SIMPÓSIO DE TECNOLOGIA AMBIENTAL, BIOCOMBUSTÍVEIS E MARKETING
Fatec Jaboticabal Nilo De Stéfani
EDIÇÃO 2020 – RESUMO EXPANDIDO – TRABALHO CIENTÍFICO

TRATAMENTO BIOLÓGICO DE VINHAÇA DA DESTILAÇÃO DE ETANOL DE CANA DE AÇÚCAR

BIOLOGICAL TREATMENT OF VINASSE FROM DISTILLATION OF SUGAR CANE ETHANOL

Felix M. C. Gamarra[I]
Ada P. B. Quispe[II]
Segundo A. V. Llanos[III]
Pedro C. Mendoza[IV]

RESUMO

A vinhaça é um resíduo da destilação do licor da fermentação da cana de açúcar, para a produção de etanol. Seu volume produzido deste processo é elevado e em fluxo contínuo. A vinhaça é um agente contaminante de alto risco para solos, rios, drenes, ar e ecossistemas. Seu tratamento e transformação a novos produtos em forma sustentável é uma necessidade. Emergentes tecnológicas têm surgido nas últimas décadas para a conversão da vinhaça. No entanto, devido a seu elevado volume, novas pesquisas são essenciais para a descontaminação da vinhaça e sua conversão a novos produtos. Em este contexto, este trabalho teve como objetivo a conversão biológica da vinhaça através da fermentação anaeróbica controlada a biogás. O DQO, o pH e o biometano foram estudados durante a fermentação anaeróbica. O DQO mostrou um decréscimo acentuado durante os primeiros dias, depois permaneceu constante. O pH se manteve na faixa próximo de 6 a 7,5 durante a fermentação. Entretanto, a produção de biometano foi continua durante o tempo da fermentação. A fermentação anaeróbica mostrou ser um importante processo, que pode contribuir à descontaminação da vinhaça e permite gerar em forma segura, sustentável, um importante biocombustível e precursor de inúmeros produtos químicos como é o biometano.

Palavras-chave: Processos bioquímicos. Vinhaça. Fermentação anaeróbica. Resíduos industriais.

ABSTRACT

Vinasse is a residue from the distillation of liquor from the fermentation for sugar cane, to produce ethanol. Its volume produced from this process is higher and the continuous flow. Vinasse is a high-risk contaminant for soils, rivers, drains, air, and ecosystems. Its treatment

[I] Engenharia de Energia, Universidade Brasília, UnB, Campus Gama, Rua Projeção Leste A-Gama Leste, 72444-240 Brasília-DF, Brasil, E-mail: fcarbajal@unb.br
[II] Facultad de Ingeniería Química e Industrias Alimentarias y Grupo de Investigación CIMAYDS, Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo, Avenida Juan XXIII 391, Lambayeque 14013, Perú, E-mail: abarturen@unprg.edu.pe
[III] Facultad de Ingeniería Química e Industrias Alimentarias y Grupo de Investigación CIMAYDS, Universidad Nacional Pedro Ruiz Gallo, Avenida Juan XXIII 391, Lambayeque 14013, Perú, E-mail: svasquezll@unprg.edu.pe
[IV] Facultad de Ingeniería Ambiental y Sanitaria, Universidad Nacional San Luis Gonzaga de Ica, Ciudad Universitaria, Km 305-Ica, Perú, E-mail: pedro.cordova@unica.edu.pe

and transformation for new products is a sustainable way is a necessity. The last decades emergent technological have emerged for the conversion of vinasse. However, due their high volume, new research is essential for the decontamination of vinasse and its conversion to new products. In this context, this work aimed at the biological conversion of vinasse through anaerobic fermentation controlled by biogas. COD, pH and biomethane were studied during anaerobic fermentation. COD showed a sharp decrease during the first days, the remained constant. The pH remained between 6 and 7.5 during fermentation. However, the production of biomethane was continuous during the fermentation time. The anaerobic fermentation shown be an important process, which can contribute to the decontamination of vinasse and allow produce with safe, sustainable, an important biofuel and precursor of countless chemical products such as biomethane.

Keywords: Biochemical process. Vinasse. Anaerobic fermentation. Waste industrial.

