



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**PRODUÇÃO DE METANO A PARTIR DA CODIGESTÃO DE SORO DE LEITE E
RESÍDUOS DE CAPRINO**

ANTONIO CARLOS SILVA DOS SANTOS

Uberlândia – MG

2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**PRODUÇÃO DE METANO A PARTIR DA CODIGESTÃO DE SORO DE LEITE E
RESÍDUOS DE CAPRINO**

Doutorando: Antonio Carlos Silva dos Santos

Orientadora: Profa. Dra. Miriam Maria de Resende

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Uberlândia – MG

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S237p
2023

Santos, Antonio Carlos Silva dos, 1992-

Produção de metano a partir da codigestão de soro de leite e resíduos de caprino [recurso eletrônico] / Antonio Carlos Silva dos Santos. - 2023.

Orientadora: Miriam Maria de Resende.

Coorientador: Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2023.7070>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Química. I. Resende, Miriam Maria de, 1971-, (Orient.). II. , Amorim, Eduardo Lucena Cavalcante de, 1981, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 54

Glória Aparecida
Bibliotecária Documentalista - CRB-6/2047



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química

Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG,
CEP 38400-902

Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Tese de Doutorado, 9/2023, PPGEQ				
Data:	14 de dezembro de 2023	Hora de início:	8:00	Hora de encerramento:	11:30
Matrícula do Discente:	11923EQU002				
Nome do Discente:	Antônio Carlos Silva dos Santos				
Título do Trabalho:	Produção de metano a partir da codigestão de soro de leite e resíduos de caprino				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Engenharia Bioquímica				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Reaproveitamento de resíduos sólidos				
ODS-ONU:	ODS 6 - Água potável e Saneamento e ODS 7 - Energia Limpa e Acessível				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Dayana de Gusmão Coêlho - PPGRHS/UFAL, Diego Andrade Lemos - DEQ/UFSCar, Renata Maria Rosas Garcia Almeida - PPGEQ/UFAL, Juliana de Souza Ferreira - PPGEQ/UFU, Larissa Nayhara Soares Santana Falleiros - PPGEQ/UFU, Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim - PPGRHS/UFAL, coorientador, e Miriam Maria de Resende - PPGEQ/UFU, orientadora do candidato.

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa, Prof^a Dr^a Miriam Maria de Resende, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir, a presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente aos examinadores, que passaram a arguir o candidato. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o candidato:

Aprovado

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.
O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos,

conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Juliana de Souza Ferreira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 14/12/2023, às 11:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Larissa Nayhara Soares Santana Falleiros, Professor(a) do Magistério Superior**, em 14/12/2023, às 11:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Dayana de Gusmão Coêlho, Usuário Externo**, em 14/12/2023, às 11:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim, Usuário Externo**, em 14/12/2023, às 11:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Diego Andrade Lemos, Usuário Externo**, em 14/12/2023, às 11:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renata Maria Rosas Garcia Almeida, Usuário Externo**, em 14/12/2023, às 11:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Miriam Maria de Resende, Professor(a) do Magistério Superior**, em 14/12/2023, às 11:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **5036807** e o código CRC **73FD6385**.

Dedico este trabalho aos meus pais, Gorete Maria Silva dos Santos e Adeildo Alexandre dos Santos, por todo o amor, carinho e cuidado em todos os meus dias.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade Federal de Uberlândia (UFU), professores e funcionários, que se empenharam integralmente para oferecer o curso de pós-graduação em alto nível científico, marcado, sobretudo, pela diversidade intelectual e pela qualificação do seu corpo docente.

A Universidade Federal de Alagoas (UFAL) e todo o seu corpo docente que demonstrou estar comprometido com a qualidade e excelência do ensino.

A professora Dayana de Gusmão Coêlho, pelo apoio e confiança durante os momentos cruciais da pós-graduação.

Aos membros do Núcleo de Processos Biotecnológicos – NUCBIO da UFU, de extrema importância para minha formação. Agradeço a todos pelo conhecimento compartilhado durante meu tempo em Uberlândia. Somos uma equipe. Em especial à Amanda Rocha, Caroline Lacerda, Eduardo Ferreira, Flávia Santana, Lidianne Bessa, Luis Henrique, Olga Santos, Sophia Mendes e Tamires Pires.

