

CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA DE VINHAÇA, MELAÇO E TORTA DE FILTRO PARA A PRODUÇÃO DE BIOGÁS

DUDA, R. M.; STURARO, B. R. S.; OLIVEIRA, R. A. de
Fatec de Jaboticabal - Coordenadoria de Biocombustíveis
e-mail: rose.duda@fatec.sp.gov.br

Anaerobic co-digestion of vinasse, molasses and filter cake for biogas production

Eixo Tecnológico: Ambiente e saúde

Resumo

A necessidade de redução da poluição global contribuiu para o desenvolvimento de fontes de energia renováveis, como o etanol e o biogás. Isso torna a digestão anaeróbia de subprodutos do setor sucroenergético uma opção interessante para a produção de energia. Portanto o objetivo deste trabalho foi a co-digestão anaeróbia da vinhaça (V) e melaço de cana-de-açúcar (M) (50% V:50% M em termos de demanda química de oxigênio), suplementado com torta de filtro, em dois reatores UASB (R1 e R2), em série. As cargas orgânicas volumétricas (COV) médias aplicadas no R1 foram de 4,8 e 27,1 g DQO total (L d)⁻¹ na fase 1 e 2, respectivamente. A suplementação do afluente com a torta de filtro e a recirculação do efluente permitiu obter produções volumétricas de metano e remoções de demanda química de oxigênio total estáveis de 0,400 e 2,53 L CH₄ (L d)⁻¹ e de 67 e 83%, no R1 + R2, nas fases 1 e 2, respectivamente. A partir da estimativa da produção de energia elétrica, verificou-se a possibilidade produção de energia elétrica nos reatores UASB de aproximadamente de 19 kWh d⁻¹ por m³ de vinhaça, ou seja 68% da energia elétrica necessária para processar uma tonelada de cana-de-açúcar. Isso indica que é possível codigerir vinhaça e melaço suplementados com torta de filtro para obtenção de biogás em reatores UASB, em série, propondo opções para reutilização de subprodutos da cana-de-açúcar.

Palavras-chave: *Metano, reator UASB, vinhoto.*

Abstract

The need to reduce global pollution has contributed to the development of renewable energy sources, such as ethanol and biogas. This makes the anaerobic digestion of by-products from the sugar-energy sector an interesting option for energy production. Therefore, the objective of this work was the anaerobic co-digestion of vinasse (V) and sugarcane molasses (M) (50% V:50% M in terms of chemical oxygen demand), supplemented with filter cake, in two UASB reactors (R1 and R2), in series. The average organic load rate (OLR) applied in R1 were 4.8 and 27.1 g total COD (L d)⁻¹ in phase 1 and 2, respectively. The supplementation of the influent with the filter cake and the recirculation of the effluent allowed to obtain stable volumetric methane productions and removals of chemical total oxygen demand of 0.400 and 2.53 L CH₄ (L d)⁻¹ and of 67 and 83%, in R1 + R2, in phases 1 and 2, respectively. Based on the estimate of electrical energy production, it was verified the possibility of producing electrical energy in the UASB reactors of approximately 19 kWh d⁻¹ per m³ of vinasse, that is, 68% of the electrical energy required to process one ton of sugarcane. of sugar. This indicates that it is possible to co-digest vinasse and molasses supplemented with filter cake to obtain biogas in UASB reactors, in series, proposing options for reusing sugarcane by-products.

Key-words: *Methane, UASB reactor, vinasse.*

1. Introdução

O aumento da população mundial e o desenvolvimento das indústrias nas últimas décadas, elevou o consumo de energia [1]. Aproximadamente 7,4% da produção total de eletricidade no mundo foi atendida por energia renovável em 2016, e essa taxa aumentou para 12,8% no ano de 2021 [2]. As políticas ambientais mundiais exigem cada vez mais o consumo

Anais da VII Mostra de Docentes em RJJ

de biocombustíveis e menos emissões [3], pois a energia gerada a partir dos combustíveis fósseis pode ocasionar poluição, mudanças climáticas e desastres naturais [1].

As preocupações com o meio ambiente e os recentes avanços tecnológicos tornaram as energias renováveis uma opção para expandir a capacidade de geração de energia. E entre as fontes de energia renovável, pode-se citar o etanol e o biogás.

