



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

JOSIMAR ELERATE

POTENCIAL BIOQUÍMICO DE METANO DE CANA ENERGIA E RESÍDUOS
DE SOJA, FEIJÃO, MILHO, SORGO E EUCALIPTO

BIOCHEMICAL METHANE POTENTIAL FROM ENERGY CANE AND
RESIDUES OF SOYBEANS, BEANS, CORN, SORGHUM AND EUCALYPTUS

CAMPINAS
2019

JOSIMAR ELERATE

POTENCIAL BIOQUÍMICO DE METANO DE CANA ENERGIA E RESÍDUOS
DE SOJA, FEIJÃO, MILHO, SORGO E EUCALIPTO

BIOCHEMICAL METHANE POTENTIAL FROM ENERGY CANE AND
RESIDUES OF SOYBEANS, BEANS, CORN, SORGHUM AND EUCALYPTUS

*Dissertação apresentada à
Faculdade de Engenharia
Química da Universidade
Estadual de Campinas como
parte dos requisitos exigidos
para a obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química*

*Dissertation presented to the
School of Chemical Engineering
of the University of Campinas in
partial fulfillment of the
requirements for the degree of
Master in Chemical Engineering*

Orientador: Prof^a. Dr^a. Telma Teixeira Franco

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE
À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELO ALUNO JOSIMAR
ELERATE E ORIENTADO PELA
PROF^A. DR^A. TELMA TEIXEIRA
FRANCO.

CAMPINAS/SP
2019

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

EL27p Elerate, Josimar, 1987-
Potencial bioquímico de metano de cana energia e resíduos de soja, feijão, milho, sorgo e eucalipto / Josimar Elerate. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Telma Teixeira Franco.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Digestão anaeróbia. 2. Biomassa. 3. Energia - Fontes alternativas. 4. Resíduos agrícolas. 5. Biogás. I. Franco, Telma Teixeira, 1957-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Biochemical methane potential from energy cane and residues of soybeans, beans, corn, sorghum and eucalyptus

Palavras-chave em inglês:

Anaerobic digestion

Biomassa

Energy - Alternative sources

Crop residues

Biogas

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Telma Teixeira Franco [Orientador]

Rubens Augusto Camargo Lamparelli

Sérgio Valdir Bajay

Data de defesa: 20-02-2019

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-5533-2366>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/7997100416320382>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado defendida por Josimar Elerate e aprovada em 20 de fevereiro de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Profa. Dra. Telma Teixeira Franco
FEQ / UNICAMP

Prof. Dr. Rubens Augusto Camargo Lamparelli
REIT / UNICAMP

Dr. Sérgio Valdir Bajay
NIPE / UNICAMP

ATA da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho a meus familiares que, mesmo distantes,
Fizeram-se presentes e à minha noiva por estar sempre ao meu lado
dando todo suporte e apoio para a realização deste projeto.*

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos e gratidão:

A Deus pela fé e força constantes, fazendo-me acreditar em um amanhã sempre melhor.

À minha fonte de amor incondicional: Elenir, Eduarda, Cristiane e Rayssa que sempre me viram como guerreiro, e se colocaram ao meu lado durante cada batalha.

À minha linda noiva, Amanda, por todo amor, compreensão e por ter sempre me dado as mãos quando mais precisei.

Aos amigos de laboratório, principalmente à Lívia por todo ensinamento e apoio contínuo na realização dos experimentos.

À professora Telma pela confiança durante o projeto.

Aos meus amigos alunos de iniciação científica: Lucas Vignado, João Simionato e Matheus Socorro por todo apoio durante a realização do projeto;

Aos demais integrantes do Projeto Petrobras: Amanda, Marcelle, Rubens, Jorge, João Bittar e Nicomedes pelas críticas, discussões e ensinamentos;

À usina São Martinho pela doação do Inóculo;

À empresa Suzano Papel e Celulose pela doação das amostras de resíduo de eucalipto.

À empresa Vignis pela doação das amostras de cana-energia;

À PETROBRAS pelo apoio financeiro.

“Se desejar ir mais rápido, vá sozinho. Se desejar ir mais longe, vá acompanhado.”

Provérbio Africano

Resumo

Plantações dedicadas, como a cana-energia, apresentam consideráveis produção, tanto em produção de biomassa por hectares, quanto em equivalente energético. Por ser um dos maiores produtores agrícolas, o país gera também grande quantidade de resíduos, sendo necessária novas formas de utilização desses resíduos. Com isso, amostras de cana-energia com dois diferentes tempos de plantio, seis (EC06) e doze meses (EC12), amostras de resíduos de milho (R_{milho}), soja (R_{soja}), feijão ($R_{\text{feijão}}$), sorgo (R_{sorgo}) e eucalipto ($R_{\text{eucalipto}}$) foram quimicamente analisadas. A composição elementar das amostras possibilitou o cálculo do potencial bioquímico teórico de metano, sendo encontrado 456 mL CH_4/gSV para EC06, 419 mL CH_4/gSV para EC12, 375 mL CH_4/gSV para R_{milho} , 416 mL CH_4/gSV para R_{soja} , 245 mL CH_4/gSV para $R_{\text{feijão}}$, 375 mL CH_4/gSV para R_{sorgo} e 381 mL CH_4/gSV para $R_{\text{eucalipto}}$. A digestão anaeróbia (DA) seguiu a metodologia VDI4630, em reatores em proporção mássica de 3:1 inóculo/substrato expressa em sólidos voláteis. A produção dos gases foi monitorada quantitativamente através de deslocamento de coluna de água e qualitativamente por cromatografia gasosa. Ao final do experimento, o reator padrão contendo celulose microcristalina produziu cerca de 739 mL de biogás/gSV, ficando dentro dos padrões estabelecidos pela VDI. Foram produzidos 235 mL CH_4/gSV para EC06 e 218 mL CH_4/gSV para EC12. Os resíduos de milho, soja, feijão, sorgo e eucalipto, produziram 268, 270, 220, 289 e 167 mL CH_4/gSV . A amostra EC06 teve um rendimento cerca de 8% maior que EC12, porém, é necessário avaliar a produção (tons/ha) das amostras estimar a viabilidade de realização de duas colheitas ao ano. Os resíduos agrícolas apresentaram valores viáveis à produção de biogás, podendo apresentar maiores resultados após operação de pré-tratamento.

Palavras-chave: Digestão anaeróbia, cana-energia, resíduos agrícolas, biogás.

Abstract

One of the main causes of the greenhouse effect is the carbon dioxide emitted by the burning of fossil fuels: coal, petroleum products and natural gas. Dedicated plantations, such as energy cane, have considerable results both in production per hectare and in energy production. Because it is one of the largest agricultural producers, the country also generates a large amount of waste, and new ways of using this waste are necessary. Thereby, samples of energy cane with two different planting times, six (EC06) and twelve months (EC12), and residues samples of corn (CR), soybean (SOR), beans (BR), sorghum (SR) and eucalyptus (ER) were classified and analyzed. The elemental composition of the samples allowed the theoretical biochemical potential of methane to be calculated, with 456 mL CH₄/gVS for EC06 and 419 mL CH₄/gVS for EC12, 375 mL CH₄/gVS for CR, 416 mL CH₄/gVS for SOR, 245 mL CH₄/gVS for BR, 375 mL CH₄/gVS for SR and 381 mL CH₄/gVS for ER. The anaerobic digestion (AD) followed the VDI4630 methodology. Samples were placed in reactors in a 3:1 ratio inoculum/ substrate based on volatile solids. Gas production was monitored quantitatively by water column displacement and qualitatively by gas chromatography. At the end of the experiment, the standard reactor containing microcrystalline cellulose produced approximately 739 mL of biogas/gVS, being within the standards established by VDI. 235 mL CH₄/gVS for EC06 and 218 mL CH₄/gVS for EC12 were produced. The residues of corn, soy, beans, sorghum and eucalyptus produced 268, 270, 220, 289 e 167 mL CH₄/gVS. The EC06 sample had a better AD performance than EC12 in about 8% but is necessary to perform an analysis of the production (tones/ha) to know the feasibility of performing two harvests per year. The crops residues showed good results and are potentially viable for biogas production and may present better results with pre-treatment.

keywords: Anaerobic digestion, energy cane, crops residues, biogas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Componentes de uma planta de cana.....	19
Figura 2 - Comparação entre a cana-energia e a cana-de-açúcar comum.....	20
Figura 3 – Componentes da planta de soja.....	21
Figura 4 - Componentes da planta de milho.....	23
Figura 5 - Componentes da planta de Feijão	24
Figura 6 - Componentes da planta de sorgo	26
Figura 7 - Destinação das toras de eucalipto de acordo com o diâmetro	27
Figura 8 - Componentes de uma árvore de eucalipto.....	28
Figura 9 - Etapas da Digestão Anaeróbia.....	29
Figura 10 - Crescimento das archaeas metanogênicas em função da temperatura.....	31

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

BEN-EPE - Balanço Energético Nacional - Empresa de pesquisa Energética
BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento
DA - Digestão Anaeróbia
EC06 - Cana-energia com 6 meses de plantio
EC12 - Cana-energia com 12 meses de plantio
IEA - *International Energy Agency*
IN - Inóculo
LEBBPOR - Laboratório de Engenharia Bioquímica, Biorrefinaria e Produtos de Origem Renováveis
LRAC - Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração
MC - Celulose Microcristalina
mL/gSV - Mililitros por grama de sólidos voláteis
MME - Ministério de Minas e Energia
PBM - Potencial Bioquímico de Metano
PIB - Produto Interno Bruto
PBTM - Potencial Bioquímico Teórico de Metano
SF - Sólidos Fixos
SRI/MAPA - Secretaria de Relações Internacionais do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
ST - Sólidos Totais
SV - Sólidos Voláteis
USDA - *United States Department of Agriculture*
VDI - *Verein Deutscher Ingenieure*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	16
2.1. Objetivo Geral	16
2.2. Objetivos Específicos	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1. Produção Agrícola.....	17
3.2. Cana-energia	18
3.3. Soja.....	21
3.4. Milho	22
3.5. Feijão	23
3.6. Sorgo	24
3.7. Eucalipto	26
3.8. Digestão Anaeróbica.....	28
3.9. Teste do Potencial Bioquímico Teórico de Metano	31
4. ARTIGO - BIOCHEMICAL METHANE POTENTIAL FROM ENERGY CANE AND CROPS RESIDUES OF SOYBEANS, BEANS, CORN, SORGHUM, AND EUCALYPTUS.....	34
5. CONCLUSÃO	52
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	53
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54

1. INTRODUÇÃO

Uma das principais causas do efeito estufa é o dióxido de carbono emitido pela queima de combustíveis fósseis: carvão, derivados de petróleo e gás natural. No entanto, a utilização desses combustíveis tem levado o mundo a sofrer grandes consequências como o aquecimento global, chuvas ácidas e poluições urbanas. Novas fontes energéticas sustentáveis e economicamente viáveis a curto e médio prazo estão sendo investigadas. Em 2008, o óleo diesel vendido no Brasil passou a ter, por lei, 3% de biodiesel. Atualmente, este percentual é de 10%, e o governo brasileiro planeja aumentar ainda mais a mistura nos anos seguintes, sendo até 2023 um percentual obrigatório de 15%. Segundo o Ministério de Minas e Energia (MME, 2018), com estas medidas, a estimativa é que a produção de biodiesel passe de 5,4 para mais de 10 bilhões de litros anuais, entre 2018 e 2023, representando cerca de 85% da demanda do país, consolidando o Brasil como um dos maiores produtores de biodiesel do mundo. Ainda, a lei favorece a redução das importações de óleo diesel, agrega valor à agroindústria do biodiesel com relação direta a outras agroindústrias (grãos e oleaginosas, por exemplo) e reduz a emissão de poluentes.

A tecnologia para produção de energia a partir de matérias primas renováveis e aproveitamento de subprodutos vem sendo muito estudada e desenvolvida por diversas empresas do setor, como é o caso do etanol de segunda geração, que utiliza subprodutos da cana-de-açúcar. Além de fatores logísticos e aumento da produção de etanol com a mesma área de plantio, tem-se um combustível mais limpo e que pode também ser produzido nos períodos de entressafra (BNDES, 2017).

Junto às pesquisas dos combustíveis líquidos como o etanol de segunda geração e o biodiesel, o Brasil ainda explora setores para suprir a demanda energética de maneira sustentável e eficiente. O país é o terceiro maior produtor de milho, segundo maior produtor de soja e o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo (CONAB, 2017), além de se destacar na produção de sorgo, feijão e eucalipto. Essa grande produção gera também grande quantidade de resíduos. Por exemplo, cada tonelada de milho processada são gerados aproximadamente 880 kg de resíduos entre palha e sabugo (BAGBY & WIDSTROM, 1987; TORRE et al., 2008, HORST, 2013). Uma alternativa para a geração de energia utilizando

esta biomassa seria a digestão anaeróbia para produção de biogás. Os carros adaptados para utilização de gás natural veicular (GNV) têm um pleno funcionamento para utilização de biometano. A empresa de Saneamento do Estado de São Paulo (SABESP) inaugurou em 2018 um posto de abastecimento para aproximadamente 200 carros de sua frota na cidade de Franca, em São Paulo. Neste posto, acontece o tratamento do esgoto onde a fração sólida é separada da líquida e a água é então tratada e devolvida aos consumidores, enquanto a parte sólida fica em um biodigestor para a produção do biogás. Até a data de inauguração do posto de abastecimento, todo o biogás formado era queimado e, a partir de então, substituiu a utilização de 1500 litros de gasolina utilizados diariamente. A tecnologia representa economia de gastos de combustíveis e benefícios ao meio ambiente, além de apresentar um potencial para ser multiplicada em todo o país (SABESP, 2018).

