDE, 2014).

Na primeira etapa do processo, correspondente à obtenção da matéria-prima, a cana colhida é levada para a moenda para a extração do caldo, que é filtrado e direcionado às dornas de decantação, com o objetivo de separar impurezas, como bagacilhos, terra e areia. O caldo extraído das moendas é constituído de 65 a 75% de água, 11 a 18% de açúcares (sacarose, glicose e frutose), pequenas quantidades de substâncias nitrogenadas, ceras, lipídeos, pectinas e materiais corantes (clorofila, antocianinas e compostos polifenólicos) e sais minerais (MIRANDA, 2005). Ainda nesta etapa, pode-se adicionar ácido sulfúrico para evitar a contaminação do caldo por bactérias que podem produzir outros compostos prejudiciais à qualidade final do produto.

Na próxima etapa, de fermentação, utiliza-se a levedura *Saccharomyces cerevisiae* para o processo. Em pequenas fábricas de cachaça, em que normalmente não existem sistemas de resfriamento para guardar o fermento, utiliza-se o “fermento caipira”, fabricado pelo próprio produtor por meio de garapa misturada com fubá ou farelo de arroz (EMBRAPA, 2018). Independente do fermento utilizado, essa etapa deve ser concluída em aproximadamente 24 horas. Assim, a levedura, em condições anaeróbias, metaboliza os açúcares do mosto, transformando-os em álcool etílico, gás carbônico e pequenas quantidades de compostos como glicerol e ácido succínico (MIRANDA, 2005). A fermentação é um ponto importante do processo de fabricação da cachaça, uma vez que os compostos responsáveis pela atribuição de aromas caracterizadores da

bebida são formados nessa etapa (MIRANDA, 2005). Ao final do processo, o fermento depositado no fundo da dorna costuma ser reutilizado na próxima fermentação. Como a concentração mínima fixada por lei para a bebida é de 38% a 54% (v/v), é necessário destilar o vinho para elevar seu teor alcoólico, sendo esta a última etapa do processo.

Figura 4. Fluxograma de Produção de Cachaça.



Fonte: Adaptado de Bosqueiro (2010).

O vinho gerado é então retirado por gravidade das dornas de fermentação e levado diretamente para a última etapa, a destilação, nos alambiques. Assim, nesta última etapa, o processo consiste basicamente em separar os produtos de acordo com suas temperaturas de ebulição ou de mudança de fase. Segundo Miranda (2005), o vinho gerado na fermentação possui composição complexa, apresentando componentes sólidos (açúcares não fermentados, sais minerais, substâncias nitrogenadas, pectina, células de levedura e bactérias, bagacilho e argila), líquidos (água e etanol) e gasosos (principalmente gás carbônico). Com a destilação do vinho, obtém-se o flegma (fração correspondente à "cabeça", "coração" e "cauda") e a vinhaça (YOKOYA, 1995).

A fração "cabeça", obtida no período inicial da destilação em alambique, é separada da bebida, uma vez que é rica em substâncias voláteis, não recomendadas para o consumo. Em geral, os produtores consideram essa fração correspondente a 5 a 10% do total destilado. Por sua vez, o "coração", parte nobre da bebida, correspondente à segunda fração destilada, é a cachaça propriamente dita. Essa parcela corresponde ao destilado recuperado até que o teor alcoólico na saída do condensador atinja o valor fixado por lei para a produção de cachaça, correspondendo a 80% do material destilado (MIRANDA, 2005). A fração "cauda", parcela recuperada até que o destilado na saída do condensador apresente-se isento de etanol, contém um maior teor de substâncias menos voláteis e indesejáveis, sendo esta também separada da aguardente.

A composição e a qualidade do produto de uma destilação são influenciadas por fatores como tipo de destilador, sistema de aquecimento, eficiência na separação das diversas frações e condições operacionais (YOKOYA, 1995). A cabeça e a cauda, retiradas do vinho destilado, podem ser misturadas à vinhaça ou armazenadas em local seguro até atingir a quantidade viável à redestilação em usina sucroalcooleira para produção de álcool combustível. Na cachaça industrial, quando a bebida é produzida em larga escala, a cabeça e a cauda não são separadas do coração, deixando o aroma e gosto de álcool mais evidente.

Assim como no caso do etanol, os resíduos sólidos resultantes do processamento da cana-de-açúcar para produção de cachaça (bagaço e palha) são passivos de queima em caldeiras para geração de vapor e eletricidade. Ainda, a vinhaça gerada na etapa de destilação, caracterizada como um efluente líquido de propriedades altamente poluidoras, apresenta grande potencial para recuperação de energia, quando passiva de tratamento anaeróbio, como mencionado na seção anterior. Considerando-se o cenário produtivo de aguardente de cana no Brasil, ressalta-se a

importância da implantação de soluções técnica e economicamente viáveis para a minimização de impactos ambientais relacionados à geração desse efluente.

3.2 Vinhaça

A vinhaça compreende a principal água residuária proveniente dos processos produtivos do etanol e da cachaça, gerada especificamente na etapa de destilação de ambos os processos, a uma taxa média de 13 L por litro de etanol produzido (BNDES, 2008) e 10 L por litro de cachaça produzida (OLIVEIRA et al., 2009). No entanto, em ambos os setores, esse valor pode chegar a 20 L, dependendo do tipo de matéria-prima e do nível tecnológico empregado. Considerando que a produção nacional de etanol na safra 2016/2017 foi de 27,7 bilhões de litros (BRASIL, 2018b), e que a produção de cachaça em 2017 foi de 1,3 bilhão de litros (BORTOLETTO; ALCARDE, 2015), o volume médio de vinhaça gerada no país em cada processo corresponde a 360,1 e 13 bilhões de litros, respectivamente.

A composição química da vinhaça varia de acordo das características do solo, da variedade da cana-de-açúcar, da estação do ano em que é realizada a colheita e do processo industrial pela qual a cana é submetida (SALOMON; LORA, 2009). Assim, é necessário considerar para essa variação fatores como a água utilizada para limpeza dos fermentadores, o sistema usado no preparo do mosto, o método e modo de condução de fermentação alcoólica, a linhagem de levedura e o tipo de destilador. Além disso, a água utilizada no resfriamento e na fervura pode ser descartada junto com a vinhaça, contribuindo também para sua variabilidade (WILKIE; REIDESEL; OWENS, 2000).

Em geral, esse efluente apresenta elevadas temperaturas, variando em torno de 90ºC (DOLL; FORESTI, 2010), conteúdo rico em sulfato e minerais (destacando-se o potássio e o cálcio), alta carga orgânica e características ácidas e corrosivas, as quais são resultado de processos relacionados ao preparo da matéria-prima para a fermentação, tal como a adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4), utilizado na prevenção da floculação de leveduras e da contaminação do sistema por microrganismos (FUESS, 2017). Além das características gerais, a vinhaça também pode apresentar outras características importantes de elevado impacto ambiental negativo, como as apontadas por Wilkie, Reidesel e Owens (2000), as quais são: a cor, devido à formação de melanoidinas a partir da reação de Maillard entre açúcares e proteínas, caramelos de açúcares

superaquecidos e furfurais de hidrólise ácida; a presença de metais pesados e poluentes orgânicos (como clorofórmio, pentaclorofenol, fenol e cloreto de metileno); e compostos fenólicos (ácidos tânico e húmico) proveniente da matéria prima. Esses compostos, quando presentes em elevadas concentrações, podem inibir a fermentação microbiana no tratamento biológico da vinhaça.

A adição de H_2SO_4 na fermentação tem como objetivo principal a correção do pH no sistema para a prevenção da contaminação do mesmo por microrganismos. Assim, altas concentrações de sulfato são normalmente encontradas na vinhaça, especialmente em destilarias onde é empregado matéria-prima à base de açúcar, como a cana-de-açúcar (principalmente em casos onde o melaço é utilizado como matéria-prima) (ENSINAS et al., 2009; FUESS; GARCIA, 2014). Por este motivo, esse efluente apresenta baixo pH, geralmente variando entre 3,5 e 5,0 (KOYAMA et al., 2016). No que concerne à concentração de matéria orgânica, a mesma é caracterizada por uma DQO total que varia, geralmente, entre 10 e 65 g L^{-1} (KOYAMA et al., 2016). Além disso, a matéria orgânica presente em vinhaça pode superar a do esgoto doméstico em até 100 vezes, dependendo das características da usina e da eficiência do processo de produção. Essa elevada concentração de matéria orgânica característica das vinhaças resulta de: compostos orgânicos intermediários produzidos em rotas metabólicas paralelas na etapa de fermentação, sobretudo ácidos orgânicos (lático, acético e succínio) e glicerol; açúcares residuais não convertidos durante a etapa de fermentação; e etanol residual proveniente da etapa de destilação (FUESS, 2017; WILKIE; REIDESEL; OWENS, 2000).

No Brasil, atualmente, o destino mais comum dado à vinhaça é a sua aplicação no solo por meio da técnica de fertirrigação, utilizando-a na própria cultura da cana, devido ao seu elevado teor de matéria orgânica e nutrientes (principalmente potássio, mas também nitrogênio e fósforo), bem como o baixo custo de operação inerente à técnica. Entretanto, devido ao grande volume produzido, bem como aos impactos ambientais referentes a essa prática, tais como contaminação do solo e das águas subterrâneas; problemas de lixiviação e salinização; acidificação permanente do solo e das águas; e inibição na germinação das sementes, a prática da fertirrigação não é considerada a mais adequada no gerenciamento da vinhaça (FERRAZ JR., 2013; FUESS; GARCIA, 2015). Nesse contexto, é extremamente importante a análise das principais técnicas de gerenciamento da vinhaça utilizadas atualmente, de modo a prevenir impactos ambientais provenientes de atividades geradoras desse efluente. À vista disso, o próximo item descreve a legislação ambiental referente

ao gerenciamento da vinhaça no Brasil, bem como uma discussão geral das principais técnicas passíveis de utilização.

3.3 Legislação ambiental e opções de gerenciamento de vinhaça

Apesar das melhorias relacionadas à disposição, tratamento e reuso da vinhaça no Brasil ao longo dos últimos 30 anos, as políticas de regulação atuais que estipulam diretrizes para o gerenciamento da vinhaça ainda são consideradas ineficientes e desatualizadas. Antes da década de 1970, a descarga desse efluente em cursos d'água era identificada como um sério problema ambiental, aumentando a carga poluidora dos rios e fluxos adjacentes às áreas de plantação de cana-de-açúcar (MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015). Os efeitos decorrentes dessa prática são visíveis, uma vez que a carga orgânica da vinhaça é responsável pelo aumento da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) na água, afetando negativamente a flora e fauna aquáticas e comprometendo a qualidade da água e seu possível uso como potável.

Em 1967, o Governo Federal instituiu o Decreto Lei nº 303, proibindo o despejo de vinhaça em corpos d'água. Em 1978, a Portaria nº 323 do Ministério do Interior foi promulgada com o mesmo propósito, tendo como objetivo a proteção do balanço energético e do meio ambiente, em resposta ao aumento de destilarias promovida pela implementação do programa Proálcool, criado em 1975. Tal legislação representou o marco inicial de outras em âmbitos federal e estadual, que resultaram no estabelecimento no Estado de São Paulo da Norma Técnica P4.231-CETESB, apenas em 2006. A Tabela 2 apresenta a evolução da regulamentação da disposição de vinhaça no Brasil ao longo do tempo.

Com a perspectiva do aumento substancial da produção de vinhaça após a implementação do programa Proálcool, bem como da intensificação do controle sobre a disposição dessa água residuária, surgem iniciativas de busca de tecnologias para o gerenciamento do mesmo. Na literatura, apontam-se diversas tecnologias disponíveis visando à redução da carga poluidora desse efluente, destacando-se como alternativas de utilização da vinhaça medidas como: aplicação direta no solo por meio da fertirrigação; produção de biomassa e de bioquímicos; e produção de suplementação alimentar para animais. Com relação às alternativas de tratamento, estas podem se dar por processos físico-químicos ou biológicos, destacando-se: digestão anaeróbia; coagulação-floculação; e uso de processos oxidativos avançados (FUESS; GARCIA, 2015). A escolha da

tecnologia mais apropriada depende de um balanço global, considerando-se nessa análise aspectos técnicos, energéticos, ambientais e econômicos, os quais podem variar de acordo com as particularidades de cada usina (FUESS, 2017).

Tabela 2. Evolução da regulamentação da disposição da vinhaça.

Legislação	Descrição
Decreto-Lei nº 303, de 28/02/1967	Proíbe a disposição da vinhaça em rios, lagos e cursos d'água.
Portaria MINTER nº 323, de 29/11/1978	Proíbe o lançamento direto ou indireto de vinhaça em qualquer coleção hídrica.
Resolução CONAMA n°0002, de 05/06/1984	Determinação da realização de estudos e apresentação de projeto de resolução contendo normas para controle da poluição causada pelos efluentes das destilarias de álcool e pelas águas de lavagem da cana.
Resolução CONAMA n°0001, de 23/01/1986	Obrigatoriedade da Avaliação de Impacto Ambiental (AIA) e do Relatório de Impacto Ambiental (RIMA) para novas indústrias instaladas ou qualquer ampliação efetuada nas já existentes.
Lei n° 6.134, de 02/06/1988, art. 5°, do Estado de São Paulo.	"Os resíduos líquidos, sólidos ou gasosos, provenientes de atividades agropecuárias, industriais, comerciais ou de qualquer outra natureza, só poderão ser conduzidos ou lançados de forma a não poluírem as águas subterrâneas".
Norma técnica P4.231 – CETESB, de dezembro de 2006.	Estabelece critérios para a utilização da vinhaça em solos agrícolas, considerando-se as características químicas do solo e a composição química da vinhaça. Estabelece ainda diretrizes para transporte, armazenamento e aplicação da vinhaça e as instruções para o Plano de Aplicação.

Fonte: Adaptado de Hassuda (1989).

Devido ao elevado conteúdo orgânico da vinhaça, a aplicação de métodos de tratamento de coagulação e floculação é economicamente inviável, considerando a alta demanda de produtos químicos e energia, bem como a necessidade de disposição de grandes volumes de lodo orgânico

e inorgânico (rico em metais) gerados no processo (MOHANA; ACHARYA; MADAMWAR, 2009). Em relação ao tratamento aeróbio da vinhaça, o elevado crescimento específico dos microrganismos aeróbios, o qual provoca uma geração excessiva de lodo, em associação com alta demanda por aeração do sistema, também limita sua aplicação direta em amostras de vinhaça bruta (MOHANA; ACHARYA; MADAMWAR, 2009; WILKIE; REIDESEL; OWENS, 2000). Estudos indicam que a digestão anaeróbia tem cerca de 10% da produção de lodo e menor requerimento nutricional quando comparada ao tratamento aeróbio (WILKIE; REIDESEL; OWENS, 2000).

Como mencionado anteriormente, o destino mais comum dado à vinhaça no Brasil é a disposição *in natura* em plantações de cana-de-açúcar, pela técnica de fertirrigação, uma vez que este efluente apresenta rico teor de potássio. Entretanto, devido ao elevado teor de nutrientes encontrados neste efluente, as agências ambientais passaram a estabelecer limites máximos de aplicação de vinhaça no solo (LAZARO et al., 2014). Essa regulamentação prevê apenas os impactos causados pela vinhaça no solo, na água e no lençol freático, restringindo a sua aplicação de acordo com seu teor de potássio, mas negligenciando o teor de matéria orgânica e os impactos atmosféricos decorrentes das emissões de gases de efeito estufa (GEE) relacionados ao processo de decomposição dos compostos orgânicos, principalmente óxido nitroso (N_2O) e CH_4 (MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015).

Nas usinas de processamento de cana-de-açúcar, onde a aplicação de vinhaça no solo é realizada de forma indiscriminada, ocorre a intensificação dos impactos ambientais associados a esta prática. Isso acontece devido ao baixo pH da água residuária e elevada concentração de sais (como sulfatos, cloretos e nitratos) e matéria orgânica, os quais podem comprometer a estrutura química do solo e dos corpos d’água adjacentes, além de provocar redução na produtividade da cana-de-açúcar. Dentre os impactos ambientais relacionados a essa ação, destacam-se: salinização do solo, resultando na lixiviação dos sais para o lençol freático, desestabilização estrutural do terreno e dificuldades na infiltração da água devido à obstrução dos macroporos; sobrecarga orgânica, levando a reduções dos níveis de oxigênio dissolvido e perdas de atividades microbianas, bem como geração de odores desagradáveis devido à digestão anaeróbia dos carbonos orgânicos disponíveis; superfertilização do solo, provocando a instabilidade da estrutura do solo e eutrofização dos corpos d’água por escoamentos ricos em nutrientes; acidificação dos recursos hídricos, proveniente do contínuo fornecimento de íons H^+ e perdas de alcalinidade do solo; e inibição da germinação das sementes, bem como redução no rendimento das culturas e geração de

toxicidade em ambientes aquáticos (FUESS; GARCIA, 2014). Além dos impactos ambientais, Salomon e Lora (2009) mencionam a desvantagem econômica da fertirrigação, que está relacionada ao elevado custo de transporte a longas distâncias deste efluente às plantações.

Considerando os impactos relacionados à prática de disposição *in natura* da vinhaça nas plantações de cana, e apesar da necessidade de uma análise preliminar das características de cada planta, ressalta-se que a digestão anaeróbia apresenta vantagens significativas em relação às demais alternativas tecnológicas. Isso se deve ao fato dessa prática permitir a conciliação entre a redução da carga poluidora da vinhaça e a recuperação de energia por meio do biogás, além de consistir em uma tecnologia de baixo custo econômico e fácil operação.

Os elevados valores observados para a DQO da vinhaça indicam a presença de substrato com elevado potencial para aplicação em processos biotecnológicos, visando à recuperação de energia e obtenção de outros produtos de interesse (FUESS; GARCIA; ZAIAT, 2018). A digestão anaeróbia compreende uma alternativa eficaz de tratamento prévio desse efluente, em termos ambientais e energéticos, levando a uma remoção de DQO e DBO que pode chegar em até 90% e 95%, respectivamente, quando os digestores são operados em condições ótimas (FUESS; GARCIA, 2015). Além do ganho proveniente da utilização do biogás como combustível alternativo, o uso dessa alternativa tecnológica também promove a redução das emissões de gases estufa, uma vez que evita a dispersão do metano, tendo este um potencial poluidor 22 vezes maior que o gás carbônico na atmosfera (LONGO, 2015).