A produção de etanol de cana-de-açúcar no Brasil, na safra de 2021/2022 foi de aproximadamente 29,7 bilhões de litro[4]. A preocupação com os subprodutos da indústria sucroenergética brasileira, principalmente com a vinhaça, são importantes em virtude das grandes quantidades produzidas. Para cada litro de etanol da cana-de-açúcar produzido são gerados de 10 a 14 L de vinhaça [5]. A vinhaça possui elevada carga orgânica, em virtude da presença de compostos fenólicos, glicerol, etanol, melanoidinas, açúcares, ácidos graxos voláteis e outros [6] e atualmente é utilizada na fertirrigação dos canaviais [7].

Os subprodutos da produção de açúcar e etanol da cana-de-açúcar, como o melaço, torta de filtro e vinhaça podem ser uma fonte interessante de matéria-prima para a produção de biogás. O biogás é um instrumento de sinergia entre a gestão responsável de resíduos e a produção de energia renovável na transição global para a sustentabilidade [8].

Apesar dos avanços apontados na digestão anaeróbia da vinhaça ainda são necessários estudos para otimizar a produção de biogás, com estabilidade [9], [10]. Algumas alternativas para o aumento da produção de biogás foram demonstradas a partir da co-digestão anaeróbia da vinhaça e outros subprodutos da indústria sucroenergética, como a torta de filtro [5] e o bagaço [11]. Mas também existe a possibilidade da co-digestão da vinhaça com o melaço da cana-de-açúcar, que pode ser uma alternativa interessante e inovadora e que poderá proporcionar ganhos energéticos interessantes.

O melaço é considerado um subproduto da etapa de centrifugação no processo de fabricação de açúcar, produzido a uma taxa de aproximadamente 35,5 kg por tonelada de cana processada, e que está comercialmente disponível [12]. A composição do melaço de cana-de-açúcar é muito variável, pois depende de fatores agrícolas e industriais. Os principais componentes do melaço são a água (17 a 25%), sacarose (30 a 40%), frutose (5 a 12%), glicose (4 a 9%), cinzas (7 a 15%), outros carboidratos, proteínas (2,5 a 4,5%) compostos de origem orgânica como os aminoácidos, ácidos carboxílicos, vitaminas, fenóis e outros [13].

A co-digestão da vinhaça e melaço pode ser facilitada se houver um equilíbrio nutricional, pois a disponibilidade de nutrientes é um fator importante no tratamento anaeróbio em virtude das elevadas concentrações de material orgânico da vinhaça e melaço. Normalmente as concentrações de macros e micronutrientes na vinhaça não atendem as quantidades recomendadas para a digestão anaeróbia, exceto o potássio [5] e a torta de filtro pode ser uma opção. A torta de filtro é rica em nutrientes, com concentrações de N e P de 1,72% e 0,6% dos sólidos totais (ST), respectivamente [14]; e de K, Ca, Mg e S de 0,3; 2,1; 0,6 e 0,25% dos ST, respectivamente [15].

Entre as diversas configurações de reatores anaeróbios, os reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo (UASB) são os mais populares na digestão anaeróbia da vinhaça em virtude da possibilidade de aplicação de baixos tempos de detenção hidráulico, no entanto a estabilidade de produção de biogás é um problema típico na aplicação em escala real [10].

Portanto o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de dois reatores UASB (R1 e R2), em série, na co—digestão da vinhaça (V) e do melaço (M) suplementados com torta de filtro, com aumentos graduais das cargas orgânicas volumétricas (COV), quanto a produção de biogás e a estabilidade do processo.