Aos membros do Laboratório de Controle Ambiental – LCA da UFAL, que foram de fundamental importância para minha adaptação e suporte imprescindível para meu êxito. Em especial à Taciana Chaves, Georgia Gois, Marcus Vinícius e Nadjane pela companhia e capacidade de trazer paz, na correria da pesquisa.

Aos meus amigos e quase irmãos Ailton Henrique, Beatriz Silva, Bianca Marques, Jacyara Lima, Jeniffer Deposiano, Lucas Galdino, Mickael Lincoln, Natalia Barbosa, Rafael Costa, Raí Felipe, Thayla Paiva e Yasmin Silva que sempre torceram por mim e pela conquista dos meus sonhos. Agradeço pela amizade, pelos conselhos, torcida e experiências compartilhadas.

Aos meus amigos do pensionado Argeu Gonçalves, David Lima, Eduardo Reis, Henrique Azevedo, Luan Sousa e Guilherme Dias. Agradeço por ter conhecido cada um. Muito obrigado pela amizade, conselhos, estímulo e experiências compartilhadas.

A minha orientadora Prof^a. Dr^a. Miriam Maria de Resende, singular e especial gratidão; desde o aceite de orientação, o empenho dedicado para nortear este trabalho, que sedimentam meu êxito. Ao meu coorientador Prof^o. Dr^o. Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim, pela orientação, por estar sempre disponível quando fosse necessário e pelo incentivo que foram fundamentais para realizar e prosseguir este estudo.

Aos meus sobrinhos Hellen, João, Beatriz, Gabrielly, Nicolly, Gabriel, Isabelly e Giovanna que me alegraram em muitos finais de semana, me fazendo, por muitas vezes,

esquecer de minhas ansiedades e angústias. Amo vocês!

Aos meus cunhados que me apoiaram e que sempre estiveram ao meu lado durante esta longa caminhada.

As minhas irmãs Gleide, Glaudiane, Adeilma, Nívia, Nádia e Aline que me fizeram entender que o futuro é feito com constante dedicação no presente; ajudaram a lutar por cada objetivo que tracei e compreenderam os momentos de minha ausência dedicados ao estudo. Obrigado!

Aos meus pais Gorete Maria Silva dos Santos e Adeildo Alexandre dos Santos, pelo amor, incentivo e apoio incondicional. Sei que não mediram esforços para que este sonho se realizasse. Sem a compreensão, ajuda e confiança de vocês, nada disso seria possível. Vocês são a força que me permite superar todo obstáculo, pois ao enxergar o exemplo de vocês, me tornei paciente e perseverante.

Aos órgãos fomentadores **CAPES, CNPQ e FAPEMIG.**

Por fim, a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

“Eis o meu segredo: só se vê bem com o coração. O essencial é invisível aos olhos. Os homens esqueceram essa verdade, mas tu não a deves esquecer. Tu te tornas eternamente responsável por aquilo que cativas”.

Antoine de Saint-Exupéry

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xiii
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo geral	19
2.2 Objetivos específicos	19
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
3.2 Resíduos Agroindustriais	20
3.1.1 Resíduos de Caprino	20
3.1.2 Soro de Leite	21
3.2 Digestão Anaeróbia	22
3.2.1 Estudos sobre a Produção de metano usando resíduos agrícolas e/ou agroindustriais.....	27
3.2.2 Efeito da agitação na produção de biogás	30
3.2.3 O efeito do bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e do pH na produção de metano.	31
3.2.4 Efeito do inóculo na DA	32
3.2.5 Codigestão como alternativa para potencializar a digestão anaeróbia.	33
3.3 Planejamento Experimental	38
4. METODOLOGIA	41
4.1 Materiais	41
4.2 Planejamento experimental.....	41