1 INTRODUÇÃO

A vinhaça é um resíduo da indústria de etanol, produzido durante a destilação do licor proveniente da fermentação dos açúcares, contidos no caldo da cana de açúcar (razão de produção 13 litros de vinhaça por litro de etanol destilado). A vinhaça mostra alta demanda química de oxigênio DQO, alta demanda bioquímica de oxigênio DBO e pH menor de 4. Devido a estas características, é categorizado como potencial agente contaminante de solo, drenes, fonte de água doce e o ar. Vinhaças também são produzidas da destilação de vinho, beterraba, sorgo, outros, mostrando similares características (WIKIE et. al., 2000). O descarte como efluente direto da vinhaça das destilarias, pode provocar com a influência das altas temperaturas do ambiente, odores desagradáveis, estrago aos drenes da cidade, deterioro do solo, contaminação de rios, gera anoxia nos seres vivos aquáticos (PÉREZ, 2008). Este cenário é evidenciado em vários países do mundo, por falta de regulações ambientais. Em outros países, apesar de contar com legislações ambientais não são aplicadas ou são flexíveis, permitindo que indústrias liberem os efluentes em forma direta a corpos a drenes, rios e solos. Este comportamento, levou a intoxicação do rio Ayuquila-Armería no México, durante o 2011 e 2015, e a morte massiva de vida aquática e vegetais.

A região Lambayeque, Peru também é produtora de etanol, com produção superior aos 210 milhões de litros/ano durante a última década. Como consequência, também houve aumento da produção de vinhaça efluente. No ano 2015, foi evidenciado a intoxicação de peixes, por causa da liberação direta de vinhaça alcooleiras ao rio Zaña (Figura 1).

SIMPÓSIO DE TECNOLOGIA AMBIENTAL, BIOCOMBUSTÍVEIS E MARKETING
Fatec Jaboticabal Nilo De Stéfani
EDIÇÃO 2020 – RESUMO EXPANDIDO – TRABALHO CIENTÍFICO

Figura 1 - Impacto causado ambiental causado pela efluente vinhaça de destilarias



Fonte: (RPP, 2015)

A vinhaça, devido a sua composição química libera gases tóxicos de efeito estufa durante sua degradação, contamina o ar, sendo o CO_2 as mais contaminantes (DAYANIS et al., 2019). Portanto, existe a necessidade de novas pesquisas e de emergentes tecnologias que possam tratar a vinhaça antes de seu descarte direto ou sua conversão a novos produtos. Alguns usos da vinhaça são frequentes nos campos de cultivo da própria cana de açúcar, na geração de húmus, outros. No entanto, o cenário é preocupante devido ao aumento contínuo de produção de vinhaça, por causa da alta demanda de etanol anidro e hidratado. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo o tratamento e a conversão biológica da vinhaça através da fermentação anaeróbica controlada a biogás.

2 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Este trabalho envolveu desde o pré-tratamento da vinhaça até sua conversão a biogás. O trabalho foi desenvolvido no laboratório da Faculdade de Engenharia Química, da Universidade Nacional Pedro Ruiz Gallo, Lambayeque, Peru. Amostras de vinhaça foram cedidas por destilarias de etanol locais. A vinhaça foi condicionada e caraterizada com base em (CRUZ-SALOMÓN et al., 2017). O trabalho também contemplou o isolamento das bactérias metano gênicas, o uso destas na fermentação e a identificação do biogás gerado.

2.1 Materiais

A vinhaça foi cedida por destilarias locais da Região Lambayeque, Peru. O isolamento microbiano: Agar Tripticasa soja, agar amido, agar Backer-Taha modificado, agar stadtman-Barker modificado, agar TSI, Citrato, SIM, placa Petri, Ansa microbiológica, algodão, bico de Bunsen, filmes porta objetos. Material Químico: Tricom GRAM, vermelho de fenol, azul de metileno, óleo de cedro, reativo de Kovas, etanol, formiato de sódio, água destilada, água oxigenada, fosfato dipotássio, molibdato de sódio, sulfato de magnésio heptahidratado, cloreto de cálcio, cloreto de magnésio, sulfato ferroso, soluções reguladoras (pH 4 e 7), hidróxido de sódio 12M, fosfato de potássio, ureia. Equipes portáteis: pH, medidor de TDS e condutividade. Detector de qualidade de ar, Allentian, (HCHO, TVOC, AQUÍ), termómetro infravermelho. Equipamento de Laboratório: Incubadora, câmara de fluxo laminar, microscópio, autoclave, jarra Brewer, centrifuga, outros. Bioreator de cerâmica condicionado

SIMPÓSIO DE TECNOLOGIA AMBIENTAL, BIOCOMBUSTÍVEIS E MARKETING
Fatec Jaboticabal Nilo De Stéfani
EDIÇÃO 2020 – RESUMO EXPANDIDO – TRABALHO CIENTÍFICO

para a conversão da vinhaça. Sensores de temperatura e de gases. Microprocessador e software com interface LabView, medição em tempo real de temperatura e pH.