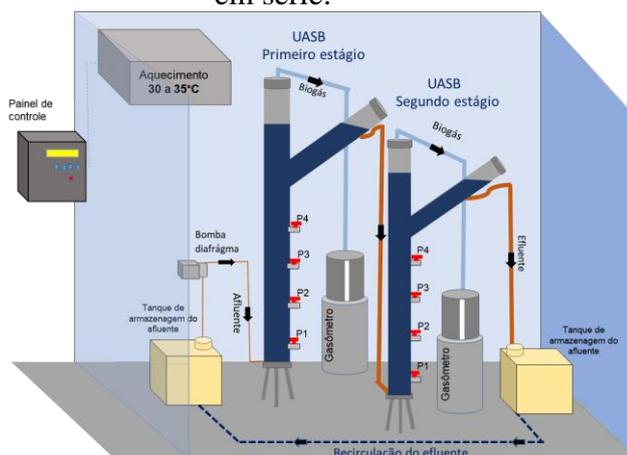
2. Materiais e métodos

2.1. Materiais

2.1.1 Instalações operacionais

A unidade experimental consistiu em dois reatores UASB em série, com volumes de 12,6 L (primeiro estágio – R1) e 5,6 L (segundo estágio – R2), tanque para armazenagem do afluente e do efluente, bomba de diafragma, e gasômetros de fibra de vidro (Fig. 1).

Fig. 1 - Representação esquemática das instalações compostas pelos reatores UASB em série.



Fonte: Elaboração própria.

Os reatores UASB foram mantidos em câmara climatizada, com sistema de controle de temperatura (30 a 35 °C), que corresponde a temperatura mesofílica ótima para a digestão anaeróbia [16].

2.1.2 Afluente e lodo de inóculo utilizado

A vinhaça foi coletada na coluna de destilação e a torta de filtro na saída dos filtros rotativos, mensalmente, em indústria sucroenergética localizada na região de Ribeirão Preto – SP. O melão foi obtido no final da safra anterior (sólidos solúveis de 84,7%) e mantido armazenado em temperatura ambiente.

O volume de lodo colocado nos reatores UASB foi suficiente para atender a taxa de carregamento orgânico no lodo de 0,05 kg DQOtotal / kg SSV. d, conforme recomendado por [16], e isso correspondeu a aproximadamente 30% do volume dos reatores UASB (R1 e R2).

2.2. Métodos

2.2.1 Operação do sistema de tratamento

Os tempos de detenção hidráulica (TDH) aplicados foram de 24 horas (R1) para o primeiro estágio e 10,7 horas (R2) para o segundo estágio. As cargas orgânicas volumétricas médias aplicadas no R1 foram de 4,8 e 27,1 g DQOtotal (L d)⁻¹, nas fases 1 e 2, respectivamente.

A co-digestão anaeróbia da vinhaça (V) e melão de cana-de-açúcar (M) foi realizada utilizando-se 50% V:50% M em termos de demanda química de oxigênio.

2.2.2 Suplementação com torta de filtro no afluente

A torta de filtro foi coletada úmida na indústria e realizou-se a secagem da torta de filtro de forma natural, com simples exposição ao ar livre. A torta de filtro foi utilizada para

Anais da VII Mostra de Docentes em RJI

suplementação de nitrogênio (N) e fósforo (P), tendo como base a relação DQO:N:P de 350:5:1 recomendada para a digestão anaeróbia [16], e preparada de acordo com Barros et al., [5].

2.2.3 Monitorização dos sistemas composto pelos reatores UASB.

Nos afluentes e efluentes foram determinados, duas vezes por semana, o pH, alcalinidade total, parcial e intermediária e demanda química de oxigênio total (DQO_{total}) de acordo com metodologia de APHA [17]. E com a frequência semanal foram determinados o nitrogênio kjedahl e fósforo total também de acordo com APHA [17]. A produção e composição do biogás foram determinados de acordo com metodologias descritas por [18] e de APHA [17]. A estimativa de produção de energia elétrica (En) foi calculada segundo [19], considerando a eficiência do gerador de 35%, densidade do metano de 0,6556 kg m⁻³ e 55,6 MJ kg⁻¹.

3. Resultados e Discussão

3.1 pH, alcalinidade e ácidos orgânicos voláteis totais (AVT)

Os valores médios de alcalinidade total (AT) e alcalinidade parcial (AP) aumentaram do afluente para os efluentes do UASB, R1 e R2, mesmo com o aumento das cargas orgânicas volumétricas (COV) para valores superiores a 45 g DQO_{total} (L d)⁻¹ no R1 (Figura 2A). Os aumentos da alcalinidade nos reatores, comparado ao afluente, indica que houve incremento de alcalinidade, proporcionando capacidade tampão aos reatores. Isto ocorreu em virtude do acréscimo na concentração de bicarbonato, como pode ser observado por meio dos aumentos acentuados dos valores médios da AP do afluente para os efluentes do R1 e R2.