3.4 Digestão anaeróbia no tratamento de vinhaça

A digestão (ou biotransformação) anaeróbia caracteriza-se por um processo biológico natural que acontece na ausência de oxigênio livre, no qual ocorre a conversão da matéria orgânica em uma mistura gasosa a partir da atividade de uma combinação complexa de microrganismos sintroficamente associados. Essa mistura gasosa, também denominada biogás, é composta especialmente por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), bem como menores frações de hidrogênio (H_2), nitrogênio (N_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S), apresentando forte potencial energético devido às elevadas concentrações de CH_4 (FUESS, 2017). O uso de processos anaeróbios para o tratamento de águas residuárias e resíduos permeia várias décadas. Entretanto, foi após a crise energética ocorrida em meados de 1970, e do decorrente avanço tecnológico

ocorrido no setor, que se notou o aumento expressivo do número de plantas de tratamento em escala global, com o objetivo do tratamento e adequação de variados tipos de resíduos (FUESS, 2017).

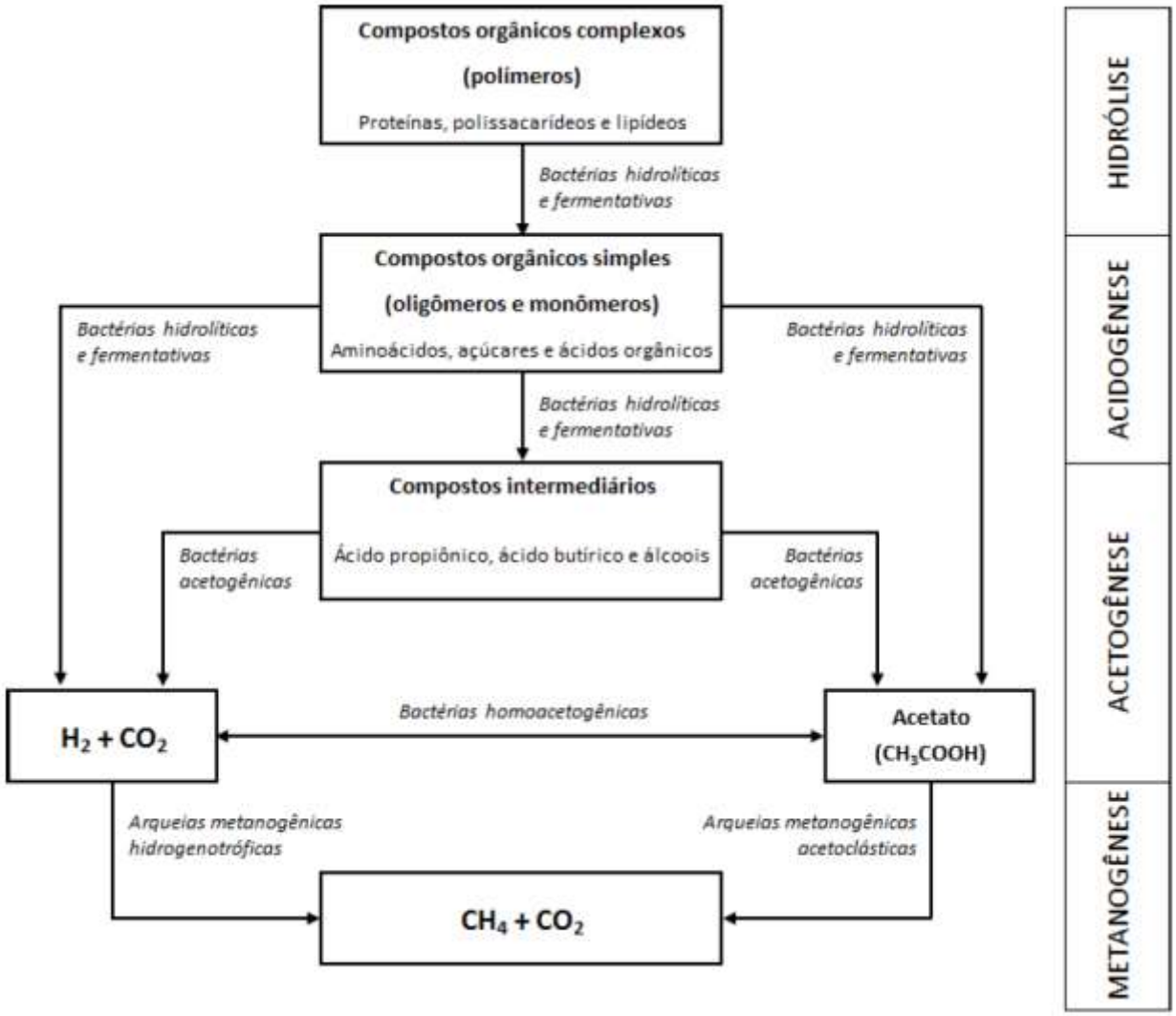
A digestão anaeróbia divide-se em quatro principais etapas, estando estas relacionadas com as transformações bioquímicas às quais os compostos são submetidos: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (Figura 5), de forma que pelo menos cinco grupos de microrganismos participam do processo (FUESS, 2017). Nas etapas iniciais de hidrólise e acidogênese, bactérias hidrolíticas e fermentativas atuam na conversão de compostos orgânicos complexos, como os lipídeos, carboidratos e proteínas, produzindo como resultado dessa metabolização, compostos de cadeia curta. Esses compostos, os quais são facilmente absorvidos através da parede celular, constituem os ácidos graxos voláteis, álcoois, CO_2 e H_2.

Os produtos da acidogênese são utilizados como substrato para a próxima etapa, a acetogênse. Nesta etapa, as bactérias acetogênicas transformam os ácidos graxos e álcoois em ácido acético, H_2 e CO_2. Tais produtos são, então, utilizados como substrato pelas arqueias metanogênicas na produção de metano durante a próxima etapa do processo, a metanogênese.

Nesta última etapa, dois grupos de arqueias metanogênicas fazem parte do processo: as hidrogenotróficas, as quais convertem H_2 e CO_2 em CH_4, e as acetoclásticas, que convertem acetato em CH_4 e CO_2. De acordo com McCarty (1964), a maior parte da produção de CH_4 (aproximadamente 70% do CH_4 presente no biogás) provém das reações de transformação realizadas pelas arqueias metanogênicas acetoclásticas.

A eficiência e importância da digestão anaeróbia como tecnologia de tratamento de águas residuárias se encontra na capacidade de estabilização de efluentes contendo elevadas concentrações de matéria orgânica, como é o caso da vinhaça, resultando na remoção de grande parcela da carga poluidora, ao mesmo tempo em que se obtém energia renovável. A digestão anaeróbia é capaz de converter uma porção significante (superior a 50%) da DQO em biogás, o qual pode ser usado como fonte energética para a unidade operacional. Quando utilizado como pré-tratamento de outros sistemas de tratamento, como por exemplo o aeróbio, o sistema anaeróbio funciona como etapa de redução da carga orgânica da água residuária, promovendo uma conversão máxima de matéria orgânica, bem como reduzindo o consumo de energia e geração de lodo no sistema como um todo.

Figura 5. Sequências metabólicas e grupos microbianos envolvidos na bioconversão anaeróbia da matéria orgânica.



Fonte: Fuess (2017).

A vinhaça proveniente do melaço da cana, geralmente caracterizada por uma DQO superior a 100 g/L, pode enfrentar condições inibitórias por excesso de substrato no processo de digestão anaeróbia, as quais podem ser revertidas pela sua diluição a uma DQO de cerca de 50 g/L, usando para isto outros fluxos de resíduos da usina (WILKIE; REIDESEL; OWENS, 2000). Além disso, elevados níveis de potássio, metais, amônia e sulfato, bem como a presença de compostos fenólicos, têm sido apontados como fatores inibitórios na degradação da matéria orgânica via digestão anaeróbia (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008; WILKIE; REIDESEL; OWENS, 2000). Tais compostos podem inibir ou desviar o fluxo de elétrons da rota metanogênica para formação

de outros produtos, provocando uma perda de eficiência de tratamento e/ou perda da recuperação energética dos efluentes.

No que diz respeito às águas residuárias ricas em sulfato, destaca-se a interferência na biodigestão ocasionada pela atividade simultânea de sulfetogênese nos sistemas, na qual o sulfato é reduzido especialmente a sulfeto pelas bactérias redutoras de sulfato (BRS) (GODOI; DAMIANOVIC; FORESTI, 2015). As BRS são caracterizadas como microrganismos bastante versáteis, podendo metabolizar variados substratos na ausência de sulfato, sendo possível sua competição com as arqueias metanogênicas por substratos comuns quando em um mesmo ambiente. Em reatores anaeróbios, essa competição pode limitar a produção de CH_4 e, consequentemente, a geração de energia do sistema.

Em estudo sobre interferência das BRS na digestão anaeróbia realizado por Godoi, Damianovic e Foresti (2015), a relação DQO/SO_4^{2-} dos sistemas foram de 3, 4 e 5, sendo tais valores considerados baixos e os sistemas facilmente suscetíveis à interferência das BRS na produção de metano. Já em Kiyuna, Fuess e Zaiat (2017), as bateladas realizadas com vinhaça de cana-de-açúcar contavam com três configurações diferentes de DQO/SO_4^{2-}, sendo estas 7,5, 10 e 12. Apesar das razões nesse segundo estudo serem maiores que os encontrados no primeiro, percebeu-se ainda que a oxidação da matéria orgânica para a redução de sulfato passa a ser favorecida também nessas condições, a diferentes intensidades.

Apesar do efeito negativo provocado pelas BRS em reatores anaeróbios, a coexistência desse grupo e das arqueias metanogênicas pode resultar em um aumento da biodegradabilidade de compostos orgânicos em alguns casos. Devido ao seu caráter versátil, as BRS podem metabolizar ácidos orgânicos, como lactato, propionato e butirato. Dessa forma, tal grupo atua viabilizando a atividade das arqueias metanogênicas por associação sintrófica (DAMIANOVIC; FORESTI, 2009; FUESS, 2017). No entanto, o processo de sulfetogênese em reatores anaeróbios é considerado indesejável devido ao menor rendimento de metano e à produção de gás sulfeto de hidrogênio (H_2S), produto de elevada toxicidade. Ao permear nas células, esse composto provoca a desnaturação de determinadas proteínas, além das suas formas ionizadas (HS^- e S^{2-}) provocarem a precipitação de metais essenciais (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008; FUESS, 2017).

3.5 Geração de biogás e produção de energia

Como mencionado anteriormente, a digestão anaeróbia apresenta importantes vantagens em relação às demais tecnologias de gerenciamento da vinhaça, principalmente devido ao seu potencial de geração de energia a partir do biogás. De acordo com Borzacconi, Lópes e Viñas (1995), uma capacidade média de 50 a 60% de geração de energia pode ser obtida por meio da combustão do biogás proveniente de vinhaça em usinas. Ainda, segundo Wilkie (2008), cerca de 85 a 95% da matéria orgânica presente na vinhaça poderia ser convertida em metano sob condições operacionais ótimas.

O biogás gerado pela biodigestão da vinhaça apresenta diversas opções de aplicação, sendo algumas dessas: geração de eletricidade, por meio da aplicação em acionadores primários; geração de calor ou vapor, a partir da queima em caldeiras; uso como combustível automotivo, como alternativa ao gás natural; injeção na rede de gás natural; e produção de compostos químicos (FUESS, 2017). Um estudo de viabilidade é indicado para cada atividade, visando otimizar o potencial do uso do biogás. Entretanto, de acordo com Fuess (2017), a geração de eletricidade tende a maximizar o potencial de aproveitamento energético do biogás no setor sucroalcooleiro, devido à disponibilidade de tecnologias de conversão consolidadas[1], bem como à possibilidade de utilização de estruturas já implantadas em usinas de cana-de-açúcar para a comercialização do excedente.

De acordo com Fuess (2017), a energia recuperável a partir da digestão anaeróbia da vinhaça corresponde a cerca de 30% da energia contida nos açúcares ou 10% da energia total da cana. Assim, a aplicação da vinhaça em fertirrigação caracteriza-se como uma subutilização de matéria-prima com elevado potencial energético. Considerando o volume total de vinhaça produzida no Brasil durante a safra 2009/2010, Moraes et al. (2014) estimaram um potencial energético (PE) para o biogás de $6{,}9 \times 10^6$ MWh, sendo este valor comparável à produção de eletricidade nas usinas hidrelétricas de Itumbiara (68,9%) e Marimbondo (99,7%). Comparativamente à Itaipu, considerada a maior usina hidrelétrica do país, o PE obtido no mesmo estudo supriria 7,5% do total gerado na usina.

---

[1] De acordo com Fuess (2017), observa-se um predomínio de motores de combustão interna (MCI) como principal forma de tecnologia para a conversão de biogás. Esses equipamentos são utilizados especialmente como acionadores primários em plantas de geração de eletricidade.

Diante desses resultados expressivos, é notória a importância em se apontar a biodigestão anaeróbia como tecnologia central no gerenciamento da vinhaça. Além disso, tal potencial energético da vinhaça justifica a classificação desta como potencial matéria-prima para produção de bioenergia pelo Plano Paulista de Energia – PPE 2020 (SÃO PAULO, 2012). De acordo com esta fonte, a partir de 1 m^3 de vinhaça proveniente de cana-de-açúcar é possível a geração de 0,015 MWh de eletricidade, considerando uma proporção de vinhaça/etanol de 13:1 e 0,70 MJ L^{-1}_{EtOH}. Assim, mediante esse valor, estima-se uma produção total de $4{,}41.10^6$ MWh para o ano de 2020, capaz de suprir 3,3% da demanda elétrica prevista para o Estado de São Paulo no ano mencionado (SÃO PAULO, 2012).

Apesar das potencialidades dessa prática, o uso da energia procedente do biogás ainda não é difundido no Brasil. Conforme Salomon e Lora (2009), os maiores obstáculos para o uso de biogás no Brasil são: o elevado custo inerente aos investimentos necessários; falta de um programa de biogás nacional, de financiamento específico e de incentivos governamentais; as dificuldades enfrentadas pelas pequenas unidades de biogás em vender seus créditos de carbono; a necessidade de definir a tecnologia de biodigestão para cada caso especificamente; e a falta de informação para agricultores.

3.6 Considerações finais – revisão de literatura

O processamento de vinhaças por processos anaeróbios tem se mostrado uma eficiente alternativa para o cenário brasileiro atual, marcado pela elevada produção de etanol e considerável produção de cachaça. Além de garantir a remoção de significativas porcentagens de carga orgânica desse efluente, essa técnica permite a produção de biogás, que pode ser utilizado tanto para atividades dentro da própria usina quanto comercialização com as companhias de energia elétrica. Apesar de seus positivos impactos ambientais, a biodigestão de vinhaças ainda é pouco abordada como medida de gerenciamento desse efluente em usinas, tendo como um dos motivos a baixa abordagem do tema em pesquisas científicas.

Por se tratar de um assunto relativamente novo, pouco se conhece sobre os impactos específicos das características composicionais da vinhaça na produção de biogás em processos anaeróbios de tratamento. A vista disso, busca-se nesse trabalho avaliar os efeitos da composição de diferentes vinhaças (VinAn, VinAu e VinAl) na produção e rendimento de metano, bem como

na remoção da matéria orgânica em sistemas anaeróbios. Ainda, visa-se avaliar o potencial energético de cada vinhaça considerando a produção de etanol e cachaça em diferentes escalas no Brasil.

4. MÉTODOS E ETAPAS DE PESQUISA

A elaboração do presente trabalho pode ser dividida em três etapas principais, sendo a primeira estritamente conceitual, baseada no levantamento de informações pertinentes ao tema de interesse e esclarecimento de alguns fundamentos teóricos; a segunda estruturada no desenvolvimento da etapa experimental, a partir do monitoramento de reatores biológicos em batelada e de análise dos resultados obtidos; e a terceira baseada em simulação de cenários energéticos em diferentes escalas a partir dos dados de produção de biogás obtidos durante o experimento.

Assim, nas seguintes seções são apresentadas as descrições da metodologia utilizada nas diferentes etapas do trabalho, incluindo:

i. Coleta e caracterização das amostras de vinhaça;

ii. Caracterização do lodo;

iii. Montagem dos reatores em batelada;

iv. Coletas e análise da fase gasosa;

v. Coletas e análise da fase líquida;

vi. Análise dos resultados;

vii. Avaliação do potencial energético das vinhaças estudadas em diferentes escalas de referência.

4.1 Coleta e caracterização das amostras de vinhaça

As amostras de vinhaça utilizadas nos experimentos foram coletadas a partir de três diferentes tipos de processamento da cana-de-açúcar. A primeira delas diz respeito ao efluente gerado na produção de cachaça artesanal em uma destilaria de pequeno porte, localizada próximo ao Município de São Carlos, Estado de São Paulo, sendo denominada durante o experimento por Vinhaça de Alambique (VinAl). Os outros dois, por sua vez, correspondem aos efluentes da usina sucroalcooleira São Martinho, localizada no Município de Pradópolis, Estado de São Paulo, sendo esta considerada a maior processadora de cana-de-açúcar do mundo, tendo como principais produtos o açúcar e o etanol (anidro, hidratado e industrial), e sendo responsável por mais de 50% da capacidade de moagem do Grupo São Martinho, estimada em aproximadamente 19 milhões de

toneladas na safra 2016/2017 (GRUPO SÃO MARTINHO, 2016). No caso da Usina São Martinho, o processo fermentativo utiliza como matéria-prima a mistura do caldo de cana com o melaço, atribuindo a essa usina a classificação de usina anexa. Entretanto, ao final de cada safra, com a redução do volume de cana colhida, torna-se mais vantajoso economicamente para a usina reduzir a produção de açúcar e aumentar significativamente a produção de etanol. Isso faz com que a usina utilize caldo de cana como matéria prima no processo fermentativo do etanol e adquira um caráter mais autônomo no final da safra. Assim, os efluentes líquidos desses dois processamentos que ocorrem na Usina São Martinho também foram estudados no presente trabalho, sendo estes denominados por Vinhaça de Usina Anexa (VinAn) e Vinhaça de Usina Autônoma (VinAu) no presente estudo.