2.2 Métodos

Quadro 1 - Métodos para a caraterização da vinhaça

Parâmetros	Metodologia/ Equipamentos	Parâmetros	Metodologia/ Equipamentos
Análise de DBO	DOB, SMEWW-APHA-AWWA-WEF Part 5210-B, 2017.	Nitratos	SMEWW-APHA-WEF Part 4500-NO3- E, 23rd Ed.2017. Nitrogênio (Nitrato). Cd Método redução
Análises de DQO	DQO, SMEWW-APHA-AWWA-WEF Part 5220-D, 2017.	Nitrogênio amoniacal	SMEWW-APHA-WEF Part 4500-NH3 D, 23rd Ed.2017. N_2 (Amônia).
Metais Totais	ICP-OES:ISO11885.2007. Water Quality-Determination selected elements (ICP-OES).	Sulfatos	SMEWW-APHA-WEF Part 4500-SO4- E, 23rd Ed.2017. Sulfato. Turbidimetric Method
Cloreto	Argentometric Method SMEWW-APHA AWWA-WEF. Part 4500-CL-B, 2017. Chloreto.	Sólidos sedimentáveis	SMEWW-APHA-WEF Part 2540 F, 23rd Ed.2017. Solids. Settleable Solids.
Fosfatos	SMEWW-APHA-WEF Part 4500-P E, 23rd Ed.2017.Phosphorus. Ascorbic Acid Method		

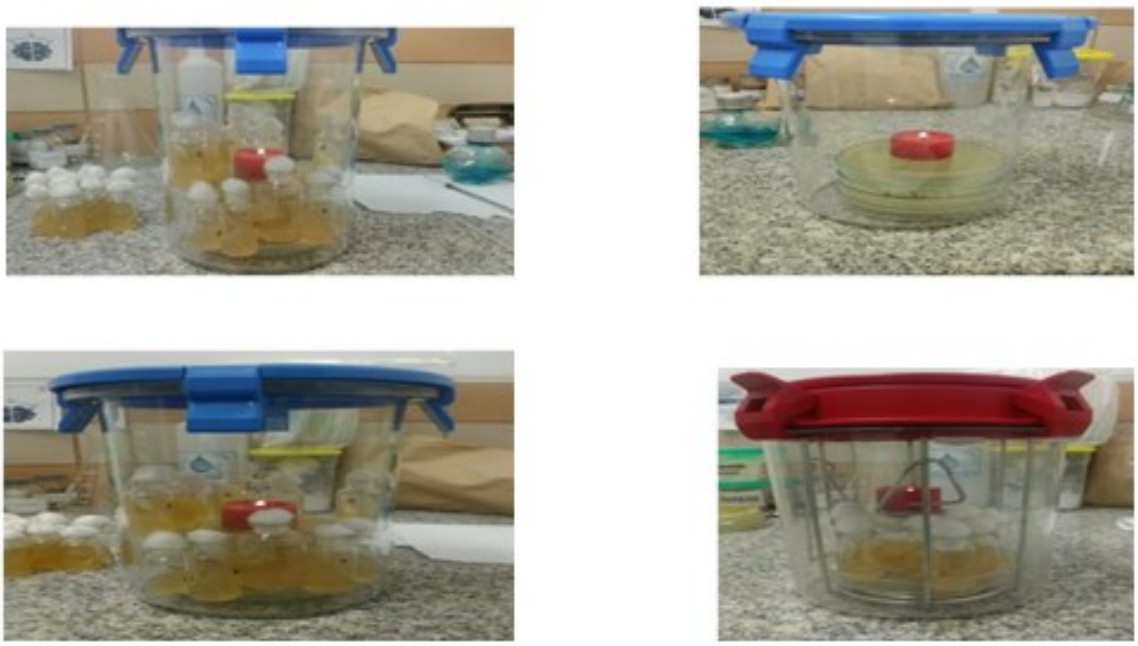
Fonte: os autores (2020)