4.3 Preparo dos resíduos de caprino.....	42
4.4 Ensaio em batelada.....	43
4.5 Análises.....	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1 Caracterização dos substratos e inóculo	49
5.2 Etapa 1: Influência da Composição do Substrato na Produção de Metano	50
5.2.2 Produção de metano e parâmetros cinéticos	51
5.2.3 Rendimento e taxa de produtividade volumétrica específica de CH ₄	54
5.2.4 Análise estatística	56
5.3 Etapa 2: Influência da DQO Aplicada, Agitação e Quantidade de Inóculo na Produção de Metano.....	62
5.3.2 Produção de metano e parâmetros cinéticos	63
5.3.3 Rendimento e taxa de produtividade volumétrica específica de CH ₄	76
5.3.4 Validação experimental do modelo de superfície resposta	99
5.3 Etapa 3: Reator com capacidade de 5L.....	100
5.3.2 Produção de metano e parâmetros cinéticos	101
5.2.3 Rendimento e taxa de produtividade volumétrica específica de CH ₄	102
6. CONCLUSÃO	104
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106
APÊNDICE I – DADOS DE PRODUÇÃO VOLUMÉTRICA DE CH ₄ AO LONGO DO TEMPO E GRÁFICOS DE PRODUÇÃO ACUMULADA DE DE CH ₄ PARA OS REATORES DA ETAPA 1.....	120
APÊNDICE II – DADOS DE PRODUÇÃO VOLUMÉTRICA DE CH ₄ AO LONGO DO TEMPO E GRÁFICOS DE PRODUÇÃO ACUMULADA DE DE CH ₄ PARA OS REATORES DA ETAPA 2.....	126

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama da divisão de fases do processo de digestão anaeróbia.....	23
Figura 2: Representação da rede simplex para três componentes	39
Figura 3: Pontos para obtenção dos modelos testados: (a) linear; (b) quadrático; (c) cúbico simples;	39
Figura 4: Montagem dos Reatores da E1 e E2	43
Figura 5: Produções cumulativas de metano ajustadas ao modelo de Gompertz Modificado em função da proporção de soro de leite (SL) e resíduos de caprino (RC) no substrato na Etapa 1	52
Figura 6: Gráfico de probabilidade de distribuição normal dos dados de MY DQOapl (a) e MY SVapl(b)	56
Figura 7: Produções cumulativas de metano ajustadas ao modelo de Gompertz Modificado para Etapa 2	64
Figura 8: Gráfico de probabilidade de distribuição normal dos dados de P _m	66
Figura 9: Gráfico de pareto dos efeitos A, B e C no potencial máximo de produção de CH ₄	67
Figura 10: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para P _m em função da quantidade de inóculo (A) e da DQO aplicada (C).....	68
Figura 11: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para P _m em função da quantidade de inóculo (A) e da agitação (B).....	68
Figura 12: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para P _m em função da agitação (B) e da DQO aplicada (C).....	69
Figura 13: Gráfico de probabilidade de distribuição normal dos dados de λ	70
Figura 14: Gráfico de pareto dos efeitos A, B e C sobre o tempo da fase lag	72
Figura 15: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para λ em função da quantidade de inóculo (A) e da DQO aplicada (C).....	72
Figura 16: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para λ em função da quantidade de inóculo (A) e da agitação (B).....	73
Figura 17: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para λ em função da agitação (B) e da DQO aplicada (C).....	73
Figura 18: Gráfico de valores preditos X valores observados: (a) para o potencial máximo de produção de metano e (b) para o tempo da fase lag.....	75
Figura 19: Gráfico de probabilidade de distribuição normal dos dados de MY _{DQOapl}	77