As coletas de vinhaças provenientes de processamento com característica autônoma e de alambique foram realizadas no final da safra 2016/2017 da cana-de-açúcar, enquanto a coleta de vinhaça de processamento com característica anexa foi realizada no meio da safra 2016/2017. As amostras foram armazenadas em recipientes de plástico com capacidade volumétrica de 20 litros e congeladas a uma temperatura de -20°C, de modo a preservar as características físico-químicas da vinhaça para sua posterior análise e ensaios no Laboratório de Processos Biológicos (LPB), localizado no Centro de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação em Engenharia Ambiental da EESC/USP.

Para a caracterização da vinhaça, a metodologia e procedimentos adotados foram os descritos no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA, 2005), no que concerne às seguintes análises: Demanda Química de Oxigênio (DQO) total e solúvel; Sólidos Totais (ST), Sólidos Voláteis (SV) e Sólidos Fixos (SF); pH; e Concentração de sulfato (SO_4^{2-}). Já para o parâmetro Glicerol (GL), seguiu-se Greenhill (2004); para Ácido Lático (HLa), Taylor (1996); para Carboidratos totais (CH), Dubois et al. (1956); e Fenóis, Buchanan e Nicell (1997). É importante ressaltar que, no presente trabalho, o valor de DQO total corresponde à concentração de matéria orgânica aferida nas amostras de vinhaça sem processo de filtração, i.e., amostras brutas, enquanto que a DQO solúvel corresponde à concentração da matéria orgânica quantificada a partir de amostras de vinhaça filtradas em membrana de 0,45 µm.

Além disso, determinou-se nas amostras brutas de vinhaça as concentrações de ácidos graxos voláteis (AGVs), sendo eles ácido acético, propiônico e butírico, e solventes, como o etanol

e metanol. Tais análises foram realizadas em cromatógrafo gasoso modelo GC 2010 (Shimadzu®), equipado com detector de ionização de chama e coluna HP-INNOWAX (comprimento de 30 m, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 µm). Especificidades do preparo das amostras e das condições cromatrográficas podem ser obtidas em Adorno et al. (2014).

4.2 Caracterização do lodo

O lodo utilizado na montagem dos reatores em batelada foi coletado em reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) em escala piloto, operando sob condições mesofílicas, alimentado com vinhaça de cana-de-açúcar. De acordo com trabalhos desenvolvidos no LPB, bem como abordado por Fuess (2017), experimentos conduzidos utilizando inóculo pré-adaptado ao efluente a ser tratado resultam em maior eficiência no desempenho do sistema. Para a utilização do lodo na montagem dos reatores, realizou-se a centrifugação do mesmo por dez minutos a 9.000 rpm, descartando-se a fração sobrenadante e obtendo-se um lodo úmido caracterizado pela maior fração de sólidos que o anterior e, portanto, mais concentrado.

A caracterização foi realizada com base na análise quantitativa dos Sólidos Totais (ST), Sólidos Fixos Totais (SFT) e Sólidos Voláteis Totais (SVT) presentes no lodo. As análises foram dirigidas no Laboratório de Processos Biológicos (LPB), tendo como base a metodologia apresentada pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Assim, para cada um grama de lodo úmido, obteve-se 0,12 g de ST, dos quais 0,10 g são SVT e 0,02 g SFT. Tal caracterização do lodo teve como principal objetivo a determinação da concentração mássica de Sólidos Voláteis Totais (SVT) no lodo úmido.

4.3 Montagem dos reatores em batelada

Os reatores em batelada do presente trabalho consistiram de frascos de laboratório Duran®, com capacidade de 500 mL cada. Para efeito de cálculo, mediu-se o volume útil do frasco através de seu completo preenchimento com água, sendo esta transferida para uma proveta, e resultando em um volume de 605 mL. Dessa forma, cada frasco constituiu-se por 400 mL de volume líquido (inóculo e substrato) e 205 mL de headspace.

Para cada tipo de vinhaça estudada (VinAn, VinAu e VinAl), foram realizadas análises em triplicata. Dessa forma, o sistema em batelada da presente pesquisa contou com um total de nove frascos Duran®. Ao longo do experimento, foram coletados de cada reator, periodicamente, alíquotas de líquido e gás para análises de biogás e DQO.

No processo de preparação das vinhaças para a posterior montagem dos reatores em batelada, uma determinada quantidade de cada tipo de vinhaça bruta foi diluída, de modo que se normalizou a DQO total inicial das três vinhaças comparadas em 5.000 mg L^{-1}. Além disso, realizou-se o tamponamento dos reatores por meio da adição de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) a cada um, atingindo-se um pH de 7,22 (VinAn), 6,97 (VinAu) e 7,22 (VinAl). A massa de bicarbonato de sódio adicionada foi de 0,5 g $NaHCO_3$ $g^{-1}DQO_t$, sendo este pesado em balança semi-analítica.

Logo após a preparação das vinhaças, o lodo úmido foi adicionado a cada frasco. Por meio da concentração mássica de SVT descrita no item anterior e adotando-se o valor de 0,35 g SVT para cada um grama de substrato (DQO total), calculou-se a massa de lodo úmido necessária a ser adicionada em cada reator, a partir da Equação 1.

$$I = \frac{\alpha * S_{afl}}{C_{SVT}} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Na Equação 1, I é a massa inicial de inóculo, em g; α é a relação de massa de STV/ massa de substrato afluente, adimensional; S_{afl} é a massa de substrato no afluente, em g; e C_{SVT} é a concentração mássica de SVT no lodo úmido, em g SVT/ g lodo úmido.

Na etapa de adição do lodo úmido, as pesagens também foram realizadas em balança semi-analítica. Em seguida, os reatores foram preenchidos com a vinhaça preparada, utilizando-se proveta até atingir o volume de 400 mL.

Por fim, em cada frasco foi borbulhado gás nitrogênio (N_2) puro durante um intervalo de cinco minutos, a fim de estabelecer um ambiente anaeróbio em cada reator (Figura 6). Em seguida, os frascos foram tampados com septo de borracha, proporcionando completa vedação, e incubados em um agitador a 37ºC (ambiente mesofílico) e a 130 rpm. Os reatores montados para o experimento e incubados em agitador podem ser visualizados na Figura 7.

Figura 6. Etapa de borbulhamento de N_2 nos reatores.

Fonte: Acervo próprio.

Figura 7. Sistema em batelada montado para estudo.

Fonte: Acervo próprio.

4.4 Coletas e análise da fase gasosa

A análise da composição do biogás (CH_4, CO_2, N_2 e H_2) no *headspace* em cada reator ao longo do tempo foi realizada por cromatografia gasosa. Foram coletadas alíquotas de 0,5 mL do gás produzido em cada frasco no início do experimento e 0,3 mL após o aumento exponencial da produção de metano. As coletas foram realizadas com auxílio de uma seringa com válvula de trava durante um período de 14 dias. Além disso, anterior a cada coleta de gás, a pressão interna em cada frasco foi medida por meio de um medidor de pressão do tipo MDD50, T&S Equipamentos Eletrônicos ®.

Após cada coleta e medição da pressão interna, realizou-se a despressurização em cada reator, de forma a evitar uma alta pressão no interior dos frascos. Após a despressurização, a pressão interna era medida novamente, servindo como base para a próxima medição e cálculo no aumento da pressão interna.

O cromatógrafo gasoso utilizado para as análises foi o modelo GC-2010 (Shimadzu Scientific Instruments ®), equipado com coluna HP-INNOWAX (comprimento de 30 m, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25) e detector de ionização de chama (FID). A periodicidade das coletas de gás foi definida ao longo do experimento, com base na curva de produção acumulada de metano e nos pontos de interesse para a análise cinética de produção desse gás. Dessa forma, nos primeiros sete dias de experimento, as coletas e injeções foram realizadas duas ou mais vezes por dia, enquanto na segunda semana do experimento, quando a produção de metano estava em processo de estabilização, as coletas e injeções eram realizadas apenas uma vez por dia.

No presente trabalho, as coletas e injeções seguiram até o momento em que a curva de produção acumulada de metano atingiu um patamar de estabilidade. Nesse caso, o sistema foi considerado estável quando a diferença entre os três últimos pontos da curva obtida foi menor que 5%.

A partir da medição da composição do biogás e da pressão dos frascos, um roteiro de cálculo foi desenvolvido para determinar o volume de metano produzido durante o experimento. Por meio da medição da pressão, foi possível obter a produção de biogás (PBG) em atm, em cada sistema estudado, sendo esta calculada pela diferença entre a pressão pré-injeção no tempo “n” e a pressão pós-injeção no tempo “n-1”, como descrito pela Equação 2.

$$\mathrm{PBG}|_{\mathrm{tn}} = \text{Pressão pré injeção}|_{\mathrm{tn}} - \text{Pressão pós injeção}|_{\mathrm{tn-1}} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

A produção de metano (PME), em atm, pode ser obtida para cada reator, portanto, multiplicando-se a produção de biogás em cada frasco no tempo "n" pela fração de metano (fCH_4) no gás no tempo correspondente (Equação 3), sendo esta última obtida em análise cromatográfica.

$$\mathrm{PME}|_{\mathrm{tn}} = \mathrm{PBG}|_{\mathrm{tn}} * \mathrm{f\,CH_4}|_{\mathrm{tn}} \qquad \text{(Eq. 3)}$$

A partir do cálculo de produção de metano, obteve-se a produção de metano acumulada (PME_{acum}), também em atm, sendo esta correspondente à diferença entre a produção de metano no tempo "n" e no anterior a este (n-1), como expresso na Equação 4.

$$\mathrm{PME_{acum}}|_{\mathrm{tn}} = \sum \mathrm{PME}|_{\mathrm{tn}} - \mathrm{PME}|_{\mathrm{tn-1}} \qquad \text{(Eq. 4)}$$

Considerando a lei dos gases ideais, calculou-se o número de mols de metano produzido no *headspace* (n_{CH4}), como indica a Equação 5. Nesta equação, PME_{acum} é a produção de metano acumulada, em atm; $V_{headspace}$ é o volume do *headspace*, em L; R é a constante universal dos gases, 0,082 atm $Lmol^{-1}K^{-1}$; e T é a temperatura de incubação, em K.

$$\mathrm{n_{CH4}}|_{\mathrm{tn}} = \frac{\mathrm{PME_{acum}}|_{\mathrm{tn}} * \mathrm{V_{headspace}}}{\mathrm{R} * \mathrm{T}} \qquad \text{(Eq. 5)}$$

Por fim, considerando as condições normais de temperatura e pressão (CNTP), bem como o número de mols de metano calculado anteriormente, obteve-se o volume de metano produzido em cada reator (V_{CH4}), expresso na Equação 6. Nesta equação, T corresponde à temperatura absoluta, em K; e P à pressão.

$$\mathrm{V_{CH4}}|_{\mathrm{tn}} = \frac{\mathrm{n_{CH4}}|_{\mathrm{tn}} * \mathrm{R} * \mathrm{T}}{\mathrm{P}} \qquad \text{(Eq. 6)}$$

4.5 Coletas e análise da fase líquida

O desempenho dos reatores, em termos de fase líquida, foi avaliado pelo monitoramento regular da DQO total e solúvel, sendo este realizada de acordo com o protocolo descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Nas análises de DQO solúvel, as amostras foram filtradas em membrana de 0,45 µm.

Para as análises da fase líquida, alíquotas de 1 mL foram retiradas a cada dois dias, até o final do experimento. Dessa forma, o volume total retirado para análise foi inferior a 10% do volume total da fase líquida, possibilitando a obtenção de uma curva adequada para a queda da DQO efluente, sem interferência significativa nos sistemas em batelada.

Além disso, ao final da batelada, realizaram-se análises de ácidos graxos voláteis (AGVs) das amostras em cromatógrafo gasoso modelo GC 2010 (Shimadzu®), equipado com detector de ionização de chama e coluna HP-INNOWAX (comprimento de 30 m, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 µm). seguindo a metodologia proposta por Adorno et al. (2014).

4.6 Análise dos resultados

Os dados obtidos referentes às análises do biogás produzido e da DQO efluente aos reatores foram, primeiramente, dispostos em planilhas para melhor organização e posterior tratamento dos resultados. Por meio do programa Microsoft Excel, foi possível plotar os gráficos para monitoramento de volume acumulado de metano e substrato consumido nos reatores.

Posteriormente, os dados foram tratados em um software de análise de dados e gráficos científicos, MicroCal OriginPro 8.0 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA). Por meio desse programa, obtiveram-se os gráficos referentes ao volume acumulado de metano produzido em função do tempo de reação, sendo obtido um gráfico para cada tipo de vinhaça (VinAn, VinAu e VinAl) analisada. Para a análise de consumo do substrato, foram obtidos gráficos de conversão da DQO total e solúvel no efluente em função dos tempos de incubação, sendo também obtido um gráfico para cada tipo de vinhaça analisada.

Além de ser utilizado para avaliar o volume de metano produzido e consumo de DQO ao longo do tempo, o OriginPro 8.0 também serviu como ferramenta para obtenção dos parâmetros cinéticos de produção de metano e dos parâmetros cinéticos de degradação da matéria orgânica,

aplicando-se a regressão não-linear nos gráficos mencionados anteriormente. Tais parâmetros cinéticos foram obtidos a partir do ajuste da curva de produção de metano ao longo do experimento ao modelo de Gompertz modificado (ZWIETERING et al., 1990). A Equação 7 representa o modelo ajustado, bem como os parâmetros a serem obtidos.

$$V_{CH_4}(t) = P_{CH_4}.\exp\left\{-\exp\left[\frac{R_m.e}{P_{CH_4}}.(\lambda - t) + 1\right]\right\} \qquad \text{(Eq. 7)}$$

Na Equação 7, V_{CH4} é a produção ou volume acumulado de metano, em mL; P_{CH4} é o potencial de produção de metano, em mL; R_m é a velocidade de produção de metano, em mL h^{-1}; *e* é o número de Euler (2,71828); λ é o tempo da fase de adaptação (equivalente à fase lag na curva de crescimento microbiano), em horas; e t é o tempo de incubação, em horas. No presente trabalho, os parâmetros cinéticos de interesse correspondem ao potencial de produção (P_{CH4}), a velocidade de produção (R_m) e a fase de adaptação (λ).

No que diz respeito ao consumo do substrato, ajustou-se o modelo de 1ª ordem com residual (Equação 8), sendo este um modelo comumente ajustado para dados obtidos em sistemas biológicos.

$$C(t) = C_r + (C_0 - C_r) * \exp(-k.t) \qquad \text{(Eq. 8)}$$

Na Equação 8, C corresponde à concentração de matéria orgânica (DQO total ou solúvel), em mg L^{-1}; C_0 é a concentração de matéria orgânica inicial em t = 0 horas, em mg L^{-1}; k é o coeficiente cinético de primeira-ordem, em h^{-1}; C_r é a concentração de matéria orgânica residual, em mg L^{-1}; e t é o tempo de incubação relativo ao C(t), em horas.

Além disso, foi feita uma análise do rendimento de metano (MY) para cada tipo de vinhaça, sendo este definido como o volume de metano produzido referente a uma certa quantidade de matéria orgânica removida pela atividade metanogênica em cada reator. Tal rendimento, expresso em $mLCH_4\ g^{-1}DQO$, foi calculado como a razão entre o volume de metano experimentalmente produzido (mL CH_4) e a quantidade de matéria orgânica consumida em termos de DQO (mg L^{-1}), conforme apresentado na Equação 9.

$$MY = \frac{V_{CH4}}{(DQO_i - DQO_f) * V_{líq}} \quad (Eq. 9)$$

Os valores de rendimento de metano obtidos para cada vinhaça foram comparados com o valor teórico (350 mL CH_4 g^{-1}DQO), o qual representa, em situação ideal, a total conversão da matéria orgânica consumida pela via metanogênica no sistema durante o processo de digestão anaeróbia. Assim, pelo rendimento de metano, é possível avaliar a eficiência do processo de digestão anaeróbia na produção de metano para cada vinhaça analisada.

4.7 Avaliação do potencial energético das vinhaças estudadas em diferentes escalas

Pelos resultados obtidos experimentalmente quanto à produção de metano e consumo de matéria orgânica para VinAn, VinAu e VinAl, realizou-se a avaliação do potencial energético de cada vinhaça, considerando-se os panoramas nacional e estadual. Dessa forma, analisaram-se as produções de etanol e cachaça no Brasil e no Estado de São Paulo. O potencial energético (PE) calculado para cada uma das três vinhaças nos dois casos citados é representado pela Equação 10.

$$PE = Q_v * DQO * ER_{DQO} * MY_{CH4} * PCI_{CH4} \quad (Eq. 10)$$

Na Equação 10, Q_v é a vazão estimada de vinhaça no processo de produção de etanol ou cachaça em escalas nacional e estadual, em m^3 dia^{-1}; DQO é a concentração de matéria orgânica solúvel calculada no presente trabalho para cada tipo de vinhaça, em kg m^{-3}; ER_{DQO} é a eficiência de remoção de DQO obtida para cada sistema, adimensional; MY_{CH4} é o rendimento de metano verificado para cada vinhaça, em Nm^3CH_4 kg^{-1}DQO; e PCI_{CH4} é o poder calorífico inferior do metano, em MJ $Nm^{-3}CH_4$.

