



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Produção de biogás a partir do caldo de cana-de-açúcar “in natura” e deteriorado utilizando como pré-tratamento o feixe de elétrons**

**TAMIRES MARQUES FARIA**

**Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientador:**  
**Prof. Dr. Valter Arthur**

**São Paulo**  
**2022**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Produção de biogás a partir do caldo de cana-de-açúcar “in natura” e deteriorado  
utilizando como pré-tratamento o feixe de elétrons**

**Versão Corrigida**

**Versão Original disponível no IPEN**

**TAMIRES MARQUES FARIA**

**Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientador:  
Prof. Dr. Valter Arthur  
#  
#**

**São Paulo  
2022**

Fonte de Financiamento: Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

MARQUES FARIA, T. ***Produção de biogás a partir do caldo de cana-de-açúcar "in natura" e deteriorado utilizando como pré-tratamento o feixe de elétrons***. 2022. 58 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo.

Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Marques Faria, Tamires      Produção de biogás a partir do caldo de cana-de-açúcar "in natura" e deteriorado utilizando como pré-tratamento o feixe de elétrons / Tamires Marques Faria; orientador Valter Arthur . -- São Paulo, 2022.

58 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2022.

1. Digestão anaeróbia . 2. Biogás. 3. Caldo de cana-de-açúcar. 4. Deterioração . 5. Feixe de elétrons. I. Arthur , Valter, orient. II. Título.

Aos meus avós (in memoria), os meus pais (Tereza e Wilton).  
Ao meu irmão Jonas.  
A minha madrinha Teresinha e ao meu tio Joel.

## **Agradecimentos**

Meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que diretas ou indiretamente contribuíram para que esse trabalho fosse realizado. Sejam elas mencionadas ou não nesse texto. Gratidão.

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, por sempre estar abençoando meu caminho no conhecimento.

Meu agradecimento as intuições de ensino Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN e Escola Superior de agricultura “Luiz de Queiroz” que contribuíram para tão sonhado diploma de mestre.

Aos meus pais Tereza e Wilton, por todo carinho, compreensão, preocupação e por me ensinarem que desistir nunca é a solução. Ao meu irmão Jonas Faria pelos conselhos e ensinamentos de como ser um vencedor nos momentos difíceis. A vocês me faltam palavras para expressar a minha gratidão. Amo vocês!

Aos meus orientadores Prof. Dr. Antonio Sampaio Baptista pela oportunidade de trabalhar no laboratório, por acreditar no meu potencial, pelos conselhos e “puxões de orelha” que foram e são essenciais para minha formação e ao Pof. Dr Valter Arthur, exemplo de sabedoria e altruísmo. Vocês são grandes de profissionais e seres humanos a quem com certeza vou seguir o exemplo. Obrigada!

Agradeço também aos meus tios, tias, primos e primas. Toda a minha família em geral, mas em especial a minha e madrinha Teresinha e ao meu Tio Joel que desde o início da minha jornada acadêmica estão do meu lado.

Um carinho mais que especial aos meus colegas do grupo GTS-Bio ESALQ/USP: Ana Paula, Bianca, Eduardo (Kébra-Nozs), Eric, Gabriela, Layna, Laysa (Leibou), Letícia (Matrix), Marcelo, Maria Carolina (K-iâna), Matheus, Rubens, Rafael, Victor (Taíti) e Vitor (K-maró). Também aproveito para agradecer a ajuda da Jhenifer e do João Henrique da UFTPR – Campus Medianeira. Vocês foram extremamente fundamentais para a realização desse trabalho, sem a ajuda de cada um de vocês não teria conseguido. Obrigada de coração pela amizade e apoio profissional. Vocês são brilhantes.

Agradeço também os meus amigos de infância de Coqueiral, Sabrina, Sílvia, Juliana, Lucas, Mariana e Davi. Aos que fiz durante a graduação em

Ouro Branco, Thays, Nathy, Paulinha e Bruna. E as amigas que fiz no “país” Piracicaba, Larissa, Luísa e Fernanda. Vocês são demais!

Aos técnicos do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição. Rose, Silvino e em especial ao Pedrinho que estavam sempre prontos a ajudar.

Agradeço a empresa SINOCHEM PETROLEO BRASIL e a Fundação de Apoio a Universidade de São Paulo (FUSP), pelo apoio financeiro minha pesquisa. As empresas Coplacana, Frangoeste Avicultura LTDA e usina Granelli que gentilmente cederam o material para a realização do estudo.

Enfim, só resta dizer obrigada e que Deus possa retribuir em dobro a cada um que cooperou para que esse estudo fosse realizado.

*“É impossível para um homem aprender aquilo que ele acha que já sabe.”*

*Epicteto*

## RESUMO

### **Produção de biogás a partir do caldo de cana-de-açúcar “*in natura*” e deteriorado utilizando como pré-tratamento o feixe de elétrons.**

O processamento da cana-de-açúcar é um dos modelos mais sustentáveis de biorrefinaria. No entanto, ainda encontra lacunas como o uso de óleo diesel nas etapas de colheita e transporte da matéria-prima e biodeterioração da cana-de-açúcar. A aplicação da digestão anaeróbia (DA) para a produção de biometano surge como alternativa para esses problemas. O processo de DA pode ser facilitado através de pré-tratamentos, como o uso da tecnologia do feixe de elétrons (FE). Assim, o objetivo do trabalho foi avaliar a produção de biogás e o potencial energético do processo, utilizando caldo de cana-de-açúcar “*in natura*” e deteriorado como substrato e o FE como pré-tratamento em ensaio de potencial bioquímico de metano (PBM). Para isso primeiramente os caldos foram extraídos de canas-de-açúcar frescas (CN) e deterioradas (CD), em seguida a extração foram submetidos aos tratamentos com FE em dose de 10 kGy (CN10, CD10) e 20 kGy (CN20, CD20) para serem utilizados como substratos com carga orgânica de 30 gDQO/L. Os ensaios de DA foram realizados em triplicatas. Os reatores (500mL) foram inoculados com lodo granular mesofílico (34,0±0,3 gSV/kg), passivados com N<sub>2</sub>, vedados e mantidos a 38±2°C, agitação controlada (60 RPM) em um período de 840h. Foi realizada a caracterização dos caldos antes depois do pré-tratamento. Também foram avaliados parâmetros de produção e composição de biogás do processo de DA. Além do potencial energético da DA e um estudo de caso para usina (processa dois milhões de Ton/safra) com o novo modelo de modelo de processo proposto, onde 10% de sua produção seria destinada para a produção de biogás e conseqüentemente na substituição do óleo diesel pelo biometano. Como resultado da deterioração a concentração de açúcares (CN: 24,77±0,277 g.L<sup>-1</sup>; CD: 15,707±0,004 g.L<sup>-1</sup>) e pH (CN: 5,48; CD: 3,13) diminuíram ao contrário que a concentração de ácidos orgânicos láctico (ALat) (CN: 0; CD:1,23±0,127 mg.L<sup>-1</sup>) e acético (AAce) (CN: 1,69±8.10<sup>-4</sup> mg.L<sup>-1</sup>; CD: 10,62± 1,2.10<sup>-4</sup> mg.L<sup>-1</sup>) aumentou. Em resposta ao pré-tratamento com o FE, a concentração dos açúcares (CN10: 24,44±1,27 g.L<sup>-1</sup>; CN20: 25,71±0,10 g.L<sup>-1</sup>, CD10: 14,91 ±0,318 g.L<sup>-1</sup> e CD20: 15,09±0,034 g.L<sup>-1</sup>) pH (CN10: 5,41; CN20: 5,40; CD10: 3,12 e CD20: 3,12) permaneceram sem diferença significativa. No entanto, com relação ao ALat não houve alteração nos caldos “*in natura*”, porém para os caldos deteriorados a medida que se aumentava a dose, a concentração do metabolito também aumentava (CD10: 2,96±0,003 mg.L<sup>-1</sup>; CD20: 3,40±0,005 mg.L<sup>-1</sup>). Com relação a concentração do AAce, os caldos “*in natura*” quando esses foram irradiados houve o aumento, no entanto não significativo entre as doses (CN10: 1,76±8,4.10<sup>-5</sup> mg.L<sup>-1</sup> CN20: 1,83±8,3.10<sup>-6</sup> mg.L<sup>-1</sup>). No caldo deteriorado temos o aumento da sua concentração à medida que se aumenta a dose de irradiação. (CD10: 10,40±9,0.10<sup>-3</sup> mg.L<sup>-1</sup>; CD20: 10,82±0,0035 mg.L<sup>-1</sup>). Com relação a produção de biogás os caldos deteriorados (CD: 927,78±10,67; CD10: 986,96±58,34 e CD20: 937,40±85,76 NmL Biogás) obtiveram melhores resultados em comparação ao que se encontravam em estado “*in natura*” (CN: 896,10±38,09; CN10:833,12±30,07 e CN20: 798,18±73,72 NmL de Biogás). O mesmo resultado encontramos no rendimento de metano (CN: 201,97±0,012 CH<sub>4</sub>.gDQO<sup>-1</sup>; CN10: 201,97±0,053 NmLCH<sub>4</sub>.gDQO<sup>-1</sup>; CN20: 200,09±0,0026 NmLCH<sub>4</sub>.gDQO<sup>-1</sup>; CD:252,96±16,36



NmLCH<sub>4</sub>.gDQO<sup>-1</sup>, CD10:252,08±8,89 NmLCH<sub>4</sub>.gDQO<sup>-1</sup> e CD20:258,79±29,11 NmLCH<sub>4</sub>.gDQO<sup>-1</sup>). O maior potencial energético da digestão anaeróbia também foi conseguido com os caldos deteriorados (CD: 1580,05±89,51 MJ.Ton<sup>-1</sup>; CD10: 1526,39±43,70 MJ.Ton<sup>-1</sup> e CD20: 1516,60±4,44 MJ.Ton<sup>-1</sup> ) ao ser comparado com os caldos “*in natura*” CN: 947,94± 38,01; CN10: 865,37±10,49 e CN20: 800,72±34,35 MJ Ton<sup>-1</sup>). Como resultados do estudo de caso, o uso do caldo “*in natura*” substituiria cerca de 65% de todo o óleo diesel usado na frota e maquinário da usina. Já o deteriorado conseguiria suprir toda a dependência do combustível fóssil, além de ter um excedente de energia de 9%. Com isso conclui-se que o processo de DA pode ser alternativa a fim de tornar o processamento da cana-de-açúcar mais sustentável e econômico. O FE pode ser uma tecnologia usada para a liberação de ácidos orgânicos nas moléculas de carboidratos, no entanto não houve diferença significativa no processo de DA.

**Palavras-chaves:** Caldo de cana-de-açúcar; digestão anaeróbia; feixe de elétrons; biogás

## Abstract

### **Biogas production from “in natura” and deteriorated sugarcane juice using the electron beam as pre-treatment.**

Sugarcane processing is one of the most sustainable models of biorefinery. However, it still finds gaps such as the use of diesel oil in the stages of harvesting and transporting the raw material and biodeterioration of sugarcane. The application of anaerobic digestion (AD) for the production of biomethane appears as an alternative to these problems. The AD process can be facilitated through pre-treatments, such as the use of electron beam (EB) technology. Thus, the objective of this work was to evaluate the production of biogas and the energy potential of the process, using “in natura” and deteriorated sugarcane juice as a substrate and FB as a pre-treatment in a biochemical methane potential assay (BMP). For this, the juices were first extracted from fresh (CN) and deteriorated (CD) sugarcanes, then the extraction was subjected to treatments with FB at a dose of 10 kGy (CN10, CD10) and 20 kGy (CN20, CD20) to be used as substrates with an organic load of 30 gCOD/L. DA assays were performed in triplicate. The reactors (500mL) were inoculated with mesophilic granular sludge ( $34.0 \pm 0.3$  gSV/kg), passivated with N<sub>2</sub>, sealed and kept at  $38 \pm 2^\circ\text{C}$ , controlled agitation (60 RPM) in a period of 840h. The characterization of the broths was carried out before and after the pre-treatment. Biogas production and composition parameters of the DA process were also evaluated. In addition to the energy potential of DA and a case study for a plant (processes two million tons/harvest) with the new proposed process model, where 10% of its production would be destined for the production of biogas and consequently in the replacement of the diesel oil by biomethane. As a result of the deterioration, the concentration of sugars (CN:  $24.77 \pm 0.277$  g.L<sup>-1</sup>; CD:  $15.707 \pm 0.004$  g.L<sup>-1</sup>) and pH (CN: 5.48; CD: 3.13) decreased in contrast to the concentration lactic (ALat) (CN: 0; CD:  $1.23 \pm 0.127$  mg.L<sup>-1</sup>) and acetic (AAce) organic acids (CN:  $1.69 \pm 8.10^{-4}$  mg.L<sup>-1</sup>; CD:  $10, 62 \pm 1.2 \cdot 10^{-4}$  mg.L<sup>-1</sup>) increased. In response to the pretreatment with FE, the concentration of sugars (CN10:  $24.44 \pm 1.27$  g.L<sup>-1</sup>; CN20:  $25.71 \pm 0.10$  g.L<sup>-1</sup>, CD10:  $14.91 \pm 0.318$  g.L<sup>-1</sup> and CD20:  $15.09 \pm 0.034$  g.L<sup>-1</sup>) pH (CN10: 5.41; CN20: 5.40; CD10: 3.12 and CD20: 3.12) remained without significant difference. However, with regard to ALat, there was no change in the “in natura” broths, but for the deteriorated broths, as the dose was increased, the concentration of the metabolite also increased (CD10:  $2.96 \pm 0.003$  mg.L<sup>-1</sup>; CD20:  $3.40 \pm 0.005$  mg.L<sup>-1</sup>). Regarding the concentration of AAce, the “in natura” broths when they were irradiated there was an increase, however not significant between doses (CN10:  $1.76 \pm 8.4 \cdot 10^{-5}$  mg.L<sup>-1</sup> CN20:  $1.83 \pm 8.3 \cdot 10^{-6}$  mg.L<sup>-1</sup>). In the deteriorated broth, we have an increase in its concentration as the irradiation dose is increased. (CD10:  $10.40 \pm 9.0 \cdot 10^{-3}$  mg.L<sup>-1</sup>; CD20:  $10.82 \pm 0.0035$  mg.L<sup>-1</sup>). Regarding the production of biogas, the spoiled broths (CD:  $927.78 \pm 10.67$ ; CD10:  $986.96 \pm 58.34$  and CD20:  $937.40 \pm 85.76$  NmL Biogas) obtained better results compared to what was were in “in natura” state (CN:  $896.10 \pm 38.09$ ; CN10:  $833.12 \pm 30.07$  and CN20:  $798.18 \pm 73.72$  NmL of Biogas). Regarding the production of biogas, the spoiled broths (CD:  $927.78 \pm 10.67$ ; CD10:

986.96±58.34 and CD20: 937.40±85.76 NmL Biogas) obtained better results compared to what was were in “in natura” state (CN: 896.10±38.09; CN10:833.12±30.07 and CN20: 798.18±73.72 NmL of Biogas). The same result was found in the methane yield (CN: 201.97±0.012 CH<sub>4</sub>.gCOD-1; CN10: 201.97±0.053 NmLCH<sub>4</sub>.gCOD-1; CN20: 200.09±0.0026 NmLCH<sub>4</sub>.gCOD-1; CD: 252.96±16.36 NmLCH<sub>4</sub>.gCOD-1, CD10:252.08±8.89 NmLCH<sub>4</sub>.gCOD-1 and CD20:258.79±29.11 NmLCH<sub>4</sub>.gCOD-1). The highest energy potential of anaerobic digestion was also achieved with the spoiled broths (CD: 1580.05±89.51 MJ.Ton-1; CD10: 1526.39±43.70 MJ.Ton-1 and CD20: 1516.60 ±4.44 MJ.Ton-1 ) when compared with “in natura” broths CN: 947.94± 38.01; CN10: 865.37±10.49 and CN20: 800.72±34.35 MJ Ton<sup>-1</sup>). As a result of the case study, the use of “in natura” juice would replace about 65% of all diesel oil used in the plant's fleet and machinery. The deteriorated one would be able to supply all the dependence on fossil fuel, in addition to having an energy surplus of 9%. With this, it is concluded that the AD process can be an alternative in order to make the sugarcane processing more sustainable and economical. FE may be a technology used for the release of organic acids in carbohydrate molecules, however there was no significant difference in the AD process.