Durante a *Conference Of Parties 21* (COP21), sediada em Paris no final do ano de 2015, o Brasil se comprometeu a diminuir a emissão de gases de efeito estufa em 37% até 2025, e até 2030, 43% comparado aos níveis de 2005. Segundo o Governo Federal, o país aposta em alguns fatores como na utilização de transporte público promovendo eficiência e melhorias dos mesmos, no setor energético, explorando fontes de energia como solar e eólica e no setor de combustíveis, aumentando e difundindo os biocombustíveis e novas fontes renováveis de energia, como a produção de biogás utilizando biomassas (GOVERNO FEDERAL, 2016).

Tendo em vista a alta demanda de novas fontes de produção de combustíveis e a alta produção agrícola, o país se encontra em uma posição extremamente favorável à utilização deste tipo de combustível. Este trabalho faz parte de um projeto de pesquisa do Laboratório de Engenharia Bioquímica, Biorrefinaria e Produtos de Origem Renovável da Faculdade de Engenharia Química e do Núcleo de Planejamento Energético da UNICAMP e a Petrobras que visa a identificação de biomassas potenciais para a produção de energia elétrica utilizando resíduos agrícolas, e fornece informações sobre o potencial de produção de metano de diferentes resíduos deixados no campo ou resultantes do processamento, bem como informações de biomassas dedicadas, como o caso da cana-energia, e frações de metano e dióxido de carbono presente nos biogases formados.

Esta dissertação está organizada na seguinte forma: introdução, objetivos, revisão bibliográfica e referências. Logo a seguir encontra-se o artigo a ser publicado: BIOCHEMICAL METHANE POTENTIAL FROM ENERGY CANE AND CROPS RESIDUES OF SOYBEANS, BEANS, CORN, SORGHUM, AND EUCALYPTUS. O artigo descreve o trabalho experimental realizado com cana-energia e resíduos da plantação de soja, feijão, milho, sorgo e eucalipto para a produção de biometano através de digestão anaeróbica utilizando inóculo de tratamento de vinhaça. O estudo mostrou bons resultados para o inóculo utilizado, apresentando o consórcio de microrganismos necessários para a realização da DA. A análise experimental mostrou que os resíduos de sorgo, soja e milho apresentaram uma melhor performance na produção de metano quando comparada às demais biomassas. As amostras de cana-energia apresentaram uma diferença de 8%, sendo a cana-energia com seis meses de plantio a de melhor rendimento. É necessário a realização de um estudo da produtividade (ton/ha) para implementação ou não de um período menor de colheita dedicada à produção de metano.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar o potencial bioquímico de produção de metano da cana-energia e de resíduos de soja, milho, feijão, sorgo e eucalipto.

2.2. Objetivos Específicos

Avaliar a produção de biogás utilizando cana-energia com dois diferentes tempos de plantio: 6 e 12 meses;

Avaliar a produção de biogás de resíduos de culturas de soja, milho, feijão, sorgo e eucalipto;

Caracterizar as amostras vegetais;

Calcular o potencial bioquímico teórico de metano das amostras;

Comparar o potencial bioquímico teórico de metano com os valores experimentais;

Comparar quantitativamente a produção de biogás entre as amostras;

Verificar a composição dos gases formados através de cromatografia gasosa.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

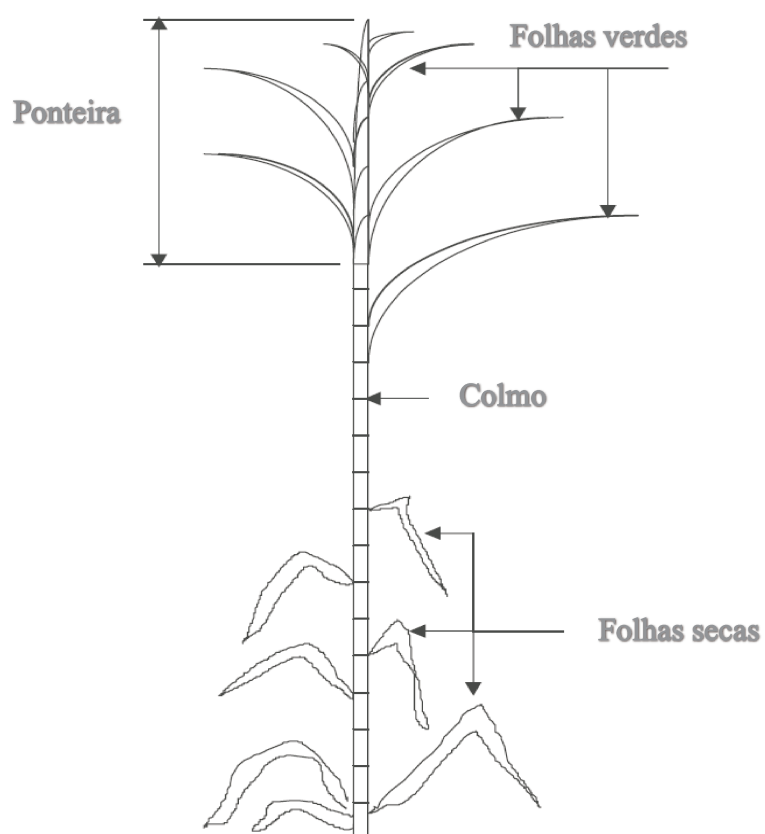
3.1. Produção Agrícola

O Brasil é um dos maiores produtores agrícolas do mundo. Segundo dados do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos – USDA (2012), a produção agropecuária do Brasil aumentou cerca de 4,3% ao ano entre 2006 e 2010, seguida da China, Chile e Japão, enquanto os Estados Unidos apresentaram um aumento de aproximadamente 1,9% a.a. No cenário mundial, o Brasil ocupa a segunda posição na produção de grãos, atrás dos Estados Unidos. Dados da Secretaria de Relações Internacionais do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - SRI/MAPA (2017) apontam que o setor agrícola representa 5% do Produto Interno Bruto (PIB) do país, sendo um dos mais importantes, movimentando quase 100 bilhões em exportação em conjunto com a pecuária. O Brasil se mostrou presente no mercado agrícola desde a produção da cana no período colonial até a recente posição de destaque na produção de soja, café e milho. A evolução da produção agrícola se deu, principalmente, pela modernização e incentivos governamentais. A tecnologia em processos e ciência, agregada às necessidades dos produtores, fez com que o Brasil aparecesse nas primeiras colocações na produção agrícola no cenário mundial: o Brasil aparece na terceira colocação na produção de milho, segunda colocação na produção de soja, e o maior produtor mundial de cana-de-açúcar segundo a CONAB (2018). O status de um dos maiores produtores agrícolas do mundo traz também a responsabilidade de lidar com a grande geração de resíduos. O setor de tecnologia, pesquisa e desenvolvimento de indústrias da área como Petrobras e Raízen, trabalha para aumentar/ otimizar a produção de biomassa e a transformação da mesma em energia limpa através da genética e de novas tecnologias.

3.2. Cana-energia

A cana-energia é um tipo de cana-de-açúcar que foi obtida pelo cruzamento de espécies ancestrais e híbridos de canas comerciais. A espécie resultante deste cruzamento, apesar de apresentar uma grande semelhança com a cana-de-açúcar (HASSUANI, LEAL, & MACEDO, 2005), apresenta um maior teor de fibras e potencial de produção, idealizando a utilização para biocombustíveis e derivados, bem como materiais bioquímicos de segunda geração ou cogeração de energia elétrica. Um dos principais benefícios deste cruzamento é uma maior resistência no plantio em áreas de menor aptidão agrônômica, permitindo assim a exploração de áreas desfavorecidas e um aumento na produção por hectare, além de não apresentar confronto com a produção alimentar. Segundo a GranBio (2015), o Brasil possui cerca de 32 milhões de hectares de pastagens e áreas degradadas que podem ser utilizadas para o plantio da espécie, somando mais que toda a área utilizada para agricultura na Europa. Destaca-se, também, que as culturas de cana-energia apresentam facilidade de cultivo, alta densidade, não apresentam sazonalidade, podendo assim serem cultivadas ao longo de todo o ano podendo crescer em condições extremas, relacionadas a altas temperatura e escassez de água, por exemplo (MATSUOKA et al., 2014). Essa rusticidade permite que a cana-energia utilize menor quantidade de água e insumos para se desenvolver, resultando em maior produtividade que a cana-de-açúcar, aumentando sua competitividade. (MARIANO, 2015). A planta é composta por ponteira, (parte superior da planta) folhagem ou folhas verdes, localizadas na parte superior, quase que em conjunto com a ponteira, o colmo e as folhas secas localizadas na parte inferior da planta (Figura 1).

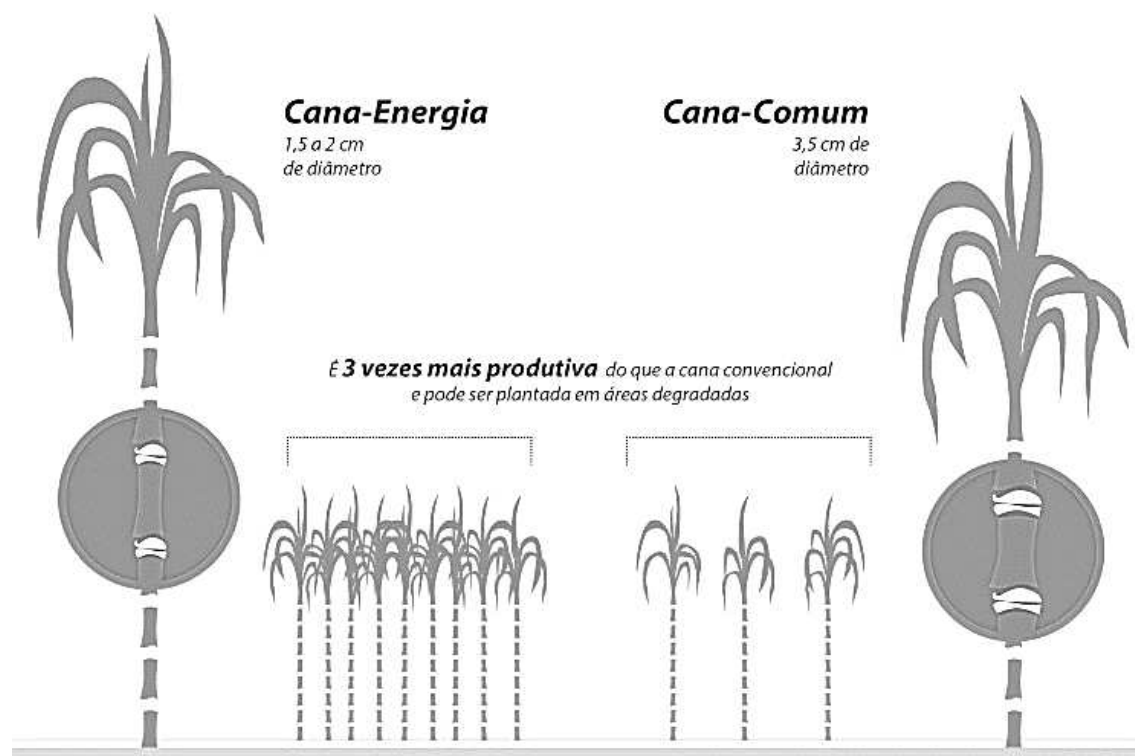
Figura 1 - Componentes de uma planta de cana



Fonte: HASSUANI, LEAL, & MACEDO (2005)

A cana-energia, quando comparada a cana-de-açúcar, pode até não parecer competitiva de maneira visual isolada, uma vez que notavelmente se percebe a diferença de diâmetro entre as variedades. Porém, no campo, é possível notar a diferença na densidade e tamanho. A Figura 2 representa algumas características comparativas entre as duas variedades.

Figura 2 - Comparação entre a cana-energia e a cana-de-açúcar comum



FONTE: GranBio (2015)

A localização das plantações de cana-energia ainda é de difícil conhecimento. Porém, algumas tecnologias permitem a identificação de plantações de cana-de-açúcar via satélite que incluem todas as plantações de cana, inclusive as de cana-energia, como o projeto *Canasat* (INPE, 2018).

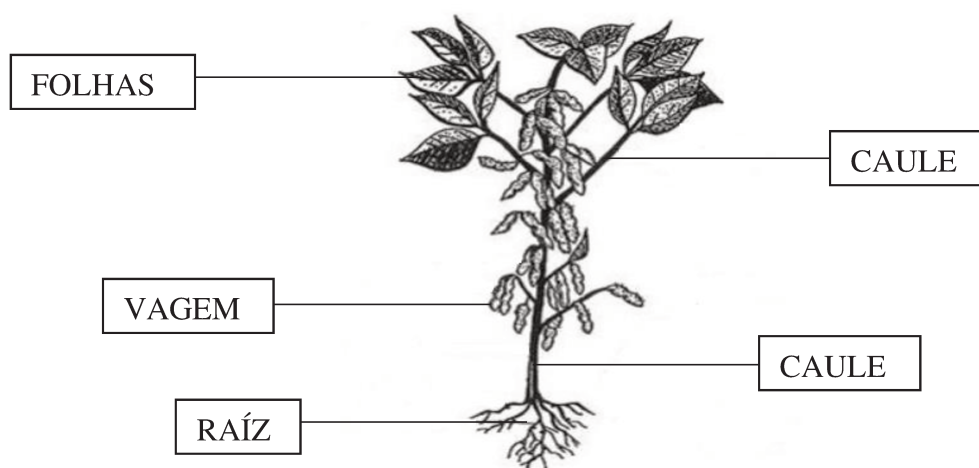
Devido a sua maior produtividade (massa/hectares) em relação a cana-de-açúcar, a produção de etanol pode ser aumentada em até 232% utilizando a mesma área plantada e pode gerar um aumento de 1200% na produção de energia elétrica. A empresa Vignis® realizou algumas simulações mostrando que se toda a plantação de cana-de-açúcar dedicada a produção de etanol (cerca de 5 milhões de hectares) fosse substituída por cana-energia, os valores aumentariam 164% (iriam de aproximadamente 360 milhões de tons para mais de 950 milhões). Observa-se ainda, um grande aumento na produção de resíduos (como o bagaço, cerca de 450%) que também poderiam ser utilizados na geração de energia de forma direta ou indireta (MARIANO, 2015).