4.8 Avaliação do potencial elétrico das vinhaças estudadas em diferentes escalas

Após o cálculo do potencial energético das vinhaças estudadas em diferentes escalas, realizou-se a avaliação do potencial elétrico, sendo possível a análise do potencial de substituição do biogás frente a diferentes fontes energéticas que compõem o parque gerador do Brasil. Dessa

forma, utilizou-se a Equação 11, a qual considera o fator de eficiência do motor de combustão interna (MCI) para a transformação do biogás em eletricidade.

$$\mathrm{PE_L} = \mathrm{PE} * \eta \qquad (\mathrm{Eq.}\,11)$$

Na Equação 11, PE é o potencial energético das vinhaças estudadas em diferentes escalas, em MW, e η é a eficiência do motor do sistema, adimensional. Neste estudo, o motor escolhido foi GE Jenbacher, modelo JMS 620 GS – N.L, com eficiência de conversão do biogás para energia elétrica de 43%.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, apresentam-se os resultados obtidos ao longo da realização do trabalho, por meio das determinações analíticas, realizadas durante e após o tempo de incubação dos reatores em batelada, bem como os dados tratados considerando os objetivos previamente definidos e os conceitos elencados a partir da pesquisa bibliográfica.

5.1 Caracterização das amostras de vinhaça estudadas

5.1.1 Caracterização físico-química geral das vinhaças estudadas

Como descrito no item 4.1 do presente trabalho, inicialmente realizou-se a caracterização das três vinhaças estudadas (VinAn, VinAu e VinAl), sendo os resultados dos parâmetros analisados apresentados na Tabela 3. Em geral, os três tipos de vinhaça apresentaram características particulares e diferentes entre si, as quais se relacionam ao processo produtivo referente a cada uma e atuam de formas direta e indireta na produção de biogás.

No que concerne à concentração de matéria orgânica, as três vinhaças apresentaram elevada DQO, compatível com os valores encontrados em literatura, a qual varia entre 10 e 65 g L^{-1}. Comparando-se os valores obtidos no presente trabalho, destaca-se a VinAl com maior DQO total e solúvel (58,53 e 55,17 g L^{-1}, respectivamente), fator que se relaciona à maior concentração de metabólitos e ao processo produtivo da cachaça de alambique. No último caso, a perda de etanol é maior (Tabela 4) se comparada à resultante do processo de produção de etanol combustível, fator que contribui para o aumento da DQO em VinAl. Logo em seguida, tem-se a VinAn com segunda maior DQO total e solúvel (42,93 e 35,37 g L^{-1}, respectivamente). Tal resultado é explicado pelo tipo de matéria-prima utilizada, em que, nesse caso, é composta do caldo da cana e melaço proveniente da produção de açúcar da usina anexa. De acordo com Wilkie, Reidesel e Owens (2000), a elevada concentração de açúcares no melaço, por meio da cristalização e evaporação do caldo, aumenta o teor de orgânicos não fermentáveis que permanecem na vinhaça após a fermentação, aumentando assim a DQO. Por fim, a VinAu apresenta menor DQO total e solúvel (17,85 e 14,52 g L^{-1}, respectivamente) dentre as três analisadas.

Tabela 3. Caracterização das amostras de vinhaça de cana-de-açúcar utilizadas no presente trabalho.

Parâmetros	**Amostra de vinhaça: Usina São Martinho**		**Amostra de Vinhaça: Destilaria de pequeno porte** – Alambique
	Anexa	Autônoma	
DQO_t (g L^{-1})	42,93 ± 0,52	17,85 ± 0,21	58,53 ± 0,24
DQO_s (g L^{-1})	35,37 ± 0,33	14,52 ± 0,16	55,17 ± 0,21
SV (g L^{-1})	21,56 ± 0,06	14,04 ± 0,12	14,89 ± 0,18
pH	4,63	4,25	3,74
CH (g L^{-1})	4,73 ± 0,31	2,15 ± 0,14	3,93 ± 0,25
GL (g L^{-1})	3,21 ± 0,02	2,60 ± 0,04	2,99 ± 0,16
SO_4^{2-} (mg L^{-1})	2000 ± 50	1225 ± 25	330 ± 0
DQO/SO_4^{2-}	21,5 ± 0,24	14,6 ± 0,48	177,4 ± 0,71
Fenóis (mg L^{-1})	1.706,30 ± 5,83	609,11 ± 4,18	361,13 ± 6,35

Siglas: DQO_t – demanda química de oxigênio total, DQO_s – demanda química de oxigênio solúvel, SV – sólidos voláteis, CH – carboidratos totais, GL – glicerol, SO_4^{2-} – sulfato, DQO/SO_4^{2-} – relação demanda química de oxigênio total por sulfato.
Nota: Valores obtidos para análises em triplicata, com exceção do pH.

Fonte: elaboração própria.

Em relação ao pH analisado, as três vinhaças apresentaram caráter ácido, uma vez que os valores obtidos se encontram abaixo de 5,0 (Tabela 3), sendo estes compatíveis com o verificado em literatura para vinhaças, que apresenta valores variando entre 3,5 e 5,0. O caráter ácido atribuído à vinhaça resulta, além do acúmulo de ácidos orgânicos no sistema, da adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4) às dornas de fermentação durante o processo produtivo do etanol e cachaça, com o objetivo de prevenir os sistemas da contaminação microbiana e da floculação de leveduras. Além disso, o menor valor de pH obtido para VinAl também está diretamente relacionado à maior concentração de ácido lático identificado nesta vinhaça, como verificado no próximo item.

A adição de H_2SO_4 aos sistemas de fermentação também implica no aumento da concentração de sulfato (SO_4^{2-}) verificado nas vinhaças. Tal fator, de acordo com pesquisa realizada por Kiyuna, Fuess e Zaiat (2017), impacta diretamente no potencial de produção de metano e recuperação energética desse efluente, na medida em que a fração DQO/SO_4^{2-} é reduzida. Assim, por meio dos resultados obtidos de caracterização das vinhaças (Tabela 3), presume-se que

a produção de metano em sistemas contendo vinhaça de usina de etanol do tipo autônoma (VinAu) tende a ser mais impactada negativamente pela concentração de sulfato do que aquele sistema contendo vinhaça de alambique (VinAl). Devido à cachaça ser um produto alimentício, a limpeza das dornas de fermentação nesse processo produtivo é realizada com menores concentrações de H_2SO_4, justificando a baixa concentração de sulfato nessa vinhaça em relação às demais estudadas. De forma análoga, portanto, presume-se a baixa ou inexistente interferência das BRS em VinAl.

No que se refere à concentração de carboidratos, a VinAu apresentou menor valor em relação às demais (2,15 g L^{-1} versus 4,73 e 3,93 g L^{-1} em VinAn e VinAl, respectivamente), resultado que reflete diretamente no menor valor de DQO encontrado para este tipo de vinhaça. A concentração de carboidratos totais (especialmente a parte solúvel) é de grande importância para o processo biológico de produção de metano, uma vez que matéria-prima rica em carboidratos é fonte preferencial para o processo, particularmente para as populações acidogênicas.

Quanto à análise de glicerol, obteve-se valores que não variaram significativamente entre si (Tabela 3). O glicerol constitui o principal subproduto de sistemas fermentativos que empregam leveduras da espécie *Saccharomyces cerevisiae* (MELO, 2006), sendo cerca de 2 a 9% dos açúcares redutores totais (ART) fornecidos às leveduras durante a fermentação convertidos em glicerol (FUESS, 2017). Além disso, em pesquisas apontadas por Fuess, Garcia e Zaiat (2018), as concentrações de glicerol identificadas em vinhaça variaram entre 2,8 e 5,9 g L^{-1}, sendo os valores obtidos no presente trabalho próximos da variação mínima identificada em tais estudos.

Por fim, em relação à concentração de fenóis, obteve-se um valor relativamente elevado para vinhaça de usina de etanol do tipo anexa (1.706,30 mg L^{-1}) em relação às vinhaças de usina de etanol autônoma e de alambique (609,11 e 361,13 mg L^{-1} em VinAu e VinAl, respectivamente). De acordo com Wilkie, Reidesel e Owens (2000), compostos fenólicos são conhecidos por serem inibitórios no processo de tratamento biológico de vinhaças, sendo classificados como compostos recalcitrantes. Dessa forma, esses compostos reduzem a eficiência de produção de biogás nos sistemas, sendo considerados indesejáveis na biodigestão anaeróbia. Dentre as vinhaças analisadas, a VinAl tende a apresentar uma biodegradação mais fácil em relação às demais estudadas, considerando a concentração relativamente baixa de fenóis para essa condição.

5.1.2 Caracterização dos metabólitos nas vinhaças estudadas

Além da caracterização geral das vinhaças estudadas no presente trabalho, realizou-se a análise da concentração dos metabólitos presentes em cada uma. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4. As variações identificadas nas concentrações de metabólitos em VinAn, VinAu e VinAl interferem de modo direto ou indireto no processo de consumo de DQO e produção biogás em cada sistema.

Tabela 4. Caracterização dos metabólitos presentes nas amostras de vinhaça de cana-de-açúcar utilizadas no presente trabalho.

Metabólitos	**Amostra de vinhaça: Usina São Martinho**		**Amostra de Vinhaça: Destilaria de pequeno porte** – Alambique
	Anexa	Autônoma	
HAc (mg L^{-1})	1.117	153	1.660
HPr (mg L^{-1})	64	0 (zero)	0 (zero)
HLa (mg L^{-1})	1.735	917	4.200
HBu (mg L^{-1})	468	0 (zero)	0 (zero)
EtOH (mg L^{-1})	5.490	154	15.848
MeOH (mg L^{-1})	395	0 (zero)	594

Siglas: HAc – ácido acético, HPr – ácido propiônico, HLa – ácido lático, HBu – ácido butírico, EtOH – etanol, MeOH – metanol.

Fonte: elaboração própria.

A caracterização realizada para AGVs (ácidos graxos voláteis) identificou ácido acético nas três vinhaças analisadas. A maior concentração identificada foi em VinAl (1.660 mg L^{-1} versus 1.117 e 153 mg L^{-1} para VinAn e VinAu, respectivamente). O ácido acético é de grande atrativo para o processo de metanogênese, uma vez que é um substrato direto para as arqueias metanogênicas acetoclásticas na produção de metano (MCCARTY, 1964). Assim, presume-se que as concentrações relativamente elevadas observadas em VinAl e VinAn interferirão positivamente na produção de metano no processo de digestão anaeróbia, além de contribuir para os valores relativamente elevados de DQO solúvel dessas duas vinhaças, apontados na Tabela 3.

Outros ácidos orgânicos presentes na vinhaça também são de grande interesse na biodigestão, já que podem servir de substrato às bactérias envolvidas nas demais etapas de degradação da matéria orgânica e produção do biogás. Os ácidos propiônico e butírico se enquadram nesse caso, sendo identificados apenas em VinAn, como mostra a Tabela 4, em concentrações relativamente baixas (64 e 468 mg L^{-1} de ácido propiônico e butírico, respectivamente). Segundo Dierssen et al. (1956), tais ácidos são encontrados no melaço, matéria-prima utilizada em usinas anexas, podendo o ácido propiônico chegar a concentrações de até 3.000 ppm no melaço.

Outro ácido encontrado em grandes proporções nas vinhaças analisadas foi o ácido lático. A presença do ácido lático em vinhaça geralmente resulta da contaminação do mosto por bactérias láticas, uma vez que tais microrganismos são caracterizados por serem as bactérias mais tolerantes a ambientes ácidos (SIEGUMFELDT; RECHINGER; JAKOBSEN, 2000). Portanto, tais microrganismos sobrevivem aos altos níveis de H_2SO_4 adicionados aos sistemas de fermentação para remoção bacteriana. Dentre as amostras analisadas, a vinhaça de alambique é a que possui maior concentração de ácido lático em sua composição (4.200 mg L^{-1}), sendo esse valor quase cinco vezes maior que o identificado em VinAu. Por se tratar de uma produção alimentícia, o controle com H_2SO_4 é limitado na a etapa de fermentação em alambiques, daí a maior facilidade das bactérias láticas se desenvolverem nesses sistemas.

Em relação à análise de etanol nas vinhaças, observa-se uma concentração muito superior desse solvente em VinAl (Tabela 4). Essa elevada concentração está diretamente ligada às características alimentícias do processo produtivo do qual a VinAl é gerada, uma vez que a cachaça é de consumo humano e deve atender aos requisitos exigidos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portanto, as porções correspondentes à “cabeça” e “cauda” do vinho destilado contêm concentrações de etanol não apropriadas para a produção da bebida e, por isso, são descartados em forma de vinhaça. Daí a elevada concentração de etanol em vinhaça de alambique.

Apesar de ser um composto orgânico que pode ser usado como substrato pelas bactérias durante a digestão anaeróbia, o etanol apresenta características bactericidas, e sua elevada concentração no meio pode provocar a redução de comunidades microbianas no sistema. Dessa forma, prevê-se um possível retardamento na atividade microbiana em reatores contendo VinAl

em relação aos demais. Nesse caso, a produção de biogás pode ser iniciada somente após a adaptação da comunidade microbiana no sistema.

Por fim, no que concerne à concentração de metanol, observa-se um valor superior em VinAl, seguida pela VinAn (594 e 395 mg L^{-1}, respectivamente). Em VinAu, a concentração obtida para esse solvente foi zero. Assim como o ácido acético, o metanol é utilizado como substrato direto pelas arqueias metanogênicas acetoclásticas, favorecendo a produção de metano nesses dois casos, uma vez que essa comunidade microbiana tenha se estabelecido no sistema.

5.2 Produção de metano: dados experimentais e modelos ajustados

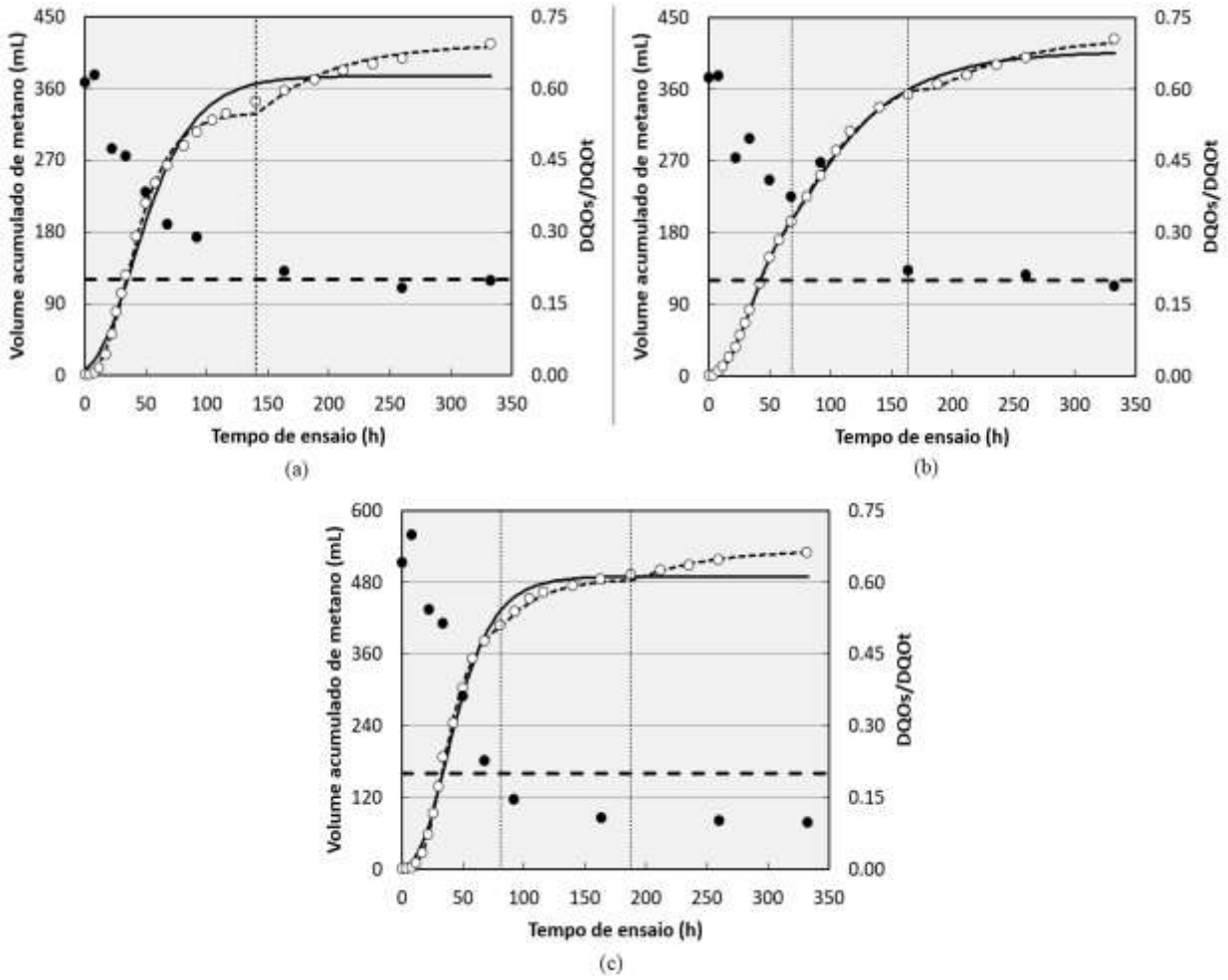
5.2.1 Perfis de produção de metano para dados experimentais e modelos ajustados

Após o período de incubação dos reatores contendo VinAn, VinAu e VinAl, foi possível obter as curvas de produção acumulada de metano a partir dos dados obtidos experimentalmente, utilizando-se as Equações 2 a 6, descritas no item 4.4. Além disso, para cada curva de produção acumulada de metano, obteve-se o perfil ajustado referente, utilizando-se o modelo matemático de Gompertz modificado (Equação 7). Esse modelo, descrito por Zwietering et al. (1990), assume que a cinética de produção de biogás, ou de metano, relaciona-se à velocidade de crescimento específico das arqueias metanogênicas no reator. De forma a relacionar a produção de metano com o consumo de matéria orgânica nos reatores, produziu-se também a curva DQO_s/DQO_t de cada sistema. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 8.