**Keywords:** Sugarcane juice; anaerobic digestion; electron beam; biogas

## Sumário

<b>1. Introdução</b> .....	<b>14</b>
<b>2. Objetivos</b> .....	<b>16</b>
<b>3. Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>17</b>
3.1. Biorrefinarias .....	17
3.2. Deterioração da cana-de-açúcar .....	18
3.3. Logística de colheita de transporte da cana-de-açúcar para o processamento.....	19
3.4. Processo de digestão anaeróbia e produção de biogás .....	21
3.5. Radiação ionizante: O uso do feixe de elétrons para liberação de ácidos orgânicos.....	23
<b>4. Materiais e Métodos</b> .....	<b>25</b>
4.1. Locais de Execução da Pesquisa.....	25
4.2. Substrato – Caldo de Cana-de-açúcar .....	25
4.3. Pré-tratamento utilizando o feixe de elétrons .....	27
4.4. Caracterização do substrato.....	28
4.4.1. Carga orgânica .....	28
4.4.2. Sólidos Totais (ST) e voláteis (SV).....	29
4.4.3. Potencial de Hidrogênio (pH) .....	29
4.4.4. Carboidratos .....	29
4.4.5. Teor de Ânions .....	30
4.4.6. Teor de Cátions .....	30
4.4.7. Ácidos Orgânicos .....	30
4.5. Inóculo .....	31
4.5.1. Caracterização do inóculo .....	31
4.6. Ensaio do potencial bioquímico de metano em bateladas.....	31
4.7. Amostragem e composição do biogás.....	33
4.9. Análises após o ensaio de digestão anaeróbia em batelada.....	34
4.8. Análise dos resultados .....	34
4.19. Avaliação do potencial energético.....	35
4.10. Análise estatística.....	35
4.11. Estudo de caso.....	35
<b>5. Resultados e Discussão</b> .....	<b>36</b>
5.1. Caracterização físico-química dos caldos antes e depois do pré-tratamento com feixe de elétrons .....	36
5.2. Produção de biogás e metano: dados experimentais e modelo ajustado ..	40

5.2.1. Produção de biogás dos tratamentos propostos .....	40
5.2.2. Perfil da produção de metano .....	42
5.2.3. Parâmetros cinéticos da equação de Gompertz .....	44
5.2.4. Remoção da carga orgânica (%) e ácidos orgânicos ao final do período de incubação .....	46
5.2.5. Rendimento de Metano .....	46
5.3. Avaliação do potencial energético dos caldos de cana-de-açúcar estudados.....	48
5.4. Estudo de caso .....	50
<b>6. Conclusão .....</b>	<b>52</b>
<b>Referências .....</b>	<b>53</b>

## 1. Introdução

O processamento da cana-de-açúcar no setor sucroenergético brasileiro consiste em um dos exemplos mais bem-sucedidos em relação ao conceito de biorrefinaria., onde uma ampla gama de produtos é extraída de uma única fonte de matéria-prima. Os principais produtos comercializáveis do processo são o etanol, açúcar e a bioeletricidade (FUSS et al., 2021).

No entanto, nesse contexto ainda existem algumas lacunas com relação ao processo altamente sustentável, como o consumo de diesel na etapa de colheita e transporte da cana-de-açúcar que levam as usinas a terem custos elevados com a compra do combustível e ainda gerarem um déficit na recuperação do carbono emitido pelo processo (POVEDA, 2019).

Outro problema crucial que as indústrias sucroenergéticas enfrentam que é a deterioração da sacarose pós-colheita na cana-de-açúcar, onde dependendo do país podem ser consideradas baixas, moderadas ou altas (SOLOMON, 2000). Diversas causas são responsáveis pela deterioração pós-colheita da cana-de-açúcar, das quais as condições de armazenamento e o principalmente intervalo de tempo entre a colheita e a moagem são responsáveis pelas perdas microbiológicas de sacarose. As perdas por deterioração aumentam ainda mais no verão na estação das chuvas, onde o tempo de a cana ser colhida e o seu processamento é ainda maior. Assim o aumento da produção de açúcar no campo não é eficaz se as perdas existentes entre o intervalo de pós-colheita a moagem forem grandes (MISRA et al., 2020; SOLOMON, 2009).

O uso de digestão anaeróbia (AD) como um processo alternativo para o tratamento de canas deterioradas que pode atender diretamente às deficiências indicadas, uma vez que a versatilidade do processo permite a recuperação de um portfólio diversificado de bioprodutos, incluindo: fluxos de biogás para uso direto produção de eletricidade/calor ou purificado em biometano para substituição de gás natural e diesel. Além disso, os custos financeiros e de energia em usinas AD são menores em comparação com as cadeias de produção de etanol convencionais. O que pode impactar positivamente o balanço energético do processo, eliminando etapas de alto consumo de energia, como a destilação, por meio da simplificação do processo (HAANDEL e LIER, 2015; A.C. Wilkie, 2008).

Na digestão anaeróbia, substratos orgânicos reduzidos são degradados e convertidos em CH<sub>4</sub> e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) por uma série de reações bioquímicas por meio de interações metabólicas de grupos fisiologicamente únicos de microrganismos anaeróbicos. Os principais estágios de degradação são hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Eles ocorrem sinergicamente de forma sucessiva, de modo que o produto de uma reação se torna um substrato para a próxima reação (SAADY, 2013). O caldo de cana é um substrato rico em carboidratos, composto principalmente por sacarose. No entanto as moléculas de sacarose para serem convertidas em biogás precisam passar pelos três primeiros estágios até ser convertida em ácido acético na acetogênese. Para então servir de substrato para a produção de metano. No caldo deteriorado encontramos em sua composição o ácido acético já disponível, isso porque durante a deterioração bactérias do tipo *Leuconostoc* converte a sacarose em ácidos orgânicos, principalmente no ácido acético. Observação essa que teoricamente diminuiria o tempo de produção biogás (MISRA et al., 2020; WILLIAMS e GOULD-WELLS, 2004).

Uma alternativa possivelmente eficaz, seria além de causar a deterioração do caldo realizar o pré-tratamento utilizando a tecnologia de irradiação por feixe de elétrons, onde ao entrar em contato com carboidratos tem-se a formação de ácidos orgânicos podendo assim, favorecer ainda mais o processo de biodigestão do caldo de cana-de-açúcar, visando um menor tempo de degradação da matéria orgânica (PODADERA, 2007).

Assim, o trabalho tem como objetivo avaliar a biodigestão do caldo de cana deteriorado e o uso do feixe de elétrons nesse processo afim de torná-lo mais eficiente, utilizando para isso ensaios em reatores do tipo batelada.

## **2. Objetivos**

O objetivo geral do trabalho foi avaliar o potencial de produção de metano e energético do caldo de cana-de-açúcar originado de canas que foram deterioradas. E verificar se o pré-tratamento com o uso do feixe de elétrons é eficiente para a digestão anaeróbia.

1. Avaliar o impacto da deterioração da cana-de-açúcar e o uso do feixe de elétrons, como pré-tratamento para o processo de digestão anaeróbia utilizando o caldo de cana-de-açúcar como substrato.
2. Obter parâmetros cinéticos para a produção de metano para os tratamentos estudados.
3. Avaliar a eficiência energética e potencial energético por meio do desempenho de produção de metano para cada tipo de caldo estudado.
4. Realização de estudo de caso para a usina processadora de cana-de-açúcar com o novo modelo de processo proposto.



### **3. Revisão Bibliográfica**

#### **3.1. Biorrefinarias**

A expansão mundial da produção de biocombustíveis nos últimos anos vem decorrente das consequências ambientais positivas em relação aos combustíveis fósseis e principalmente das flutuações no preço do barril de petróleo e sua dependência de comercialização a restritos países (MORAES et al., 2014). Nesse contexto o Brasil ocupa papel de destaque liderando a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar, onde do ponto de vista ambientalmente sustentável substituição dos combustíveis fósseis pelo bioetanol resultaria na diminuição dos Gases de Efeito Estufa (GEE), impulsionando assim a economia de baixo carbono (KLEIN et al., 2019).

O processamento da cana-de-açúcar no setor sucroenergético brasileiro consiste em um dos exemplos mais bem-sucedidos em relação ao conceito de biorrefinaria, onde uma ampla gama de produtos é extraída de uma única fonte de matéria-prima. Assim, os principais produtos comercializáveis do processo além do etanol são, o açúcar e a bioeletricidade (FUESS et al., 2021). O etanol e o açúcar são derivados de açúcares redutores extraídos em usinas, de modo que o desenho da planta permite a coprodução de ambos os produtos (destilarias anexas) ou a produção exclusiva de etanol (destilarias autônomas). O etanol de segunda geração também vem ganhando espaço no cenário atual, sua produção é baseada no uso de açúcares fermentáveis encontrados da fração lignocelulósica do bagaço, após adequadas etapas de pré-tratamento para o rompimento da lignina (JUNQUEIRA et al., 2017). Além do etanol de segunda geração o bagaço gerado após a extração do caldo é utilizado para a produção de bioeletricidade através da sua queima (FUESS et al., 2021)

No entanto, o modelo de processo apresenta limitações ecologicamente sustentáveis o consumo de óleo diesel usado como combustível na frota agrícola e de transporte da cana-de-açúcar nas usinas. Segundo Poveda (2019), o consumo do combustível fóssil, em uma usina que processa 10 milhões de tonelada de cana por ano/safra, chega a ser 17.496.000 de litros por safra. Contudo, Macedo (2004) que informam que o consumo de diesel para produzir 10 milhões de toneladas de cana sejam necessários cerca de 40 milhões de litros de diesel. Devido a distancias a serem percorridas pelo maquinário e frotas nas lavouras estradas. Levando assim, a cadeia produtiva

ter gastos elevados em relação a compra do combustível. (POVEDA, 2019; MACEDO et al., 2004).

### **3.2. Deterioração da cana-de-açúcar**

A deterioração da cana-de-açúcar é um dos problemas cruciais de uma usina produtora de açúcar e etanol que deve ser evitado ao máximo. Ela trás consigo a perda da sacarose, vários fatores são responsáveis por essas perdas como: qualidade da cana-de-açúcar, condições climáticas, variedade e principalmente a defasagem de tempo entre a colheita e a moagem (MISRA et al., 2020).

É um processo bioquímico seguido de uma invasão de microorganismos através das extremidades cortadas ou locais danificados do colmo. De acordo com as práticas, com o tempo em que as cana-de-açúcar são colhidas e deixadas no pátio da usina abre caminho para ampla invasão, crescimento e proliferação de microorganismo que causam perdas na quantidade de sacarose. Assim, quanto mais tempo a cana for deixada no pátio da usina pior será a sua qualidade quando chegar ao processamento (MISRA et al. 2016; SOLOMON, 2009).

A deterioração da cana-de-açúcar pode acontecer de duas principais formas. Por ação das enzimas invertases ácidas e neutras, que presentes no colmo da cana tem a tendência de aumentar após a colheita. Após a cana ser cortada as invertases perdem seu papel no crescimento vegetativo e colaboram para a inversão de sacarose em glicose e frutose durante o período de deterioração (EGGLESTON et al.; 2008). SOLOMON et al (2000) relata o aumento da atividade invertase ácida e neutra, após 72 horas de armazenamento da cana-de-açúcar foi relativamente proporcional ao aumento de açúcares invertidos (SOLOMON et al.; 2000).

Outra forma de deterioração que corresponde a cerca de 93% da degradação da cana-de-açúcar é a causada por microorganismos (EGGLESTON et al.; 2008). *Leuconostoc mesenteroides* são os principais microorganismos responsáveis pela biodeterioração. Pertencentes ao grupo das bactérias do ácido láctico, eles estão presentes no solo e mantidos em estreito contato com os tecidos da cana-de-açúcar. Assim, a infectam onde quer que ela seja cortada ou danificada. Por serem microorganismos anaerobicamente facultativos eles se multiplicam rapidamente, nos lugares

onde houve o corte ou o dando na planta. Bactérias desse grupo, consomem a sacarose como fonte de energia e a convertem em outros compostos como ácidos orgânicos, açúcares redutores, etanol e polímeros de cadeias longas complexas. Resultando assim na diminuição do teor de sacarose, pureza do caldo e pH. Os *Leucosnostoc* também se multiplicam rapidamente na forma anaeróbia, deste modo a cana coberta de lama se torna um bom ambiente para a sua proliferação. O que se torna também, um dos principais motivos de não se colher a cana em períodos chuvosos. (MISRA et al., 2020; SOLOMON, 2009).

Dentre os prejuízos econômicos que a deterioração trás podemos citar a redução na tonelagem da cana entre os produtores, uma vez que a cana é paga pela quantidade de Açúcares Totais Recuperáveis (ATR) (SOLOMON, 2009). Para as usinas além da baixa recuperação dos açúcares, a produção de dextranas, açúcares invertidos, ácidos orgânicos, interferem nos processos de produção de açúcar e etanol. A produção de gomas durante o processo de deterioração altera as características do caldo, causando o aumento da viscosidade prejudicando a transferência de calor do processo. O conjunto de todos esses fatores, torna o processamento de cana deterioradas ser extremamente prejudicial economicamente para a usina (EGGLESTON et al.; 2008).

As estratégias para a reduzir a deterioração tem-se o foco principalmente nas operações preliminares ao processo industrial. Como respeitar o tempo de maturação da cana, ou seja, ela deve estar totalmente madura e a redução máxima do tempo entre a colheita e a moagem. Ou, seja um bom planejamento de logística de colheita da cana-de-açúcar é de suma importância para evitar que cana deterioradas sejam processadas.