Isolamento de bactérias metano gênicas: A partir da amostra de 500 µL colhida de gado, foi incubado em meios líquidos Barker-Taha e Stadtman-Barker a 37ºC por 15 dias a pressão atmosférica em jarras de Brewer (Ver Fig. 2.1). Ambos os processos foram realizados de acordo com (GONZÁLES et al., 2008, ORTIZ et al., 2015). Depois de 15 dias foi verificado o crescimento bacteriano por turbidez em meios líquidos mencionados. Foi realizada o acondicionamento das bactérias em meios sólidos Barker-Taha e Stadtman-Barker a 37ºC por 15 dias em anaerobioses. Foi verificado a presença de bacilos, cocos, coco bacilos, no crescimento em meios líquidos e sólidos através da coloração de Gram. Depois foi adicionado Agar Tripticasa Soja (Agar cepa), gerando cepas puras de bactérias anaeróbicas, as quais foram incubadas por 5 dias a 37ºC, para observar o crescimento bacteriano.

SIMPÓSIO DE TECNOLOGIA AMBIENTAL, BIOCOMBUSTÍVEIS E MARKETING
Fatec Jaboticabal Nilo De Stéfani
EDIÇÃO 2020 – RESUMO EXPANDIDO – TRABALHO CIENTÍFICO

Finalmente a cada cepa bacteriana foi realizada as provas bioquímicas e de identificação bacteriana (TSI, LIA, Citrato, SIM, Catalasa, Agar amido), obtendo-se bactérias metanogenicas gênero (*Methanococcus spp* y *Methanobacterium spp*) (GONZÁLES *et al*., 2008, ORTIZ et al., 2015).

Figura 2 - Isolamento e crescimento de bactérias metanogenicas (*Methanococcus spp* y *Methanobacterium spp*)



Fonte: os autores (2020)

Procedimento experimental da conversão da vinhaça a biogás: Este processo contemplou o pré-tratamento da vinhaça, como a centrifugação e filtração. Depois foi acondicionado a amostra, ajustado o pH, a adição das bactérias metano gênicas e a fermentação anaeróbica mantida a 32ºC. Finalmente foi produzido o biogás e o residual de vinhaça como subproduto. O isolamento de bactérias metano gênicas foi com base em (GONZÁLES et al., 2008, ORTIZ *et al.,* 2015).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e as discussões são apresentados nas subseções a seguir.

3.1 Caracterização da vinhaça

Tabela 1- Caraterização físico-química da vinhaça

Parâmetros	Resultados (ppm)	Parâmetros	Resultados (ppm)

DBO	51 250	Sulfatos	5715
DQO	125 594	Sólidos sedimentáveis	<0.1
Fosfatos	361	Cloreto	10 581
Nitrogênio amoniacal	170	Nitratos	0.08

Fonte: os autores (2020)

A tabela 1, amostras de vinhaça usada mostram elevado DBO e DQO, sendo característico nestes efluentes. Também mostra elevada presença de agentes contaminantes, como nitrogênio amoniacal, sulfatos cloretos e nitratos.

3.2 Comportamento das variáveis estudadas durante a fermentação da vinhaça

Tabela 2 - Comportamento das variáveis selecionadas durante a fermentação da vinhaça

Tempo (dias)	T (°C)	pH	CH_4 (ppm)	% DQO final	% DQO removido
1	29.292	6.654	0.6544000	68	32
2	31.283	7.221	0.22117888	53.3517187	46.64828134
3	36.696	6.949	0.94946149	46.2931223	53.70687768
4	32.102	6.718	0.71809113	41.8589101	58.14108995
5	31.963	6.512	0.51232143	38.7141217	61.28587828
6	31.640	6.186	0.18644605	36.3208476	63.67915238
7	31.296	6.389	0.39830786	34.4131636	65.58683643
8	31.235	6.222	0.22280374	32.8418352	67.15816482
9	31.856	6.302	0.30277019	31.5154879	68.48451214
10	31.632	6.153	0.15325217	30.3744843	69.62551573
11	31.365	6.390	0.39022411	29.377949	70.62205098
12	31.399	6.619	0.6192475	28.4967595	71.50324054
13	31.728	6.524	0.52482196	27.7095032	72.2904968
14	31.198	6.414	0.41432172	27.0000209	72.99997911
15	31.537	6.317	0.31772727	26.3558467	73.64415335
16	31.173	6.210	0.2477482	25.7671816	74.23281837
17	31.366	6.284	0.2841444	25.2261974	74.77380258
18	31.190	6.243	0.24334811	24.7265506	75.27344939
19	31.411	6.206	0.20689409	24.2630365	75.73696345
20	31.375	6.202	0.20284644	23.8313373	76.16866266
21	31.581	5.810	0.29608592	23.4278352	76.57216484
22	31.460	5.511	0.76147928	23.0494716	76.95052837