Para obter o ajuste das curvas e determinar os parâmetros cinéticos do modelo matemático mencionado, fez-se uso do software MicroCal OriginPro 8.0 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA) no presente trabalho. A partir dos resultados experimentais obtidos, foram encontradas duas curvas de Gompertz que melhor se ajustaram ao perfil de produção acumulada de metano para cada um dos três tipos de vinhaça estudadas. Tais curvas são identificadas na Figura 8 por “volume acumulado de metano para o modelo matemático 1” e “volume acumulado de metano para o modelo matemático 2”, sendo a primeira referente ao modelo sem segmentação ao final da batelada, e a segunda referente ao modelo segmentado, para quando $DQO_s/DQO_t < 0,2$. Nesse segundo caso, a condição definida para segmentação da curva é encontrada ao final do experimento, quando a fração biodegradável é consumida quase

completamente e se encontra escassa. Em suma, isso significa que, para o modelo não-segmentado, obteve-se um segmento contínuo para as 340 horas de experimento, enquanto que para o modelo segmentado, obtiveram-se vários segmentos de curva que descrevem com maior precisão as variações ao longo do experimento.

Figura 8. Perfis de produção de metano para dados experimentais e ajustados e relações DQO_s/DQO_t para vinhaças de usina anexa, autônoma e de alambique.



Legenda: vinhaça de usina anexa (a); vinhaça de usina autônoma (b); vinhaça de alambique (c); volume acumulado de metano para os dados experimentais (○); volume acumulado de metano para o modelo matemático 1 (−); volume acumulado de metano para o modelo matemático 2 (--); razão entre DQO solúvel e total (•).
Nota 1: O modelo matemático 1 se refere ao modelo que descreve a cinética de produção de metano sem segmentação ao final da batelada. O modelo matemático 2 corresponde ao modelo segmentado, para quando $DQO_s/DQO_t < 0,2$.
Nota 2: As linhas verticais nos gráficos representam os platôs obtidos para cada gráfico, considerando-se o modelo matemático 2.
Fonte: elaboração própria.

Em relação à produção de gás nos frascos contendo as três vinhaças em análise, notou-se o surgimento de gás metano em todos eles nas primeiras 24 horas de incubação dos reatores, o que mostra uma rápida adaptação das arqueias metanogênicas às condições estabelecidas. Após a fase inicial, na fase exponencial da curva de produção acumulada, compreendida entre 8 e 140 h de experimento para VinAn; 8 e 165 h para VinAu; e 8 e 80 h para VinAl, a produção de metano é máxima. Em sequência à fase exponencial, a velocidade de produção de metano apresentou uma tendência à estabilização, que perdurou até o final da incubação. Assim, volume final de metano produzido correspondeu a 415,5 mL para VinAn; 422,3 mL para VinAu; e 528,9 mL para VinAl, com desvio padrão (S) de 4,76, 2,48 e 5,72 para VinAn, VinAu e VinAl, respectivamente.

No que diz respeito à razão entre matéria orgânica solúvel e total (DQO_s/DQO_t) presente nos reatores no tempo zero do experimento, obteve-se uma média de 0,61 para VinAn, 0,62 para VinAu e 0,63 para VinAl. Logo nas primeiras oito horas, essa razão chegou a atingir seu valor máximo, sendo 0,63, 0,64 e 0,70 para VinAn, VinAu e VinAl, respectivamente, indicando uma etapa de hidrólise mais eficiente para esta última. Além disso, apesar da curva DQO_s/DQO_t para VinAu apresentar pequenos picos ao longo do tempo, possivelmente associados à ocorrência simultânea da sulfetogênese, esta razão foi, em geral, decrescendo para os três tipos de vinhaça, resultando em uma estabilização da produção de metano ao final das 340 horas de experimento.

Por meio da Figura 8, é possível verificar uma queda mais acentuada da curva DQO_s/DQO_t em sistemas contendo VinAl, bem como uma produção exponencial de metano logo no início da incubação para esse tipo de vinhaça. Tal fator pode ser justificado pela elevada concentração de material biodegradável em VinAl (composto, principalmente, de ácido acético, etanol e metanol – Tabelas 3 e 4) e pela rápida degradação desses ácidos e solventes no início da fase metanogênica (PEIXOTO, 2011).

No que se refere aos perfis ajustados de produção de metano, observa-se um padrão de platôs, formado em função da variação da cinética de produção desse gás ao longo do experimento para os três tipos de vinhaça (Figuras 8). Essa variação é verificada no modelo ajustado segmentado, o qual fornece dados teóricos que melhor se ajustam aos obtidos experimentalmente. No caso da VinAn, verifica-se dois padrões distintos no perfil de produção acumulada de metano: a princípio, a produção aumenta exponencialmente até atingir um platô inicial, correspondendo ao primeiro fragmento, após aproximadamente 140 horas de experimento; e então, um novo aumento na produção ocorre, até ser estabelecido o segundo platô (segundo fragmento, Figura 8a).

Nos gráficos de produção acumulada de metano utilizando VinAu e VinAl, é possível observar três padrões distintos: a princípio, a produção ocorre exponencialmente até que se atinja um platô inicial (primeiros fragmentos, após, aproximadamente, 70 e 80 h, respectivamente); em sequência, o metano segue com produção de modo desacelerado, formando-se um segundo platô (segundos fragmentos, após, aproximadamente, 163 e 188 h, respectivamente); e por fim, ocorre um leve aumento da produção até a sua estabilidade, atingindo um terceiro platô (terceiro fragmento, Figura 8b – c).

Esse comportamento em platôs, verificado para o perfil de produção de metano, pode ser justificado pela presença de materiais recalcitrantes e de difícil biodegradabilidade presentes nas vinhaças. Ao final do experimento, quando grande parte do material facilmente biodegradável (correspondente aos carboidratos, glicerol, ácidos e solventes) já foi consumido pela comunidade microbiana presente nos reatores, a matéria orgânica restante é composta de material não-biodegradável e sólidos residuais. Esse material é caracterizado por compostos de cadeia longa e de difícil acesso às bactérias encontradas no sistema e, consequentemente, a produção de metano decai. De modo a verificar esse comportamento, realizou-se, ao final do experimento, a caracterização das vinhaças para AGVs e solventes, obtendo-se concentrações nulas para todos os casos. Isso comprova que, ao final da batelada, todo o material facilmente biodegradável foi consumido pelos microrganismos presentes nos reatores, sendo a escassez desse material um fator limitante no processo de produção de biogás ao final do experimento.

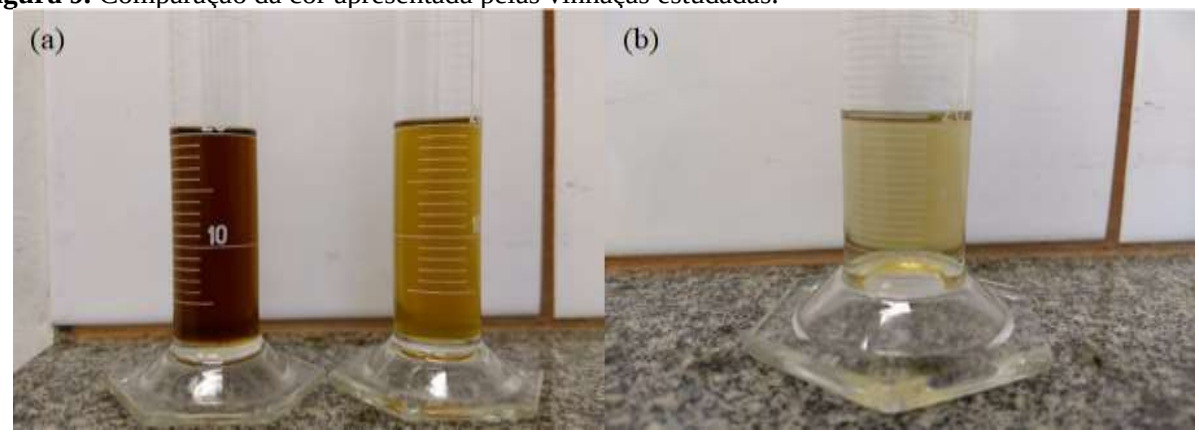
Dentre tais compostos orgânicos não-biodegradáveis, sugere-se a presença de compostos fenólicos e melanoidinas, sendo esta última responsável por conferir cor à vinhaça. A melanoidina é o produto formado por meio da reação Maillard – ou reação do tipo carbonila-amina – entre aminoácidos e açúcares sob condições de altas temperaturas (CHANDRA; BHARAGAVA; RAI, 2008). A presença dessa substância em vinhaças está diretamente relacionada com a concentração de melaço. Portanto, quanto maior a proporção de melaço no efluente, maior a concentração de melanoidinas, e mais escura a cor da vinhaça. A melanoidina apresenta propriedades antioxidantes, as quais conferem características recalcitrantes ao tratamento biológico (LIANG et al., 2009), sendo sua remoção possível por meio da aplicação de processos físico-químicos convencionais de tratamento, como a coagulação-floculação (FUESS, 2017).

A presença de melanoidinas e sua alta ou baixa concentração em cada vinhaça pode ser inferida pelo grau de cor das vinhaças estudadas, apresentadas na Figura 9. Observa-se, portanto,

que a vinhaça que apresenta maior interferência por melanoidinas possivelmente é a VinAn, sendo a VinAl a que apresenta menor concentração desse composto.

Na produção de etanol em usina anexa, o melaço gerado como subproduto na usina de açúcar é utilizado como matéria-prima na produção de etanol. Pelo fato do melaço não ser inteiramente consumido no processo produtivo do etanol, a concentração de melanoidina na vinhaça resultante (VinAn) se encontra elevada em relação às demais vinhaças estudadas. Assim, tal vinhaça, caracterizada por uma cor mais escura, apresenta características de menor biodegradabilidade ao final da biodigestão. No processo de produção de cachaça, onde quase todo o melaço é consumido durante a fermentação, a melanoidina é presente em baixas quantidades na vinhaça. Daí sua cor mais clara em relação às demais vinhaças estudadas, como verifica-se na Figura 9.

Figura 9. Comparação da cor apresentada pelas vinhaças estudadas.



Legenda: (a) Vinhaça de usina anexa à esquerda e vinhaça de usina autônoma à direita, (b) Vinhaça de alambique.
Fonte: acervo próprio.

No caso da vinhaça de usina de etanol autônoma, além da baixa biodegradabilidade verificada ao final do experimento, a presença de platôs no perfil de produção de metano se deve também a outro fator. Nesse caso, a concentração relativamente elevada de SO_4^{2-} em VinAu (1.225 mg L^{-1}), bem como a razão DQO/SO_4^{2-} relativamente baixa da mesma em relação às demais vinhaças (14,6 versus 21,5 e 177,4 para VinAn e VinAl, respectivamente), são fatores responsáveis pela ocorrência da inflexão na curva de produção de metano na primeira metade do experimento (Figura 9). Segundo Kiyuna, Fuess e Zaiat (2017), a inflexão observada no gráfico, nesse caso, ocorre devido à alta concentração de sulfato no sistema, levando as bactérias redutoras de sulfato

(BRS) à competição com as metanogênicas no consumo de matéria orgânica, promovendo um desvio do fluxo de elétrons para conversão da matéria orgânica via sulfetogênese, no tempo inicial de incubação. Em contrapartida, no caso dos sistemas contendo VinAn e VinAl, de razões DQO/SO_4^{2-} maiores que a identificada nos sistemas de VinAu, as arqueias metanogênicas encontravam-se no controle do consumo de matéria orgânica, apresentando um rápido crescimento na produção inicial de metano e consumo de grande parte do substrato logo no início do experimento.

5.2.2 Parâmetros cinéticos da equação de Gompertz modificado

Os parâmetros cinéticos da equação de Gompertz modificado foram obtidos pela curva do modelo segmentado, sendo estes correspondentes ao potencial de produção de metano (P_{CH4}), velocidade de produção de metano (R_m) e tempo da fase de adaptação (λ). Para as três vinhaças estudadas, o coeficiente de qualidade do ajuste (R^2) ficou próximo a 1,0, o que significa que as curvas, definidas pelos parâmetros apresentados na Tabela 5, ajustaram-se bem aos pontos obtidos experimentalmente.

Em relação ao potencial de produção de metano, nota-se que, para VinAl, este parâmetro apresenta valores maiores em relação às demais vinhaças estudadas. Tal resultado teórico condiz com os resultados obtidos experimentalmente, em que vinhaça de alambique resultou em maior eficiência na produção de metano ao longo do experimento. Além disso, de modo geral, os valores de P_{CH4} teóricos resultaram em valores próximos aos de produção acumulada de metano obtidos experimentalmente. As variações entre valores experimentais e teóricos foram menores, em módulo, que 1%, correspondendo a -0,7% para VinAn e VinAl, e 0,5% para VinAu, o que indica uma concordância entre teoria e prática.

No que concerne à velocidade de produção de metano, a VinAl também apresentou os maiores valores, com 10,1 mL h^{-1} no início e 3,4 mL h^{-1} ao final do experimento (Tabela 5). Além disso, o parâmetro de velocidade de produção de metano apresentou, para a mesma vinhaça, o maior decréscimo ao longo do experimento, estimando-o em cerca de 69% entre o início e o fim do tempo de incubação dos reatores. Ainda, a VinAu, que apresentou menor potencial de produção de metano inicialmente, também apresentou menor velocidade de produção de metano inicial (4,2 mL h^{-1}).

Tabela 5. Resumo dos parâmetros cinéticos de produção de metano para as vinhaças estudadas.

Vinhaça	Parâmetro cinético			Qualidade do ajuste (R^2)
	P_{CH4} (mL)	R_{CH4} (mL h^{-1})	λ (h)	
An-1 (0-140)	329,62	5,95	13,60	0,996
An-2 (163-332)	415,18	2,65	0[a]	0,945
Au-1 (0-68)	236,10	4,25	14,23	0,999
Au-2 (81-163)	400,16	2,86	0[a]	0,986
Au-3 (188-332)	426,18	2,34	0[a]	0,947
Al-1 (0-81)	421,03	10,12	16,61	0,996
Al-2 (92-188)	485,72	5,90	0[a]	0,931
Al-3 (212-332)	534,07	3,42	0[a]	0,896

Nota: [a] Valor fixado em zero no ajuste. Siglas: P_{CH4} – potencial de produção de metano, R_m – velocidade de produção de metano, λ – tempo da fase de adaptação, e R^2 – coeficiente de qualidade do ajuste.

Fonte: elaboração própria.

Como abordado anteriormente, sugere-se que esse baixo potencial de produção de metano inicial apresentado em VinAu está ligado à concentração relativamente elevada de sulfato e à baixa razão DQO/SO_4^{2-}. Tais características favorecem o desenvolvimento das BRS, consequentemente inibindo o crescimento celular e desempenho das arqueias metanogênicas, uma vez que tais grupos concorrem pelo mesmo substrato. Por sua vez, a elevada razão DQO/SO_4^{2-} verificada em sistemas de VinAn e VinAl contribuiu de maneira favorável para o desenvolvimento e predominância de arqueias metanogênicas nos reatores, resultando em uma elevada produção de metano logo na primeira metade do experimento.

E, por fim, quanto ao tempo da fase de adaptação (λ), os valores obtidos para os três tipos de vinhaça estudadas foram bem próximos, diferindo não mais que três horas entre o menor e o maior valor (Tabela 5). Entretanto, a vinhaça que apresentou uma maior fase de adaptação foi a VinAl, (λ = 16,6 h), o que significa que a produção de metano foi ligeiramente retardada para essa condição. Como mencionado anteriormente, esse ligeiro retardamento ocorrido possivelmente se

deve ao fato desse tipo de vinhaça apresentar elevada concentração de etanol (Tabela 4), a qual atua na redução das comunidades microbianas ao início do experimento, devido suas propriedades bactericidas.

Apesar desse discreto atraso na produção de metano em VinAl, as condições são favoráveis para o desenvolvimento de arqueias metanogênicas nesse sistema. A elevada concentração de material biodegradável, composto principalmente por carboidratos, ácido acético e solventes, bem como baixa concentração de sulfato, foram essenciais na performance das metanogênicas e elevada produção de metano para essa condição.

5.3 Remoção de matéria orgânica: dados experimentais e modelos ajustados

5.3.1 Perfis de remoção de matéria orgânica para dados experimentais e modelos ajustados

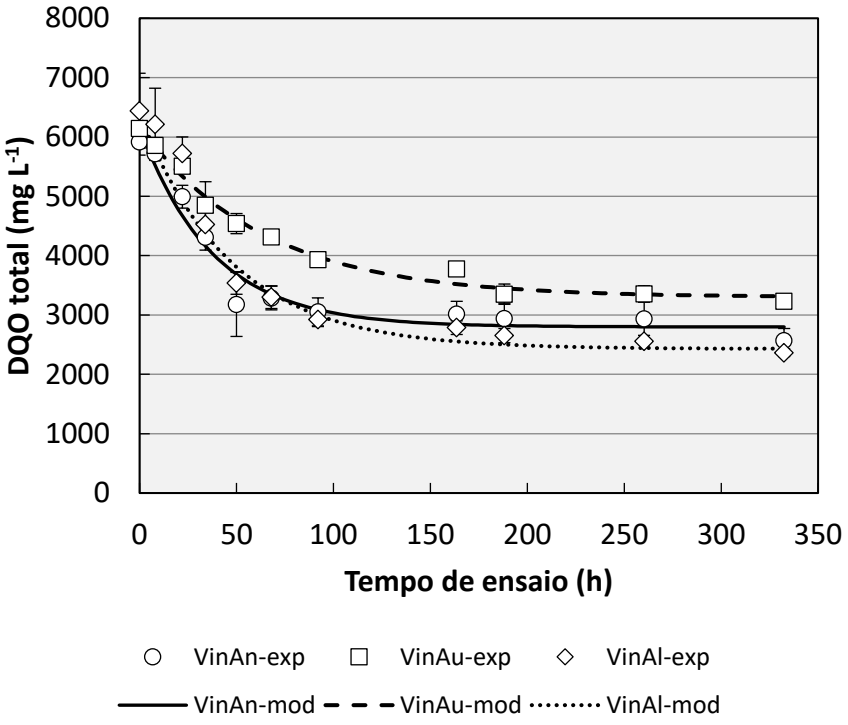
De modo a avaliar a eficiência de biodegradabilidade das vinhaças estudadas, realizou-se a análise do consumo de matéria orgânica solúvel e total de cada sistema. Os gráficos apresentados nas Figuras 10 e 11 indicam os perfis obtidos para degradação da matéria orgânica total e solúvel, respectivamente, considerando-se os dados experimentais e modelos matemáticos ajustados.