### **3.3. Logística de colheita de transporte da cana-de-açúcar para o processamento**

Como revisto anteriormente a cana-de-açúcar representa uma matéria-prima altamente perecível devido ao seu nível de biodeterioração, que pode ser afetada pela variedade, colheita e operações de pré ou pós-colheita. Sendo assim a cana deve ser colhida o mais próximo do ponto de maturação e o seu

cultivo requer um sistema bem planejado e coordenado que interfere incisivamente na qualidade do produto final da biorrefinaria. (SOLOMON, 2009)

A colheita da cana-de-açúcar evoluiu em sua grande parte da operação manual para operação mecanizada. Alguns estudos e elaboração de modelos matemáticos têm sido realizados para melhorar a eficiência e reduzir os custos envolvidos no processo da colheita da cana-de-açúcar, visando melhorar o suporte de decisão para otimizar o planejamento operacional e estimar a qualidade do processo de colheita (KHONG et al., 2019).

Tais estudos podem ser dividido em três níveis sendo eles, nível de planejamento, nível operacional de curto prazo e nível de problematização de roteamento de campo. No nível de planejamento se estende por todo período da safra, o principal objetivo é fazer com que a colheita seja o mais próximo possível do seu ponto de maturação. O nível operacional, são estudos realizados para as principais tomadas de decisões como as sequências e cronogramas da colheita. E por fim o roteamento de campo, onde a geometria do campo tem um impacto significativo na eficiência das máquinas agrícolas (KHONG et al., 2019).

No entanto, as operações com colheita podem representar cerca de 30% dos custos total de produção da cana-de-açúcar, o transporte também apresenta uma participação de mais um terço do custo total da produção. Portanto é de grande importância para as usinas produtoras e etanol, o planejamento logístico da colheita pois além da redução de custos, evita-se a deterioração da matéria-prima, que leva o processo a ter baixo rendimento (FILHO et al., 2021).

Todavia, as dimensões e a complexidade dificultam muito o alcance em se ter um planejamento logístico adequado para se ter o mínimo de perdas possíveis. Isso se deve em parte a quantidade limitada de maquinário para colher processar e transportar a cana, e em outra parte o tamanho da operação em termos de área plantada a ser colhida. Assim, é de grande importância buscar estratégias para otimizar ao máximo a produção para total aproveitamento da cana-de-açúcar nas biorrefinarias (FLORENTINO et al., 2018).

### 3.4. Processo de digestão anaeróbia e produção de biogás

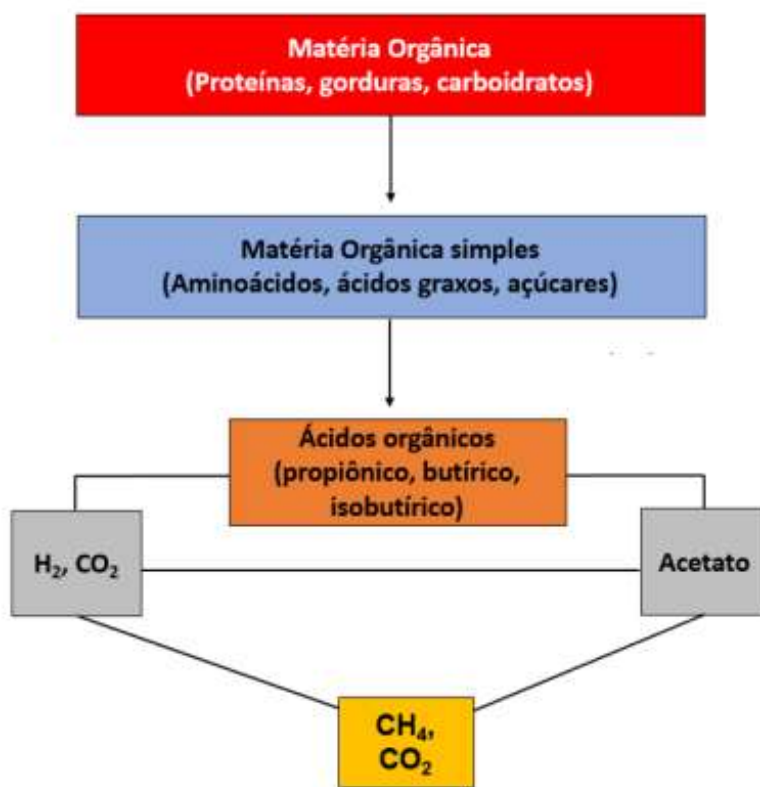
No contexto mostrado anteriormente, visando atender às necessidades de suprir com o consumo de combustíveis fósseis ainda existentes, otimizar o planejamento logístico da colheita da cana-de-açúcar sem prejudicar o potencial energético das usinas produtoras de etanol. A destinação de caldo de cana-de-açúcar que se deterioraram por atraso na colheita para o processo de digestão anaeróbia, vem como grande potencial visando inovar e melhorar o conceito de biorrefinaria existente no setor sucroenergético (FERREIRA et al., 2019)

A digestão anaeróbia (DA) é um processo biológico complexo, onde um consórcio de microrganismos, sensíveis ou completamente inibidos pelo oxigênio convertem matérias orgânicas em biogás, composto por uma mistura de metano (50-75%), dióxido de carbono (30-40%) e vestígios de outros constituintes (hidrogênio, sulfeto de hidrogênio e siloxanos). O biogás produzido através da DA pode ser valorizado energeticamente em uma instalação para a geração simultânea de calor e eletricidade ou ser purificado e convertido em biometano, podendo substituir o óleo diesel utilizado em máquinas e veicular (BORJA et al., 2016; SINIGAGLIA *et al.*, 2022).

A conversão de matéria orgânica em o biogás ocorre como uma sequência de quatro etapas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, em temperaturas mesofílicas (38°C) ou termofílicas (55°C), como mostrado na Figura 1. Em que cada uma das etapas é realizada por um grupo específico de microrganismos, que interagem de forma sintrófica, tornando assim a eficiência do processo bem sensível a parâmetros como pH, temperatura, acúmulo de ácidos orgânicos e presenças de compostos considerados inibitórios, como o enxofre (BALMANT et al., 2014; SARKER et al., 2019). A primeira etapa na hidrólise a matéria-orgânica complexa (carboidratos, proteínas e lipídeos) são convertidas em matéria-orgânica mais simples (aminoácidos, ácidos graxos e açúcares), essa fase é realizada pelos grupos das bactérias hidrolíticas fermentativas. A segunda etapa, também chamada de acidogênese, a matéria-orgânica mais simples é convertida em ácidos orgânicos (propiónico, butírico e isobutírico) além de haver a liberação de hidrogênio (H<sub>2</sub>) e acetato no meio, a etapa é realizada também pelo grupo das hidrolíticas fermentativas. A terceira etapa, conhecida como acetogênese

temos a formação de acetato por duas vias. Ele pode ser formado pela conversão dos ácidos orgânicos pelas produtoras de acetato ou formado pelas consumidoras de hidrogênio, que utilizam além dos ácidos orgânicos o hidrogênio para a síntese do ácido acético. Na última etapa, a metanogênese é que temos a formação do metano, ele poder ser produzido através das arqueas metanogênicas utilizadoras de hidrogênio ou então ser produzido pelo arqueas metanogênicas acetoclásticas, que utilizam o acetato para a produção do metano (WHITTLE et al., 2014).

Figura 1: Etapas do processo de digestão anaeróbia



Fonte: Adaptado de CHERNICHARO (2007)

Atualmente a digestão anaeróbia é a tecnologia consolidada como opção de tratamento para remoção de cargas orgânicas dos resíduos agroindustriais, e produção de biogás. No contexto do setor sucroenergético a biodigestão está ligada ao tratamento da vinhaça, resíduo gerado pela produção de etanol (SANTOS et al., 2019). No entanto, estudos realizados por FUESS et al, (2020) e FUESS et al, (2021) demonstram que a digestão anaeróbia do caldo de cana-de-açúcar e melaço, substratos com maiores

teores de açúcares é possível aproveitar frações orgânicas mais nobres da cana-de-açúcar e com isso proporcionar melhor aproveitamento do substrato com relação a extração de energia (FUESS, et al., 2020; FUESS et al., 2021).

No entanto também relator por FUESS et al (2021) o caldo de cana-de-açúcar por conter maiores porções de carboidratos podem levar reatores alimentados com caldo de cana-de-açúcar a possível saturação pelo acúmulo de ácidos voláteis. Isso porque o coeficiente de populações degradantes de carboidratos podem ser maior que a biomassa degradante dos ácidos voláteis (FUESS, 2021 et al., CHERNICHARO, 2007).

Ao analisarmos a composição do caldo deteriorado, principalmente suas concentrações de açúcares e sólidos solúveis é notável que ao ser envelhecido a concentração de carboidratos diminui e o teor de sólidos solúveis aumenta. Por consequência da conversão da sacarose principalmente em ácidos orgânicos (MISRA et al., 2020). Assim alinhar a deterioração do caldo de cana-de-açúcar a outra técnica que também há liberação dos ácidos orgânicos como o uso do feixe de elétrons, pode ser uma estratégia para um possível adiantamento das etapas da digestão anaeróbia presentes no caldo de cana-de-açúcar e com isso diminuir as populações degradantes de carboidratos.

### **3.5. Radiação ionizante: O uso do feixe de elétrons para liberação de ácidos orgânicos**

Radiações ionizantes é o nome dados aos elétrons, raios gama provenientes de isótopos radioativos, e raios X gerados nos aceleradores. Quando há interação com produtos, as radiações ionizantes perdem energia ao colidirem com os elétrons orbitais que constituem estes produtos. Os elétrons, por sua vez podem ser excitados adquirindo um nível a mais de energia ou expulsos de suas orbitas e acabam colidindo com outros elétrons orbitais (RELA, 2003; SILVA, 2019).

O feixe de elétrons é uma energia ionizante, produzida em aceleradores de elétrons. Nestes sistemas temos um potencial de alta voltagem entre um cátodo e um ânodo em um tubo de vácuo. Onde temos um feixe de elétrons produzidos emitido pelo cátodo, chamado de raios catódicos ou raios eletrônicos, como o esquema representado na Figura 1 (RELA, 2003; SILVA, 2019).

Quando absorvidas por matérias, radiações ionizantes providas de raios gama ou feixe de elétrons, são capazes que quebrar ligações químicas cujos produtos podem ser os íons (eletricamente carregados) ou os neutros (livre de radicais). Estes podem causar reações, que promovem alterações no material que foi irradiado, reações estas conhecidas como radiólises, que podem causar a destruição de microrganismos, insetos e parasitas (FELLOWS, 2018).

Em produtos com alto teor de água (maior que 60%), a radiação ionizante é absorvida pela água, componente de maior concentração. Assim pode-se provocar a formação de radicais, ( $\text{OH}^\cdot$ ), elétrons solvatados ( $e_{\text{aq}}$ ), átomos de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Estes radicais por sua vez, interagem com os componentes do produto, interação esta chamada de secundária (AL-ASSAF et al., 2016, SILVA, 2019).

A radiação dos carboidratos é complexa, devido a ampla variedade de produtos radiolíticos. Dos radicais livres produzidos pela radiação de sistemas aquosos, o radical hidroxila ( $\text{OH}^\cdot$ ) é de principal importância na radiólise dos carboidratos. Ele tem atuação na remoção de um hidrogênio ligado ao átomo de carbono, assim o radical formado pode reagir provocando a formação de outros compostos. (PODADERA, 2007).

A radiação ionizante ao entrar em contato com carboidratos gera produtos radiolíticos que consistem principalmente de ácidos e compostos carbonílicos (PODADERA, 2007; SILVA, 2019). O pH do meio também influencia as mudanças radiolíticas de um sistema, influenciando a natureza dos compostos gerados. O pH ácido favorece o desaparecimento do  $e_{\text{aq}}$  e o pH alcalino favorece a sua formação. Dessa forma o potencial de hidrogênio em que o meio se encontra favorece ou não a formação de outras moléculas quando a radiação ionizante entra em contato com os carboidratos (THAKUR et al., 2009).



## **4. Materiais e Métodos**

### **4.1. Locais de Execução da Pesquisa**

As atividades de pesquisa estão foram realizadas Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) do IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares), em parceria com o CENA/USP (Centro de Energia Nuclear na Agricultura) e a ESALQ/USP (Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”), através do Departamento de Agroindústria, Alimentos e Nutrição (LAN) – Setor de Açúcar e Álcool, no Laboratório de Tecnologia Sucoenergética e Bioenergia (LTSBio). Nas instalações do CTR-IPEN foram conduzidos os pré-tratamentos utilizando o feixe de elétrons nos caldos de cana-de-açúcar e no LTSBio (ESAQL/USP) foram conduzidos além do preparo da matéria-prima os ensaios de Potencial Bioquímico de Metano.

### **4.2. Substrato – Caldo de Cana-de-açúcar**

As amostras de cana-de-açúcar foram coletadas em uma estação experimental na região de Piracicaba-SP (Figura 1), após a coleta todos os colmos foram desfibrados, utilizando um desfibrador do tipo forrageiro. Após essa etapa as canas foram separadas em dois lotes, onde o primeiro lote após a desfibração teve seu caldo foi extraído com o auxílio de uma prensa hidráulica (Figura 2) no mesmo dia da coleta na estação experimental, o que então chamamos de caldo de cana-de-açúcar “*in natura*” (CN). Já o segundo lote os colmos de cana-de-açúcar defibrados foram armazenados em estufa a 25°C (Figura 3), a fim de simular um processo de deteoriação da cana-de-açúcar no pátio de uma usina. Após esse período o caldo também foi extraído com o auxílio da mesma prensa hidráulica, então temos o caldo que chamamos de caldo deteriorado (CD).

Figura 1: Cana colhida para extração do caldo



Fonte: Acervo pessoal

Figura 2: Extração do caldo utilizando a prensa hidráulica



Fonte: Acervo Pessoal

Figura 3: Cana-de-açúcar desfibrada armazenada a 25°C



Fonte: Acervo pessoal

### 4.3. Pré-tratamento utilizando o feixe de elétrons

A irradiação das amostras foi realizada no Centro Tecnológico de Radiações (CTR) do Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN – CNENSP). As amostras foram irradiadas pelo Acelerador Industrial de Elétrons do tipo Dynamitron – Job 188, modelo DC 1500/25/4, fabricado pela empresa RDI- Radiation Dynamics Incorporation®.

Para tratar as amostras utilizando o feixe de elétrons, o caldo foi alocado em recipientes de borosilicato (marca Pyrex®) e revestidos por filmes plásticos de 0,01 mm de espessura. Cada recipiente recebeu o volume de 270 ml de amostra, o que permitiu formar uma lâmina de caldo de cana-de-açúcar de 4 mm de altura. (Figura 4). O Acelerador de Elétrons foi fixado a energia, largura e corrente do feixe elétrons foi de 1,5 MeV, 112 cm e 5,61 mA, respectivamente. A velocidade de deslocamento da bandeja sob a fonte de feixe de elétrons foi  $6,72 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ , proporcionando uma dose 5 kGy por cada vez que passava sob a referida fonte (Figura 5). As doses de radiação aplicadas aos respectivos tipos de caldo foram as descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Doses de radiação aplicadas conforme os tratamentos de interesse.