Na fase 2, para o R2, com a aplicação de COV médias de 15 g DQO_{total} (L d)⁻¹, observa-se o decréscimo da AT e AP, comparado ao R1, mas ainda mantendo-se os valores de AP, em níveis aceitáveis. Os valores de AP estão na faixa recomendada para manter um processo de digestão anaeróbia estável, de 1000 a 3000 mg CaCO₃ L⁻¹ [20], indicando o tamponamento dos sistema anaeróbio, mesmo com elevadas COV aplicadas. Na fase 1, os valores ficaram próximos aos recomendados, e isto pode ter ocorrido em virtude da adaptação de lodo de inoculo para a codigestão da vinhaça e melaço.

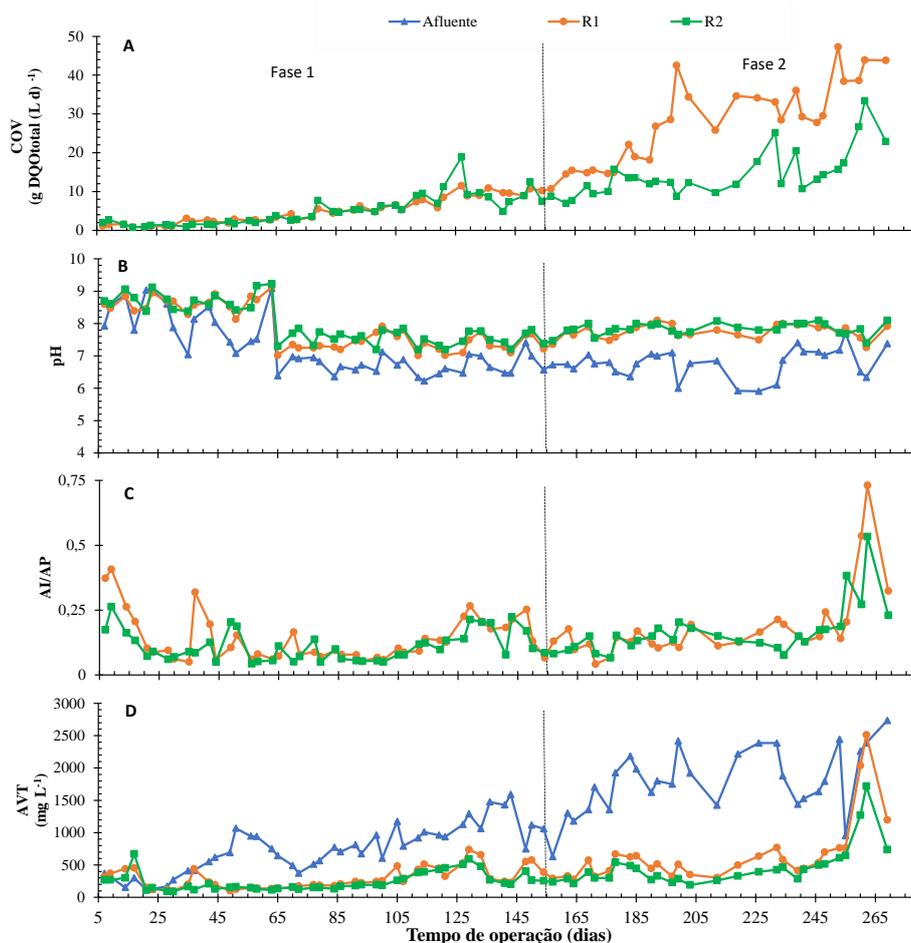
Os valores da relação entre a alcalinidade intermediária (AI) pela alcalinidade parcial (AP), foram de até 0,75. De acordo com o estudo de [21], normalmente referenciado na literatura para a discussão da relação AI/AP. Os autores ratando resíduos da produção de frangos em reatores anaeróbios indicaram que os valores de AI/AP devem ser inferiores a 0,3. No entanto, observa-se na literatura que mesmo com valores superiores a 0,3 é possível monitorar reatores anaeróbios tratando vinhaça com estabilidade. Por exemplo, Barros et al. [5] observaram valores médios de AI/AP de 0,86 e 0,63 para os reatores UASB, R1 e R2, em série, respectivamente. Os autores trataram vinhaça, com aplicação de COV de 45 g DQO_{total} (L d)⁻¹ no R1 e observaram produções volumétricas de metano médias de 3,12 L CH₄ (L d)⁻¹, para sistema.