É possível observar que, nas primeiras 80 horas de incubação, houve uma queda acentuada na concentração de matéria orgânica total e solúvel nos três tipos de vinhaça analisadas. Tal comportamento indica que a biomassa se adaptou rapidamente à carga orgânica inicial, sendo este também o período de maior velocidade de remoção de matéria orgânica, justificada pela cinética de primeira ordem com residual. Após esse período inicial de incubação, verifica-se que a concentração de DQO decaiu de forma mais gradual.

Por meio da caracterização físico-química das vinhaças apresentada no item 5.1 do presente trabalho, verifica-se que parte considerável da matéria orgânica presente nas vinhaças é solúvel. Desta parcela, uma fração apreciável é constituída por compostos biodegradáveis (carboidratos, glicerol, AGVs e solventes) e que, portanto, é passível de conversão em substratos utilizáveis pelas arqueias metanogênicas. Dentre as três vinhaças, a VinAl foi a que apresentou a maior concentração de matéria orgânica solúvel (Tabela 3), sendo grande parte considerada biodegradável (Tabelas 3 e 4). Tal fator justifica a maior eficiência na remoção de matéria orgânica e produção de metano para esse tipo de vinhaça.

Para os três tipos de vinhaças analisadas, a DQO solúvel residual foi relativamente baixa (505, 606,75 e 230,5 mg L^{-1} para VinAn, VinAu e VinAl, respectivamente). Tais concentrações residuais de matéria orgânica solúvel corroboram para o pressuposto da presença de materiais não-biodegradáveis, como a melanoidina e compostos fenólicos nas vinhaças. Como mencionado anteriormente, o grau de eficiência de remoção da DQO solúvel está diretamente relacionado à presença de compostos orgânicos recalcitrantes, caracterizados por longas cadeias de carbono e de difícil degradação, que reduzem o rendimento da etapa de hidrólise. Em VinAl, em que a coloração é mais clara que as demais e, portanto, pressupõe-se a baixa concentração de melanoidinas, a DQO solúvel residual é menor que as demais. Já em VinAn, com coloração mais acentuada e, portanto, maior concentração de melanoidinas, a DQO solúvel residual obtida foi mais que o dobro da VinAl.

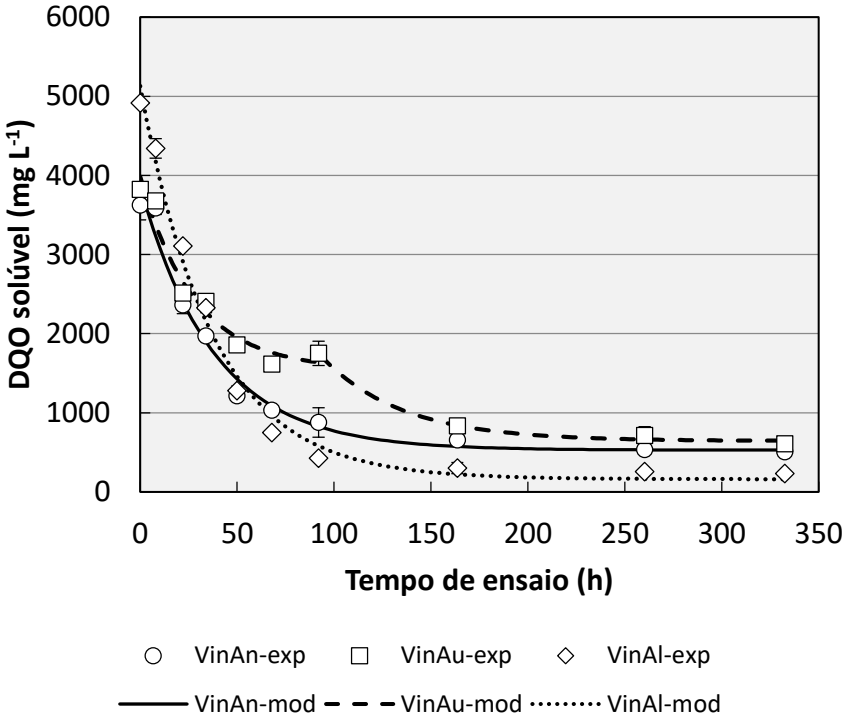
Figura 10. Perfis de degradação da matéria orgânica total para dados experimentais e ajustados em vinhaça de usina anexa, autônoma e de alambique.



Legenda: dados experimentais para vinhaça de usina anexa (○); dados experimentais para vinhaça de usina autônoma (□); dados experimentais para vinhaça de alambique (◊); dados ajustados para vinhaça de usina anexa (−); dados ajustados para vinhaça de usina autônoma (--); dados ajustados para vinhaça de alambique (···).

Fonte: elaboração própria.

Figura 11. Perfis de degradação da matéria orgânica solúvel para dados experimentais e ajustados em vinhaça de usina anexa, autônoma e de alambique.



Legenda: dados experimentais para vinhaça de usina anexa (○); dados experimentais para vinhaça de usina autônoma (□); dados experimentais para vinhaça de alambique (◊); dados ajustados para vinhaça de usina anexa (−); dados ajustados para vinhaça de usina autônoma (--); dados ajustados para vinhaça de alambique (···).
Fonte: elaboração própria.

Em relação à VinAu, além da interferência de compostos fenólicos e melanoidina, verificou-se a interferência das BRS no sistema, como mencionado anteriormente. Tal hipótese de interferência da sulfetogênese no processo é corroborada pelo perfil de decaimento da DQO solúvel para a VinAu (Figura 11). Tais bactérias são consideradas indesejáveis devido à geração do gás sulfeto de hidrogênio (H_2S), de caráter tóxico. A presença de BRS e a consequente produção de H_2S sugere um aumento da taxa de decaimento da comunidade microbiana instalada nos reatores, contribuindo para uma DQO solúvel residual comparativamente alta. Por meio da Figura 11, é possível observar a interferência das BRS na remoção de matéria orgânica solúvel em VinAu. Aproximadamente na 90ª hora de experimento, verifica-se um degrau na curva de degradação da matéria orgânica solúvel, que está, provavelmente, associada ao momento em que as metanogênicas passaram a ter o controle no consumo do substrato.

A eficiência de remoção de DQO total e solúvel em cada vinhaça estão apresentados na Tabela 6. De modo geral, os resultados obtidos foram satisfatórios e condizem com os encontrados em literatura. Em Fuess (2017), no qual são listados trabalhos científicos[2] relacionados à eficiência de remoção de DQO no tratamento de vinhaça por processos anaeróbios, observou-se que, para concentrações de DQO que variam entre 21 – 50 g L^{-1}, o desempenho dos sistemas variou entre 60 – 90% de remoção de DQO solúvel. Além disso, em Tian et al. (2013), avaliou-se o tratamento de vinhaça na digestão anaeróbia em sistema batelada, obtendo-se eficiência de 75 – 80% de remoção de DQO solúvel.

Comparando-se os resultados obtidos no presente trabalho com os encontrados na literatura, nota-se que, apesar de baixa eficiência de remoção de DQO total, associada à perda de biomassa nas amostragens, o sistema ainda se mostrou eficiente na remoção de DQO solúvel, indicando característica de alta biodegradabilidade das vinhaças, em especial da vinhaça de alambique. No que concerne à fração de matéria orgânica residual, supõe-se que essa corresponda a materiais recalcitrantes, como compostos fenólicos e melanoidina, responsáveis pela redução na eficiência de consumo de matéria orgânica e produção de biogás.

Tabela 6. Eficiência de remoção de DQO solúvel e total nas vinhaças estudadas.

Vinhaças	**Eficiência (%)**	
	DQO solúvel	DQO total
VinAn	86 ± 0,71	56,6 ± 1,89
VinAu	84,1 ± 0,25	47,4 ± 1,17
VinAl	94,4 ± 0,54	63,3 ± 2,03

Siglas: VinAn – vinhaça de usina de etanol anexa; VinAu – vinhaça de usina de etanol autônoma; VinAl – vinhaça de alambique.
Fonte: elaboração própria.

[2] Alguns dos trabalhos elencados por Fuess (2017):
Russo, C., Sant'Anna Jr., G.L., Pereira, S.E.C. (1985) An anaerobic filter applied to the treatment of distillery wastewaters. Agric. Wastes, 14, 301–313.
Sánchez Riera, F., Cordoba, P., Sineriz, F. (1985) Use of the UASB reactor for the anaerobic treatment of stillage from sugar cane molasses. Biotechnol. Bioeng. 27, 1710–1716.
Costa, F.J.C.B., Rocha, B.B.M., Viana, C.E., Toledo, A.C. (1986) Utilization of vinasse effluents from an anaerobic reactor. Water Sci. Technol. 18(12), 135–141.
Bories, A., Raynal, J., Bazile, F. (1988) Anaerobic digestion of high-strength distillery wastewater (cane molasses stillage) in a fixed-film reactor. Biol. Waste. 23, 251–267.

5.3.2 Parâmetros cinéticos do modelo matemático de remoção de matéria orgânica

No que diz respeito ao modelo matemático de remoção de matéria orgânica, definiu-se os parâmetros cinéticos C_r e C_0 presentes na equação de primeira ordem com residual (Equação 8), bem como seus respectivos coeficientes de determinação (R^2). O coeficiente de determinação obtido para cada condição estudada ficou próximo de 1,0, o que sugere que as curvas, definidas pelos parâmetros indicados na Tabela 7, ajustaram-se bem aos pontos obtidos experimentalmente.

Em relação à concentração inicial de matéria orgânica para as três condições analisadas, os valores teóricos apresentaram variações em relação aos valores experimentais, sendo estas divergências justificadas pelo ajuste do modelo matemático aos pontos experimentais. Nesse caso, a curva que melhor se ajustava a cada condição resultava em um C_0 distante do valor experimental. Apesar dessa variação, em geral, os valores não apresentaram diferenças relevantes.

Tabela 7. Resumo dos parâmetros cinéticos de degradação da matéria orgânica para as vinhaças estudadas.

	Vinhaça	**Parâmetro cinético**			**Qualidade do ajuste (R^2)**
		C_0 (mg L^{-1})	**C_R (mg L^{-1})**	**k (h^{-1})**	
DQOt	An	6.169	2.799	0,027	0,922
	Au	6.177	3.299	0,016	0,973
	Al	6.387	2.427	0,021	0,939
DQOs	An	3.860	528	0,026	0,974
	Au-1 (0-92)	3.985	1.546	0,036	0,947
	Au-2	1.751	643	0,024	0,960
	Al	5.131	160	0,027	0,989

Siglas: DQO_t – demanda química de oxigênio total, DQO_s – demanda química de oxigênio solúvel, An – vinhaça de usina de etanol anexa, Au – vinhaça de usina de etanol autônoma, Al – vinhaça de alambique, C_0 – concentração de matéria orgânica inicial, C_r – concentração de matéria orgânica residual, k – coeficiente cinético de primeira-ordem aparente.

Fonte: elaboração própria.

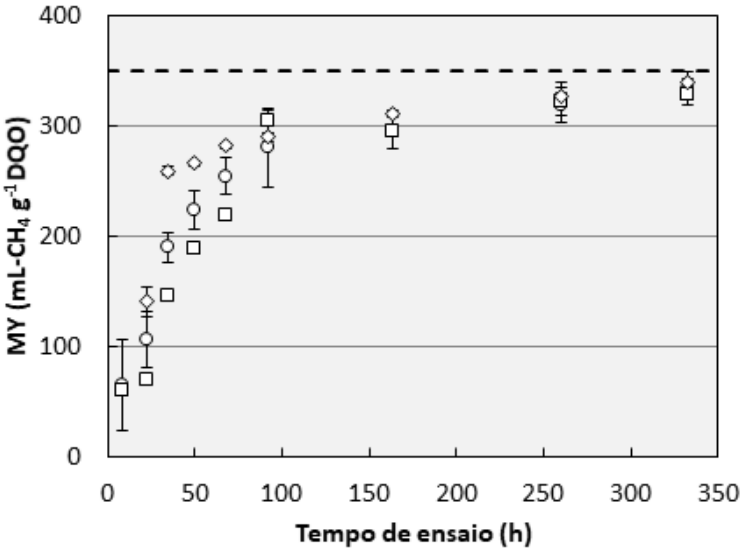
No que concerne ao parâmetro de concentração residual da matéria orgânica, os valores foram, embora coerentes, geralmente maiores que os valores obtidos experimentalmente. Para VinAn, por exemplo, a concentração residual de DQO total obtida pelo modelo matemático foi de 2.799 mg L^{-1}, valor acima do resultado obtido na prática, de 2.571 mg L^{-1}. Isso mostra que, experimentalmente, as vinhaças apresentaram maior eficiência de remoção da matéria orgânica. Entretanto, para VinAl, a concentração residual de DQO solúvel obtida no modelo matemático foi de 160 mg L^{-1}, valor abaixo do resultado obtido em experimento, de 230 mg L^{-1}. Vale ressaltar, contudo, que o período de incubação foi definido por meio de pontos experimentais que indicaram certa estabilização do sistema, sendo possível atingir, no caso da VinAl, uma concentração residual mais próxima do teórico aumentando o tempo de incubação dos reatores.

Por fim, em relação à constante cinética de consumo de substrato (k), as vinhaças estudadas apresentaram valores próximos e com pequena variação entre si. No consumo de DQO total, a condição que apresentou menor valor e destoou das demais foi a VinAu, com 0,016 h^{-1}. Contudo, no que se refere ao consumo de DQO solúvel, a curva de remoção para a mesma condição apresentou formação de um degrau após, aproximadamente, 90 horas de incubação, como já mencionado. A primeira parte dessa curva apresentou maior coeficiente cinético específico em comparação à segunda parte e ao obtido nos demais sistemas estudados. De acordo com Kiyuna, Fuess e Zaiat (2017), uma hipótese para este comportamento é a atuação das BRS que, devido à maior concentração de SO_4^{2-} verificada em VinAu, passaram a conduzir o consumo de matéria orgânica, sendo estas mais versáteis em relação ao substrato consumido que as arqueias metanogênicas.

5.4 Rendimento de metano

Por meio da DQO removida nos sistemas, determina-se o rendimento de metano (MY), que corresponde ao volume produzido de metano por quantidade de matéria orgânica removida via metanogênese, sendo este calculado sob as condições da CNTP. Experimentalmente, obteve-se para VinAn, VinAu e VinAl, o rendimento de metano efetivo de 334, 328 e 339 $mLCH_4$ g^{-1}DQO, respectivamente. Os perfis de rendimento de metano obtidos para cada tipo de vinhaça estudada estão representados na Figura 12.

Figura 12. Perfis de rendimento de metano para dados experimentais em estudo com vinhaças de usina anexa, usina autônoma e de alambique.



Legenda: vinhaça de usina de etanol anexa (○), vinhaça de usina de etanol autônoma (□), vinhaça de alambique (◊), produção teórica de metano = 350 $mLCH_4$ g^{-1}DQO (--).
Fonte: elaboração própria.

A produção teórica de metano que pode ser obtida pela degradação de compostos orgânicos corresponde a 350 $mLCH_4$ g^{-1}DQO, na CNTP. Diante disso, os resultados obtidos no experimento se encontram pouco abaixo do valor teórico esperado e consideravelmente acima do valor médio encontrado em literatura. Em Fuess (2017), onde são listados alguns trabalhos científicos[3] relacionados à produção de metano a partir do tratamento de vinhaça por processos anaeróbios, verificou-se uma média de 220 $mLCH_4$ g^{-1}DQO para sistemas mesofílicos, valor este abaixo dos obtidos para os três tipos de vinhaça estudados. Além da biodegradabilidade relativamente alta das vinhaças analisadas, sugere-se que o inóculo utilizado no presente trabalho, o qual já era aclimatado com vinhaça de cana-de-açúcar em reator mesofílico, tenha sido um fator decisivo para a obtenção de bons resultados no que corresponde à eficiência energética.

Por meio do perfil traçado, é possível observar que o rendimento de metano aumenta exponencialmente no início do período de incubação, quando o consumo de matéria orgânica é

[3] Alguns trabalhos listados por Fuess (2017):
Sánchez Riera, F., Cordoba, P., Sineriz, F. (1985) Use of the UASB reactor for the anaerobic treatment of stillage from sugar cane molasses. Biotechnol. Bioeng. 27, 1710–1716.
Craveiro, A.M., Soares, H.M., Schmidell, W. (1986) Technical aspects and cost estimations for anaerobic systems treating vinasse and brewery/soft drink wastewaters. Water Sci. Technol. 18(12), 123–134.
Shrihari, S., Tare, V. (1989) Anaerobic-aerobic treatment of distillery wastes. Water Air Soil Pollut. 43, 95–108.

máximo. Isso porque o rendimento de metano é diretamente proporcional ao inverso do consumo de matéria orgânica no sistema. Ao final do experimento, quando a DQO solúvel era composta basicamente de material recalcitrante, o rendimento de metano foi se estabilizando, resultando em valores muito próximos entre as vinhaças estudadas.

Embora os três tipos de vinhaça estudados tenham resultado em comportamentos diferentes quanto à produção de metano e consumo de matéria orgânica, é possível observar, pela Figura 12, que o rendimento energético obtido foi praticamente o mesmo para as condições estudadas. Conclui-se, portanto, que, embora o tipo de matéria orgânica utilizada no processo de biodigestão anaeróbia seja diferente, resultando em produções de volume de metano diferentes, o rendimento energético final não é alterado.