3.3. Soja

A soja começou a fazer história no Brasil ainda em meados de 1960, quando a principal cultura do sul do Brasil era o trigo. Como no país a produção de suínos e aves se encontrava em ascensão, uma crescente demanda para alimentação dos animais fez com que em 1966 o país passasse a produzir cerca de 500 mil toneladas do grão (EMBRAPA, 2018). A grande produção na década de setenta aumentou a competição com os Estados Unidos, uma vez que este se encontrava na entressafra, onde os preços atingiam as maiores cotações e o país apresentava melhores condições climáticas para o plantio. Desde então o Brasil passou a investir em tecnologias para adaptação da cultura às condições brasileiras e se posicionar entre os grandes produtores mundiais, se destacando como segundo maior produtor (EMBRAPA, 2018). A planta, por ser uma leguminosa, é responsável pela fixação de nitrogênio no solo, sendo utilizada na rotação de culturas como a do milho, por exemplo, responsável pela manutenção da qualidade do solo (BNDES E CGEE, 2008).

A planta de soja geralmente é composta de folhas, caule, vagem e raízes (Figura 3).

Figura 3 – Componentes da planta de soja



FONTE: Traduzido de: <https://www.lhf.org/learning-fields/crops/soybeans/>

De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), o total da safra 2017/18 mundial de soja foi de 348,04 milhões de toneladas. O

Brasil foi o segundo maior produtor, responsável por aproximadamente 108 milhões de toneladas (31%) com a produção concentrada na região centro-oeste. A safra foi liderada pelos Estados Unidos, com uma produção aproximada de 117 milhões de toneladas (33,6%). Cada tonelada de grãos processados gera aproximadamente 80kg de casca e, por apresentar um baixo valor agregado industrialmente, é utilizada apenas como ração animal (ROJAS, 2012).

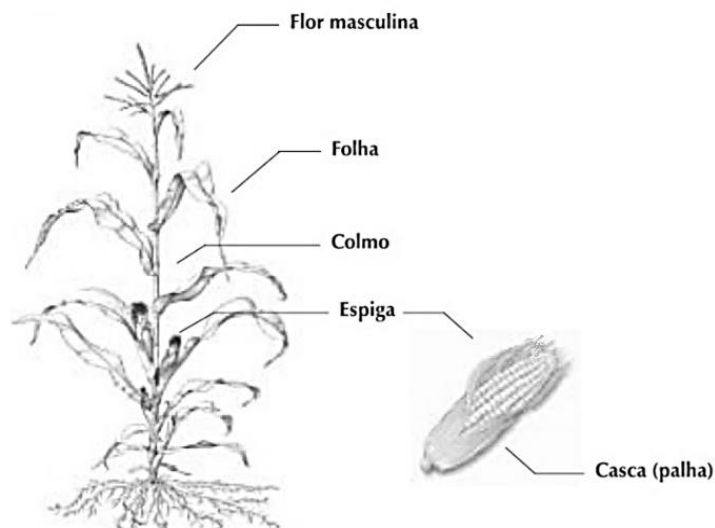
3.4. Milho

O milho é grão mais produzido no mundo sendo os Estados Unidos responsáveis pela maior parte dessa produção, seguido da China e Brasil que juntos somam cerca de 60% da produção mundial. É considerado uma planta muito versátil e cultivada praticamente em todo o Brasil sendo o segundo grão mais produzido. Segundo dados da USDA e CONAB, na safra 2017/18, o Brasil contribuiu com 92,9 milhões de toneladas, cerca de 8,3% da produção mundial. Ainda, é caracterizada por ser plantada em duas épocas, a primeira safra, (safra de verão) quando o plantio é realizado em todos os estados em época tradicional no período antes da chuva. Já a segunda safra, também chamada de safrinha, o plantio acontece de janeiro a março. Mesmo com o clima e condições desfavoráveis, os sistemas de produção da safrinha vêm sendo aprimorados e adaptados, contribuindo eficientemente para elevar os rendimentos (SPE/EMBRAPA, 2017).

Nos Estados Unidos, segundo a Iowa Corn Organization (ICO, 2012), cerca de 27% do milho vai para produção de etanol, 33% são destinados a alimentação de animais e apenas 11% são destinados à exportação, enquanto no Brasil a exportação chega a 30% dependendo da safra (CONAB, 2017)

O milho é uma planta da família das gramíneas e do tipo C4, ou seja, possui uma fixação do carbono mais eficiente entre temperaturas de 30 e 40 °C. A designação C4 distingue as plantas pela forma que realizam a fotossíntese, sendo capazes de fixar CO₂ em compostos de quatro carbonos como o malato e o aspartato, por exemplo (SILVEIRA; PEREZ, 2014). Sua estrutura típica é composta de folhas, caule (colmo), espiga (palha, sabugo e milho) e flor (plantas masculinas) (Figura 4).

Figura 4 - Componentes da planta de milho



FONTE: SEABRA, 2008

No Brasil, o período de colheita varia entre setembro e novembro, e geralmente é realizada de maneira mecanizada, onde a planta é debulhada ainda mesmo no campo, deixando espiga e palha. Considerando a produção de milho em geral, para cada tonelada processada, são gerados aproximadamente 180 kg de sabugo de milho (BAGBY AND WIDSTROM, 1987; TORRE et al., 2008) e 700 kg de palha (HORST, 2013).

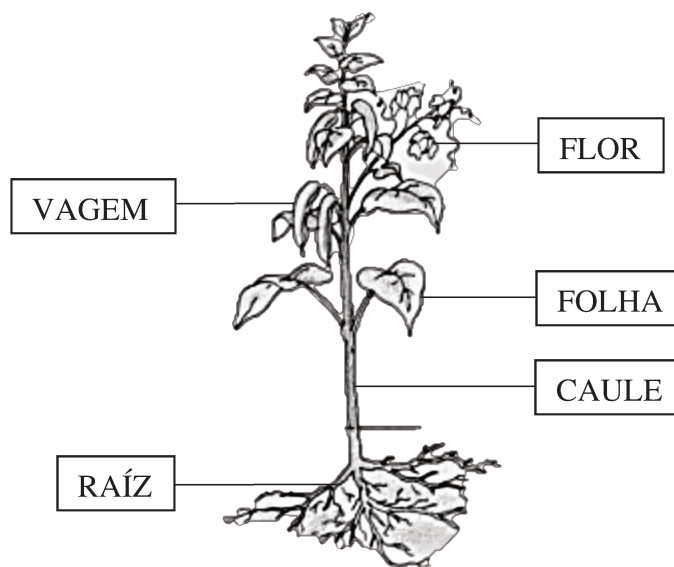
3.5. Feijão

O feijão é um dos alimentos mais comuns no Brasil. Seu consumo é historiado desde a época da escravidão, servido de maneira isolada ou em misturas com farinhas e carnes, dando origem a pratos típicos como a feijoada e o famoso arroz com feijão (CARNEIRO, 2005). Pertencente à família das leguminosas, o feijão é considerado a melhor fonte de proteína vegetal (BASSINELO, 2001), e pode também ser utilizado na rotação de culturas, por ser um fixador de nitrogênio no solo. Segundo dados da FAO (2017), as colheitas de 2012 a 2016 mostraram que a maior parte da produção de feijão mundial se concentra em um pequeno grupo de países compostos por Mianmar, Índia, Brasil, EUA e Tanzânia que juntos somaram 52,6% da produção mundial de

feijão. Mianmar, que se localiza próximo a Tailândia, se destaca como o maior produtor mundial de feijão, produzindo em 2016 praticamente o dobro da produção brasileira. No Brasil as plantações são distribuídas em três etapas ao longo do ano de acordo com as estações e são chamadas de safra do feijão das águas, safra do feijão da seca e safra do feijão irrigado. Com um ciclo curto de aproximadamente 90 dias entre plantação e colheita, e mesmo que os períodos sejam bem estabelecidos e apresentem grandes variações entre os anos, o Brasil consegue colher praticamente o ano todo, sendo possível identificar sobreposições de épocas em determinadas regiões (EMBRAPA, 2013).

O Brasil produziu cerca de 3,3 milhões de toneladas de feijão na safra de 2018, e o Paraná despontou como o maior produtor (CONAB, 2018). De acordo com a ABIB (2011), a planta é formada por caule, vagem e folhas (resíduo que representa aproximadamente 53% da quantidade processada) além da semente de feijão, conhecida comercialmente (Figura 5).

Figura 5 - Componentes da planta de Feijão



FONTE: ABIB (2011)

3.6. Sorgo

O sorgo é se destaca pela rapidez do crescimento, que pode chegar a seis metros de altura em 180 dias (DAMASCENO et al., 2010). É originária da África e apresenta diferentes variações segundo a SPE/EMBRAPA (2015):

- Granífero: de porte mais baixo, destinado à produção de grãos formando uma espécie de pedúnculo (cacho) com a presença de grãos, que é o produto principal.

- Forrageiro: de porte alto, apresentando uma maior quantidade de folhas com uma panícula mais aberta e poucos grãos, muito utilizado para silagem.

- Corte e pastejo: utilizado como forragem fresca, corte verde ou como pastagem de gado.

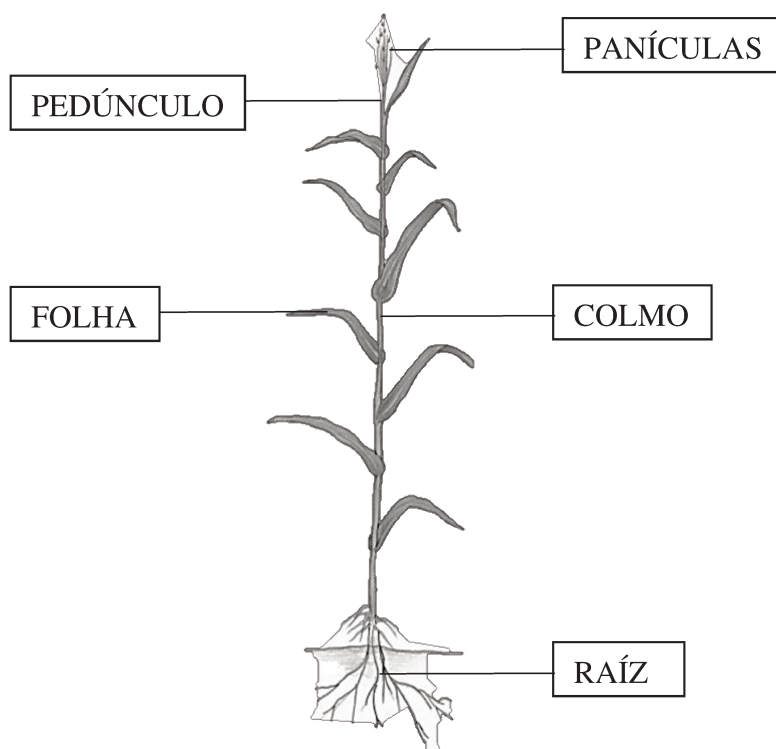
- Sacarino: Muito parecido com a cana-de-açúcar, podendo ser utilizado na produção de etanol.

- Vassouras: tem a panícula diferenciada, apropriado para a produção de vassouras.

A planta do sorgo se mostra muito eficiente no modo de plantio uma vez que tolera déficit de água ou excesso de umidade no solo mais do que a grande maioria dos outros cereais, requer temperaturas acima de 21 °C, bem como apresenta uma forte tolerância às diversidades do solo (SPE/EMBRAPA, 2015). A planta apresenta grande diversidade de utilização, podendo substituir o milho na produção de rações apresentando vantagem econômica, por ser até 80% mais barato que o milho, além de ser utilizada na alimentação humana como farinha proveniente dos grãos por não possuir glúten, sendo indicado à portadores de doença celíaca (SPE/EMBRAPA, 2015). Mundialmente, a produção de sorgo gira em torno de 58 milhões de toneladas por ano e o Brasil ocupa a nona posição produzindo aproximadamente 3 milhões de toneladas. Os Estados Unidos ocupam a posição de maior produtor, com cerca de 9 milhões de toneladas por ano (CONAB, 2018).

O sorgo, assim como o milho, é uma planta C4 da família das gramíneas e apresentam constituintes bem similares como o colmo, folhas e raízes, se diferenciando no topo da planta pela presença do pedúnculo e as panículas (resíduos desta planta) (Figura 6).