Figura 20: Gráfico de pareto dos efeitos A, B e C no MY_{DQOapl}	79
Figura 21: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para MY_{DQOapl} em função da quantidade de inóculo (A) e da DQO aplicada (C).....	80
Figura 22: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para MY_{DQOapl} em função da quantidade de inóculo (A) e da agitação (B).....	80
Figura 23: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para MY_{DQOapl} em função da agitação (B) e da DQO aplicada (C).....	80
Figura 24: Gráfico de probabilidade de distribuição normal dos dados de MY_{SVapl}	82
Figura 25: Gráfico de pareto dos efeitos A, B e C no MY_{SVapl}	83
Figura 26: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para MY_{SVapl} em função da quantidade de inóculo (A) e da DQO aplicada (C).....	84
Figura 27: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para MY_{SVapl} em função da quantidade de inóculo (A) e da agitação (B).....	84
Figura 28: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para MY_{SVapl} em função da agitação (B) e da DQO aplicada (C).....	85
Figura 29: Gráfico de valores preditos X valores observados para: (a) MY_{DQOapl} e (b) MY_{SVapl}	86
Figura 30: Gráfico de probabilidade de distribuição normal dos dados de $MYPR_{DQOapl}$ (a) e $MYPR_{SVapl}$ (b).....	89
Figura 31: Gráfico de pareto dos efeitos A, B e C no $MYPR_{DQOapl}$	91
Figura 32: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para $MYPR_{DQOapl}$ em função da quantidade de inóculo (A) e da DQO aplicada (C).....	92
Figura 33: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para $MYPR_{DQOapl}$ em função da quantidade de inóculo (A) e da agitação (B).....	92
Figura 34: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para $MYPR_{DQOapl}$ em função da agitação (B) e da DQO aplicada (C).....	92
Figura 35: Gráfico de pareto dos efeitos A, B e C no $MYPR_{SVapl}$	95
Figura 36: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para $MYPR_{SVapl}$ em função da quantidade de inóculo (A) e da DQO aplicada (C).....	96
Figura 37: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para $MYPR_{SVapl}$ em função da quantidade de inóculo (A) e da agitação (B).....	96
Figura 38: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para $MYPR_{SVapl}$ em função da agitação (B) e da DQO aplicada (C).....	96
Figura 39: Gráfico de valores preditos X valores observados para: (a) $MYPR_{DQOapl}$ e (b)	

MYPR _{SVapI}	98
Figura 40: Produções cumulativas de metano ajustadas ao modelo de Gompertz Modificado para o reator da Etapa 3.....	101
Figura 41: Produções acumulada CH ₄ para Rs1 – Etapa 1	123
Figura 42: Produções acumulada CH ₄ para Rs2 – Etapa 1	123
Figura 43: Produções acumulada CH ₄ para Rs3 – Etapa 1	124
Figura 44: Produções acumulada CH ₄ para Rs4 – Etapa 1:	124
Figura 45: Produções acumulada CH ₄ para Rs5 – Etapa 1	125
Figura 46: Produções acumulada CH ₄ para Rp1 – Etapa 2.....	130
Figura 47: Produções acumulada CH ₄ para Rp2 – Etapa 2.....	130
Figura 48: Produções acumulada CH ₄ para Rp3 – Etapa 2.....	131
Figura 49: Produções acumulada CH ₄ para Rp4 – Etapa 2.....	131
Figura 50: Produções acumulada CH ₄ para Rp5 – Etapa 2.....	132
Figura 51: Produções acumulada CH ₄ para Rp6 – Etapa 2.....	132
Figura 52: Produções acumulada CH ₄ para Rp7 – Etapa 2.....	133
Figura 53: Produções acumulada CH ₄ para Rp8 – Etapa 2.....	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição e características do biogás.....	26
Tabela 2: Produção de CH ₄ a partir da digestão anaeróbia do soro de queijo.....	29
Tabela 3: Composição volumétrica dos reatores	41
Tabela 4: Resumo das condições experimentais da Etapa 2	42
Tabela 5: Análises previstas para o controle operacional dos reatores	44
Tabela 6: Caracterização dos substrato e inóculo utilizados	49
Tabela 7: Características iniciais e finais e eficiências de remoção nos reatores avaliados na Etapa 1.....	50
Tabela 8: Produções volumétricas finais de CH ₄ para as condições operacionais estudadas na Etapa 1.....	52
Tabela 9: Parâmetros cinéticos do Modelo de Gompertz Modificado para as condições da Etapa 1	53
Tabela 10: Parâmetros indicadores de desempenho para as condições avaliadas na Etapa 1 .	54
Tabela 11: ANOVA para os modelos lineares e quadráticos para os rendimentos volumétricos por carga e biomassa aplicada	57
Tabela 12: Coeficientes de regressão, erros padrão e significados estatísticos obtidos pelo modelo quadrático.....	59
Tabela 13: ANOVA para os modelos lineares e quadráticos para as taxas de produtividade volumétrica específicas por carga e biomassa aplicada	60
Tabela 14: Coeficientes de regressão, erros padrão e significados estatísticos obtidos pelo modelo quadrático.....	61
Tabela 15: Características iniciais e finais e eficiências de remoção nos reatores avaliados na Etapa 2.....	62
Tabela 16: Produções volumétricas finais de CH ₄ para os reatores da Etapa 2	64
Tabela 17: Parâmetros cinéticos do Modelo de Gompertz Modificado para as condições da Etapa 2.....	65
Tabela 18: ANOVA para os efeitos A, B e C sobre o potencial máximo de produção de CH ₄	66
Tabela 19: Coeficientes de regressão, erros padrão e significados estatísticos obtidos para o modelo.....	69
Tabela 20: ANOVA para os efeitos A, B e C sobre o tempo da fase lag	71