5.5 Avaliação do potencial energético das vinhaças estudadas em diferentes escalas

A partir da avaliação do consumo de DQO, produção e rendimento de metano obtidos nos itens anteriores, foi possível estimar o potencial energético de cada vinhaça estudada. Para isso, estabeleceram-se diferentes escalas de estudo: nacional e estadual. Os dados de entrada para a realização dos cálculos, empregando a Equação 10, estão apresentados nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8. Dados de entrada para a estimativa do potencial energético considerando vinhaça proveniente de unidades de cachaça em escala nacional e estadual.

PRODUÇÃO DE CACHAÇA	
Dados de entrada	**Alambique**
Produção de cachaça no Brasil – 2017[a] (L ano^{-1})	1.300.000.000
Produção de cachaça em São Paulo – 2017[b] (L ano^{-1})	585.000.000
Produção de vinhaça[c] (L L^{-1} cachaça)	10
$DQO_{vinhaça}$ (g L^{-1})	55,17
ER_{DQO} (%)	94,4
MY (mLCH_4 g^{-1}DQO)	339
PCI_{CH4}[d] (MJ m^{-3})	35,72

Siglas: ER_{DQO} – eficiência de remoção de DQO, MY – produção de metano, PCI_{CH4} – potencial calorífico inferior do metano, PE – potencial energético.
[a] IBRAC (2018); [b] EMBRAPA (2018); [c] Oliveira et al. (2009); [d] Heywood (1988).

Fonte: elaboração própria.

Tabela 9. Dados de entrada para a estimativa do potencial energético considerando vinhaça proveniente de usinas de etanol do tipo anexa e autônoma em escala nacional e estadual.

PRODUÇÃO DE ETANOL		
Dados de entrada	**Usina anexa**	**Usina autônoma**
Produção de cana-de-açúcar no Brasil – 16/17[a] (ton)	657.244.089	657.244.089
Produção de cana-de-açúcar em São Paulo – 16/17[b] (ton)	365.990	365.990
Cana direcionada à produção de etanol no Brasil – 16/17[c] (%)	54,1	54,1
Cana direcionada à produção de etanol em São Paulo – 16/17[c] (%)	48,9	48,9
Proporção da usina no Brasil (%)	85	15
Proporção da usina em São Paulo (%)	100	0
Rendimento de etanol[d] (L TC^{-1})	53,4	82,9
Produção de vinhaça[e] (m^3 m^{-3} etanol)	13	13
$DQO_{vinhaça}$ (g L^{-1})	35,37	14,52
ER_{DQO} (%)	86	84,1
MY ($mLCH_4$ g^{-1}DQO)	334	328
PCI_{CH4}[f] (MJ m^{-3})	35,72	35,72

Siglas: TC – toneladas de cana-de-açúcar, ER_{DQO} – eficiência de remoção de DQO, MY – produção de metano, PCI_{CH4} – potencial calorífico inferior do metano, PE – potencial energético.
[a] MAPA (2018); [b] ÚNICA (2018); [c] CONAB (2017); [d] Moraes et al. (2014); [e] BNDES e CGEE (2008); [f] Heywood (1988).

Fonte: elaboração própria.

Os resultados de PE obtidos para cada tipo de vinhaça estudada, nas duas escalas consideradas, estão apresentados na Tabela 10. A partir da análise quantitativa, verifica-se um potencial energético dez vezes maior de usinas de etanol (2.675,19 MW, anexa e autônoma) em relação à produção verificada para unidades de cachaça (260,55 MW), considerando-se escala nacional. Tendo em vista que a vazão de vinhaça produzida ao ano por usinas de etanol corresponde a, aproximadamente, 20 vezes a vazão de vinhaça gerada em usinas de cachaça no Brasil, essa discrepância entre os PEs obtidos é relativamente baixa. Esse comportamento está relacionado aos parâmetros ER_{DQO}, MY e DQO, os quais resultaram em valores maiores para VinAl no presente

trabalho, permitindo atingir um potencial energético relativamente elevado para este tipo de vinhaça.

Tabela 10. Potencial energético estimado de vinhaça de usina de etanol dos tipos anexa e autônoma e de alambique, em escala nacional e estadual.

Potencial Energético (MW)	Usina de etanol		Alambique
	Anexa	Autônoma	
Nacional	2.414,42	260,77	260,55
Estadual	1.428,38	0	117,25

Fonte: elaboração própria.

No que concerne às usinas de etanol em escala nacional, observa-se um potencial energético consideravelmente maior para usinas anexas (2.414,42 MW versus 260,77 MW para usinas autônomas). Esse resultado refere-se à maior proporção de usinas do tipo anexa no país, as quais representam 85% das usinas de etanol existentes (FUESS; ZAIAT, 2018). Por estar presente em maior número em escala nacional, a usina anexa resulta em uma maior vazão de vinhaça (23.951 m^3 h^{-1} versus 6.561,6 m^3 h^{-1} da usina autônoma), proporcionando um potencial energético mais atrativo.

Outros fatores característicos da vinhaça que propiciam um potencial mais atrativo da VinAn em relação à VinAu é a elevada DQO da primeira observada no presente trabalho (35,37 versus 14,52 g L^{-1} da VinAu) além da eficiência de remoção (ER_{DQO}) (86 versus 84,1% da VinAu) e do rendimento de metano (334 versus 328 $mLCH_4$ g^{-1}DQO da VinAu) ligeiramente maiores da mesma. Tais variáveis encontram-se no cálculo do potencial energético (Equação 10) e interferem diretamente no resultado de PE obtido.

Da mesma forma, o potencial energético para usinas de cachaça no Brasil resultou em um valor relevante e que se aproxima do encontrado para usinas de etanol autônomas (260,55 e 260,77 para VinAl e VinAu, respectivamente). Isso porque, apesar de apresentar DQO (55,17 g L^{-1}), ER_{DQO} (94,4%) e MY (339 $mLCH_4$ g^{-1}DQO) relativamente altos, a vazão de vinhaça nesse caso é comparativamente menor (1.484 m^3 h^{-1}). É importante ressaltar que, para a realização dos cálculos de PE da VinAl no presente trabalho, utilizou-se uma relação de cachaça:vinhaça de 1:10, como encontrado na bibliografia. Entretanto, a geração de vinhaça pode ser até duas vezes maior (1:20), o que pode gerar um acréscimo no PE previsto.

Analisando-se o potencial energético de vinhaça proveniente da produção de etanol em escala estadual, baseando-se nos dados do ano-safra 2016/2017, é possível observar que o Estado de São Paulo é responsável por mais de 50% do PE estimado em âmbito nacional para usinas de etanol. Nesse estado, todas as usinas são de caráter anexo, resultando em zero o cálculo de PE para usinas autônomas em escala estadual. Em relação à produção de cachaça, a vinhaça gerada em escala estadual é responsável por 45% do PE avaliado para esfera nacional, sendo São Paulo o estado de maior produção de cachaça (EMBRAPA, 2018).

5.6 Avaliação do potencial elétrico das vinhaças estudadas em diferentes escalas

Por meio da estimativa de consumo de energia residencial mensal de 159,8 kWh (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE, 2017), considerando-se um número médio de três habitantes por residência, ou seja, consumo per capita de 53,3 kWh hab^{-1} $mês^{-1}$, é possível avaliar o número de habitantes que o potencial elétrico (PE_L) obtido para cada tipo de vinhaça é capaz de suprir. Assim, o PE_L de usinas anexas no Brasil tem a capacidade de atender regiões de aproximadamente 14 milhões de habitantes, enquanto o de usinas autônomas é capaz de abastecer cerca de 1,5 milhões de habitantes. Da mesma forma que usinas autônomas, o PE_L de vinhaça proveniente da produção de cachaça nacional também é capaz de atender áreas de cerca de 1,5 milhões de habitantes.

A soma do potencial elétrico das três condições estudadas (1.262.37 MW) seria capaz de suprir cerca de 37.8% da população do Estado de São Paulo[4]. Comparando-se o potencial elétrico total das três vinhaças em escala nacional com usinas hidrelétricas brasileiras, estima-se que o PE_L obtido equivale a cerca de 9% da potência instalada da hidrelétrica de Itaipu[5], maior hidrelétrica em potência instalada do país, e aproximadamente 40% da potência instalada da hidrelétrica de Xingó[6].

No âmbito estadual, aproximadamente 9 milhões de habitantes poderiam ser abastecidos pela energia proveniente de vinhaça de usinas anexas e de produção de cachaça durante o período de colheita da cana-de-açúcar. Esse número corresponde a 19,9% da população total do Estado de

[4] População estimada para o Estado de São Paulo em 2017, de acordo com o IBGE é de 45.094.866 habitantes.
[5] Potência instalada da hidrelétrica de Itaipu: 14.000 MW (Itaipu, 2018).
[6] Potência instalada da hidrelétrica de Xingó: 3.162 MW (CHESF, 2018).

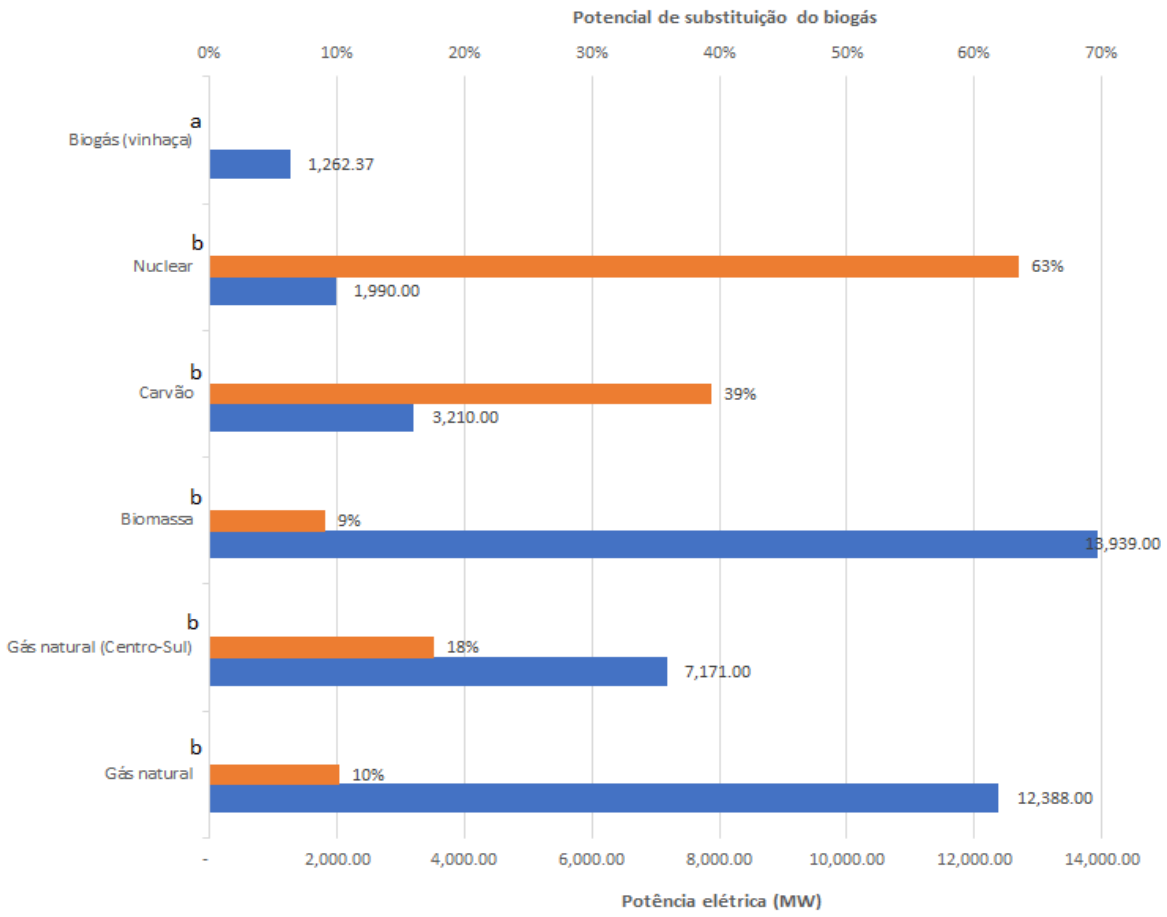
São Paulo e equivale, aproximadamente, à soma das seguintes cidades, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2017): Guarulhos (1.365.899); Campinas (1.194.094); São Bernardo do Campo (833.240); Santo André (716.109); Osasco (696.850); São José dos Campos (713.943); Ribeirão Preto (694.534); Sorocaba (671.186); Mauá (468.148); São José do Rio Preto (456.245); Santos (432.957); Mogi das Cruzes (440.679); e Diadema (420.934).

É importante ressaltar que, para as estimativas realizadas para as populações a serem abastecidas pelo potencial elétrico das vinhaças estudadas, considerou-se apenas a variável motor de combustão interna (MCI) para o cálculo do PE_L, i.e., as perdas intrínsecas associadas ao seu transporte e uso não foram consideradas no cálculo. Portanto, esses números podem resultar em valores inferiores aos estimados no presente trabalho quando todas as variáveis forem consideradas no cálculo.

No que concerne ao sistema elétrico brasileiro, este é classificado como um sistema hidrotérmico de grande porte com predominância de geração hidrelétrica, possuindo um parque gerador de 141.053 MW de capacidade instalada (TOLMASQUIM, 2016). Dentro desse parque gerador, cerca de 9% corresponde a gás natural; 3% a carvão; 9% a biomassa; e 1% a usinas nucleares (TOLMASQUIM, 2016). Considerando os experimentos realizados no presente trabalho com vinhaças provenientes de produção de cachaça (VinAl) e etanol (VinAn e VinAu), o potencial elétrico estimado do biogás gerado (1.262,37 MW) seria capaz de substituir a um determinado nível as fontes energéticas brasileiras citadas anteriormente. A Figura 13 apresenta o potencial de substituição do biogás obtido frente às diferentes fontes energéticas brasileiras.

Por meio da Figura 13, é possível verificar que consideráveis proporções da produção termelétrica não-renovável do Brasil poderiam ser substituídas por biogás proveniente de vinhaça. Cerca de 39% do consumo total de carvão, bem como 18% do consumo de gás natural na região Centro-Sul poderia ser substituído pela energia produzida pela vinhaça gerada na produção de etanol e cachaça brasileira. Além disso, a energia elétrica gerada por usinas nucleares, as quais são alvo de controvérsias sobre seus riscos à segurança da população, poderia ser suprida em mais da metade (63%) por biogás de vinhaça.

Figura 13. Potencial de substituição do biogás frente a diferentes fontes energéticas que compõem o parque gerador do Brasil.



Nota: [a]Potencial elétrico do biogás obtido de vinhaça proveniente de alambique e de usinas anexa e autônoma; [b]dados comparativos retirados de Tolmasquim (2016).
Fonte: elaboração própria.

5.7 Considerações finais – Avaliação do potencial energético das vinhaças estudadas

Os resultados obtidos na avaliação do potencial energético das três vinhaças estudadas no contexto de usinas de etanol e cachaça revelam a importância do aproveitamento do biogás gerado na digestão anaeróbia do efluente. Análises qualitativas considerando aspectos ambientais corroboram para tal constatação, tendo em vista os impactos ambientais, nos solos e águas sub e superficiais, causados pelo uso da vinhaça *in natura* em atividades de fertirrigação das lavouras de cana-de-açúcar, técnica comumente empregada no país atualmente. Aspectos econômicos também

reforçam a relevância da biodigestão da vinhaça, considerando-se a subutilização energética do efluente ao ser lançado *in natura* nas plantações, além de muitas vezes realizar longos percursos até chegar aos canaviais, elevando gastos com transporte.

6. CONCLUSÕES

Considerando-se os objetivos estabelecidos e os resultados obtidos, conclui-se no presente trabalho:

i. A produção acumulada de metano verificada para vinhaça de alambique correspondeu ao maior valor dentre as vinhaças estudadas, atingindo 528,9 mL de CH_4 ao final do experimento. Uma diferença mínima foi observada na produção de metano a partir de vinhaças de usina de etanol. A produção elevada no volume de metano final para vinhaça de alambique se baseia na concentração relativamente alta de material solúvel biodegradável e baixa concentração de recalcitrantes, bem como elevada proporção DQO/SO_4^{2-} presentes nesse efluente em comparação aos demais estudados. Em vinhaças de usina sucroalcooleira, identificou-se concentrações relativamente menores de metabólitos e solventes, além de maiores concentrações de produtos recalcitrantes, tais como melanoidinas e fenóis, e elevada concentração de SO_4^{2-}, especialmente em vinhaça de usina autônoma, o que justifica o volume inferior de metano produzido para esses casos.

ii. Analisando-se os parâmetros cinéticos obtidos para a produção acumulada de metano, os valores teóricos encontraram-se em concordância com os dados obtidos experimentalmente, sendo a condição de vinhaça de alambique a de maior produção de metano.

iii. No que concerne à remoção de matéria orgânica, a maior eficiência obtida diz respeito à vinhaça de alambique, sendo este valor 94,4%. O consumo de matéria orgânica em sistemas contendo vinhaças provenientes de usinas sucroalcooleiras não apresentaram diferenças consideráveis entre si, sendo os valores obtidos de 86 e 84,1% para vinhaça de usina anexa e autônoma, respectivamente. Tais resultados estão em conformidade com a produção acumulada de metano e se relacionam de modo direto com a concentração de matéria orgânica solúvel degradável e recalcitrante presente em cada amostra.

iv. Analisando-se os parâmetros cinéticos de degradação da matéria orgânica solúvel, a condição de vinhaça de usina autônoma apresentou os maiores valores para o

coeficiente cinético de primeira ordem com residual. Tal resultado justifica-se possivelmente devido à atuação de BRS nesse sistema, uma vez que a concentração de SO_4^{2-} encontrada para essa condição é relativamente maior que as demais.

v. Em relação ao rendimento de metano efetivo, obteve-se valores próximos entre as vinhaças estudadas, sendo estes 334, 328 e 339 $mLCH_4\ g^{-1}DQO$ para vinhaça de usina anexa, usina autônoma e alambique, respectivamente. Dessa forma, conclui-se que, apesar da variação de matéria orgânica utilizada na biodigestão anaeróbia, resultando na obtenção de diferentes volumes de metanos, o rendimento energético final não é alterado.

vi. No que diz respeito à avaliação do potencial energético estimado para cada tipo de vinhaça estudada, verificou-se a relevância da aplicação da digestão anaeróbia em tratamento desse efluente, tendo-se em vista que 88% da população do Estado de São Paulo poderia ser suprida pela energia proveniente de vinhaça de usinas de etanol e cachaça no Brasil.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando-se as experiências adquiridas no presente trabalho, são apresentadas a seguir sugestões para estudos futuros da influência da variação composicional da vinhaça de cana-de-açúcar sobre o rendimento energético na biodigestão anaeróbia:

i. Elaborar ensaios em batelada com frascos de maior capacidade volumétrica, de modo a permitir a retirada de alíquotas de maior volume da parte líquida para acompanhamento de parâmetros tais como metabólitos e fenóis ao longo do experimento;
ii. Realizar ensaios em temperatura termofílica, a fim de avaliar a influência da variação da temperatura na biodigestão anaeróbia para as diferentes vinhaças;
iii. Estudar a influência da variação composicional da vinhaça de cana-de-açúcar sobre o rendimento energético na biodigestão anaeróbia por meio do seu tratamento em reatores contínuos em escala de bancada, comparando-se diferentes configurações e formas de disposição da biomassa;
iv. Realizar análises microbiológicas com o objetivo de avaliar as populações estabelecidas para cada tipo de vinhaça, a fim de compreender o processo de forma mais detalhada;
v. Expandir as análises para diferentes tipos de águas residuárias, tal como vinhaça de usina de etanol do tipo segunda geração, assim como para efluentes de outros tipos de processos agroindustriais (p. ex. indústria citrícola, laticínios, etc.).
vi. Avaliar a concentração de metais pesados para a vinhaça de alambique, de forma a estudar a interferência do cobre na digestão anaeróbia, tendo em vista que o processo produtivo da cachaça de alambique é realizado em alambiques de cobre.