Figura 6 - Componentes da planta de sorgo



FONTE: Silvério, 2016

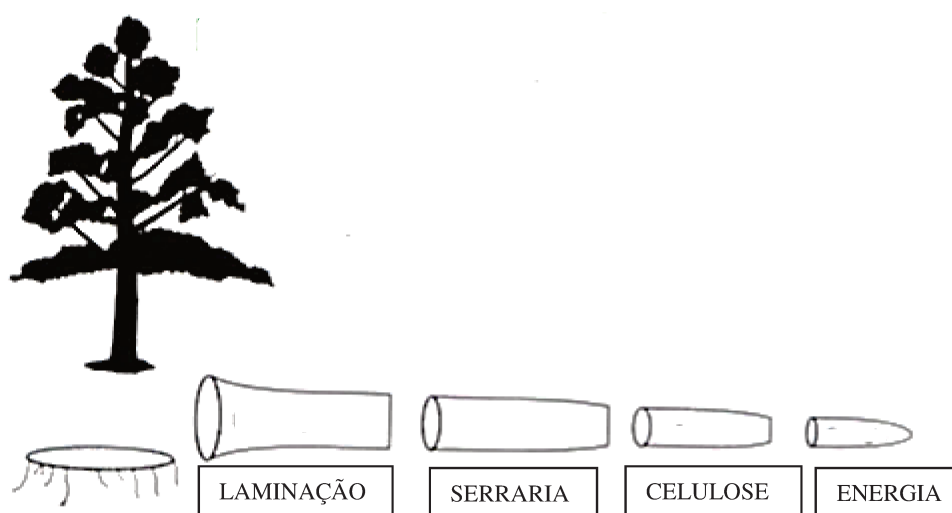
3.7. Eucalipto

O Eucalipto é uma árvore de extrema versatilidade e pode ser usado na geração de energia, na indústria de celulose e papel, laminação, serraria, medicamentos, cosméticos e indústria de alimentos, por exemplo. A história retrata que as primeiras mudas de eucalipto foram plantadas no Jardim Botânico e no museu Nacional do Rio de Janeiro por volta de 1925 (FLORESTAS/EMBRAPA, 2016).

As florestas plantadas somam juntas quase 7 milhões de hectares distribuídas em sua grande maioria nas variedades de eucalipto e pinus, sendo Minas gerais o Estado líder em área plantada com 1,5 milhão de hectares, seguido de São Paulo, 1,2 milhão. Com esses resultados, o Brasil se posiciona entre os maiores produtores de floresta plantada do mundo e ocupa a 4ª posição na produção de celulose (CNA, 2016).

Durante o processamento, a árvore do eucalipto é separada em duas categorias: madeireiros e não madeireiros. A categoria madeireira é destinada a produção de peças inteiriças/brutas, processamento da madeira íntegra e de fibras, ou sua transformação em carvão, dependendo do diâmetro da parte processada (Figura 7).

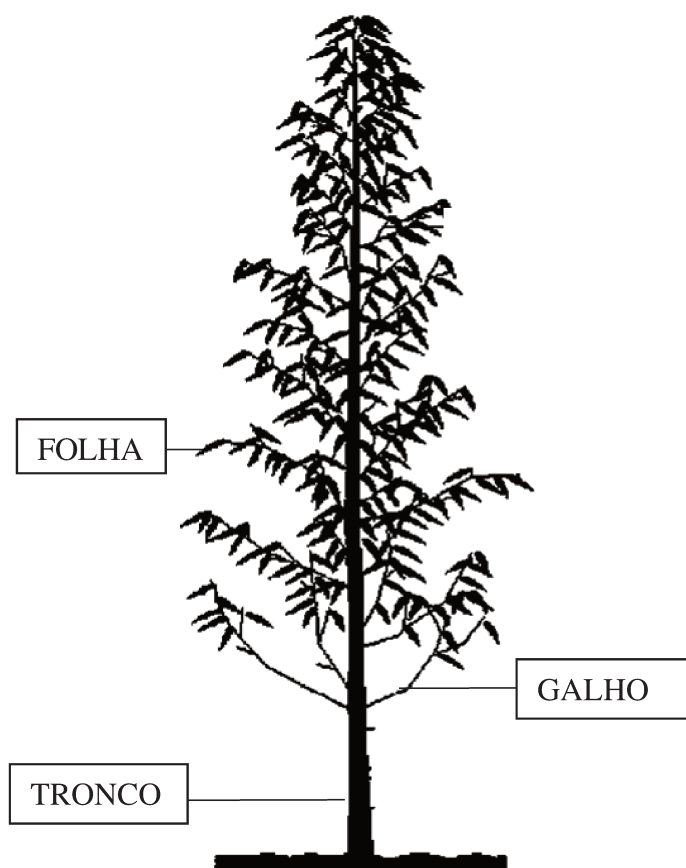
Figura 7 - Destinação das toras de eucalipto de acordo com o diâmetro



FONTE: Grupo Feltre, 2016

A categoria não madeireira contempla o restante da árvore como galhos, cavacos, cascas e folhas, conhecida também como resíduos. Durante a colheita, esses resíduos sem valor comercial são deixados na própria floresta, onde são decompostos. Na colheita mecânica, as toras são descascadas e os galhos juntamente com as folhas também são retirados. Essas partes compõem os resíduos e representam até 20% de toda a floresta (BRITO, 1996). Em um estudo realizado por Bauer (2001), foi verificado que aproximadamente 5% de toda a madeira processada era desperdiçada. A estrutura da árvore de eucalipto é simples, sendo composta de folhas, galhos e tronco (Figura 8).

Figura 8 - Componentes de uma árvore de eucalipto



FONTE: Modificado de BRÁZ, 2014

3.8. Digestão Anaeróbica

Em 1776 o químico italiano Alessandro Volta analisou e isolou o gás metano (CH_4), que, na época, era conhecido como “ar inflamável dos pântanos”. O pesquisador armazenou o gás em um frasco e descobriu que o mesmo poderia ser utilizado para combustão (WOLFE, 1996). Cada mol de metano que reage produz cerca de 890,4 kJ de energia. A Equação 1 representa a combustão do gás metano.

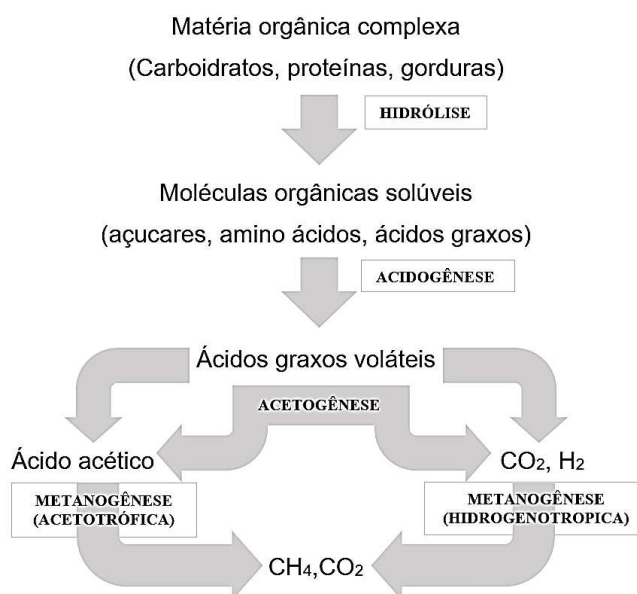


A produção do gás metano pode acontecer na digestão anaeróbica, que

consiste na conversão biológica por um ecossistema microbiano complexo de substratos orgânicos e ocasionalmente inorgânicos, na ausência de oxigênio. Esse ecossistema microbiano é composto de bactérias denominadas *archaeas* metanogênicas e pode ser encontrado em estrume animal e lodo, por exemplo (MAH et al., 1977).

Durante a digestão anaeróbica o material orgânico é convertido principalmente em metano e dióxido de carbono (BATSTONE AND JENSEN, 2011). Este processo ocorre em quatro etapas: hidrólise enzimática, acidogênese, acetogênese e metanogênese (Figura 9). Na primeira etapa, macromoléculas, tais como proteína, carboidratos (celulose e amido) e gorduras, são quebradas através de hidrólise enzimática em aminoácidos, açúcares e ácidos graxos de cadeia longa. Em seguida, esses produtos são fermentados na etapa de acidogênese formando ácidos graxos voláteis (ácido láctico e butírico). Na etapa de acetogênese, os produtos fermentados são transformados pelas bactérias em ácido acético, dióxido de carbono e hidrogênio. Por fim, na etapa de metanogênese, os microrganismos metanogênicos utilizam o acetato, hidrogênio e parte do dióxido de carbono para produzir metano.

Figura 9 - Etapas da Digestão Anaeróbia



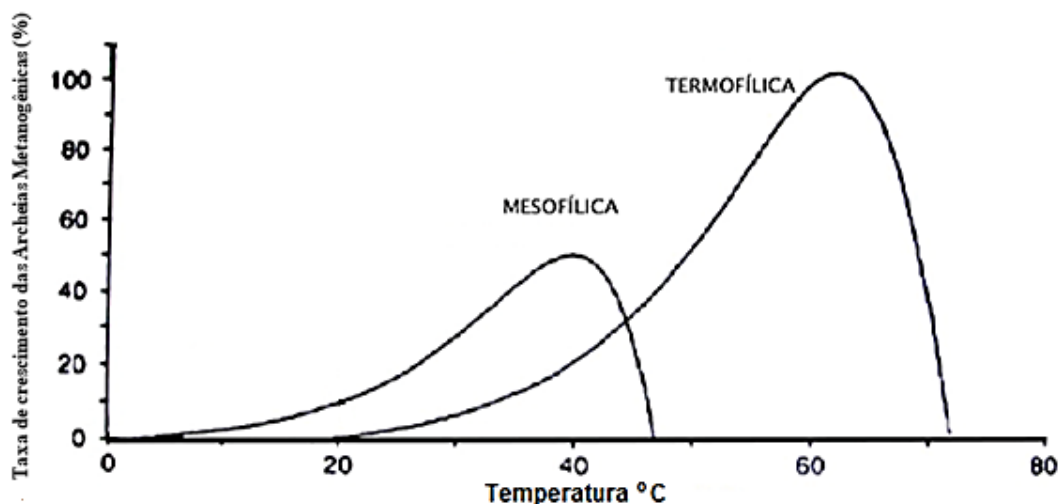
FONTE: Traduzido e adaptado de RAPPORT et al., 2008

A etapa de metanogênese é a responsável pela formação do metano por rotas bioquímicas (Equações 2, 3 e 4), sendo metanogênica acetotrófica, metanogênica hidrogenotrófica e metanogênica metilotrófica, respectivamente. (RAPPORT et al., 2008):



Alguns fatores como pH e temperatura podem influenciar as reações no reator (SOUZA, 1984). O pH apresenta grande influência no processo anaeróbio, uma vez que interfere nas atividades das enzimas hidrolíticas e dos microrganismos participantes da digestão, principalmente dos metanogênicos, que apresentam baixa taxa de crescimento. O pH da digestão anaeróbia deve estar entre 6 e 8,3, sendo que, valores fora deste intervalo podem inibir o processo, com rendimentos abaixo do esperado (ANGELIDAKY AND WENDY, 2004). A temperatura influencia, além do crescimento, a manutenção dos microrganismos e seu metabolismo. De acordo com Hashinomoto (1989), o intervalo de temperatura a ser utilizado em processos de digestão anaeróbica varia entre 30 a 60 °C sem afetar a taxa de produção acumulada de metano. O processo em si pode obedecer às condições mesofílicas, com temperatura em torno de 37 °C, ou termofílicas, em torno de 55 °C. Grande parte dos estudos é realizada em condições mesofílicas, objetivando um menor gasto energético no aquecimento do ambiente. A Figura 10 mostra a influência da temperatura sobre as *archaeas* metanogênicas.

Figura 10 - Crescimento das *archaeas* metanogênicas em função da temperatura



FONTE: Adaptado e traduzido de ANGELIDAKI & ELLEGAARD (2002)

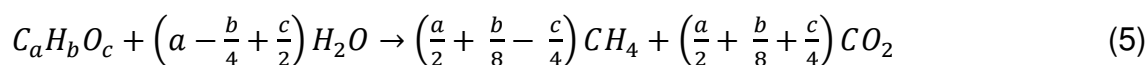
O conjunto de gases resultantes do processo de digestão dos componentes orgânicos é chamado de biogás (GUNNERSON AND STUCKEY, 1986).

Todos os tipos de biomassas podem ser utilizadas na digestão anaeróbica, considerando que apresentem carboidratos, proteínas, gorduras, celulose ou hemicelulose como componentes principais (WEILAND, 2010). Alguns aspectos químicos também podem afetar o rendimento e a velocidade das reações. A lignina, por exemplo, age como uma barreira física que impede o acesso das enzimas aos carboidratos presentes nas biomassas (HU AND RAGAUSKAS, 2012). Em um experimento com resíduos de cascas de nozes, Shen et al. (2018) atribuíram o conteúdo máximo de 16% de lignina. Maiores concentrações de lignina diminuiriam drasticamente o rendimento da digestão anaeróbica. Porém, esses fatores variam de acordo com a composição geral de cada material a ser utilizado.

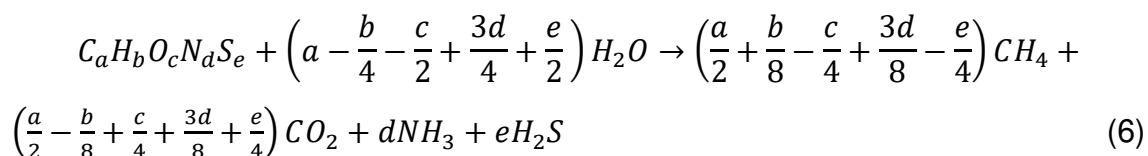
3.9. Teste do Potencial Bioquímico Teórico de Metano

O teste do Potencial Bioquímico Teórico de Metano (PBTM) permite encontrar o valor máximo possível de metano a ser produzido por digestão

anaeróbia. Alguns modelos matemáticos foram estudados para determinar o PBTM. Em 1952, Buswell e Mueller, desenvolveram o modelo principal, com 5% de incerteza, a partir da composição elementar de substratos (Equação 5).