<b>Amostras</b>	<b>Dose de radiação</b>	<b>Nº de passagens pelo feixe de elétrons</b>
Caldo in natura 10 (CN10)	10 kGy	2
Caldo in natura 20 (CN 20)	20 kGy	4
Caldo deteriorado 10 (CD 10)	10 kGy	2
Caldo deteriorado 20 (CD 20)	20 kGy	4

Figura 4: Bandejas prontas para o pré-tratamento com feixe de elétrons



Fonte: Acervo pessoal

Figura 5 : Feixe de elétrons para o pré-tratamento



Fonte: Acervo pessoal

#### **4.4. Caracterização do substrato**

##### **4.4.1. Carga orgânica**

A carga orgânica foi determinada pelo método colorimétrico, de acordo com Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012), utilizando duas soluções, sendo uma de  $K_2Cr_2O_7$  (2%) +  $HgSO_4$  (3%) acidificada com  $H_2SO_4$  (solução A) e outra de  $Ag_2SO_4$  (1%) em  $H_2SO_4$  (solução B). Em 1 tubo com tampa (rosca) foi adicionado 1,20 mL da solução A + 2,80 mL da solução B + 2 mL da amostra diluída. Para caracterizar a caldo de cana-de-açúcar foi necessário diluir 500 vezes.

Posteriormente os tubos foram levados para um termo-reator, marca Hanna®, modelo HI 83099, durante duas horas sob 150 °C. Após o término da digestão foi necessário esperar a temperatura baixar até 120 °C para retirar os tubos e colocá-los em um ambiente escuro até esfriar completamente. Após o resfriamento foi realizada a leitura da cor, em um leitor de COD and Multiparameter Photometer da marca Hanna Instruments®.

A eficiência de remoção da matéria orgânica ( $ER_{DQO}$ ) de DQO foi determinada pela Equação 11 (COLARES; SANDRI, 2013).

$$ER_{DQO} = \left( \frac{DQO_{inicial} - D_{final}}{DQO_{inicial}} \right) * 100 \quad (1)$$

#### 4.4.2. Sólidos Totais (ST) e voláteis (SV)

O teor de sólidos voláteis do inóculo e substrato foram analisados seguindo o protocolo de APHA (2012), em triplicadas para cada amostra. Para a análise de sólidos totais primeiramente os cadinhos eram pesados vazios e logo após 4,0g de amostra era inserida em cada cadinho e incubada em estufa a 105°C por 24 horas. Então se pesava, após o tempo de incubação e o teor de ST era calculado de acordo com a Equação 12

$$ST (\%) = \frac{\text{Peso } 105^{\circ}C - \text{Peso cadinho vazio}}{\text{Peso da amostra} - \text{Peso do cadinho vazio}} \quad (2)$$

Para a análise do teor de sólidos voláteis após a pesagem os cadinhos com as amostras secas, eram calcinados em mufla a 550°C por 2 horas e pesados novamente e o teor de SV era calculado de acordo com a Equação 13

$$SV (\%ST) = \frac{\text{Peso } 105^{\circ}C - \text{Peso } 550^{\circ}C}{\text{Peso } 105^{\circ}C - \text{Peso cadinho vazio}} \quad (3)$$

#### 4.4.3. Potencial de Hidrogênio (pH)

Foi utilizado um pHmetro da marca Phox P50, para analisar o pH dos substratos seguindo recomendações do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA; AWWA & WEF, 2012).

#### 4.4.4. Carboidratos

Os teores de carboidratos (sacarose, frutose e glicose) foram analisados por cromatográfica iônica, utilizando o cromatógrafo de íons modelo IC 930

Compact, marca Metrohm®, com detector amperométrico e coluna MetrosepCarb 1. Para análise, foi utilizada a solução de NaOH 100 mol L<sup>-1</sup> como eluente, em velocidade de fluxo de 1 mL minuto<sup>-1</sup>, sob temperatura do forno de 35°C (EITH, et al., 2006).

#### **4.4.5. Teor de Ânions**

As determinações das concentrações de cloreto, nitrato, nitrito, fosfato e sulfato presentes nos substratos foram realizadas por cromatografia iônica seguindo-se a metodologia descrita pelo fabricante (EITH, et al., 2006). Primeiramente, realizou-se a centrifugação de 14 mL da amostra sob 860 g, durante 10 minutos, posteriormente e filtradas em unidades filtrantes de 0,45 µm.

Para as análises foi utilizado um cromatógrafo de íons modelo IC 930 Compact da *Metrohm®*, equipado com a coluna Metrosep A Supp 5 250/4.0, à 25 °C. O sistema cromatográfico utilizado foi composto por uma solução de carbonato de sódio 3,2 mM e bicarbonato de sódio 1,0 mM sob fluxo de 0,7 mL min<sup>-1</sup>, sendo injetado 20 µL de amostra. Juntamente com uma solução de supressão, composta por ácido sulfúrico 100 mM.A. O tempo da corrida cromatográfica foi 28 minutos.

#### **4.4.6. Teor de Cátions**

Foram determinadas as concentrações de Lítio, Cálcio e Sódio por cromatografia iônica seguindo a metodologia descrita por EITH, et al. (2006), utilizando cromatógrafo de íons modelo IC 930 Compact da *Metrohm®*, equipado com a coluna Metrosep C4 250/4.0, à 30° C e detector de condutividade.

#### **4.4.7. Ácidos Orgânicos**

Foram analisadas as concentrações de ácido acético e láctico para a caracterização dos caldos de cana-de-açúcar. Primeiramente, realizou-se a centrifugação de 14 mL da amostra sob 860 g, durante 10 minutos, posteriormente foram diluídas 5 vezes e filtradas em unidades filtrantes de 0,45 µm.

Foi utilizado um cromatógrafo de íons, modelo IC 930 Compact, marca *Metrohm®*, equipado com coluna Metrosep OrganicAcid e detector de condutividade. O Sistema cromatográfico utilizado foi: solução eluente de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0,5 mM + 15 % de acetona, com fluxo de 0,5 mL min<sup>-1</sup>,

sob 25 °C e 20 µL de amostra, juntamente com uma solução de regeneração do supressor químico de 20 mM de Cloreto de Lítio (LiCl). O tempo da corrida cromatográfica foi de 27 minutos.

#### **4.5. Inóculo**

O inóculo utilizado foi coletado de um reator anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) em uma escala real para o tratamento de águas residuais de aves.

A utilização para esse desse tipo de inóculo teve como objetivo proporcionar diversidade microbiana aos substratos que foram avaliados nesse estudo. Por ser tratar de um lodo granular, para garantir a homogeneidade do inóculo nos tratamentos este foi triturado com o auxílio de mixer por um minuto.

O inóculo também foi aclimatado na temperatura de trabalho do ensaios (38°C), afim de garantir que todo o substrato presente no lodo fosse consumido.

##### **4.5.1. Caracterização do inóculo**

A caracterização do inóculo foi realizada de acordo com teor de sólidos totais e sólidos voláteis como descrito no item 4.4.2.

#### **4.6. Ensaios do potencial bioquímico de metano em bateladas**

Os ensaios de biodigestão nos reatores em batelada foram realizados, utilizando frascos com o volume de 500 mL. Para a certificação correta do volume do frasco, este foi preenchido de água e o volume foi em uma proveta, resultado assim em um volume de 500mL. Dessa forma foi definido o volume útil de 150 mL (30%) contendo o inóculo e substrato e 350 mL (70%) para o headspace, para a realização dos ensaios. Para validação do ensaio foi utilizado a celulose microcristalina como padrão como sugere (HOLLINGER et al., 2016). E realizado também análises contendo somente o inóculo no frasco para que então o volume de biogás produzido por ele somente fosse subtraído do volume total da produção dos tratamentos.

Os caldos de cana-de-açúcar in natura e deteriorado, que passaram ou não pelo processo de pré-tratamento utilizando o feixe de elétrons foram diluídos em uma concentração de 30 gDQO.L<sup>-1</sup>. Para cada caldo de cana-de-açúcar estudado, para o inóculo e a celulose microcristalina, foram realizadas análises em triplicata. Sendo assim o sistema em batelada foi montado com um total de 24 frascos.

A inoculação dos reatores foi realizada, com a quantidade de inóculo e substrato adicionadas em cada reator com RIS (Relação inóculo/ substrato) de 2:1 com base nos sólidos voláteis do inóculo ( $34,0 \text{ gSV/ Kg}^{-1}$ ) e substrato. Sendo que para o cálculo do substrato, considerou o teor de sólidos voláteis na diluição de  $30 \text{ gDQO L}^{-1}$  de substrato ( $\text{CN}$ ;  $\text{CN}_{10}$  e  $\text{CN}_{20} = 35,1 \text{ gSV Kg}^{-1}$ ) e ( $\text{CD}$ ;  $\text{CD}_{10}$ ;  $\text{CD}_{20} = 38,4 \text{ gSV Kg}^{-1}$ ). Então o inóculo e os substratos foram pesados em balança semi-analítica e os caldos tiveram seu volume medido em paralelo a pesagem.

Por fim após a etapa de inoculação os reatores passaram por um processo de passivação do meio com Nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) de 1 minuto, para garantir as condições anaeróbias do processo expulsando assim o oxigênio presente no meio. Em seguida os sistemas foram vedados com rolhas de borracha, proporcionando assim a completa vedação dos frascos. E finalmente, incubados em agitação de 60 rpm a temperatura constante de  $38^\circ\text{C}$  (mesófila) respectivamente. As triplicatas foram monitoradas durante 840h. Os sistemas com os 24 reatores incubados podem ser visualizados na Figura 6.

Figura 6: Sistemas dos reatores em bateladas montados para estudos



Fonte: Acervo pessoal



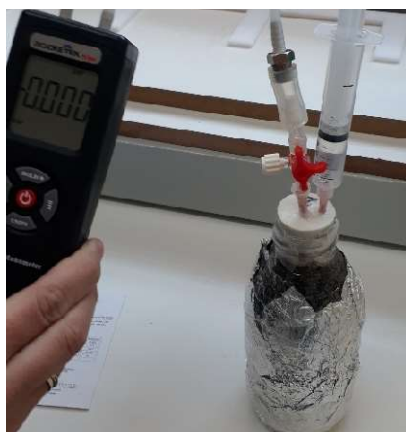
#### 4.7. Amostragem e composição do biogás.

As amostragens da fase gasosa (volume e composição do biogás) foram realizadas com periodicidade baseada na resposta do sistema em termos de produção de biogás. Os esforços com a amostragem variaram em torno de 3 a 2 vezes nos dois primeiros dias e 1 vez por dia a cada após o terceiro dia. O biogás formado no headspace foi coletado e medido com uma seringa de 60 mL e com o auxílio de um manômetro digital Rocketek TL100 anexado também ao sistema, ao ser indicado que a pressão interna dentro do frasco se encontrava em zero, era constatado que todo o biogás foi coletado, como pode ser observado na Figura 7.

A composição do biogás foi analisada através da determinação da concentração de metano no biogás formado no processo de digestão anaeróbia. Essa análise foi realizada por cromatografia de fase gasosa, com o auxílio do cromatógrafo gasoso modelo CG-2014 da *Shimadzu*®, equipado com detector de ionização em chamas “Flame Ionization Detector”. Seguindo as recomendações do fabricante (SHIMADZU, 2014) para a realização das análises: Nitrogênio (N<sub>2</sub>) como gás de arraste, com fluxo constante de 10,0 mL min<sup>-1</sup>. Coluna SH-Rt-Q-BOND, sob temperatura de 150° C e fluxo de 2,00 mL min<sup>-1</sup>. Temperatura do injetor e do detector de 250 °C. E a aquisição dos dados através do *software GC Solution*®.

No presente trabalho, as coletas do biogás seguiram até o momento em que a curva de produção acumulada de metano atingiu o patamar de estabilidade. Neste caso o sistema foi considerado estável quando diferença de produção do biogás nos dois últimos pontos coletados foi menos que 1%.

Figura 7: Volume do biogás sendo coletado e medido



Fonte: Arquivo Pessoal

#### 4.9. Análises após o ensaios de digestão anaerobia em batelada

Após os ensaios, foram realizadas as análises de carga orgânica e ácidos orgânicos

#### 4.8. Análise dos resultados

Os dados obtidos relacionados às análises de produção de biogás e volume de metano, foram tratados em um software de análise de dados e gráficos científicos, MicroCal Origin Pro 8.0 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA). Através deste, obtiveram os gráficos referentes ao volume acumulado de metano produzido em função do tempo.

Além de ser utilizado para avaliar o volume de metano produzido ao longo do tempo o software OriginPro 8.0 também foi usado para obtenção dos parâmetros cinéticos de produção de metano, aplicando-se a regressão não-linear nos gráficos mencionados anteriormente. Sendo obtidos a partir do ajuste da curva de produção de metano ao longo do experimento ao modelo de Gompertz. (SHAKERI YEKTA et al., 2017). A Equação 4 representa o modelo ajustado, bem como os parâmetros obtidos.

$$VCH_4 = P * \exp \left( - \exp \left( \frac{Rm * e^{*(L-t)}}{p} + 1 \right) \right) \quad (4)$$

Onde na Equação 14  $VCH_4$  é a produção acumulada de metano ( $NmLCH_4$ ),  $P$  é o potencial de produção de metano  $Rm$  é a taxa máxima de produção,  $e$  é o número de Euler (2,71828),  $L$  é a fase de adaptação.

Além disso foi realizada a análise de rendimento de metano ( $MY$ ) para cada substrato proposto no trabalho. Definido como o volume de metano produzido referente a quantidade de matéria orgânica consumida pela atividade bioquímica metanogênica de cada reator. Rendimento esse expresso por  $mL CH_4 g^{-1}DQO$ , foi calculado utilizando a Equação 5 (SANTOS et al., 2019)

$$MY = \frac{VCH_4}{(DQO_i - DQO_f) * V_{sub}} \quad (5)$$

Onde,  $MY$  é o rendimento da digestão anaerobia ( $NmLCH_4 gDQO^{-1}$ ),  $VCH_4$  é o volume acumulado de metano ( $NmL CH_4$ ) durante o ensaio,  $DQO_i$  ( $gDQO L^{-1}$ ) é a carga orgânica inicial e  $DQO_f$  ( $gDQO L^{-1}$ ) é a carga orgânica final e  $V_{sub}$  (L) é o volume do substrato adicionado ao processo de digestão anaeróbia.

#### 4.19. Avaliação do potencial energético

Com os resultados obtidos experimentalmente quanto a produção de metano e consumo de matéria orgânica dos ensaios realizados. Realizou-se a avaliação do potencial energético para cada substrato que passaram ou não pelo processo de pré-tratamento Equação 6 (SANTOS et al., 2019).

$$EP_{DA} = DQO_s * ER_{DQOs} * MY * SRP * PCI_{CH_4} \quad (6)$$

Onde  $EP_{DA}$  é o potencial energético da digestão anaerobia ( $MJ\ Ton^{-1}$ ),  $DQO_s$  é a orgânica do substrato ( $Kg\ DQO\ m^{-3}$ ),  $ER_{DQOs}$  é a eficiência de remoção da matéria orgânica (adimensional),  $MY$  é o rendimento ( $Nm^3CH_4\ KgDQO^{-1}$ ),  $SRP$  taxa de produção do substrato ( $m^3\ Ton^{-1}$ ) e  $PCI_{CH_4}$  é o menor poder calorífico do metano ( $MJ\ Nm^{-3}CH_4$ ).