Tabela 21: Coeficientes de regressão, erros padrão e significados estatísticos obtidos para o modelo.....	74
Tabela 22: Parâmetros indicadores de desempenho para as condições avaliadas na Etapa 2.	76
Tabela 23: ANOVA para os efeitos A, B e C sobre rendimento por carga aplicada (MY_{DQOapl})	78
Tabela 24: Coeficientes de regressão, erros padrão e significados estatísticos obtidos para MY_{DQOapl} , em função de A, B e C.	81
Tabela 25: ANOVA para os efeitos A, B e C sobre rendimento por biomassa aplicada (MY_{SVapl})	83
Tabela 26: Coeficientes de regressão, erros padrão e significados estatísticos obtidos para MY_{SVapl} em função de A, B e C.....	85
Tabela 27: Taxa de produtividade volumétrica específica de CH_4 na Etapa 2.....	87
Tabela 28: ANOVA para os efeitos A, B e C sobre taxa de produtividade volumétrica específica por carga aplicada ($MYPR_{DQOapl}$)	90
Tabela 29: Coeficientes de regressão, erros padrão e significados estatísticos obtidos para $MYPR_{DQOapl}$, em função de A, B e C.....	93
Tabela 30: ANOVA para os efeitos A, B e C sobre taxa de produtividade volumétrica específica por biomassa aplicada ($MYPR_{SVapl}$)	94
Tabela 31: Coeficientes de regressão, erros padrão e significados estatísticos obtidos para $MYPR_{SVapl}$ em função de A, B e C.....	97
Tabela 32: Valores observados versus valores preditos - P_m , λ , MY_{DQOapl} , MY_{SVapl} , $MYPR_{DQOapl}$ e $MYPR_{SVapl}$	99
Tabela 32: Características iniciais e finais e eficiências de remoção no reator da Etapa 3 ..	100
Tabela 33: Produções volumétricas finais de CH_4 para o reator da Etapa 3	101
Tabela 34: Parâmetros cinéticos do Modelo de Gompertz Modificado para as condições da Etapa 3.....	102
Tabela 35: Parâmetros indicadores de desempenho para as condições avaliadas na Etapa 3	102
Tabela 32: Dados de produção volumétrica de CH_4 ao longo do tempo para Etapa 1	120
Tabela 33: Dados de produção volumétrica de CH_4 ao longo do tempo para Etapa 2	126