Como seus parâmetros não abrangiam todos os principais componentes, esse modelo foi sofrendo alterações ao longo das pesquisas, sendo o modelo proposto por Boyle (1976) o mais utilizado (Equação 6). O potencial estimando de metano pode ser encontrado pela Equação 7.



$$PBTM = \frac{22,4 * \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4} + \frac{3d}{8} - \frac{e}{4}\right)}{12a + b + 16c + 14d + 32e} \quad (7)$$

Os componentes de nitrogênio e enxofre na equação atribuíram ao processo de DA novos conceitos relacionados aos rendimentos. A presença de H₂S no meio líquido é considerada benéfica em baixas concentrações uma vez que é uma importante fonte de enxofre para as *archaeas* metanogênicas favorecendo o crescimento e a atividade metabólica das mesmas (SPEECE, 1983). Por outro lado, uma maior concentração inibe as condições de desenvolvimento desses microrganismos (MCCARTNEY & OLESZKIEWICZ, 1993). Já o nitrogênio se torna expressivo em relação à quantidade de carbono. De acordo com Bidone & Povinelli (1999), alta relação C/N pode diminuir ou até mesmo interromper a atividade metabólica, ao mesmo tempo que, se essa taxa for muito pequena e a quantidade de nitrogênio muito alta, o mesmo será acumulado na forma de amônia (NH₃), inibindo o crescimento dos microrganismos.

Este teste permite, de maneira geral e preliminar, verificar a viabilidade da realização dos experimentos para a produção do biogás. Porém, a determinação só pode ser confirmada através de experimentos, uma vez que a atividade microbiana e as condições experimentais influenciam diretamente a conversão da matéria orgânica em biogás.

4. ARTIGO - BIOCHEMICAL METHANE POTENTIAL FROM ENERGY CANE AND CROPS RESIDUES OF SOYBEANS, BEANS, CORN, SORGHUM, AND EUCALYPTUS

Elerate, J., Franco, T. T.

Faculty of Chemical Engineering - University of Campinas, Campinas, SP

Abstract

Samples of energy cane with two different planting times, six (EC06) and twelve months (EC12), and residues samples of corn (CR), soybeans (SOR), beans (BR), sorghum (SR) and eucalyptus (ER) were classified and analyzed. The elemental composition of the samples allowed the theoretical biochemical potential of methane to be calculated, with 456 mL CH₄/gVS for EC06 and 419 mL CH₄/gVS for EC12, 375 mL CH₄/gVS for CR, 416 mL CH₄/gVS for SOR, 245 mL CH₄/gVS for BR, 375 mL CH₄/gVS for SR and 381 mL CH₄/gVS for ER. The anaerobic digestion (AD) followed the VDI4630 standards. The samples were placed in reactors in a 3:1 ratio inoculum/substrate based on volatile solids. Gas production was monitored quantitatively by water column displacement and qualitatively by gas chromatography. The standard reactor containing microcrystalline cellulose produced approximately 739 mL of biogas/gVS, within the standards established by VDI. The energy cane samples produced 235 mL CH₄/gVS (EC06) and 218 mL CH₄/gVS (EC12). The residues of corn, soy, beans, sorghum, and eucalyptus produced 268, 270, 220, 289 and 167 mL CH₄/gVS, respectively. The EC06 sample had a better AD performance than EC12 in about 8%. It is necessary to perform an analysis of the production (tonnes/ha) of samples EC12 and EC06 to know the feasibility of performing two harvests per year. The crops residues showed good results and are potentially viable for biogas production and may present better results with pre-treatment.

keywords: Anaerobic digestion, energy generation, crops, biogas, sustainability

1. Introduction

United States, China, Russia, India, Ukraine and Poland are the largest producers of natural gas (NG). North America, Europe and Asia are the largest consumers and Argentina is the largest consumer in South America since it is well used by the industrial sector, while NG represents 2.2% of the fuel consumption in Brazil (EPE, 2018). Proved reserves of natural gas in Brazil are enormous and the internal demand is growing. Brazilian neighbors (Venezuela, Bolivia and Peru) also have large certified reserves of NG and could help to enlarge the South American market and increase the distribution infrastructure.

Although the emission factor (tCO_2/toe) of natural gas is 2.3, and lower than the emission factor of gasoline (2.9) and oil (3.1), it is needed to at least partially replace NG by biomethane from biogas reducing fossil prints in nature. Brazil needs to tackle the huge challenge of substantially reducing the emission of GEE. The use of biogas has an economic, environmental and social impacts besides of its energy content and suitability for production and distribution, since it easily connected to the integration and versatile sucroenergetic, agricultural, waste water and municipal waste sectors (ABILOGAS, 2019).

According to Scarlat et al. (2015b) the annual global production of agricultural residues and wastes from corn, barley, oats, rice, wheat, sorghum and sugarcane is about 11 billion tons. Brazil is the third largest producer of corn, the second largest producer of soybeans and the largest producer of sugar cane in the world according to CONAB, 2017, as well as being outstanding in the production of sorghum, beans, and eucalyptus. Therefore, substantial amounts of residues are generated from those crops, i.e., each ton of processed corn leaves approximately 180 kg of cob and 700kg of straw (HORST, 2013). According to the Brazilian Association of Sugarcane Producers (UNICA), 1 ton of sugarcane generates 280 kg of bagasse, which is mainly used in distillery plants as a source of energy (heat and electricity).

The challenges of COP 21 formalized a global agreement to keep a global temperature rise this century well below 2 degrees Celsius and to drive efforts to limit the temperature rise even further to 1.5 degrees Celsius above pre-industrial levels. Brazil needs to reduce by 37% the emission of greenhouse gases (compared to the year 2005) and 43% by 2030 to comply with COP 21

agreement. One alternative for Brazil is to increase public transport efficiency, to improve the energy sector and explore others energy sources such as solar and wind and in the fuel sector, increase the use of biofuels and new renewable sources of energy, as the production of biogas using biomass (FEDERAL GOVERNMENT, 2016). Another alternative for the generation of energy using this biomass would be AD for biomethane production. The cars adapted for the use of natural gas (NG) can also consume biomethane. The São Paulo State Sanitation Company (SABESP) inaugurated in 2018 a filling station for approximately 200 cars of its fleet in the city of Franca, in São Paulo. At this station, the treatment of the sewage takes place where the solid fraction is separated from the liquid and the water is then treated and returned to the consumers, while the solid part is in a biodigester to produce the biogas. Until the date of inauguration of the filling station, all the biogas formed was burned, and thereafter, replaced the use of 1500 liters of gasoline used daily. The technology used represents savings in fuel costs and benefits to the environment and has the potential to be multiplied throughout the country. (SABESP, 2018)

Brazil has favorable conditions to meet the increased national demand for feedstocks for biofuels and the increased market of agricultural commodities. Anaerobic digestion of agricultural residues to biomethane joins both demands. This study is part of a project between University of Campinas and Petrobras that aims to identify potential biomasses to produce renewable energies using agricultural residues and provides information on the methane production potential of different crop residues, as well as information on dedicated biomasses such as energy cane by anaerobic digestion (AD), and methane and carbon dioxide fractions present in the biogas formed.

2. MATERIAL AND METHODS

2.1. Inoculum and substrate

The inoculum was obtained from anaerobic digester used in vinasse's treatment supplied by São Martinho Plant (Iracemápolis, SP). It was collected in 2018, June, and since then, stored in a fridge between 1 and 4 °C. Before AD, it remained in a mesophilic condition, at 37 °C for approximately 7 days. To certify the effectiveness of the inoculum, microcrystalline cellulose was used as a

standard. Two samples of energy cane harvested after six (EC06) and twelve (EC12) months were studied. Currently, energy cane is dedicated to produce ethanol (annual harvest). We would like to compare the amount of biomethane derived from energy cane yearly harvested or twice a year harvested (six-month old and one year old crop). Besides of energy cane, four crops were also investigated: soybeans, beans, sorghum, and corn obtained in local farms in Campinas, SP. Eucalyptus residues were also investigated, supplied by *Suzano Papel e Celulose*, collected at a company's warehouse. The main information about the samples are showed in the Table 1.

Table 1 – Biomass classification

Biomass	Identification	Content
Energy cane	EC06 – Six months old EC12 – Twelve months old	- Whole plant: tops, green leaves, stalk, and dry leaves
Beans residue	BR	- Green leaves, stem, pod
Soybeans residues	SOR	- Dry leaves, stem, pods and bark.
Corn residues	CR	- Dry leaves, stalk, and cob corn.
Sorghum residues	SR	- Dry leaves, stem, and peduncle
Eucalyptus residues	ER	- Bark

The samples were milled using a knife mill (MARCONI, MA680, SP, Brazil) in a 0.2 millimeters maximum diameter.

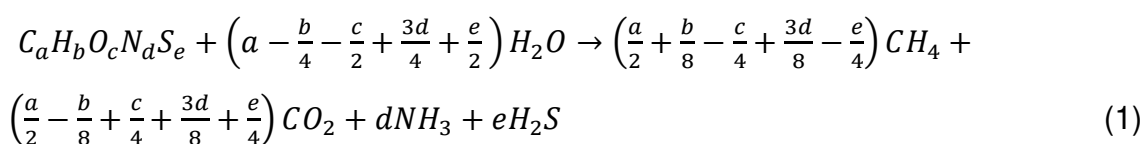
2.2. Reactor Setup

The reactors used were made of glass, *Schott* type 1L, filled with approximately 500 g of inoculum plus the substrates in a 3:1 ratio I/S (inoculum/substrate), based on volatile solids mass. Nitrogen was circulated to guarantee the expulsion of oxygen in the reactor for about 5 minutes. All the reactors were sealed with a plastic lid and tight by rubber septum and allocated in an incubator, 37 ± 2 °C air circulation to maintain the homogeneity of the

conditions. The biogas produced was daily measured by water column displacement. The experiment was made in triplicates and batch mode.

2.3. Analytical methods

Samples of energy cane and residues were chemically characterized. Total (TS), volatile (VS) and ash content (AC) were analyzed according to the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA / AWWA / WEF 2012) and the method 2540 B (WILDER et al., 1997). The pH of inoculum and the mixture after DA was measured using a digital bench pHmeter (Tec-3MP, TECNAL). Elemental composition was determined by Elementary Analyzer of Carbon, Nitrogen, Hydrogen, and Sulfur (Elementar Americas, Mt Laurel, NJ, USA) and were used to calculate the Theoretical Biochemical Methane Potential (TBMP). TBMP was calculated according to Buswell and Mueller (1952) model modified by Boyle (1977), using Equations 1 and 2. Biogas production was daily quantified by water column displacement. The volume of dry gas, mostly composed by methane and carbon dioxide, was calculated according to Equation 3.



$$TBMP = \frac{22,4 * \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4} + \frac{3d}{8} - \frac{e}{4}\right)}{12a + b + 16c + 14d + 32e} \quad (2)$$

$$V_{dry} = V \cdot \frac{(p - p_w) \cdot T_0}{p_0 \cdot T} \quad (3)$$

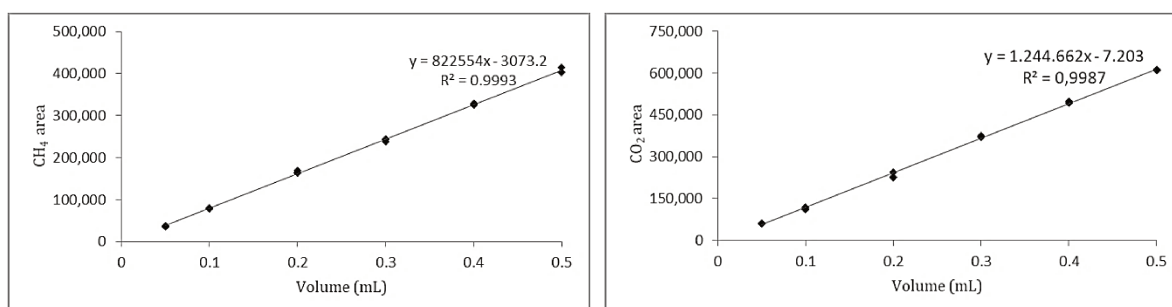
where: V_{dry} is the gas volume without water vapor (mL), V is the volume of the gas measured (mL), p is the pressure at time of reading (hPA), p_w is the water vapor pressure (hPA), T_0 is the standard temperature ($T_0 = 273$ K), p_0 is the standard pressure ($p_0 = 1013$ hPA) and T is temperature (K).

After the purge, a 0.5 mL sample from the headspace was collected for chromatographic analyses. Gas composition was analyzed on SHIMADZU GC 2014 gas chromatograph (Table 2).

Table 2 – Gas chromatography parameters

Column Characteristic	60/80 Carboxen-1000
Column	15 'x 1,8' Stainless steel
Column diameter	2.1 mm
Column temperature	35 °C up to 225 °C, with 20 °C min ⁻¹
Detector	DTCD
Detector temperature	225 °C
Drag gas flow	30 mL min ⁻¹
Drag gas	Helium

Composition of biogas was analyzed by CG using calibration curves for CH₄ and CO₂ standards, injected in triplicates. Gas volumes ranged from 0.05 mL to 0.5 mL. Calibration curves of CH₄ and CO₂ standards are represented by Figure 1.