Os valores de pH dos efluentes dos reatores UASB, R1 e R2 foram superiores ao do afluente (Fig. 2B), mesmo com o aumento das COV das fases 1 e 2, para valores superiores a 45 g DQO_{total} (L d)⁻¹ (Fig. 2A), indicando a capacidade de tamponamento do sistema. A recirculação do efluente do R2, também contribuiu para o aumento da AP e do pH, sem a necessidade da utilização de produtos químicos. A contribuição da recirculação no tamponamento do sistema anaeróbio também foi observado por [5], [22],[23], tratando vinhaça

Anais da VII Mostra de Docentes em RJ

e torta de filtro; vinhaça e águas residuárias da bovinocultura leiteira e vinhaça e lodo de estação de tratamento de água, respectivamente.

Fig. 2 - (A) Valores de COV, (B) pH, (C) AI/AP e (D) AVT e efluentes dos reatores UASB em série (R1 e R2) na co-digestão da vinhaça com melaço, suplementado com torta de filtro, nas fases 1 e 2.



Fonte: Elaboração própria.

Os valores de AVT foram crescentes com o aumento da COV atingindo valores próximos a 2500 mg L^{-1} nos efluentes dos reatores UASB (Fig. 2D). Esses valores são inferiores aos observados por Barros et al. [5] que obtiveram valores de até 6000 mg L^{-1} , operando reatores UASB, em série tratando vinhaça com COV de $45 \text{ g DQOtotal (L d)}^{-1}$ suplementada com torta de filtro.

3.2 Demanda química de oxigênio e sólidos suspensos

Os valores médios de demanda química de oxigênio total (DQOtotal) diminuíram de 4857 para 1573 mg L^{-1} e de 27359 para 4478 mg L^{-1} , do afluente para os efluente do R2, nas fases 1 e 2, respectivamente.

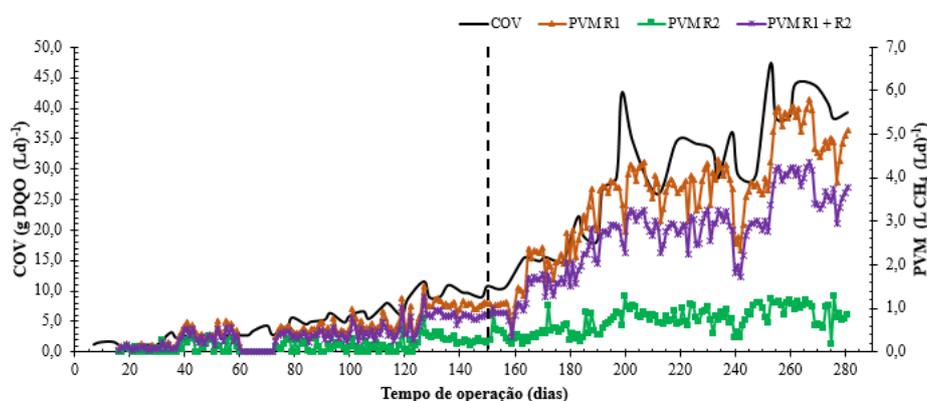
As remoções médias de DQOtotal foram de 53, 30 e 67% e de 74, 31 e 83% no R1, R2 e R1+R2, nas fases 1 e 2, respectivamente. Observa-se na fase 2, os maiores valores de remoção de DQOtotal, que pode ter ocorrido principalmente em virtude da adaptação do lodo ao

substrato.

3.3 Produção de biogás e estimativa da produção de energia elétrica

Foi observado valores crescentes da produção volumétrica de metano (PVM) nos reatores UASB, R1 e R2, com o aumento da COV, que atingiram valores de até 5,794 e 1,288 L CH₄ (L d)⁻¹ na fase 2 (Fig. 3).

Fig 3 - Valores da COV aplicada no reator UASB – R1 e a produção volumétrica de metano nos reatores UASB, R1 e R2, durante a operação dos reatores UASB em série para a codigestão da vinhaça e melação, suplementado com torta de filtro, nas fases 1 e 2.



Fonte: Elaboração própria.