REFERÊNCIAS

ADORNO, M.A.T.; HIRASAWA, J.S.; VARESCHE, M.B.A. Development and validation of two methods to quantify volatile acids (C2-C6) by GC/FID: headspace (automatic and manual) and liquid-liquid extraction (LLE). **AJAC**, v.5, n.7, p.406–414, 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Boletim do Etanol, n.9, fev. 2017**. Disponível em:<http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/boletins-anp/Boletim_do_Etanol/Boletim_do_Etanol_No09_FEVEREIRO_2017.pdf>. Acesso em: 28 abr. 2018.

ALCARDE, A.R. **Cachaça**: ciência, tecnologia e arte. São Paulo: Edgard Blucher, 2014.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21sted. Washingtion, DC: APHA, 2005.

ANDRADE, L.A.B. Cultura da cana-de-açúcar. In: CARDOSO, M.G. **Produção de aguardente**. Lavras: Ed. UFLA, 2001. Cap.1, p.19-50.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE BEBIDAS. **A História das bebidas**. 2017. Disponível em:<http://www.abrabe.org.br/site/wp-content/uploads/2016/08/DBA-Abrabe-vFINAL.pdf>. Acesso em: 25 maio 2018.

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECOONOMICO E SOCIAL. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **Bioetanol de cana-de-açúcar**: energia para o desenvolvimento sustentável. Rio de Janeiro: BNDES, 2008.

BORTOLETTO, A.M.; ALCARDE, A.R. Assessment of chemical quality of Brazilian sugar cane spirits and cachaças. **Food Control**, v.54, p.1-6. Aug. 2015.

BORZACCONI, L.; LÓPES, I.; VIÑAS, M. Application of anaerobic digestion to the treatment of agroindustrial effluents in Latin America. **Water Science & Technology**, v.32, n.12, p.105-111, 1995.

BOSQUEIRO, A.C. **Composição química da aguardente de cana-de-açúcar ao longo do processo de dupla destilação em alambique simples**. 2010. 84p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

BRASIL. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira**: cana-de-açúcar. V. 3 – safra 2016/2017. N. 4 – quarto levantamento. Brasília, CONAB, 2017.

BRASIL. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira**: cana-de-açúcar. V. 4 – safra 2017/2018. N. 4 – quarto levantamento. Brasília, CONAB, 2018.

BRASIL. Companhia Nacional de Abastecimento. **Cana-de-açúcar tem queda de 3,6% e fecha safra 2017/18 em 633,26 milhões de t.** 2018a. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/2327-cana-de-acucar-tem-queda-de-3-6-e-fecha-safra-2017-18-em-633-26-milhoes-de-t>. Acesso em: 30 abr. 2018.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Produção e Agroenergia. **Evolução da Produtividade e da Produção de Cana-de-açúcar no Brasil por Ano-Safra**. 2018b. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/sustentabilidade/agroenergia/arquivos-producao/copy3_of_08a_areacolhidaCONABMAPA.pdf>. Acesso em: 27 abr. 2018.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Produção e Agroenergia. **O setor sucroenergético em 2030**: dimensões, investimentos e uma agenda estratégica. 2018c. Disponível em: < http://www.agricultura.gov.br/assuntos/camaras-setoriais-tematicas/documentos/camaras-setoriais/acucar-e-alcool/2017/37areuniaoordinaria/app_projecao2030_37ro_acucar.pdf>. Acesso em: 30 abr. 2018.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Produção e Agroenergia. **Cachaça**: Agenda estratégica 2010 – 2015. 2018d. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/camaras-setoriais-tematicas/agendas/arquivos/ cachaca.pdf/view>. Acesso em 20 jun. 2018.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Política Agrícola. Exportações brasileiras anuais de açúcar. 2018e. Disponível em: < http://www.agricultura.gov.br/assuntos/sustentabilidade/agroenergia/arquivos-acucar-comercio-exterior-brasileiro/EXPORTAESBRASILEIRASANUAISDEACARAtualizadaem01102018.pdf>. Acesso em: 24 out. 2018.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Acordo de Paris**. 2018. Disponível em: < http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris>. Acesso em: 05 jul. 2018.

BRIEGER, F.O.; PARANHOS, S.B. Técnica cultural. In: MALAVOLTA, E. et al. (Coord.). **Cultura e adubação da cana-de-açúcar**. São Paulo: Instituto Brasileiro da Potassa, 1964. p.139-190.

BUCHANAN, I.D.; NICELL, J.A. Model development for horseradish peroxidase catalyzed removal of aqueous phenol. **Biotechnology and Bioengineering**, v.54, n.3, p.251-261, 1997.

CARVALHO, S.A. **Efeito do envelhecimento em tonéis de três sobre a qualidade sensorial da aguardente de cana-de-açúcar**. 2001. 91p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2001.

CHANDRA, R.; BHARAGAVA, R.N.; RAI, V. Melanoidins as major colourant in sugarcane molasses based distillery effluent and its degradation. **Bioresource Technology**, v.99, n.11, p.4648-4660, 2008.

CHEN, Y.; CHENG, J.J.; CREAMER, K.S. Inhibition of anaerobic digestion process: a review. **Bioresource Technology**, v.99, n.10, p.4044-4064, 2008.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. O setor sucroenergético em 2030. Brasília, 2017. Disponível em: < https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4318463/mod_resource/content/1/Livro-A-Cana-em-2030-Marcos-Fava-Neves-et-al-CNI-2017>. Acesso em: 24 out. 2018.

CONSELHO DE INFORMAÇÕES SOBRE BIOTECNOLOGIA (2009) **Guia da cana-de-açúcar**. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4307289/mod_resource/content/1/guia_cana.pdf>. Acesso em: 24 abr. 2018.

DAMIANOVIC, M.H.R.Z.; FORESTI, E. Dynamics of sulfidogenesis associated to methanogenesis in horizontal-flow anaerobic immobilized biomass reactor. **Process Biochemistry**, v.44, n.9, p.1050-1054, Sept. 2009.

DIERSSEN, G.A. et al. Volatile carboxylic acids in molasses and their inhibitory action on fermentation. **International Sugar Journal**, v.58, p.35-39, 1956.

DOLL, M.M.R.; FORESTI, E. Efeito do bicarbonato de sódio no tratamento de vinhaça em AnSBBR operado a 55 e 35°C. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.15, n.3, p.275-282, set. 2010.

DRIESSEN, W.J.B.M.; TIELBAARD, M.H.; VEREIJKEN, T.L.F.M. Experience on anaerobic treatment of distillery effluent with the UASB process. **Water Science & Technology**, v.30, n.12, p.193-201, 1994.

DUDOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. T.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical chemistry**, *28*(3), 350-356. 1956.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Cachaça**. Disponível em:<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONT000fiog1ob502wyiv80z4s473agi63ul.html>. Acesso em: 29 maio 2018.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Anuário estatístico de energia elétrica 2017 – ano base 2016. Rio de Janeiro: EPE, 2014. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-160/topico-168/Anuario2017vf.pdf>. Acesso em: 20 jun. 2018.

ENSINAS, A.V. et al. Reduction of irreversible generation in sugar and ethanol production from sugarcane. **Energy**, v.34, n.5, p.680-688, May 2009.

FERRAZ JR., A.D.N. **Digestão anaeróbia da vinhaça da cana de açúcar em reator acidogênico de leito fixo seguido de reator metanogênico de manta de lodo**. 2013. 164 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

FUESS, L.T. **Biodigestão anaeróbia termofílica de vinhaça em sistemas combinados do tipo acidogênico-metanogênico para potencialização da recuperação de bioenergia em biorrefinarias de cana-de-açúcar de primeira geração**. 2017. 344 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2017.

FUESS, L.T.; GARCIA, M.L. Implications of stillage land disposal: a critical review on the impacts of fertigation. **Journal of Environmental Management**, v.145, p.210-229, Dec. 2014.

_____. Bioenergy from stillage anaerobic digestion to enhance the energy balance ratio of ethanol production. **Journal of Environmental Management**, v.162, p.102-114, Oct. 2015.

FUESS, L.T.; ZAIAT, M. Economics of anaerobic digestion for processing sugarcane vinasse: applying sensitivity analysis to increase process profitability in diversified biogas applications. **Process Safety and Environmental Protection**, v.115, p.27-37, Apr. 2018.

FUESS, L.T.; GARCIA, L.G.; ZAIAT, M. Seasonal characterization of sugarcane vinasse: assessing environmental impacts from fertirrigation and the bioenergy recovery potential through biodigestion. **Science of the Total Environment**, v.634, p.29-40, Sept. 2018.

GODOI, L.A.G.; DAMIANOVIC, M.H.R.Z.; FORESTI, E. Sulfidogenesis interference on methane production from carbohydrate-rich wastewater. **Water Science & Technology**, v.72, n.9, p.1644-1652, Nov. 2015.

GREENHILL, S. **Method for determination of free and combined glycerin in biodiesel**. U.S. Patent Application n. 10/744,272. 2004.

GRUPO SÃO MARTINHO. São Martinho revista guidance de produção da safra 2016/2017. 2016. Disponível em: <http://ri.saomartinho.ind.br/saomartinho/web/conteudo_pt.asp?idioma=0 &tipo=12597&conta=28&id=234570>. Acesso em: 20 fev. 2018.

HASSUDA, S. **Impactos da infiltração da vinhaça de cana no aquífero de Bauru**. 1989. 102p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1989.

HEYWOOD, J.B. **Internal combustion engine fundamentals**. New York: McGraw-Hill, 1988.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/panorama>. Acesso em: 30 jun. 2018.

INSTITUTO BRASILEIRO DE CACHAÇA. **Planejamento estratégico para a cadeia produtiva da cachaça**. Disponível em:<http://cors.usp.br/wp- content/uploads/2015/10/CORS_IBRAC_Rel_PEC-Cacha%C3%A7a_VFinal.pdf>. Acesso em: 25 maio 2018.

_____. **Câmara setorial da cadeia produtiva do mel**. 2017. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/camaras-setoriais-tematicas/documentos/camaras-setoriais/mel-e-produtos-das-abelhas/anosanteriores/apresentacao-ibrac-40.pdf>. Acesso em: 29 maio 2018.

KIYUNA, L.S.M.; FUESS, L.T.; ZAIAT, M. Unraveling the influence of the COD/sulfate ratio on organic matter removal and methane production from the biodigestion of sugarcane vinasse. **Bioresource Technology**, v.232, p.103-112, May 2017.

KOYAMA, M.H. et al. Kinetics of thermophilic acidogenesis of typical Brazilian sugarcane vinasse. **Energy**, v.116, pt.1, p.1097-1103, Dec. 2016.

LAZARO, C.Z. et al. Sugarcane vinasse as substrate for fermentative hydrogen production: the effects of temperature and substrate concentration. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.39, n.12, p.6407-6418, 2014.

LIANG, G.Z. et al. Variables affecting melanoidins removal from molasses wastewater by coagulation/flocculation. **Separation and Purification Technology**, v.68, n.3, p.382-389, Aug. 2009.

LONGO, R.R. **Geração de metano em reator UASB**: avaliação de parâmetros de monitoramento para controle do processo de tratamento anaeróbio de vinhaça. 2015. 147 f. Tese (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2015.

LOPES, M.L. et al. Ethanol production in Brazil: a bridge between science and industry. **Brazilian Journal of Microbiology**, v.47, supl.1, p.64-76, Dec. 2016.

MCCARTY, P.L. Anaerobic waste treatment fundamentals. **Public Works**, v.95, n.95-99, Sept. 1964.

MCCARTY, P.L.; SMITH, D.P. Anaerobic wastewater treatment: fourth of a six-part series on wastewater treatment processes. **Environmental Science Technology**, v.20, n.12, p.1200-1206, Dec. 1986.

MELO, H.F. **Resposta ao estresse ácido em leveduras da fermentação alcoólica industrial**. 2006. 118p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

MENEZES, T.J.B. **Etanol**: o combustível do Brasil. São Paulo: Agronômica Ceres, 1980.

MIRANDA, M.B. **Avaliação físico-química de cachaças comerciais e estudo da influência da irradiação sobre a qualidade da bebida em tonéis de carvalho**. 2005. 86p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

MOHANA, S.; ACHARYA, B.K.; MADAMWAR, D. Distillery spent wash: treatment technologies and potential applications. **Journal of Hazardous Materials**, v.163, n.1, p.12-25, 2009.

MORAES, B.S et al. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: profit or expense?. **Applied Energy**, v.113, p.825-835, Jan. 2014.

MORAES, B.S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.44, p.888-903, Apr. 2015.

NANDY, T.; SHASTRY, S.; KAUL, S.N. Wastewater management in a cane molasses distillery involving bioresource recovery. **Journal of Environmental Management**, v.65, n.1, p.25-38, May 2002.

OLIVEIRA, E.L.D. et al. Uso de vinhaça de alambique e nitrogênio em cana-de-açúcar irrigada e não irrigada. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.44, n.11, p.1398-1403, 2009.

OLIVEIRA, L.A.; MIRANDA, J.H.; COOKE, R.A. Water management for sugarcane and corn under future climate scenarios in Brazil. Agricultural Water Management, v.201, p.199-206, Mar. 2018.

PEIXOTO, G. **Sistema fermentativo de duas fases para a produção de hidrogênio e metano a partir de esgoto sanitário combinado com águas residuárias industriais**. 2011. 214p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2011.

RODRIGUES, L.; RODRIGUES, L. Economic-financial performance of the Brazilian sugarcane energy industry: an empirical evaluation using financial ratio, cluster and discriminant analysis. **Biomass and Bioenergy**, v.108, p.289-296, Jan. 2018.

SALOMON, K.R.; LORA, E.E.S. Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogas in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v.33, n.9, p.1101-1107, Sept. 2009.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria da Agricultura e Abastecimento. **Produção artesanal de cachaça como opção de renda**. 2017. Disponível em: <http://agricultura.sp.gov.br/noticias/secretaria-apresenta-na-agrishow-2017-producao-artesanal-de-cachaca-como-opcao-de-renda/>. Acesso em: 25 maio 2018.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Energia. **Plano paulista de energia** – PPE 2020. 2012. Disponível em:<www.energia.sp.gov.br/a2sitebox/arquivos/documentos/491.pdf>. Acesso: 23 maio 2018.

SIEGUMFELDT, H.; RECHINGER, K.B.; JAKOBSEN, M. Dynamic changes of intracellular pH in individual lactic acid bacterium cells in response to a rapid drop in extracellular pH. **Applied and Environmental Microbiology**, v.66, n.6, p.2330-2335, June 2000.

TAYLOR, K. A. A simple colorimetric assay for muramic acid and lactic acid. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, 56(1), 49-58. 1996.

TIAN, Z. et al. Anaerobic digestion for treatment of stillage from cellulosic bioethanol production. **Bioresource Technolog**y, v.144, p.387-395, Sept. 2013.

TOLMASQUIM, M.T. **Energia termelétrica**: gás natural, biomassa, carvão, nuclear. Rio de Janeiro: EPE, 2016.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. Agenda estratégica da cadeia produtiva da cana-de-açúcar em 2018. 2018. Disponível em: < http://www.unica.com.br/convidados/102571389203981924/agenda-estrategica-da-cadeia-produtiva-da-cana-de-acucar-em-2018-/>. Acesso em: 24 out. 2018.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. Setor sucroenergético. 2018a. Disponível em:<www.unica.com.br>. Acesso em: 27 abr. 2018.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. Sustentabilidade: zoneamento agroambiental. 2018b. Disponível em:<www.unica.com.br>. Acesso em: 26 abr. 2018.

WILKIE, A.C. Biomethane from biomass, biowaste and biofuels. In: WALL, J.D.; HARWOOD, C.S.; DEMAIN, A. (Ed.). **Bioenergy**. Washington, DC: ASM Press, 2008. p.195-205.

WILKIE, A.C.; RIEDESEL, K.J.; OWENS, J.M. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. **Biomass and Bioenergy**, v.19, n.2, p.63-102, Aug. 2000.

YOKOYA, F. **Fabricação da aguardente de cana**. Campinas: Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia André Tosello, 1995.

ZWIETERING, M.H. et al. Modeling of the bacterial growth curve. **Applied and Environmental Microbiology**, v.56, n.6, p.1875-1881, 1990.