Figure 1 – CH₄ and CO₂ calibration curves

The final methane fraction in the biogas was determined according to Strömberg et al. (2014) (Equation4):

$$BMP = \frac{V_s - V_i \cdot \left(\frac{VS_{i,s}}{VS_i}\right)}{VS_{substrate}} \quad (4)$$

where V_s is the accumulated volume produced by the mixture (inoculum + substrate), V_i is the accumulated volume produced by the inoculum, $VS_{i,s}$ is the volatile solids in the reactor (substrate + inoculum) (g), VS_i is the volatile solids in the inoculum reactor (g) and $VS_{substrate}$ is volatile solids of the substrate (g). The AD procedures followed the German methodology, Verein Deutscher

Ingenieure 4630 (VDI-4630). The experiment was carried out at the Laboratory of Biochemical Engineering, Biorefinery and Renewable Origin Products (LEBBPOR), at the University of Campinas.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Chemical Analysis

Samples of inoculum (IN) had their pH value analyzed before and after AD. Angelidaky (2004) suggest that the pH for AD should remain between 6 and 8.2 and, preferably between 7 and 8, where the methanogenic microorganisms present an optimum activity. The initial pH value of IN was 7.7, and at the end of experiments the reactor's content (inoculum + samples) the pH was 7.4, indicating absence of inhibition of methane production due to pH interference. Table 3 describes the values of moisture content (MC), volatile (VS) and total solids (TS), and ash contents for all samples, including IN and the microcrystalline cellulose. The VS was used to calculate the reactor content. The IN presented lowest content of VS and TS: 3.18 and 4.99 when compared to the five other samples. According to Raposo et al. (2011), the ratio between inoculum VS and TS should remain between 42% and 68% and the IN achieved 63.7% ratio. MC showed the highest VS content, 95.31.

Table 3 – Moisture, solids and ash content and elemental composition (%)

Samples		MC	SOLIDS		Ash	ELEMENTAL COMPOSITION				
			TS	VS		C	H	O	N	S
Inoculum	IN	95.01	4.99	3.18	1.80	-	-	-	-	-
Micricrystalline cellulose	MC	4.65	95.35	95.31	0.04	-	-	-	-	-
Energy cane - 6 months	EC06	14.19	85.81	82.30	3.51	47.28	6.17	45.08	0.70	0.76
Energy cane - 12 months	EC12	15.17	84.83	80.72	4.10	44.54	6.14	47.93	0.65	0.74
Soybeans residues	SOR	8.77	91.23	86.65	4.59	39.77	8.37	47.43	4.09	0.34
Beans residues	BR	15.04	84.96	68.50	16.46	30.23	6.70	56.24	6.10	0.47
Sorghum residues	SR	8.63	91.64	86.18	5.45	37.33	7.88	52.95	1.58	0.25
Corn residues	CR	8.73	91.27	82.69	8.58	37.33	7.86	52.86	1.62	0.35
Eucalyptus residues	ER	10.79	89.21	83.24	5.97	38.57	7.52	52.64	0.99	0.28

Lima (2016) determined VS and ash contents of four different types of energy cane, observing values between 80 and 83% and about 1.23 to 3.67% for ash. Both values are closely similar to our results for EC06 and EC12. Moreover,

the results resemble those determined by Hassuani, Leal, & Macedo (2005) for conventional sugarcane, with an average of 80% of VS and 4% of ash. The SOR and SR presented the highest amount of VS among all our investigated biomasses indicating potential conversion into biogas. CR and ER presented close values of VS and the BR presented the lowest VS and highest AC. The high ash content may represent a low biogas production since that amount of inorganic matter present in the biomass will not be converted into biogas. The elemental composition showed very similar values compared to the literature, as the values found by Hassuani, Leal, & Macedo (2005) for sugar cane, which was 45.1% C, 6.1% H, 43.5% O and 0.1% S. The results are also showed in Table 2 and were used to calculate the TBMP.

3.2. Theoretical biochemical methane potential

TBMP was estimated by using the equations 2 and 3 (Table 4). The nitrogen and sulfur components in the equation modified by Boyle, attributed to the DA process new concepts related to yields. The presence of H₂S in the liquid medium is considered beneficial in low concentrations since it is an important source of sulfur for the methanogenic arches favoring their growth and their metabolic activity (SPEECE, 1983). On the other hand, a higher concentration inhibits the developmental conditions of these microorganisms (MCCARTNEY & OLESZKIEWICZ, 1993). Nitrogen, however, becomes expressive in relation to the amount of carbon. According to Bidone & Povinelli (1999), high C/N ratio can decrease or even interrupt metabolic activity, while if this rate is too small and the amount of nitrogen too high, it will accumulate in the ammonia (NH₃), inhibiting the growth of microorganisms. The value of the TBMP represents a fictitious value, which considers the elemental composition of the biomasses, and their stoichiometric yields that could be theoretically obtained in ideal conditions, not necessarily being reached during experiments. According to Angelidaki et al. (2011), part of the substrate is used for metabolic activities of the microorganisms that causes loss of organic matter that could be transformed into biogas, resulting in a lower production than expected. It is known that the molecular arrangement of the samples directly interferes at the final biogas production, as well as other

factors such as pH, temperature and type of inoculum, for example (PANAGIOTIS et al., 2018).

Table 4 – Estimated Biochemical Potential

Samples	TBMP (mLCH₄/g SV)
EC06	456
EC12	419
SOR	416
BR	245
SR	375
CR	375
ER	381

3.3. Biogas Generation and methane yield

According to the German Standard VDI 4630, a reliable determination of the BMP requires the use of a good quality inoculum. When the standard substrate cellulose microcrystalline is efficiently degraded by a good inoculum, biogas volumes of 740 to 750 mL/gVS (or even lowered to 80% of this value) certify the success of the BMP assay. Here, the volumes of 739 mL/gVS were found, indicating the efficiency of the microorganism's consortium for AD. After the purge, a 0.5 mL sample from the headspace of each reactor was collected and analyzed by gas chromatography (CG) to quantify the conversion of VS into methane and carbon dioxide. Figure 2 represents the behavior of the bioconversion to biogas for each reactor and the methane and carbon dioxide cumulative volumes obtained.

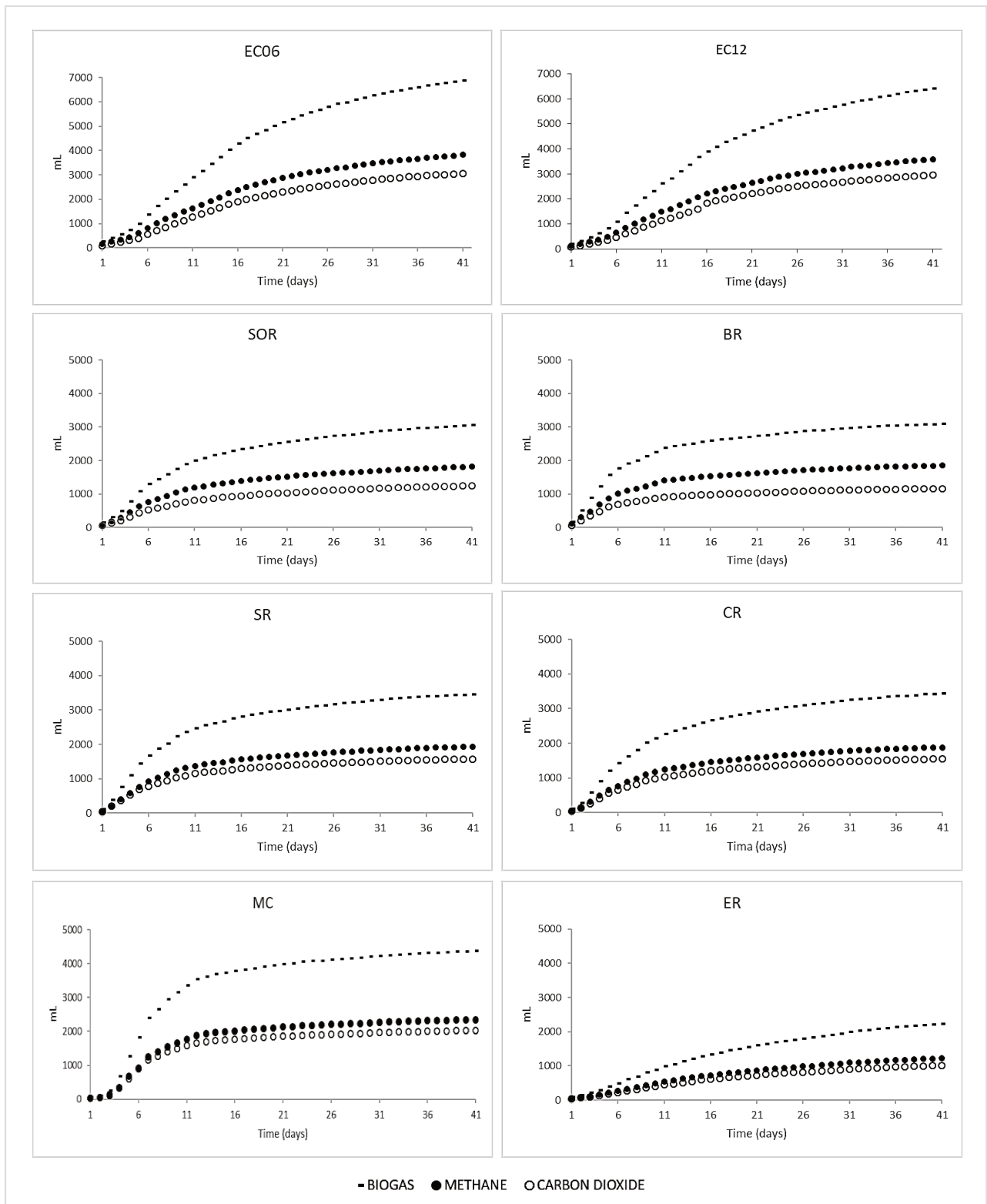
Figure 2 - Biogas production and CO₂ and CH₄ fractions

Figure 2 shows the cumulative volume of dry gas produced by the reactors. As it can be observed, both leguminous biomasses, SOR and BR, presented around 3000 mL of biogas, and approximately 60% of methane content. SR and

CR 3.400 mL, in which 55% is methane and around 2200 mL for ER, also 55 % of methane content. The microcrystalline cellulose, as expected, produced the highest amount of biogas by volatile solids. It is possible to observe that the highest amount of biogas was generated at the firsts 21 days of experiments. However, the methodology suggests that the experimental analysis should be running until the day that produced 1% of the total volume produced. Table 5 shows the amount of biogas produced and the BMP.

Table 5 - Volume of biogas and methane

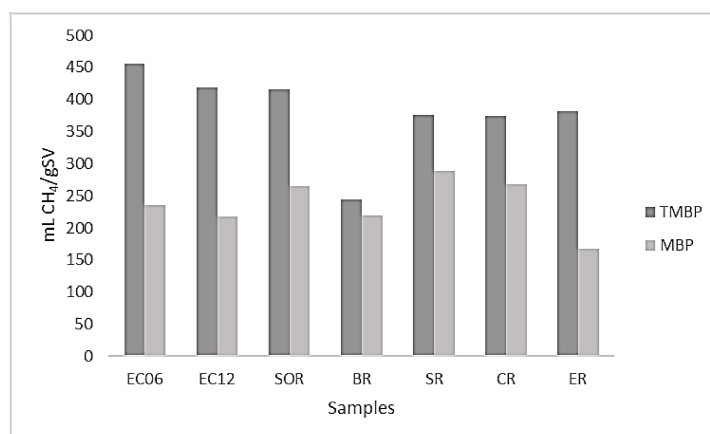
Sample	AV ¹ (mL)	ADBV ² (mL)	VS ³ (g)	BMP mLCH ₄ /gVS
EC06	8333	6884	14.27	237
EC12	7763	6413	14,54	217
SOR	3705	3061	6.15	270
BR	3745	3094	7.71	220
SR	4177	3450	6.12	289
CR	4158	3435	6.45	268
MC	6287	4367	5.91	371
ER	2700	2230	6.38	167

¹Acumulated volume of biogas, ²Acumulated Dry biogas volume, VS³ Volatile solids content in the reactor

Energy cane in our laboratory produced biogas containing 55.6% methane (v/v) at higher volumes than other authors. Janke et al. (2015), and Li et al. (2014) found methane volumes 199 mL CH₄/gVS and 208 mL CH₄/gVS, respectively, using residues (bagasse, dry leaves, filter cake). EC6 was able to produce 237 mL CH₄/gVS and EC12 converted into 217 mL CH₄/gVS. Here we did not pretreat energy cane and are not aware of the potentially of biogas for an optimized pretreated energy cane. Most of the literature dealing with lignocellulosic residues have studied different pretreatments to increase the conversion of VS into biogas (PATOWARY, BARUAH, 2018). Rabelo et al. (2011) studied and simulated different scenarios for sugarcane bagasse biorefinery. They found that pretreatments collaborate to increase the amount of generated methane: calcium

hydroxide (lime) pretreatment and alkaline hydrogen peroxide were found to be effective but significantly increase the costs of process. Zhu et al. (2013) investigated the conversion of soybean residues to biogas and found 258 mL CH₄/gVS of methane. Onthong & Juntarachat (2017) compared 5 different residues and found that SR achieved the highest production of biomethane when compared to the others (papaya peels, sugarcane bagasse, rice straws, greater galangals). Therefore, our results for SR are 20% higher than obtained by Zhu et al. (2013). Nozari et al. (2018) found 271 mL CH₄/gVS using sorghum stalks 2:1 S/I ratio, which represents around 86% found in our present work (Table 5). The corn straw presented a larger range of methane production in the literature, from 217 mL CH₄/gVS (FU et al., 2013) to 381 mL CH₄/gVS (FU et al., 2015), being this experiment within the range of production. It was not found at the literature information of AD of beans and eucalyptus residues. Janke et al. (2015) also indicate that pre-treatments in biomass can increase methane yield. It was evidenced that the TBMP, based on stoichiometric equations, substantially overestimated the values of BMP. None of the biomasses reached the theoretical value proposed by Boyle equation. Figure 3 shows the comparison of the BMP and TBMP in this study.