#### 4.10. Análise estatística

O experimento foi realizado em deleniamento em blocos casualizados, com 6 tratamentos e 3 repetições. Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e posteriormente, as médias foram comparadas através do Teste de Tukey, ao nível de significância de 5%, com auxílio do software R.4.2.0®.

#### 4.11. Estudo de caso

Com os resultados obtidos em relação ao potencial energético da digestão anaeróbia foi realizado um estudo de caso considerando uma usina de médio porte, que processa 2 milhões de toneladas de cana-de-açúcar por safra. Foi avaliado o potencial energético ( $EP_{DA\ safra}$ ), se 10% da produção de matéria-prima (200 000 ton/safra) fossem destinadas a produção de biometano, o que o impactaria no consumo de diesel na etapa de colheita e transporte da usina durante a safra. Dessa forma os cálculos foram realizando seguindo a Equação 7.

$$EP_{DA\ safra} = 200\ 000 * EP_{DA} \quad (7)$$

Onde,  $EP_{DA\ safra}$  é o potencial energético (GJ/Safra) e  $EP_{DA}$  é o pontencial energético da digestão anaeróbia do tratamento (MJ/Ton).

Para o cálculo do impacto no consumo de diesel, foi considerado o valor energético do diesel de 36 MJ/L (CEGÁS, 2022) e 4L de diesel são necessários para produzir 1 tonelada de cana-de-açúcar (MACEDO, 2004). Dessa forma os dados energéticos com o diesel para tonelada de cana são de 144 MJ/Ton.

Logo o valor de consumo energético na safra de uma usina padrão é calculada pela Equação 8.

$$E_{prod} = 144 * Prodsafra \quad (8)$$

Onde  $E_{prod}$  é a energia necessária para produção da cana-de-açúcar em uma safra (GJ/safra) e Prodsafra é a produção em milhões de toneladas por safra (Ton/safra).

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1. Caracterização físico-química dos caldos antes e depois do pré-tratamento com feixe de elétrons

Como descrito no item 4.4 primeiramente foi realizadas a caracterização dos substratos que passaram ou não pelo pré-tratamento com o feixe de elétrons, sendo os resultados dos parâmetros analisados apresentados na Tabela 2.

Alguns parâmetros como Teor de sólidos solúveis (Brix) e carboidratos ( $\text{g.L}^{-1}$ ), apresentaram resultados diferentes quando houve a deterioração da cana-de-açúcar, no entanto não sofreram alterações ao passarem pelo pré-tratamento com o feixe de elétrons. Com relação ao Brix após a deterioração da cana-de-açúcar, foi observado um aumento dos caldos que se estavam em estado “*in natura*” (20,06 ; 19,16; 19,2 °Brix) para os que estavam deteriorados (29,3; 27,2; 26,8 °Brix), o acréscimo nos valores pode ser atribuído a formação de açúcares redutores e dextranos produzidos durante o processo de deterioração (MISRA et al., 2016). Resultados semelhantes foram encontrados por (SAXENA et al., 2010), que correlacionou a taxa de degradação da sacarose com o aumento da produção de Brix entre outros parâmetros. Em seus estudos encontrou aumento de 20 °Brix para 23 Brix° após 48h de deterioramento menores ao vistos nesse trabalho, o que pode ser explicado pela variedade da matéria-prima utilizada nos ensaios. Com relação ao pré-tratamento não houve diferença significativa entre o valores de Brix nos caldos, o que também foi constatado por Podadera (2007) em seus estudos utilizando o feixe de elétrons para a irradiação do açúcar líquido invertido utilizando doses de 5 a 50kGY.

Com relação aos carboidratos ( $\text{g.L}^{-1}$ ) observou-se que também que os caldos “*in natura*” (24,77; 24,44 e 25,71  $\text{g.L}^{-1}$ ) apresentaram maiores teores aos caldos que passaram pela deterioração (15,70; 14,91 e 15,0  $\text{g.L}^{-1}$ ), isso pois o

processo de envelhecimento leva a perda principalmente da sacarose. Diminuição essas que podem ser causadas principalmente pelas bactérias *Leuconostoc*, que utiliza o açúcar como fonte de energia e converte em vários outros compostos como ácidos orgânicos, açúcares redutores (SOLOMON, 2009; MISRA, 2016). O pré-tratamento com o feixe de elétrons, não alterou os valores a concentração de carboidratos nos caldos o que também foi observado em outros estudos por SILVA (2019) e CALEGARI (2021) que irradiaram mosto derivado de caldo de cana utilizado o feixe de elétrons em dose de 10kGy e 20 kGy e não constataram alteração na concentração de carboidratos depois da irradiação.

Observou-se também a alteração do pH ao compararmos os caldos “*in natura*” (5,43; 5,43 e 5,44) com os caldos deteriorados (3,13, 3,12 e 3,12) pois o processo no processo deterioração os o consumo da sacarose pelos microorganismos leva a produção de ácidos, principalmente o ácido acético que atua incisivamente na diminuição do pH. (SOLOMON, 2009). Entre os pré-tratamentos com o uso do feixe de elétrons não houve diferença significativa no pH.

Com relação a carga orgânica (gDQO.L<sup>-1</sup>) ao compararmos os caldos “*in natura*” e deteriorado (CN e CD) houve um aumento significativo de 25,5% que pode ser atribuído ao fato da formação de açúcares redutores e dextranos, como o aumento do teor de sólidos solúveis e o que também se aplica ao aumento de 13,3% dos sólidos voláteis (MISRA et al., 2016). Observou-se também a diminuição da carga orgânica nos tratamentos que passaram pelo pré-tratamentos com o feixe de elétrons. Isso se deu provavelmente em decorrência dos produtos radiolíticos formados pela ionização dos carboidratos (PODADERA , 2007).

Com relação a caracterização dos ânions (cloreto, nitrato, nitrito, fosfato e sulfato) permaneceram sem diferença significativa entre todos os tratamentos, no entanto o ânion de sulfato ao observamos os caldos que foram submetidos pelo processo de deterioração houve a diminuição na sua concentração de 65,7%. O que se pensando em um processo de digestão anaeróbia para a produção de metano seria algo , pois o sulfato é considerado um agente inibidor da metanogênese. O sulfato favorece o crescimento das bactérias redutoras de sulfato, estas por sua vez compentem os as aqueas

pelo acetato. No entanto ao invés de produzirem o metano, sintetizam o hidrogênio de sulfeto, gás tóxico e corrosivo que prejudica a qualidade do biogás (SARKER et al., 2019).

Com relação os cátions (lítio, cálcio e sódio) não apresentaram diferença significativa após os caldos passarem pelo processo de deterioração e pelo pré-tratamento com o feixe de elétrons.

Tabela 2: Caracterização dos substrato para o ensaio em reatores bateladas

Determinações	C.N	C.N.10 kGY	C.N.20 kGY	C.D	C.D.10kGY	C.D.20 kGY
Brix	20,06 <sub>a</sub>	19,16 <sub>a</sub>	19,2 <sub>a</sub>	29,3 <sub>b</sub>	27,2 <sub>b</sub>	26,8 <sub>b</sub>
pH	5,48 <sub>a</sub>	5,41 <sub>ab</sub>	5,40 <sub>b</sub>	3,13 <sub>c</sub>	3,12 <sub>c</sub>	3,12 <sub>c</sub>
Carboidratos (g L <sup>-1</sup> )	24,777 (±0,277) <sub>a</sub>	24,445 (±1,272) <sub>a</sub>	25,710 (±0,103) <sub>a</sub>	15,707 (±0,004) <sub>b</sub>	14,919 (±0,318) <sub>b</sub>	15,097 (±0,034) <sub>b</sub>
SV(Kg SV Kg <sup>-1</sup> )	233,021 (±0,522) <sub>a</sub>	232,657 (±42,554) <sub>a</sub>	234,282 (±19,094) <sub>a</sub>	268,778 (±0,405) <sub>b</sub>	267,766 (±0,592) <sub>b</sub>	264,574 (±0,760) <sub>b</sub>
Carga orgânica (gDQO L <sup>-1</sup> )	226,32 (±68,53) <sub>a</sub>	200,95 (±52,82) <sub>b</sub>	192,91 (±0,71) <sub>b</sub>	303,46 (±21,43) <sub>c</sub>	291,93 (±14,89) <sub>d</sub>	274,84 (±10,37) <sub>d</sub>
Cloreto (mg L <sup>-1</sup> )	79,767 (±0,13) <sub>a</sub>	72,642 (±0,28) <sub>a</sub>	72,202 (±0,27) <sub>a</sub>	76,803 (±0,66) <sub>a</sub>	77,133 (±0,27) <sub>a</sub>	78,688 (±0,37) <sub>a</sub>
Nitrato (mg L <sup>-1</sup> )	20,19 (±0,016) <sub>a</sub>	20,18 (±0,410) <sub>a</sub>	20,09 (±0,256) <sub>a</sub>	18,81 (±0,371) <sub>a</sub>	19,16 (±0,145) <sub>a</sub>	19,67 (0,170) <sub>a</sub>
Nitrito (mg L <sup>-1</sup> )	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Fosfato (mg L <sup>-1</sup> )	27,053 (±0,119) <sub>a</sub>	27,583 (±0,123) <sub>a</sub>	25,04733 (±0,066) <sub>a</sub>	10,159 (±0,421) <sub>b</sub>	10,150 (±0,009) <sub>b</sub>	10,31233 (±0,118) <sub>b</sub>
Sulfato (mg L <sup>-1</sup> )	32,358 (±0,018) <sub>a</sub>	32,1263 (±0,969) <sub>a</sub>	28,889 (±3,081) <sub>b</sub>	11,07 (±0,381) <sub>c</sub>	10,428 (±0,004) <sub>c</sub>	9,489 (±0,267) <sub>c</sub>
Lítio (mg L <sup>-1</sup> )	21,443 (±0,050) <sub>a</sub>	21,167 (±0,038) <sub>a</sub>	21,398 (±0,017) <sub>a</sub>	21,317 <sub>a</sub>	21,132 (±0,074) <sub>a</sub>	21,341 (±0,078) <sub>a</sub>
Cálcio (mg L <sup>-1</sup> )	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sódio (mg L <sup>-1</sup> )	ND	ND	ND	ND	ND	ND

CN:caldo in natura; CN10: caldo in natura irradiado com dose 10 kGy; CN20: Caldo in natura irradiado dose 20 kGy; CD: caldo deteriorado; CD10: caldo deteriorado irradiado dose 10 kGy e CD20: caldo deteriorado irradiado dose 20 kGy. ND: Não detectado. Médias de um mesmo parâmetro seguidas de letras minúsculas diferentes, na mesma linha, diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey, ao nível de significancia de 5% ( $p \geq 0,05$ ). Entre parêntese encontra a variância de cada tratamento.

Além da caracterização geral dos caldos antes e depois do pré-tratamento também foi realizado a análise dos ácidos orgânicos (ácido láctico, acético), afim de entender se o pré-tratamento foi eficiente na produção de ácidos orgânicos, visto que esses metabólitos interferem direta ou indiretamente no processo de produção de biogás. Os resultados obtidos estão representados na Tabela 3.

Tabela 3 – Caracterização dos ácidos orgânicos presentes nos caldo “in natura” e deteriorado que passaram ou não pelo pré-tratamento de feixe de elétrons.

Ácidos Orgânicos (mg L <sup>-1</sup> )	CN	CN10	CN20	CD	CD10	CD20
Ácd. Láctico	0 <sub>a</sub>	0,209 (±5,2.10 <sup>-6</sup> ) <sub>a</sub>	0,402 (±8,23.10 <sup>-5</sup> ) <sub>a</sub>	1,230 (±0,127) <sub>b</sub>	2,296 (±0,003) <sub>c</sub>	3,401 (±0,005) <sub>d</sub>
Ácid Acético	1,694 (±0,0008) <sub>a</sub>	1,76 (±8,4.10 <sup>-5</sup> ) <sub>b</sub>	1,803 (±8,3.10 <sup>-6</sup> ) <sub>b</sub>	10,062 (±0,00012) <sub>c</sub>	10,406 (±0,0009) <sub>d</sub>	10,824 (±0,0035) <sub>e</sub>

CN:caldo in natura; CN10: caldo in natura irradiado com dose 10 kGy; CN20: Caldo in natura irradiado dose 20 kGy; CD: caldo deteriorado; CD10: caldo deteriorado irradiado dose 10 kGy e CD20: caldo deteriorado irradiado dose 20 kGy. ND: Não detectado. Médias de um mesmo parâmetro seguidas de letras minúsculas diferentes, na mesma linha, diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey, ao nível de significância de 5% ( $p \geq 0,05$ ). Entre parêntese encontra a variância de cada tratamento.

A concentração de ácido láctico, não foi alterada significativamente entre os caldos “in natura” que passaram pelo pré-tratamento. No entanto, os caldos que passaram pelo processo de deterioração, a concentração do metabólito foi alterada de maneira significativa ao compararmos, o caldo que não recebeu o pré-tratamento (1,230 mg L<sup>-1</sup>) com os caldos que passaram pelo processo de irradiação. A medida que as doses de irradiação aumentaram de 10 kGy (2,296 mg L<sup>-1</sup>) para 20 kGy (3,401 mg L<sup>-1</sup>), a concentração do ácido láctico também aumentou. Resultados esse que evidenciam, que o meio aquoso ácido ou seja com excesso de H<sup>+</sup> pode afetar os resultados do processo de irradiação, pois os produtos radiolíticos da água (·OH, <sup>+</sup>H, H<sub>3</sub>O, e<sub>aq</sub><sup>-</sup>) reagem preferencialmente com substituintes que ocorrem em excesso na solução. O meio ácido favorece o desaparecimento dos e<sub>aq</sub><sup>-</sup>, enquanto o meio alcalino favorece a sua formação. Assim as mudanças com a quantidade de e<sub>aq</sub><sup>-</sup>, que tendem a reagir

com compostos aromáticos, ácidos carboxílicos, cetonas, aldeídos e tióis, pode alterar os produtos de reação finais gerados (BREWER, 2004; THAKUR et al., 2009).

Com relação ao ácido acético suas concentrações foram alteradas significativamente em todos os caldos “*in natura*” e deteriorado que passaram pelo pré-tratamento com o feixe de elétrons, sendo que nos caldos “*in natura*” não houve diferença significativa entre as doses de irradiação e nos caldos deteriorados o aumento foi de 3,48% após o caldo ser submetido ao pré-tratamento de 10 kGy e 7,65% após dosagem de 20 kGy ao compararmos com caldo que não foi submetido a nenhum tratamento. Estudos realizados por CHUNG et al. (2009) sobre os efeitos da radiação gama na estrutura molecular e propriedades físico-químicas do milho, utilizando como fonte de irradiação de  $^{60}\text{Co}$  com doses de 2, 10 e 50 kGy foram observados que à medida que se aumentava as doses, o teor de carboxilas também aumentava.