Fonte: os autores (2020)

A tabela 2 mostra que a temperatura durante a fermentação teve oscilações durante os primeiros dias da fermentação, depois manteve comportamento similar de ±31°C. O pH teve uma variação leve durante os primeiros dias, no entanto depois foi ajustado a 6.1 a 7.5. O DQO teve uma diminuição significativa nos primeiros dias da fermentação passando de 68 a 23.049 no dia 22. A produção de biometano CH_4 teve uma produção contínua durante toda a fermentação da vinhaça com algumas variações, sendo mais acentuado durante os primeiros dias. Esta produção contínua também foi observada em (JANKE et al., 204). O comportamento mostrado pela vinhaça é interessante, porque devido a ausência da lignina favorece a produção de biogás (BUDIYONO et al., 2014). Em consequência a vinhaça se converte em importante biomassa-matéria prima, para a produção de biogás. Além disso, o isolamento das bactérias metano gênicas foi eficiente, porque permitiu que a fermentação ocorra em forma controlada e sem alterações que afetem o trabalho. É importante mencionar que a fermentação foi realizada em um biorreator de cerâmica condicionado para a conversão da vinhaça. O monitoramento da fermentação foi possível pelo uso integrado de sensores de temperatura e de gases, conectados a um microprocessador e um software desenvolvido para acompanhar a fermentação, usado como base a interface LabView, a qual permitiu a medição em tempo real de temperatura e o pH.

5 CONCLUSÃO

A fermentação anaeróbica demostrou ser um método viável e confiável, para a conversão da vinhaça. O tratamento proposto mostrou capacidade de ser replicado e pode ser estendido a outras escalas. A produção de biometano da vinhaça, via fermentação anaeróbica mostra ser um método sustentável e podem se tornar uma alternativa segura para a descontaminação e obtenção de novos produtos dos altos fluxos de vinhaça das destilarias.

REFERÊNCIAS

BUDIYONO, B., SUMARDIONO, S. **Effect of total solid content to biogas production rate from vinasse**, Int. J. Eng. 27, 177. 2014.

CORRESPONSAL Rpp. ***Chiclayo:*** *Desa remite informe a fiscalía sobre contaminación de río*. RPP. Disponível em: https://rpp.pe/peru/actualidad/chiclayo-desa-remite-informe-a-fiscalia-sobre-contaminacion-de-rio-noticia-763405. Acesso em: 26 jan. 2015.

CRUZ-SALOMÓN, A., MEZA-GORDILLO, R., ROSALES Q. A., VENTURA C.C., LAGUNAS-RIVERA, S., & CARRASCO-CERVANTES, J. **Biogás production from a native beverage vinasse using a modified uasb bioreactor**. *Fuel*, *198*, 170-174. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.046, 2017.

DAYANIS, C.A., RAVELO Marco, R., Carlos Andrés, P. C., & Deivis Jhoan, G.-M. Evaluación de producción de biogás y reducción de carga orgánica de vinazas mediante digestión anaerobia. **Revista Colomb Biotecnología**, 21(2), 118-130, 2019.

GONZÁLEZ, P. A. A., GARCÍA, L. S. Á., MONTOYA, E. B., CORRALES, L. C., & SÁNCHEZ, L. C. Aislamiento e identificación de microorganismos del género Methanococcus y Methanobacterium de cuatro fuentes de Bogotá D.C. ***NOVA*****,** *6*(10). https://doi.org/10.22490/24629448.406, 2008.

JANKE L., LEITE, A., WEDWITSCHKA, H., SCHMIDT, T., NIKOLAUSZ, M., STINNER, W. **Biomethane production integrated to the Brazilian sugarcane industry: t**he case study of São Paulo state, Proceedings of the 22nd European Biomass Conference and Exhibition, Hamburg, Germany, p. 2326. 10.5071/22ndEUBCE2014-3DV.2.4 2014.

ORTIZ, J. L. C., RODRÍGUEZ, J. A. C., CAJIAO, Á. M. P., & MALDONADO, J. I. Caracterización fenotípica de metano génicas aisladas de un sistema di-fafs operado con lixiviado, agua residual y estiércol porcino. ***@limentech, Ciencia y Tecnología Alimentaria***, *13*(2), 108-122. https://doi.org/10.24054/16927125.v2.n2.2015.1876, 2015.

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***, *19*(2), 63-102. https://doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00017-9, 2000.