As PVM médias dos reatores R1, R2 e R1+R2 foram de 0,523; 0,137 e 0,400 L CH₄ (L d)⁻¹ e de 3,37; 0,72 e 2,53 L CH₄ (L d)⁻¹, nas fases 1 e 2, respectivamente, com recirculação do efluente do R2 para o aproveitamento da alcalinidade.

A produção de energia elétrica estimada (En) foi de 0,027 e 0,158 kWh d⁻¹ (Tabela 5), para as condições estudadas. Considerando-se a vazão de vinhaça diária afluyente, para as maiores COV aplicadas aos reatores UASB nas fases 1 e 2, pode-se produzir 18 e 19 kWh d⁻¹ por m³ de vinhaça, ou seja 68% da energia elétrica necessária para processar uma tonelada de cana-de-açúcar. Considerou-se que são necessários 28 kWh de energia elétrica para o processamento de cada tonelada de cana [3] e uma tonelada de cana-de-açúcar pode gerar em média um metro cúbico de vinhaça [24].

3.4 Nitrogênio e fósforo

Os valores de NK diminuíram do afluyente para o efluente dos reatores UASB, R1 e R2, o que proporcionou remoções médias 16 e 31% no R1 + R2, nas fases 1 e 2, respectivamente. O nitrogênio é necessário para a síntese de aminoácidos, proteínas e ácidos nucléicos

Para o P-total não foram observadas remoções na fase 1 e remoções médias de 35% na fase 2, para o R1+R2. No efluente do R2, ainda foram observadas concentrações médias de NK e P-total de 116 e 234 mg L⁻¹ e de 20 e 42 mg L⁻¹, nas fases 1 e 2, respectivamente. Isso é uma característica importante, pois o efluente excedente poderia ser utilizado na fertirrigação da cana-de-açúcar, por exemplo.

Observaram-se relação DQO:NK:P-total no efluente do R1 e R2, igual ou superior ao recomendado de 350:5:1, para a digestão anaeróbia[16], o que pode ter contribuído para as PVM (Fig. 4). A relação DQO:NK:P-total aumentaram do afluyente para os efluentes dos

Anais da VII Mostra de Docentes em RJI

reatores R1 e R2, em virtude das remoções da DQO e manutenção de NK e P-total.

4. Considerações finais

As eficiências de remoção DQO_{total} e PVM média para sistema de tratamento composto pelos reatores UASB (R1+R2) foi de 83% e $2,53 \text{ L CH}_4 (\text{L d})^{-1}$, respectivamente, mesmo com a aplicação de elevadas COV de até $47,28 \text{ g DQO}_{total} (\text{L d})^{-1}$ durante o processo de co-digestão anaeróbia da vinhaça e melaço, suplementado com a torta de filtro. A suplementação de nitrogênio (N) e fósforo (P) por meio da utilização da torta de filtro, um subproduto da produção de açúcar, mostrou-se adequada, juntamente com a recirculação do efluente do R2 para a estabilidade dos reatores UASB, quanto a alcalinidade e ácidos voláteis totais. Isso demonstra a robustez e a adaptabilidade do sistema a cargas orgânicas mais elevadas, tornando-o uma opção viável para o tratamento de subprodutos da indústria sucroenergética.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à FAPESP, auxílio financeiro 2019/19443-6. E ao Laboratório de Saneamento Ambiental, Departamento de Engenharia e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal, SP, Brasil.