Ao analisarmos as concentrações de ácidos ácido láctico e principalmente acético dos caldos que passaram pelo processo de deterioração da cana-de-açúcar, observamos o aumento da concentração de ácido láctico de 120% após a degradação, com relação ao ácido acético o aumento foi de 83,3%. Isso elucidou o fato que durante o período de deterioração as bactérias principalmente *Leuconostoc* consumiram os açúcares presente na cana e produzindo assim os metabólitos de ácido acético e láctico. Análise, reforçada pela diminuição acentuada dos valores de pH mencionados anteriormente nesse trabalho (SOLOMON, 2009; MISRA, 2016).

O acúmulo desses metabólitos é de grande atrativo para o processo de metanogênese, uma vez que o ácido acético é um substrato direto para as arqueias metanogênicas acetoclásticas e o ácido láctico é transformado em ácido acético no processo de digestão anaeróbia. (SANTOS et al, 2018; ARRUDA, 2018)

## **5.2. Produção de biogás e metano: dados experimentais e modelo ajustado**

### **5.2.1. Produção de biogás dos tratamentos propostos**

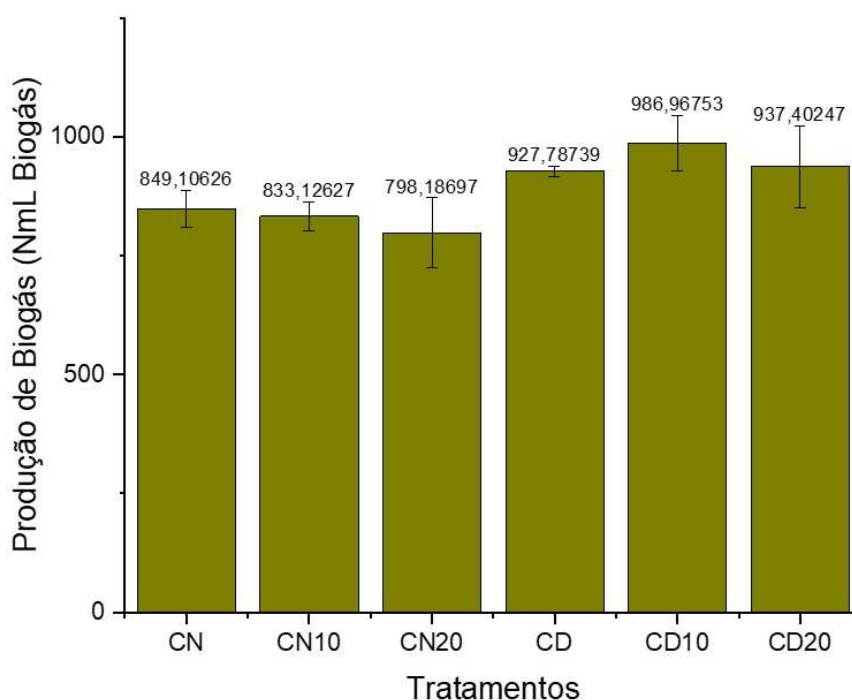
Após o período de incubação (840h) dos reatores contendo os caldos CN, CN10, CN20, CD, CD10 e CD20 foi possível obter a produção acumulada



(NmL de biogás) de todos os tratamentos, utilizando a metodologia mencionada no item 5.5 desse trabalho. Os valores da produção acumulada de biogás estão podem ser visualizados na Figura 8.

Os tratamentos com os caldos que foram deteriorados (CD:  $927,78 \pm 10,67$ ; CD10:  $986,96 \pm 58,34$  e CD20:  $937,40 \pm 85,76$  NmL Biogás) apresentaram maiores valores para as produções acumuladas de biogás ao comparadas com os caldos que não passaram pelo processo de deterioração, os caldo “*in natura*” (CN:  $896,10 \pm 38,09$ ; CN10:  $833,12 \pm 30,07$  e CN20:  $798,18 \pm 73,72$  NmL de Biogás). Reforçando a ideia que a deterioração natural da cana-de-açúcar pode ser considerada vantajosa para a produção de biogás. Em consequencia do acúmulo significativo os ácidos orgânicos, principalmente o acético no periodo de envelhecimento da cana-de-açúcar.

Figura 8: Produção acumulada de biogás



Legenda: CN:caldo in natura; CN10: caldo in natura irradiado com dose 10 kGy; CN20: Caldo in natura irradiado dose 20 kGy; CD: caldo deteriorado; CD10: caldo deteriorado irradiado dose 10 Gy e CD20: caldo deteriorado irradiado dose 20 kGy.

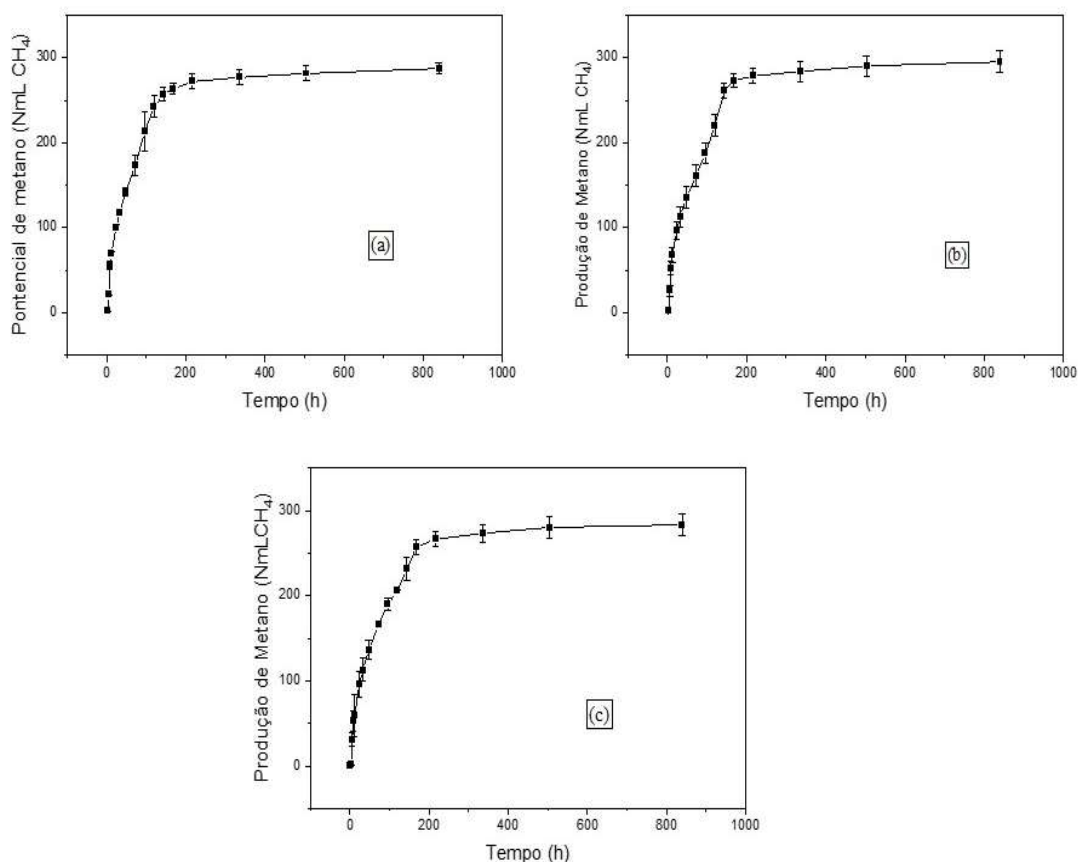
### 5.2.2. Perfil da produção de metano

Atráves da análise de composição do biogás com relação ao teores de metano foi possível obter as curvas da produção de metano (NmL CH<sub>4</sub>) em relação ao tempo de ensaio da digestão anaerobia.

Na Figura 9, as curvas de metano correspondentes aos tratamentos realizados com os caldos “*in natura*” podem ser visualizadas, onde a máxima produção foi obtida no tratametro CN<sub>10</sub> (295,33±12,73 NmL CH<sub>4</sub>) seguidos do CN (287,39±6,46 NmL CH<sub>4</sub>) e CN<sub>20</sub> (283,24±12,65 NmL CH<sub>4</sub>).

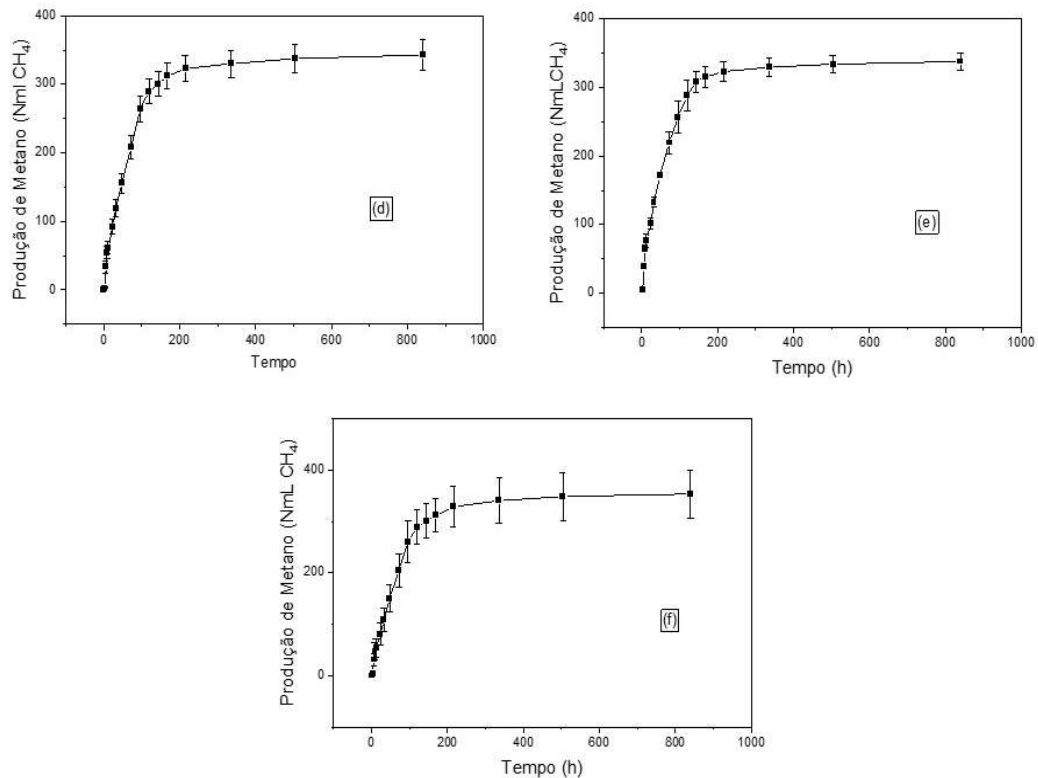
Na Figura 10, observamos as curvas correspondentes aos caldos que passaram pelo pelo processo de deteoriação da cana-de-açúcar. Onde a produção máxima de metano foi obtida no tratamento CD<sub>20</sub> (353,41±46,21 NmL CH<sub>4</sub>), seguido pelo CD (343,05±21,93NmL CH<sub>4</sub>) e CD<sub>10</sub> (337,99±12,06 NmL CH<sub>4</sub>).

Figura 9: Curva de produção de metano acumulado durante o tempo de ensaio para os caldos “*in natura*”



Legenda: Caldo “*in natura*” (a); Caldo “*in natura*” irradiado dose 10 kGy (b); Caldo “*in natura*” irradiado dose 20 kGy (c). Fonte: Elaboração própria.

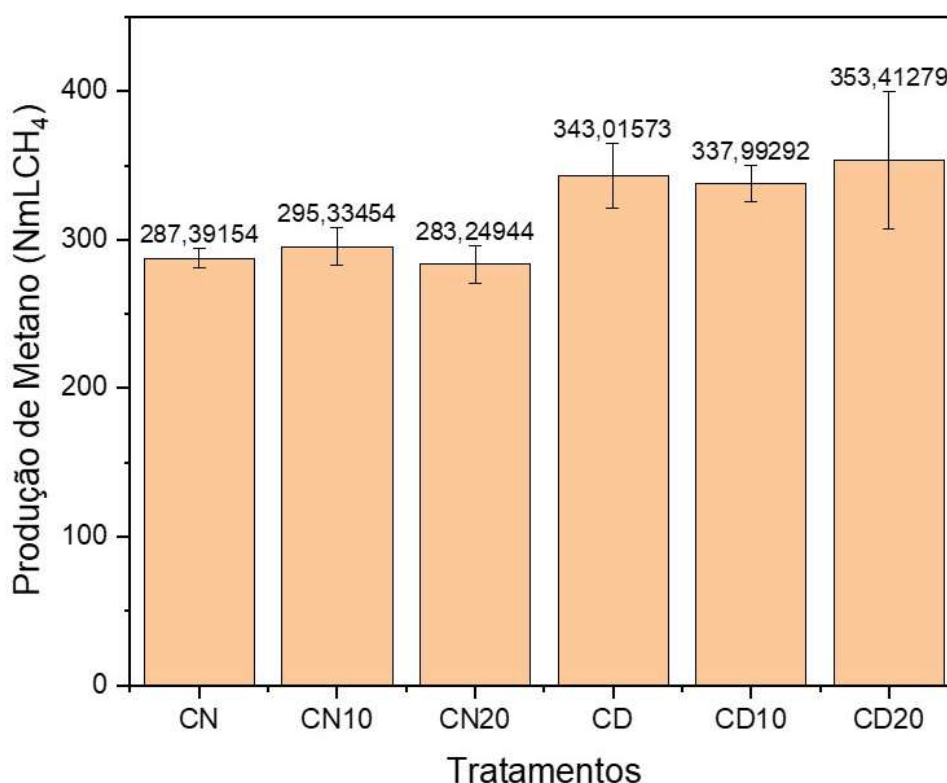
Figura 10: Curva de produção de metano acumulado durante o tempo de ensaio para os caldos deteriorados



Legenda: Caldo deteriorado (d); Caldo deteriorado irradiado dose 10 kGy (e); Caldo deteriorado irradiado dose 20 kGy (f). Fonte: Elaboração própria

Analisando a produção acumulada de metano Figura 11, observa-se o pré-tratamento com o feixe de elétrons, apesar de liberarem mais ácidos orgânicos no meio, no processo de digestão anaerobia não houve diferença significativa comparada aos tratamentos sem o uso da irradiação, o que inviabiliza o custo com tecnologia para ser adotado como pré-tratamento para esse tipo de substrato.