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	- Análise de Variância
AGV	- Ácidos Graxos Voláteis
CH₄	- Metano
C_{NaHCO₃}	- Concentração de bicarbonato
COP 26	- 26ª Conferência das Partes da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima
COV	- Carga Orgânica Volumétrica
DANF	- Filtro anaeróbio de fluxo descendente
DQO	- Demanda Química de Oxigênio
DQO_{apl}	- Demanda Química de Oxigênio aplicada
DQO_{final}	- Concentração final de DQO
DQO_{inicial}	- Concentração inicial de DQO
E_{DQO}	- Eficiência de remoção de DQO
EMBRAPA	- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
E_{CH₄}	- Eficiência de conversão do substrato em metano
E_{SV}	- Eficiência de remoção de biomassa
E1, E2, E3	- Etapas operacionais
GL	- Grau de liberdade
GEE	- Gases do Efeito Estufa
H₂	- Hidrogênio
MPR	- Taxa de produção volumétrica de CH ₄
M(t)	- Produção acumulada de CH ₄
MY	- Rendimento molar de CH ₄ por substrato consumido
MRPA	- Manejo de Resíduos da Produção Animal
MHPR_{DQOapl}	- Taxa de produção molar de H ₂ por carga aplicada
MHPR_{SVapl}	- Taxa de produção molar de CH ₄ por biomassa aplicada
MHY_{DQOapl}	- Rendimento molar de CH ₄ por carga aplicada
MHY_{SVapl}	- Rendimento molar de CH ₄ por biomassa aplicada
MQ	- Média quadrática
NTK	- Nitrogênio Total Kjeldahl
P_m	- Potencial máximo de produção de CH ₄
pH	- Potencial hidrogeniônico
Rs1, Rs2, Rs3, Rs4, Rs5, Rp1, Rp2, Rp3, Rp4, Rp5, Rp6, Rp7, Rp8	- Reatores
R²	- Coeficiente de determinação
RALF	- Reator anaeróbio de leito fluidizado
RC	- Resíduo de Caprino
R_m	- Taxa máxima de produção de CH ₄
SL	- Soro de Leite
SQ	- Soma quadrática
SST	- Sólidos Suspensos Totais

SSV	- Sólidos Suspensos Voláteis
ST	- Sólidos Totais
SV	- Sólidos Voláteis Totais
SV_{final}	- Concentração final de sólidos voláteis totais
SV_{inicial}	- Concentração inicial de sólidos voláteis totais
TCD	- Detector de Condutividade Térmica
UASB	- Reator anaeróbio de fluxo ascendente de manta de lodo
MYPR_{DQOapl}	- Taxa de produção volumétrica específica de CH ₄ por carga aplicada
MYPR_{SVapl}	- Taxa de produção volumétrica específica de CH ₄ por biomassa aplicada
MY_{DQOapl}	- Rendimento volumétrico de CH ₄ por carga aplicada
MY_{SVapl}	- Rendimento volumétrico de CH ₄ por biomassa aplicada
V_R	- Volume reacional
λ	- Duração da fase lag

RESUMO

A biomassa lignocelulósica e resíduos da agropecuária ricos em carboidratos, lipídeos e proteínas são fontes promissoras para produção de energia renovável que vêm crescendo atualmente na área da produção de biocombustíveis. O resíduo caprino (RC) é uma excelente matéria-prima para digestão anaerobia devido ao seu alto teor de nitrogênio total e estabilidade na fermentação, mas, a sua utilização possui baixo rendimento de produção de biogás. Um aumento desse rendimento pode ser obtido pela codigestão de esterco animal com co-substratos, como soro de leite. O objetivo deste estudo é realizar a codigestão do soro de leite (SL) e resíduos de caprino (RC) para produzir metano. Com isto, foi aplicado em uma primeira etapa (E1) o planejamento experimental do tipo *Simplex Lattice* em reatores de bancada (300 mL) em modo batelada. Diferentes proporções da mistura (SL₁₀₀/RC₀, SL₇₅/RC₂₅, SL₅₀/RC₅₀, SL₂₅/RC₇₅, SL₀/RC₁₀₀) foram avaliadas por meio dos ajustes aos modelos lineares e quadráticos. Na E1, os resultados mostraram eficiência de remoção de DQO entre 40,07 e 63,73 %, e de Sólidos Voláteis Totais (SV) entre 22,87 e 58,99%. A codigestão foi favorável para produção de CH₄ em relação aos resíduos de caprino, além disso foram obtidos os valores máximos de 319,89 mL de CH₄/gDQO_{apl} e 303,34 mL de CH₄/gSV_{apl}, ambos observados na condição SL₇₅/RC₂₅. O modelo quadrático teve o melhor ajuste (R² igual a 0,983 para o rendimento de metano). Uma segunda etapa (E2), foi realizada com o reator SL₇₅/RC₂₅, almejando a produção de metano, a partir de um planejamento experimental 2³ com objetivo de avaliar o efeito das variáveis concentração inicial de substrato (DQO), agitação e porcentagem de inóculo no rendimento de metano. O maior rendimento em relação à biomassa aplicada foi alcançado no reator com concentração inicial de DQO de 10g/L, sem agitação com 10% de inóculo, tendo resultado em 939,45 mL de CH₄/gSV_{apl}. Por fim, foi realizada uma terceira etapa (E3) utilizando-se um reator de 5L com as condições adotadas no reator Rp5 que apresentou o melhor desempenho na E2. Os resultados mostraram um rendimento de 648,03 CH₄/gSV_{apl}.