Figure 3 – Comparison of theoretical and experimental methane potential values

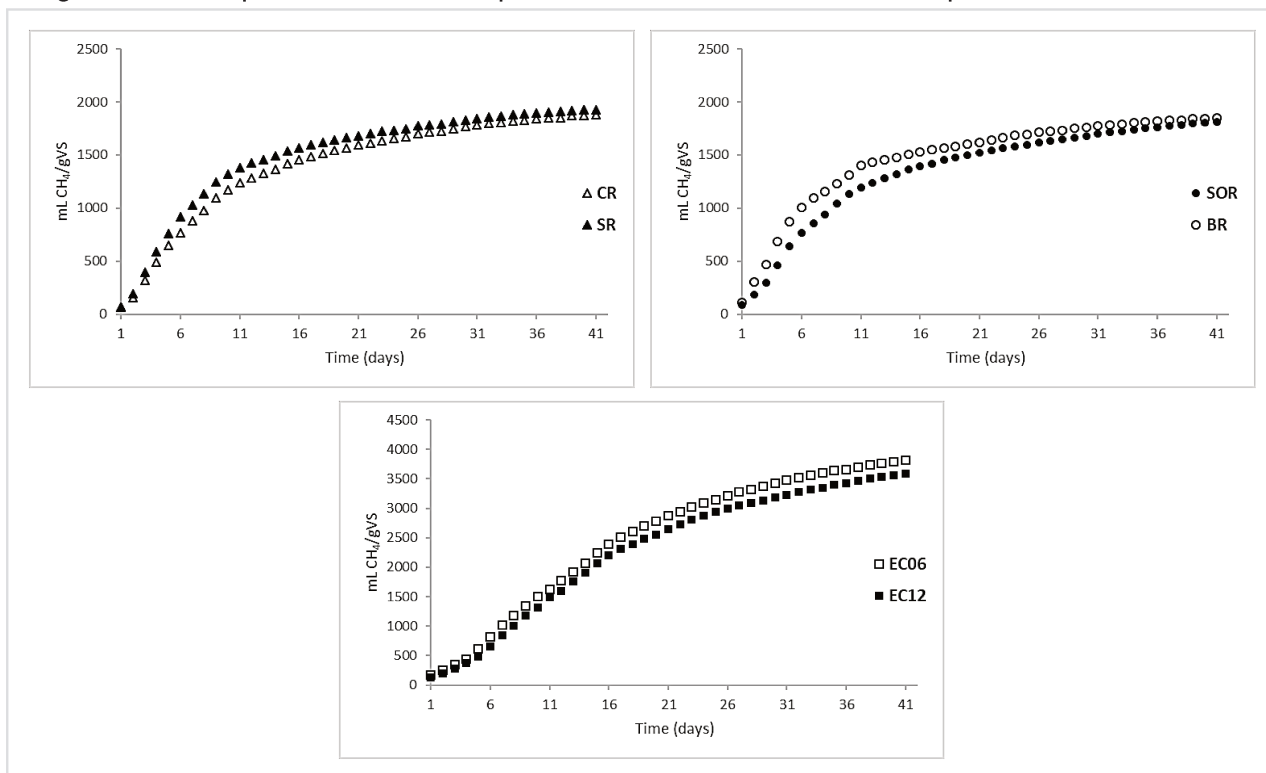


The TBMP of BR sample was similar to MBP, representing approximately 90%. Due to the higher content of nitrogen of bean residue, a smaller C/N ratio was found. According to Bidone & Povinelli (1999), high C/N ratio could decrease or even cease the metabolic activity. In the other hand, if the ratio is low, when the concentration of nitrogen is very high, nitrogen will not be consumed and will

be accumulated as ammonium (NH_3) that could inhibit the growth of the microorganisms. In addition, lignin, which represents the hardest macromolecule to be hydrolyzed, accounts for only 10% of the BR content (FIGUEIRO & GRACIOLLI, 2011), easing the accessibility to the substrate. SOR also presents a good rate of C/N, 9.7, but only 63% of the TBMP. It is possible to explain SOR results according to its lower nitrogen concentration than BR; besides of that, its lignin content is around 14%. SR and BR have similar C/N ratios, around 23. SR reached 77% of the theoretical biomethane production while CR produced 71.5%. Lignin concentration of corn residue varies from 8 to 20% according to RAJ et al. (2015) and sorghum residue lignin concentration is around 4.38 (DAMASCENO, 2010). Even presenting an elevate TBPM, our experimental results shows a bad performance of ER, which contains approximately 29% (MIRANDA et al., 2013) of lignin and a C/N ratio around 39. The source of inoculum, biomass and chemical composition may also interfere in DA, lowering the amounts of biomethane produced. Janke et al. (2015) indicated that high lignin concentration substrates may have slower DA and less production of biogas, due to the difficult access of microorganisms to biomass. Chemical, physical or biological pre-treatment accelerate their degradation, mainly on a large scale.

Biomass residues were grouped and biomethane evaluated: leguminous group (BR and SOR), grasses (CR and SR), energy cane and eucalyptus (Figure 4).

Figure 4 - Comparative methane production between similar samples.



4. CONCLUSIONS

This study showed that the selected inoculum had the required properties for mesophilic environment, and the microorganisms consortium needed for AD. None of the samples was able to reach the estimated value of methane production according to the Boyle equation, reaching approximately 90% for BR sample and 77% for SR. Experimental analysis showed that the SR, SOR and CR residues better performed, achieving higher values of methane production per gram of volatile solids when compared to the other samples. EC06 sample produced 8% higher biomethane than EC12. Therefore, twice a year harvested energy cane may substantially increase biomethane productivity (ton/ha). Future studies about the productivity of energy cane (ton/ha) are needed to evaluate the possibility of shortening EC harvesting focused to biomethane production. Methane production could be enlarged by pre-treating the investigated agricultural residues. Clean bioenergy, biomethane, may be an option for vehicles, reducing the use of fossil fuels by taking advantage of unused agricultural residues.

5. ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank PETROBRAS, CAPES, CNPQ, FAPESP and the School of Chemical Engineering, UNICAMP.

6. REFERENCES

ABILOGAS – Associação Brasileira do Biogás e do Biometano – Proposta de Programa Nacional do Biogás e Biometano. Available in: < <http://abiogas.com.br/> > Access in 2019, February 06.

ANGELIDAKI, I.; KARAKASHEV, D.; BATSTONE, D.J.; PLUGGE, C.M.; STAMS, A.J.M. Biomethanation and its potential. **Methods in Enzymology**. 2011.494, 327–351.

ANGELIDAKI, I., WENDY, S. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. **Reviews in Environmental Science and Technology**, v.3, p.117-129. 2004.

APHA/AWWA/WEF. 2012. “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.” **Standard Methods**: 541.

BIDONE, F. R. A.; POVINELLI, J. Conceitos básicos de resíduos sólidos. EESC/USP, 1999.

BOYLE, W. C. Energy recovery from sanitary landfills. In: Schlegel HG, Barnea J, editors. **Microbial energy conversion**. Oxford: Pergamon Press; 1977. pp. 119e38.

BUSWELL, A. M.; MUELLER, H. F. Mechanism of Methane Fermentation. **Industrial and Engineering Chemistry**. 1952; 44; 550-552.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **Boletim de Análise Mensal – MILHO**, 2017, DECEMBER. Available in: < <https://www.conab.gov.br> > Access: 2018, April 09.

DAMASCENO, C. M. B., PARRELA, R. A. C., SIMEONE, M. L. P., SCHAFFERT, R. E., MAGALHÃES, J. V. Caracterização bioquímica de genótipos de sorgo quanto ao teor de lignina e análise molecular de rotas metabólicas visando à produção de etanol de segunda geração – EMBRAPA MILHO E SORGO - **XXVIII Congresso Nacional de Milho e Sorgo, 2010, Goiânia - Associação Brasileira de Milho e Sorgo** – Available in: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/25065/1/0150.pdf>>, Access: 2019, January 18.

EPE – Empresa de Planejamento Energético. Seminário Internacional- Mobilidade a gás Natural: A solução para o Brasil (2018). Available in: <<http://www.epe.gov.br/pt>> Access: 2019, January 31.

FEDERAL GOVERNMENT– Brazil at COP22- Fact Sheet, Marrakech 7 to 18, November 2016. Available in: <http://www.brazil.gov.br/about-brazil/news/2017/11/fact-sheet-cop22_en_nov16_final.pdf> Acess: 2019, January 19.

FIGUEIRO, G. G., GRACIOLLI, L. A. (2011). Influência da composição química do substrato no cultivo de *Pleurotus florida*. **Ciência e Agrotecnologia**, 35(5),924-930. <https://dx.doi.org/10.1590/S1413-70542011000500009>

Fu S., Wang F., Shi X., Guo R. Impacts of microaeration on the anaerobic digestion of corn straw and the microbial community structure. **Chemical Engineering Journal** 287 (2013) 523–528

Fu S., Shi X., XU S., WANG C., WANG L., Dai M., Guo R. Secondary thermophilic microaerobic treatment in the anaerobic digestion of corn straw. **Bioresource Technology** 186 (2015) 321–324

HASSUANI, S., LEAL, M., & MACEDO, I. **Biomass power generation: Sugar cane bagasse and trash**. PNUD - Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento. Piracicaba: PNUDCTC, 2005

HORST, D. J. 2013. Avaliação da produção energética a partir de ligninas contidas em biomassas. 103p. **UTFPR, Ponta Grossa - PR**

JANKE, L.; LEITE, A.; NIKOLAUSZ, M.; SCHMIDT, T.; LIEBETRAU, J.; NELLES, M.; STINNER, W. Biogas Production from Sugarcane Waste: Assessment on Kinetic Challenges for Process Designing. **Int. J. Mol. Sci.** 2015, 16, 20685-20703.

LI, J.; ZICARI, S. M.; CUI, Z; ZHANG, R. Processing anaerobic sludge for extended storage as anaerobic digester inoculum. **Bioresource Technology**. 2014; 166; 201-210.

LIMA, E. C. T. **Cana-energia como potencial fonte energética Caracterização dos subprodutos (frações sólida, líquida e gasosa) provenientes da pirólise**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP

MCCARTNEY, D. M.; OLESZKIEWICZ, J. A. (1993) Competition between methanogens and sulfate reducers: Effect of COD/Sulfate ratio and acclimation. **Water Environment Research**, v.65, n.5, p.655-664.

MIRANDA, I.; GOMINHO, J.; MIRRA, I.; PEREIRA, H. Fractioning and chemical characterization of barks of *Betula pendula* and *Eucalyptus globulus*. **Industrial Crops and Products**. 41 (2013) 299-305

NOZARI, B., MIRMOHAMADSAGEGHI, S., KARIMI, K. Bioenergy production from sweet sorghum stalks via a biorefinery perspective. **Applied Microbiology and Biotechnology** (2018) 102:3425–3438 <https://doi.org/10.1007/s00253-018-8833-8>

ONTHONG, U., JUNTARACHAT, N. Evaluation of biogas production potential from raw and processed agricultural wastes. **Energy Procedia** 138 (2017) 205-210

PANAGIOTIST., PANAGIOTIS G., KOUGIAS, ANGELIDAKI, I. Mechanical pretreatment for increased biogas production from lignocellulosic biomass; predicting the methane yield from structural plant components. **Waste Management**. 78 (2018) 903-910

PATOWARY, D., BARUAH, D. C. Effect of combined chemical and thermal pretreatments on biogas production from lignocellulosic biomasses. **Industrial Crops & Products** 124 (2018) 735 – 746.

RABELO, S. C., CARRERE, H., FILHO, R. M., COSTA, A. C., Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept. **Bioresource Technology** 102 (2011) 7887 – 7895.

RAJ, T.; KAPOOR, M.; GAUR, R.; CHRISTOPHER, J.; LAMBA, B.; TULI, D. K.; KUMAR, R. Physical and chemical characterization agricultural residues for biofuels productions. **Energy and Fuels**, v.29, p. 3111-3118, 2015.

RAPOSO, F.; DE LA RUBIA, M.A.; FERNÁNDEZ-CEGRÍ, V.; BORJA, R. Anaerobic digestion of solid organic substrates in batch mode: An overview relating to methane yields and experimental procedures. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 2011; 16; 861-877.

SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo - Available in: < <http://site.sabesp.com.br/site/imprensa/noticias-detalhe.aspx?secaold=65&id=7838>> Access: 2019, January 18.

SCARLAT, N., MOTOLA, V., DALLEMAND, J. F., FERRARIO, F. M., MOFOR, L. Evaluation of energy potential of Municipal Solid Waste from African urban areas. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Volume 50, October 2015, Pages 1269-1286.

SPEECE, R. E. (1983) Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. **Environmental Science and Technology**, v.17, n.9, p.416A-427A.

STRÖMBERG, S.; NISTOR, M.; LIU, J. Early prediction of the Biochemical Methane Potential through statistical and kinetic modeling of initial gas production. **Bioresource Technology**. 2015; 176; 233-241.

VDI- (Verein Deutscher Ingenieure). **VDI 4630: Fermentation of organic materials. Characterization of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests**. Düsseldorf, 2006.

WILDER, B. H., COSTA, H. S., KOSMOWSKI, C. M., and PURCELL, W. E. 2540 Solids. **Standard methods for the examination of water and wastewater (2540)**: 55–61, 1997.