Figura 11: Produção acumulada de metano



Legenda: CN: Caldo in natura; CN10: Caldo in natura dose 10 kGy; CN20: Caldo in natura dose 20kGy; CD: Caldo deteriorado; CD10: Caldo deteriorado dose 10 kGy e CD20: Caldo deteriorado 20 kGy. Fonte: Elaboração própria

### 5.2.3. Parâmetros cinéticos da equação de Gompertz

Para cada curva de produção acumulada de metano, obteve-se um perfil ajustado referente, utilizando-se o modelo matemático de Gompertz (Equação 4), o modelo descrito por Zwietering et al. (1990), assume a cinética de produção de metano, relacionando a velocidade de crescimento específico das arqueias metanogênicas. Os parâmetros cinéticos da equação de Gompertz correspondem ao potencial de produção de metano ( $P_{CH_4}$ ), fase de adaptação (L) e velocidade de produção de metano (Rm) e o coeficiente de qualidade de ajuste ( $R^2$ ), podem ser visualizados na Tabela 5. Os coeficientes ficaram próximos de 1, o que significa que as curvas ajustaram-se bem aos pontos obtidos experimentalmente.

Em relação ao parâmetro de potencial de produção de metano ( $P_{CH_4}$ ) nota-se que o caldos extraídos da cana-de-açúcar que passou pelo processo de deterioração apresentou os maiores valores de potencial de produção de

metano (CD20: 339,90±5,68; CD: 330,97±6,09 e CD10: 328,21±7,04 NmL CH<sub>4</sub> .gDQO<sup>-1</sup>), além das maiores velocidade de produção de metano (CD20: 2,95; CD: 3,06 e CD10: 2,95 mL h<sup>-1</sup>), comparados aos caldos “*in natura*” (CN10: 288,16±9,43; CN: 276,38±7,72; CN20 273,43±9,06 NmL CH<sub>4</sub> gDQO<sup>-1</sup>) com menores velocidades de produção de metano (CN<sub>10</sub>: 1,99; CN: 2,38; CN<sub>20</sub>: 2,02).

Os maiores valores de potencial para a produção de metano sendo os caldos deteriorados podem ser explicados por dois fatores complementares. O aumento do teor considerável de ácido acético limitou a atuação das bactérias acidogênicas e acetogênicas, criando assim atalho no processo de digestão anaerobia, onde o acetato foi diretamente direcionado a população das arqueas acetocláticas para a produção de metano (CHERNICHARO, 2007). O outro fator está relacionando com a diminuição da concentração de sulfato após o processo de deterioração que foi favorável para que os caldos derivados desse tratamento atingissem os maiores potenciais de metano. Como visto anteriormente a ausência de sulfato, evita o crescimento das bactérias redutoras de sulfato e evita a competição dessas com as arqueas metanogênicas pelo acetato e hidrogênio, diminuindo assim a produção de hidrogênio de sulfeto e elevando o potencial de metano (SARKER et al., 2019).

Tabela 5: Potencial de produção de Metano

Substratos	P <sub>CH<sub>4</sub></sub> (NmLCH <sub>4</sub> )	Fase Lag (h)	Rm (mL h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Caldo in natura	276,38 ± 7,72	0 <sup>a</sup>	2,38	0,98
Caldo in natura 10 kGy	288,16 ± 9,43	0 <sup>a</sup>	1,99	0,97
Caldo in natura 20 kGy	273,43± 9,06	0 <sup>a</sup>	2,02	0,97
Caldo deteriorado	330,67 ± 6,09	0 <sup>a</sup>	3,06	0,99
Caldo deteriorado 10 kGy	328,21 ± 7,04	0 <sup>a</sup>	2,95	0,99
Caldo deteriorado 20 kGy	339,90 ± 5,68	0 <sup>a</sup>	2,95	0,99

Nota: <sup>a</sup> Valor fixado em zero no ajuste. Siglas P<sub>CH<sub>4</sub></sub> – Potencial de produção de metano (NmLCH<sub>4</sub>), Fase Lag – tempo da fase de adaptação (h), Rm – Velocidade de produção de metano e R<sup>2</sup> - coeficiente da qualidade do ajuste

Como observado na Tabela 5, no experimento não foi constatado fase de adaptação em nenhum dos tratamentos, isso pois logo na primeira leitura já temos a formação de metano. Observação que pode ser explicada através da

fácil degradação dos substratos pelos microorganismos. Pois a pronta disponibilidade dos açúcares favorece o início imediato da produção de metano, principalmente nos caldos deteriorados. Sendo assim o tempo das primeiras leituras, não foram curtos o suficiente para acompanhar a produção de metano.

#### **5.2.4. Remoção da carga orgânica (%) e ácidos orgânicos ao final do período de incubação**

A eficiência de remoção da carga orgânica e o teor de ácidos orgânicos analisados ao final de experimento estão representada na Tabela 6. No geral todos os tratamentos apresentaram eficiência de remoção superiores aos relatados na literatura, para o processo de digestão anaerobia eficiente que é de 95% (FUES et al., 2020). Estudos realizados por FUESS et al (2021) utilizando caldo de cana-de-açúcar também em reatores em batelada, encontraram eficiência de remoção de carga orgânicas de 85%, inferiores a apresentadas nesse trabalho. Também não foram detectados ácidos orgânicos ao final do experimento em nenhum tratamento.

Dessa forma todo material orgânico presente no substrato foi consumido pelo microorganismos, reforçando a ideia que a alta degradabilidade das dos caldos de cana-de-açúcar, seja ele deteriorado ou não o torna um substrato vantajoso para a produção de biogás.

Tabela 6: Eficiência de remoção da carga orgânica

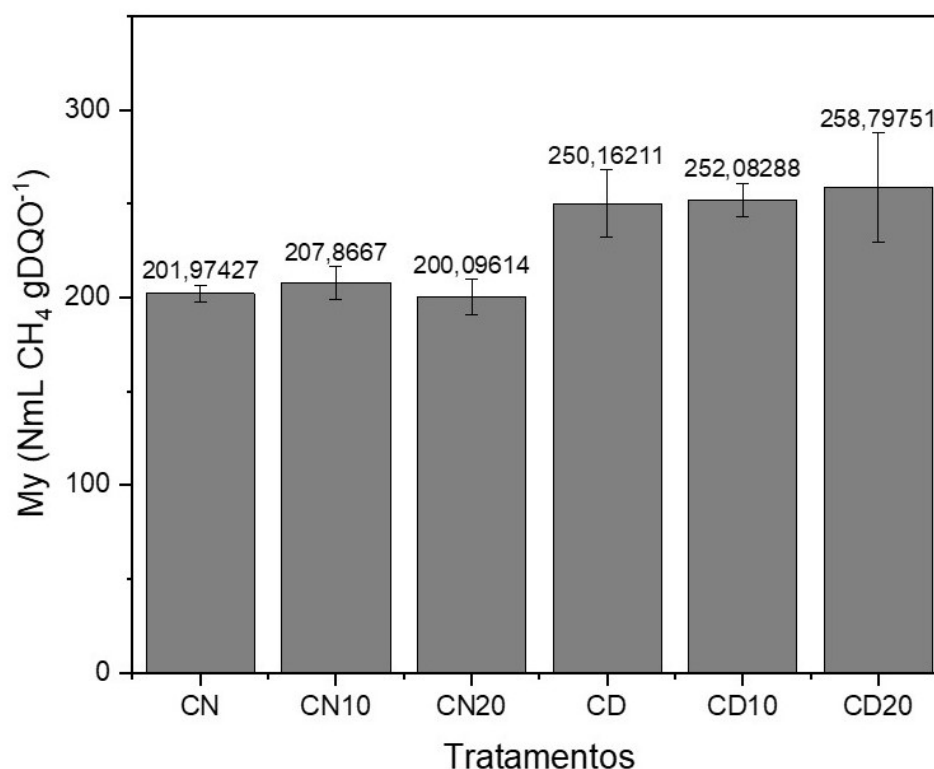
<b>Substratos</b>	<b>Eficiência de Remoção da carga orgânica (%)</b>	<b>Ácidos Orgânicos (mg L<sup>-1</sup>)</b>
Caldo in natura	96,824(±0,0005)	ND
Caldo in natura 10 kGy	96,812(±0,0008)	ND
Caldo in natura 20 kGy	96,887(± 0,0014)	ND
Caldo Deteriorado	97,049(± 0,0010)	ND
Caldo Deteriorado 10 kGy	96,85(±0,0004)	ND
Caldo Deteriorado 20kGy	97,325(± 0,0032)	ND

#### **5.2.5. Rendimento de Metano**

O rendimento de metano (NmL CH<sub>4</sub>.gDQO<sup>-1</sup>) corresponde ao volume de metano produzido pela quantidade de matéria orgânica consumida via metanogênese, calculado em sob as condições de CNTP. O rendimento de

todos os tratamentos podem ser observados na Figura 13. Os maiores rendimentos foram obtidos pelos caldos deteriorados (CD20:  $258,79 \pm 0,10$ ; CD10:  $252,08 \pm 0,031$  e CD:  $250,16 \pm 0,069$  NmL CH<sub>4</sub>) que alcançaram valores 20% a mais que os caldos “*in natura*” (CN10:  $201,97 \pm 0,053$ ; CN:  $201,97 \pm 0,012$  e CN20:  $200,09$  NmL CH<sub>4</sub>). Não houve diferença significativa entre os tratamentos que passaram pelo pré-tratamento com o uso do feixe de elétrons com os que não foram submetidos.

Figura 12: Redimento de metano sob condições CNTP



Legenda: CN: Caldo in natura; CN10: Caldo in natura dose 10 kGy; CN20: Caldo in natura dose 20kGy; CD: Caldo deteriorado; CD10: Caldo deteriorado dose 10 kGy e CD20: Caldo deteriorado 20 kGy. Fonte: Elaboração própria.

O desempenho ideal de um processo de digestão anaeróbia relatado na literatura considera rendimentos de metano sob condições de CNTP de  $350$  NmLCH<sub>4</sub>gDQO<sup>-1</sup> (FUESS et al., 2020). No entanto, os resultados obtidos no trabalho encontram-se abaixo dos valores teoricamente ideais de produção de metano. FUESS et al. (2021) em seus estudos utilizando substratos mais açúcarados como o próprio caldo de cana-de-açúcar ( $277,0$  NmLCH<sub>4</sub>.gDQO<sup>-1</sup>) e melão ( $307,0$  NmLCH<sub>4</sub>.gDQO<sup>-1</sup>), também alcançou valores de rendimento de

metano abaixo do desempenho ideal da digestão anaeróbia, no entanto superiores aos encontrados nesse trabalho. Porém ensaios utilizando reatores em batelada são de difíceis comparações, pois diferenças das metodologias como relação inóculo:substrato, o tipo de inóculo escolhido, agitação que foi submetido podem apresentar resultados diferentes com o mesmo substrato (ANGELIDAKI et al., 2019; HOLLIGER., 2016).

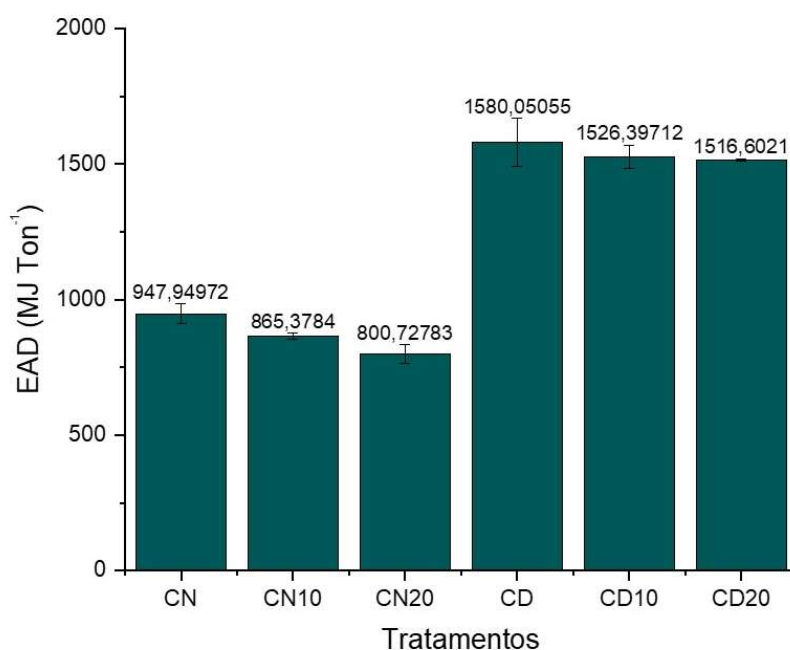
Visto que toda a carga orgânica foi consumida, existe uma informação importante que a avaliação de rendimento de metano nos fornece. Em casos substratos mais açucarados como o os caldos de cana-de-açúcar, o desenho de um sistema de digestão anaeróbia em dois estágios, seria possível estratégia para o layout dos reatores. Onde é praticável a separação de fase acidogênica com a metanogênica, evitando assim acúmulo de ácidos no interior de rator. A deterioração do caldo vem como um fator positivo ap redimento de metano pois, além de aumentarmos a biodisponibilidade do ácido acético, favorecer a sua formação através dos ácido láctico. A diminuição do da concentração de sulfato aumentará as interações sintróficas entre as acetôgenicas e metanogênicas, diminuindo também a produção do hidrogênio de sulfeto, que prejudica o processo de purificação do biogás.

### **5.3. Avaliação do potencial energéticos dos caldos de cana-de-açúcar estudados**

A partir da avaliação do consumo da carga orgânica, redimento de metano obtido nos itens anteriores, utilizando a taxa de extração de caldo de cana-de-açúcar por tonelada de  $0,6 \text{ m}^3 \text{ Ton}^{-1}$  (BERTOL, 1997) e os valores encontrados de carga orgânica de cada caldo na sua caracterização (CN:  $226,32 \pm 68,53$ ; CN10:  $200,95 \pm 52,82$ ; CN20:  $234,28 \pm 19,09$ ; CD:  $268,77 \pm 0,405$ ; CD10:  $267,76 \pm 0,592$  e CD20:  $264,57 \pm 0,70 \text{ MJ.Ton}^{-1}$ ). Utilizando a Equação 6 do item 5.9 desse trabalho, encontramos o pontencial energéticos dos ensaios de digestão anaeróbia aquiridos experimentalmente desse trabalo que podem ser visualizados na Figura 13.



Figura 13: Potencial energético digestão anaerobia



Legenda: CN: Caldo in natura; CN10: Caldo in natura dose 10 kGy; CN20: Caldo in natura dose 20kGy; CD: Caldo deteriorado; CD10: Caldo deteriorado dose 10 kGy e CD20: Caldo deteriorado 20 kGy. Fonte: elaboração própria.