Referências

- [1] KANNAN, N.; VAKEESAN, D. Solar energy for future world: - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 62, p. 1092–1105, 2016.
- [2] YOLCAN, O. O. World energy outlook and state of renewable energy: 10-Year evaluation. **Innovation and Green Development**, v. 2, n. 4, p. 100070, 2023.
- [3] JOPPERT, C. L. et al. Energetic shift of sugarcane bagasse using biogas produced from sugarcane vinasse in Brazilian ethanol plants. **Biomass and Bioenergy**, v. 107, p. 63–73, 2017.
- [4] UNICA. **Histórico de produção de açúcar e etanol**. Disponível em: <<https://unicadata.com.br/listagem.php?idMn=4>>. Acesso em: 30 jul. 2023.
- [5] BARROS, V. G. et al. Improved methane production from sugarcane vinasse with filter cake in thermophilic UASB reactors, with predominance of Methanothermobacter and Methanosarcina archaea and Thermotoga bacteria. **Bioresource Technology**, v. 244, n. July, p. 371–381, 2017.
- [6] 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, 2000.
- [7] NADALETI, W. C. et al. National potential production of methane and electrical energy from sugarcane vinasse in Brazil: A thermo-economic analysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 2, p. 103422, 2020.
- [8] BEDOÍĆ, R. et al. Synergy between feedstock gate fee and power-to-gas: An energy and economic analysis of renewable methane production in a biogas plant. **Renewable Energy**, v. 173, p. 12–23, 2021.
- [9] JANKE L. et al. Enhancing biogas production from vinasse in sugarcane biorefineries: Effects of urea and trace elements supplementation on process performance and stability. **Bioresource Technololy**, v. 217, p.10–20, 2016.
- [10] KIANI, D. K. M. Different bioreactor configurations for biogas production from sugarcane vinasse: A comprehensive review. **Biomass and Bioenergy**, v.161, 106446, 2022.

Anais da VII Mostra de Docentes em RJJ

- [11] FURTADO, L. A. et al. Modeling and techno-economic analysis of a hybrid sugarcane plant fed by vinasse biogas and bagasse surplus for electricity generation. **Journal of Cleaner Production**, v. 413, n. March, 2023.
- [12] CASTAÑEDA-AYARZA, J. A.; CORTEZ, L. A. B. Final and B molasses for fuel ethanol production and some market implications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, n. March 2015, p. 1059–1065, 2017.
- [13] CLARKE, M.A. SYRUPS. **Encycl. Food Sci.** Food Technol. Nutr. P. 5711–5717, 2003.
- [14] JANKE, L. et al. Enhancing biogas production from vinasse in sugarcane biorefineries: Effects of urea and trace elements supplementation on process performance and stability. **Bioresource Technology**, v. 217, p. 10–20, 2016a.
- [15] PRADO, R. D. M.; CAIONE, G.; CAMPOS, C. N. S. Filter cake and vinasse as fertilizers contributing to conservation agriculture. **Applied and Environmental Soil Science**, v. 2013, n. Table 1, 2013.
- [16] CHERNICHARO, C. A. DE L. **Reatores anaeróbios: princípios do tratamento biológico em águas residuárias**. 2. ed ed. Belo Horizonte: DESA/UFMG; 2015.
- [17] APHA; AWWA; WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21 th ed. Washington D. C.: American Water Works Association/American Public Works Association/Water Environment Federation. American Public Health Association, Washington DC, USA, 2005.
- [18] OLIVEIRA, R. A. de. **Efeito da concentração de sólidos suspensos do afluente no desempenho e características do lodo de reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manta de lodo tratando águas residuárias de suinocultura**. 359, 1997. Tese de Doutorado em hidráulica e saneamento. Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1997.
- [19] KYTHREOTOU, N.; TASSOU, S. A.; FLORIDES, G. An assessment of the biomass potential of Cyprus for energy production. **Energy**, v. 47, n. 1, p. 253–261, 2012.
- [20] WILCOX, S. J. et al. A neural network, based on bicarbonate monitoring, to control anaerobic digestion. **Water Research**, v. 29, n. 6, p. 1465–1470, 1995.
- [21] RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-Strength Wastes. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v. 58, n. 5, p. 406–411, 1986.
- [22] DE SANTI CARAÇA, M.; DE OLIVEIRA, R. A.; DUDA, R. M. Bioenergy Recovery from Anaerobic Co-Digestion of Sugarcane Vinasse and Dairy Cattle Wastewater in Two Up-Flow Anaerobic Sludge Blanket Reactors in Series. **Bioenergy Research**, n. 0123456789, 2023.
- [23] LIMA, V. DE O. et al. Anaerobic digestion of vinasse and water treatment plant sludge increases methane production and stability of UASB reactors. **Journal of Environmental Management**, v. xx, n. xx, p. 116451, 2022.
- [24] SANTANA JUNIOR, A. E.; DUDA, R. M.; OLIVEIRA, R. A. DE. Improving the energy balance of the industry of ethanol with methane production from vinasse and molasses in two-stage anaerobic reactors. **Journal of Cleaner Production**, 2019.