Zhu, J., Zheng Y., Xu F., Li Y. Solid-state anaerobic co-digestion of hay and soybean processing waste for biogas production. **Bioresource Technology** 154 (2013) 240–247

5. CONCLUSÃO

Este estudo mostrou que o inóculo utilizado possui o consórcio de microrganismos e as características necessárias para a realização da DA em ambiente mesofílico. Nenhuma das amostras atingiu o valor estimado da produção de metano de acordo com a equação de Boyle, alcançando resultados de aproximadamente 90% para a amostra BR e 77% para SR. De acordo com os experimentos realizados, os resíduos de SR, SOR e CR apresentaram melhor desempenho na produção de metano por grama de sólidos voláteis quando comparados aos demais. A amostra de EC06, mesmo apresentando um maior valor de metano em comparação com a EC12 (cerca de 8%), necessita de uma análise sobre a produtividade (toneladas/ha) para avaliar a possibilidade de encurtar o tempo de colheita das amostras de EC e, então, otimizar e adaptar o plantio e colheita para a produção de biometano. O rendimento de metano poderia ser melhorado realizando-se o pré-tratamento das amostras. A utilização de resíduos para produzir metano e gerar uma energia mais limpa pode ser uma opção para veículos, reduzindo o uso de combustíveis fósseis aproveitando os resíduos de maneira mais eficiente.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para um melhor entendimento da utilização de plantações dedicadas e resíduos agroindustriais para a produção de biogás, alguns projetos podem complementar as informações deste presente trabalho. Com isso, sugere-se que trabalhos futuros possam abordar:

- Acompanhamento da produção (toneladas/hectares), das amostras de cana-energia de diferentes idades e verificação da viabilidade econômica da realização da colheita da cana mais jovem;
- Realizar o estudo de resíduos das grandes produções regionais para a produção e regionalização da metodologia;
- Realizar diferentes tipos de pré-tratamentos nas amostras e avaliar o rendimento;
- Realizar o estudo da produção com inóculos de diferentes fontes, como por exemplo, estrume de gado;
- Realizar codigestão com outros resíduos, ou até mesmo da mistura dos resíduos disponíveis;
- Realizar o isolamento de microrganismos específicas para DA e, então, otimizar a produção de biogás.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIB – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIAS DA BIOMASSA. Inventário residual Brasil. 2011. Disponível em: <<https://pt.calameo.com/accounts/200968>> Acesso em: 21/01/2019

ANGELIDAKI, I., WENDY, S. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. **Reviews in Environmental Science and Technology**, v.3, p.117-129. 2004.

ANGELIDAKI, I. & ELLEGAARD, L. **Anaerobic digestion in Denmark: Past, present and future. in Anaerobic digestion for sustainability in waste (water) treatment and re-use: Proceedings of 7th FAO/SREN-Workshop**, 19-22 May 2002, Moscow, Russia. Department of Chemical Enzymology, Chemistry Faculty, Moscow State University, Moscow, pp. 129-138.

BASSINELLO, P. P. Qualidade dos grãos. Brasília: MAPA, 2001.

BATSTONE, D. J.; JENSEN, P. D. Anaerobic processes. **Earth Systems and Environmental Sciences**; 2011; 4; 615-639.

Bagby, M.O., Widstrom, N.W., 1987. Biomass uses and conversions. In: Watson, S.A., Ramstad, P.E., (Eds.). Corn: Chemistry and Technology, **American Association of Cereal Chemists Inc.**, St. Paul, MN, USA, pp. 575–590

BAUER, S. R. T. Resíduos da exploração florestal de *Eucalyptus grandis* Hill Ex Maiden para geração de energia elétrica. 2001. 54 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrárias, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 2001.

BIDONE, F. R. A.; POVINELLI, J. Conceitos básicos de resíduos sólidos. EESC/USP, 1999.

BNDES - Banco Nacional do desenvolvimento. Disponível em: <<https://www.bndes.gov.br/wps/portal/site/home/conhecimento/noticias/noticia/etanol-2g-inovacao-biocombustiveis>> Acesso em 28/04/2018.

BNDES E CGEE. (Org.). **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. Rio de Janeiro: BNDES, 2008. 316 p. DC, 2007. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/35284/1/6bioetanol-port.pdf>> Acesso em: 22/01/2019

BOYLE, W. C. Energy recovery from sanitary landfills. In: Schlegel HG, Barnea J, editors. **Microbial energy conversion**. Oxford: Pergamon Press; 1977. pp. 119e38.

BRAZ, R. L., OLIVEIRA, J. T. S., ROSADO, A. M., VIDAURRE, G. B., & PAES, J. B. (2014). Parâmetros dendrométricos e resistência mecânica das árvores de clones de Eucalyptus em áreas sujeitas à ação dos ventos. *Ciência Florestal*, 24(4), 947-958. <https://dx.doi.org/10.1590/1980-509820142404014>

BRITO, E. O. Estimativa da produção de resíduos na indústria brasileira de serraria e laminação. **Revista Floresta**, Curitiba, v. 4, n. 26, p. 34-39, 1996.

BUSWELL, A. M.; MUELLER, H. F. Mechanism of Methane Fermentation. **Industrial and Engineering Chemistry**. 1952; 44; 550-552.

CARNEIRO, H. S. Comida e sociedade: significados sociais a história da alimentação. *História: Questões & Debates*, Curitiba, v. 42, n. 1, p. 71 - 80, 2005.

CNA – Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil. Disponível em: <<https://www.cnabrazil.org.br/noticias/produ%C3%A7%C3%A3o-de-celulose-do-brasil-em-janeiro-tem-alta-anual-de-4-8>> Acesso em: 20/12/2018

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **Boletim de Análise Mensal – MILHO**, Dezembro de 2017. Disponível em: < <https://www.conab.gov.br> > Acesso em 09/04/2018.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. **Boletim de Análise Mensal – SORGO**, Março de 2018. Disponível em: < <https://www.conab.gov.br> > Acesso em 22/01/2019.

DAMASCENO, C. M. B., PARRELA, R. A. C., SIMEONE, M. L. P., SCHAFFERT, R. E., MAGALHÃES, J. V. Caracterização bioquímica de genótipos de sorgo quanto ao teor de lignina e análise molecular de rotas metabólicas visando à produção de etanol de segunda geração – EMBRAPA MILHO E SORGO - **XXVIII Congresso Nacional de Milho e Sorgo, 2010, Goiânia - Associação Brasileira de Milho e Sorgo** – Disponível em:<<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/25065/1/0150.pdf>>, Acesso em 18/01/2019.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária / Arroz e Feijão. Disponível em <<https://www.embrapa.br/en/arroz-e-feijao/busca-de-solucoes-tecnologicas/-/produto-servico/4538/feijao---brs-fc104>> Acesso em: 07/01/2019

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária / Florestas. Disponível em <<https://www.embrapa.br/en/florestas/transferencia-de-tecnologia/eucalipto/tema>> Acesso em 07/01/2019

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária / Soja. Disponível em < <https://www.embrapa.br/soja> > Acesso em: 09/01/2019

FAO – Food and Agriculture Organization. Disponível em: <<http://www.fao.org/home/en/>> Acesso em: 22/01/2019

GOVERNO FEDERAL – Brazil at COP22- Fact Sheet, Marrakech 7 to 18, November 2016. Disponível em: <<http://www.brazil.gov.br/about->

brazil/news/2017/11/fact-sheet-cop22_en_nov16_final.pdf> Acesso em 19/01/2019

GRANBIO - CANA-ENERGIA. Disponível em: <<http://www.granbio.com.br/conteudos/cana-energia/>> Acesso em: 10/11/2018

Grupo Feltre - **IMPLANTAÇÃO FLORESTAL DE EUCALIPTO ALTERNATIVA DE INVESTIMENTO SÓLIDO EM BASES SUSTENTÁVEIS.** Disponível em: <<http://www.grupofeltre.com.br/eucalipto.htm>> Acesso em: 21/01/2019

GUNNERSON, C. G., STUCKEY, D.C., GREELEY M., SKRINDE, R.T. **Anaerobic Digestion: Principles and Practices for Biogas Systems.** The World Bank, Washington, DC (1986).

HASHIMOTO A.G. Effect of inoculum/substrate ratio on methane yield and production rate from straw. **Biol. Wastes**, v. 28, n.4, p.274-255. 1989.

HASSUANI, S., LEAL, M., & MACEDO, I. **Biomass power generation: Sugar cane bagasse and trash.** PNUD - Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento. Piracicaba: PNUDCTC, 2005

HORST, D. J. 2013. Avaliação da produção energética a partir de ligninas contidas em biomassas. 103p. **UTFPR, Ponta Grossa - PR**

HU, F. and RAGAUSKAS, A. Pretreatment and Lignocellulosic Chemistry. **Bioenergy Research, 2012 - 5(4):** 1043–66.

ICO – Iowa Corn Organization – Disponível em: <<https://www.iowacorn.org/corn-production/>> Acesso em: 22/01/2019

INPE – INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS (INPE). **Monitoramento de cana-de-açúcar via imagens de satélite.** Disponível em: <http://www.dsr.inpe.br/laf/canasat/> 2018. Acesso em: 19 novembro de 2018.

MAH, R. A., WARD, D. M., BARESI, L. and Glass, T. L. “Biogenesis of Methane.” **Annual Review of Microbiology** **31(1)**: 309–41, 1977. <http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.mi.31.100177.001521>.

MARIANO, J. Cana-energia, a revolução está começando. **NOVACANA**. – Disponível em: < <https://www.novacana.com/n/cana/variedades/especial-cana-energia-revolucao-sucroenergetica-201015/>> Acesso em: 05 de dezembro de 2018

MATSUOKA, S., KENNEDY A. J., SANTOS E. G. D., TOMAZELA, A. L., and RUBIO, L. C. S. “Energy Cane: Its Concept, Development, Characteristics, and Prospects,” **Advances in Botany**, vol. 2014, Article ID 597275, 13 pages, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/597275>.

MCCARTNEY, D. M.; OLESZKIEWICZ, J. A. (1993) Competition between methanogens and sulfate reducers: Effect of COD/Sulfate ratio and acclimation. *Water Environment Research*, v.65, n.5, p.655-664.

Ministério de Minas e Energia – MME - **Monthly Bulletin of the Monitoring of the Natural Gas Industry.** Disponível em: < <http://www.mme.gov.br> >. Acesso em 30/11/2018

RAPPORT, J.; ZHANG, R.; JENKINS, B. M.; WILLIAMS, R. B. **California Environmental Protection Agency.** Disponível em: < <http://www.calrecycle.ca.gov/publications/Documents/1275/2008011.pdf> > Acesso em 28/04/2018.

ROJAS, M. J. 2012. Produção de etanol e hidrolisado protéico da casca de soja. 96p. **Dissertação de Mestrado** – UFSCar, São Carlos - SP.

SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo - Available in: < <http://site.sabesp.com.br/site/imprensa/noticias-detalle.aspx?secaold=65&id=7838>> Acess: 2019, January 18.

SEABRA, J. E. A. Análise de opções tecnológicas para uso integral da biomassa no setor de cana-de-açúcar e suas implicações. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, 2008 (Tese de Doutorado)

SHEN, J., HU, Y., RUIHONG Z., GUANGQING L., AND CHANG C. Characterization and methane production of different nut residue wastes in anaerobic digestion. **Renewable energy** 116, 1 (2018): 835-841. doi: 10.1016/j.renene.2017.09.018

SILVEIRA, M. C. T., PEREZ, N. B – Informações sobre Plantas Forrageiras C4 para Cultivo em Condições de Deficiência de Drenagem e Tolerância a Frio – EMBRAPA, **DOCUMENTOS 128** – EMBRAPA Pecuária SUL, Bagé, dezembro 2014.

SILVÉRIO, C. S. **Níveis de cloreto presentes no sorgo biomassa em função de fontes de adubação potássica e épocas de colheita**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Universidade do Sagrado Coração, Bauru-SP.

SPE - Sistemas de Produção EMBRAPA - Disponível em: <https://www.spo.cnptia.embrapa.br/conteudo?p_p_id=conteudoportlet_WAR_sistemasdeproducaolf6_1ga1ceportlet&p_p_lifecycle=0&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-2&p_p_col_count=1&p_r_p_-76293187_sistemaProducaold=7905&p_r_p_-996514994_topicold=8658> Acesso em 18/01/2019

SPE - Sistemas de Produção Embrapa - Disponível em: <https://www.spo.cnptia.embrapa.br/conteudo?p_p_id=conteudoportlet_WAR_sistemasdeproducaolf6_1ga1ceportlet&p_p_lifecycle=0&p_p_state=normal&p_p

_mode=view&p_p_col_id=column-1&p_p_col_count=1&p_r_p_-
76293187_sistemaProducaold=3809&p_r_p_-996514994_topicold=3532>
Acesso em: 05/01/2019

SPEECE, R. E. (1983) Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. **Environmental Science and Technology**, v.17, n.9, p.416A-427A.

SRI/MAPA Secretaria de Relações Internacionais/Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2017 - Disponível em: <
<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/relacoes-internacionais>> Acesso em: 21 de outubro de 2018

SOUZA, M. E. Fatores Que Influenciam a Digestão Anaeróbia. **Revista DAE-**
1984 44(137): 7.

TORRE, P., ALIAKBARIAN, B., RIVAS, B., DOMÍNGUEZ, J. M., CONVERTI, A.
2008. Release of ferulic acid from corn cobs by alkaline hydrolysis. **Biochemistry Engineering Journal**, v. 40, p. 500-506.

USDA - United States Department of Agriculture. Publicações diversas.
Disponível em: < <https://www.usda.gov> > Acesso em 03/05/2018

WEILAND, P. Biogas Production: Current State and Perspectives. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 2010, **85(4)**: 849–60.

WOLFE, R. S. (1996) 1776–1996: Alessandro Volta's combustible air. **ASM News** **62(10)**: 529–534.

_____. Living History Farms. Crops SOYBEANS (2019). Disponível em: <
<https://www.lhf.org/learning-fields/crops/soybeans> >. Acesso em: 06/01/2019.