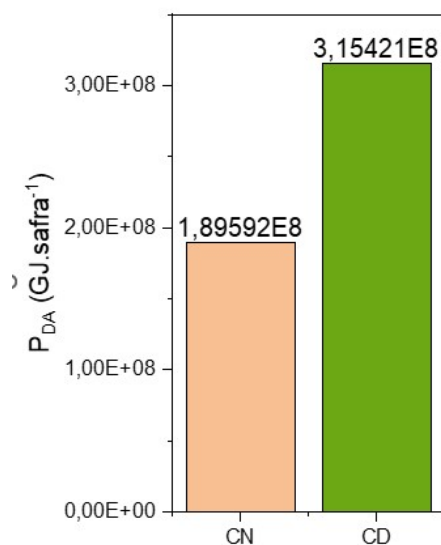
Apesar dos experimentos realizados com caldo de cana-de-açúcar atingirem o rendimento bem abaixo do teórico. Os valores de potencial energético de todos os tratamentos foram maiores ao compararmos com trabalhos relatados com caldo de cana-de-açúcar “*in natura*” por FUESS et al. (2021), que atingiu valores estimados de 627,84 MJ Ton<sup>-1</sup>, enquanto os encontrados nesse trabalho realizados com caldo de cana-de-açúcar “*in natura*” (CN: 947,94± 38,01; CN10: 865,37±10,49 e CN20: 800,72±34,35 MJ Ton<sup>-1</sup>). Isso pois a carga orgânica do caldo de cana-de-açúcar usados nos experimentos desse trabalho foi cerca de 44% maior que a carga orgânica do caldo de cana-de-açúcar relatados em seus estudos.

Com relação ao potencial do caldo extraído da cana-de-açúcar deteriorada (CD: 1580,05±89,51; CD10: 1526,39±43,70 e CD20: 1516,60±4,44 MJ.Ton<sup>-1</sup>) ao compararmos com o caldo da cana-de-açúcar “*in natura*” desse trabalho, observamos o aumento de 40%. Resultados esse que podem ser explicados pelo aumento da carga orgânica após o material ser degradado, potencializando assim o valor energético bioquimicamente conversível. O valor de rendimento de metano dos caldos deteriorados favoreceram o potencial

energético, o que constata que a deterioração da cana-de-açúcar pode contribuir para a redução do acúmulo de ácidos orgânicos no interior dos reatores e afetando positivamente no potencial energético da digestão anaeróbia.

#### 5.4. Estudo de caso

Como os pré-tratamentos com a irradiação não foram obtiveram resultados significativos. Para a realização do estudo de caso foi considerado somente o potencial energético do caldo “*in natura*” (CN:  $947,94 \pm 38,01$  MJ/Ton) e caldo deteriorado (CD:  $1580,05 \pm 89,51$  MJ/Ton). Considerando uma usina padrão que processa durante a safra 2 000 000 de toneladas de cana-de-açúcar. Se ela destinar 10% da sua produção para o processo de digestão anaeróbia, ou seja 200 000 toneladas de cana-de-açúcar, temos os valores do pontencial energético por safra obtidos com o caldo “*in natura*” e deteriorado apresentados na Figura 14.



Legenda: CN:Caldo “*in natura*” e CD: Caldo Deteriorado. Fonte: Elaboração Própria

Com relação ao impacto no consumo de diesel, seguindo os valores citados no item 4.11 e a Equação 18 desse trabalho, foi considerado que o valor energético requerido por uma usina que processa 2 000 000 de toneladas por safra seja em torno de 288 000 GJ/safra, sendo todo esse valor suprido com o óleo diesel.

Dessa forma, ao descontamos a energia produzida pelo processo digestão anaeróbia, considerando que todo seu pontencial será purificado em biometano para ser utilizado como combustível para frota e maquinário da

usina, temos que a para o caldo "*in natura*" o uso com o diesel de 98 524 GJ/Ton ou seja 65% do diesel poderia ser substituído pelo biometano produzido pela digestão anaeróbia do caldo de cana-de-açúcar no estado "*in natura*".

No caldo deteriorado, como o potencial energético é maior principalmente pelo aumento da carga orgânica. Além de suprir toda a demanda energética de combustível temos um excedente de energia de 28 010 GJ/safra.

Sendo assim, o estudo de caso baseados nos dados obtidos nesse experimento nos fornece a visão teórica de como o potencial energético do caldo de cana-de-açúcar pode ser bem aproveitado em uma biorrefinaria, sem prejudicar a produção de açúcar e etanol. Vale ressaltar que estudos mais aprofundados, como o comportamento do processo em reatores pilotos são necessários para validar a teoria.

## 6. Conclusão

i) A deterioração da cana-de-açúcar antes da extração do caldo, se mostra favorável para o processo de digestão anaeróbia. Visto que a conversão de açúcares em ácidos orgânicos, principalmente o acético pela bactérias encontradas na cana, faz com que a fração orgânica se degrade facilmente no processo de digestão anaeróbia. No entanto o pré-tratamento com feixe de elétrons, por mais que tenha liberado ácidos acético e láctico no meio não apresentou eficiente em relação a produção de biogás e biometano.

ii) Com os parâmetros cinéticos da produção de metano, foi possível verificar que o aumento da concentração de ácidos (acético e láctico) provenientes da deterioração da cana-de-açúcar, faz com o acetato seja consumido imediatamente na comunidade de arqueas acetoclásticas, fazendo com que o potencial de produção de metano atingissem níveis maiores que os caldos que não passaram pelo processo de deterioração.

iii) Com o aumento da carga orgânica depois da deterioração, o potencial energético dos caldos deteriorados foi significativamente maior que os caldos que não passaram pelo deterioração, afirmando uso de caldos de cana-de-açúcar deterioradas conseguem ter o conteúdo energético bioquimicamente disponível maior.

iv) Com o estudo de caso realizados através de dados teóricos hipoteticamente uma usina que fizesse uso da 10% da sua produção de cana-de-açúcar para produção de biogás. Poderia suprir 65% da energia gasta com o óleo diesel, e se optasse pelo caldo deteriorado, além de suprir com toda demanda energética o excedente de energia seria de 8%.

## Referências

AL-ASSAF, S.; COQUERET, X.; ZAMAN, K.; MODH, H.; MURAT, D ULASANKI, S P.; ALBANIA, A. **The Radiation Chemistry of Polysaccharides**. Vienna: Internacional Atomic Energy Agency, 2016.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). 2012. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 22<sup>a</sup> ed., Washington: American Public Health Association, 2012. 1935 p

ANGELIDAKI, I., ALVES, M., BOLZOLNELLA, D., BORZACCONI, L., CAMPOS, J. L., GUWY, A. J., KALYUZHNYI, S., JENICEK, P., VAN LIER, J. B. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. **Water Science & Technology**, v. 59, p. 927 – 934, 2009

BALMANT, W. e colab. Optimal operating conditions for maximum biogas production in anaerobic bioreactors. **Applied Thermal Engineering**, v. 62, n. 1, p. 197–206, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.09.033>>.

Bertol TM. Utilização do caldo de cana de açúcar na alimentação de suínos [Utilization of sugarcane juice in pig feed]. Embrapa Suínos e Aves; 1997. <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/434949/utilizacao-do-caldode-cana-de-acucar-na-alimentacao-de-suinos> <Acessado 21 de junho 2022>

Brewer, S. (2004). **Irradiation effect on meat color: a review**. **Meat Science**, 68(1), 1–17.

CALEGARI, Rubens Perez. **Ethanol production from the fermentation of sterilized wort by electron beam followed by methane production from its vinasse**. 2021. 152 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências. Área de Concentração: Energia Nuclear na Agricultura e Meio Ambientea, Centro de Energia Nuclear na Agricultura - Cena/Usp, Piracicaba, 2021.

CHERNICHARO, C. A. L. de. **Reatores anaeróbios: princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: DESA-UFMG, 2007. 359 p.

BORJA, R.; RINCÓN, B. Biogas Production. **Reference Module In Life Sciences**, Seville, v. 2, n. 2011, p. 785-798, 31 out. 2016. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-809633-8.09105-6>

EITH, C; KOLB, M; SEUBERT, A & VIEHWEGERm K. H. **Práticas em Cromatografia de íons: Uma Introdução**. 2006. 142 p. Metrohm, 2006.

EGGLESTON, G.; MOREL DU BOIL, P. G.; WALFORD, S. N. A review of sugarcane deterioration in the United States and South Africa. **Proceedings of**

**the South African Sugar Technologists Association**, Durban, v. 81, p. 72-85, 2008

FILHO, Angelo e MELO, Teresa e VAZ, Margarida. Computers and Operations Research A bi-objective mathematical model for integrated planning of sugarcane harvesting and transport operations. **Computers and Operations Research**, v. 134, n. August 2020, p. 105419, 2021. Disponível <<https://doi.org/10.1016/j.cor.2021.105419>>.

KLEIN, Bruno et al. Low carbon biofuels and the New Brazilian National Biofuel Policy (RenovaBio ): A case study for sugarcane mills and integrated sugarcane- microalgae biorefineries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 115, n. September, p. 109365, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109365>>.

FELLOWS, P. J. **Tecnologia do Processamento de Alimentos: Princípios e Prática**. São Paulo: Artmed, 2018.

FUESS, L T et al. Diversifying the portfolio of sugarcane biorefineries: Anaerobic digestion as the core process for enhanced resource recovery. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 147, n. September 2020, p. 111246, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111246>>.

FUESS, Lucas Tadeu e ZAIAT, Marcelo. 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, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2017.08.007>>.

HAANDEL, Adrianus Van e LIER, Jules B Van. Chapter 15 Role of Anaerobic Digestion in Increasing the Energy Efficiency and Energy Output of Sugar Cane Distilleries. **Anaerobic Biotechnology: Environmental Protection and Resource Recovery**, p. 353–374.

HOLLIGER, C., ALVES, M., ANDRADE, D., ANGELIDAKI, I., ASTALS, S., BAIER, U., BOUGRIER, C., BUFFIERE, P., CARBALLA, M., WILDE, V., EBERTSEDER, F., FERNÁNDEZ, B., FICARA, E., FOTIDIS, I., FRIGON, J., LACLOS, H., GHASIMI, D., HACK, G., HARTEL, M., HEERENKLAGE, J., HORVATH, I., JENICEK, P., KOCH, K., KRAUTWALD, J., LIZASOAIN, J., LIU, 79 J., MOSBERGER, L., NISTOR, M., OECHSNER, H., OLIVEIRA, J., PATERSON, M., PAUSS, A., POMMIER, S., PORQUEDDU, I., RAPOSO, F., RIBEIRO, T., PFUND, F., STROMBERG, S., TORRIJOS, M., EEKERT, M., LIER, J., WEDWITSCHKA, H., WIERINCK, I. Towards a standardization of biomethane potential tests. **Water Science and Technology**, v. 74, p. 2515–2522, 2016

JUNQUEIRA, Tassia L. et al. Biotechnology for Biofuels Techno - economic analysis and climate change impacts of sugarcane biorefineries considering different time horizons. **Biotechnology for Biofuels**, p. 1–12, 2017.

KONG, Qingyuan e colab. **Development of a responsive optimisation framework for decision-making in precision agriculture**. v. 131, 2019.

MACEDO, I.C. et al. Balanço das emissões de gases do efeito estufa na produção e no uso do etanol no Brasil. São Paulo: Secretaria de Meio Ambiente do Estado de São Paulo, 2004.

MARTINS, Mario Eduardo Santos. Current scenario and outlook for biogas and natural gas businesses in the mobility sector in Brazil. **International Journal Of**

**Hydrogen Energy**, Santa Maria - Rs, v. 47, n. 24, p. 12074-12095, mar. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.234>.

MISRA, Varucha. et al. Impact of chemical treatments on Leuconostoc bacteria from harvested stored cane / stale cane. **Biotechnology Reports**, v. 27, p. e00501, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00501>>.

MISRA, Varucha e SOLOMON, S e ANSARI, Mohammad Israil. **Impact of Drought on Post-Harvest Quality of Sugarcane Crop Impact of Drought on Post-Harvest Quality of Sugarcane Crop**. n. April 2017, 2016.

MORAES, Bruna 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, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.07.018>>.

OLIVEIRA, Cristiane Arruda de. **Digestão anaeróbia termofílica do melaço de cana-de-açúcar em reatores de leito fixo estruturado de duas fases e fase única para a produção de biogás**. 2018. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

OLIVEIRA, Helenice D. et al..A multiple objective methodology for sugarcane harvest management with varying maturation periods. **Annals of Operations Research**, v. 267, n. 1, p. 153–177, 2018.

PHILLIPS, G. O. Radiation chemistry of carbohydrates. **Advances in carbohydrate chemistry**, v. 12, p. 13-58, 1962.

PODADERA, P. **Estudo das propriedades do açúcar líquido invertido processado com radiação gama e feixe de elétrons**. 2007. 99 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

POVEDA, Manuel Moreno Ruiz. **Integração do biogás de vinhaça na matriz energética de Ribeirão Preto, Estado de São Paulo**. 2019. 194 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências. Área de Concentração: Bioenergia, Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2019.

REGO, Gabriel Catucci. et al. **Bioconversion of pretreated sugarcane vinasse into hydrogen: new perspectives to solve one of the greatest issues of the sugarcane biorefinery**. 2020.

RELA, P. R. **Desenvolvimento de dispositivo de Irradiação para tratamento de efluentes industriais com feixe de elétrons**. 2003. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

SAADY, Noori M Cata. Homoacetogenesis during hydrogen production by mixed cultures dark fermentation : Unresolved challenge. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 30, p. 13172–13191, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.122>>.

SHIMADZU (2014) **N2O/CO/CO2/CH4 analysis system (TCD/FID) GC-2014NCCC1**. Application data sheet no.57.

SINGH, Priyanka. et al. **Deterioration of fresh and stale cane juice at high ambient temperature in relation to expression of invertases and the growth of *Leuconostoc sp*** n. January, 2015.

SOARES, Priscilla e colab. Does sugarcane vinasse composition variability affect the bioenergy yield in anaerobic systems? A dual kinetic-energetic assessment. **Journal of Cleaner Production**, v. 240, p. 118005, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118005>>.

SOLOMON, S. **Post-Harvest Cane Deterioration and its Milling Consequences**. v. 2, p. 1–18, 2000.

SOLOMON, S. **Post-harvest deterioration of sugarcane**. v. 11, p. 109–123, 2009.

SAXENA P., R.P. Srivastava, M.L. Sharma  
**Impact of cut to crush delay and bio- chemical changes in sugarcane**  
Aust. J. Crop Sci., 4 (2010), pp. 692-699

SHAKERI YEKTA, S. et al. Importance of sulfide interaction with iron as regulator of the microbial community in biogas reactors and its effect on methanogenesis, volatile fatty acids turnover, and syntrophic long-chain fatty acids degradation. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 123, n. 5, p. 597–605, 2017.

THAKUR, B R e SINGH, R K. **Food irradiation - chemistry and applications FOOD IRRADIATION-CHEMISTRY AND APPLICATIONS \***. n. December 2014, p. 37–41, 2009

WHITTLE Franke, Ingrid H et al. Investigation into the effect of high concentrations of volatile fatty acids in anaerobic digestion on methanogenic communities. **Waste Management**, v. 34, n. 11, p. 2080–2089, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2014.07.020>>.

WILLIAMS, Douglas W. e GOULD-WELLS, Diana. **Biogas Production**. Resource: Engineering and Technology for Sustainable World, v. 11, n. 3, p. 11–12, 2004.

WILKIE A.C. **Biomethane from biomass, biowaste and biofuels**  
J.D. Wall, C.S. Harwood, A. Demain (Eds.), Bioenergy, ASM Press, Washington DC (2008), pp. 195-205, 10.1128/9781555815547.ch16

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



---

---

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000  
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908  
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil  
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**