Palavras-chave: codigestão, rendimento de metano, planejamento, inóculo, DQO, agitação.

ABSTRACT

Lignocellulosic biomass and agricultural residues rich in carbohydrates, lipids and proteins are promising sources for the production of renewable energy that are currently growing in the area of biofuel production. Goat waste (RC) is an excellent raw material for anaerobic digestion due to its high total nitrogen content and stability during fermentation, but its use has a low biogas production yield. An increase in this yield can be achieved by co-digestion of animal manure with co-substrates such as whey. The objective of this study is to perform the co-digestion of whey (SL) and goat waste (RC) to produce methane. With this, in a first stage (E1) Simplex Lattice experimental planning was applied in bench reactors (300 mL) in batch mode. Different mixture proportions (SL₁₀₀/RC₀, SL₇₅/RC₂₅, SL₅₀/RC₅₀, SL₂₅/RC₇₅, SL₀/RC₁₀₀) were evaluated through adjustments to linear and quadratic models. In E1, the results showed COD removal efficiency between 40.07 and 63.73%, and Total Volatile Solids (SV) between 22.87 and 58.99%. Codigestion was favorable for the production of CH₄ in relation to goat waste, in addition, maximum values of 319.89 mL of CH₄/gDQO_{apl} and 303.34 mL of CH₄/gSV_{apl} were obtained, both observed in the SL₇₅/RC₂₅ condition. The quadratic model had the best fit (R² equal to 0.983 for methane yield). A second stage (E2) was carried out with the SL₇₅/RC₂₅ reactor, aiming to produce methane, based on an experimental design 2³ with the objective of evaluating the effect of the variables initial substrate concentration (COD), agitation and percentage of inoculum in methane yield. The highest yield in relation to the applied biomass was achieved in the reactor with an initial COD concentration of 10g/L, without agitation with 10% inoculum, resulting in 939.45 mL of CH₄/gSV_{apl}. Finally, a third stage (E3) was carried out using a 5L reactor with the conditions adopted in the Rp5 reactor, which presented the best performance in E2. The results showed a yield of 648.03 CH₄/gSV_{apl}.

Key words: codigestion, methane yield, planning, inoculum, COD, agitation.

1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento populacional a demanda por fontes de energia alternativa tem aumentado cada vez mais, despertando a necessidade de substituição dos combustíveis fósseis devido ao seu esgotamento por fontes de energia renováveis que satisfaçam as necessidades energéticas globais, contribuindo com a minimização dos impactos ambientais (Pecar, Pohleven e Gorsek, 2020).

A digestão anaeróbia (DA) pode ser definida como um conjunto de processos em que microrganismos degradam a matéria orgânica na ausência de gás oxigênio, convertendo compostos orgânicos complexos em produtos tais como metano, dióxido de carbono e água, com várias vantagens de menor consumo de energia, custo operacional e maior produção de biogás sobre processos físico-químicos (Cucina et al., 2021). Devido ao seu grande potencial de conservação de energia, a DA tem sido amplamente adotada para tratar águas residuais orgânicas de alta resistência, lodo ativado, resíduos alimentares e resíduos agrícolas (Hassanein, Kumar e Lansing, 2021). Além disso, a DA é um dos processos de produção de energia renovável mais promissores atualmente, com benefícios para a saúde humana, meio ambiente, economia e energia, e, portanto, tem atraído atenção notável dentro da comunidade científica (Wang et al., 2021). Vale destacar ainda, que a digestão anaeróbia permite simultaneamente a geração de bioenergia, produção de biofertilizantes e redução das emissões de gases do efeito estufa (GEE) e controle de odor (Neshat et al., 2017). Comparado a outras energias verdes, o biogás é vantajoso, pois, quando atualizado para biometano, pode ser distribuído por injeção na rede no gasoduto e/ou armazenado. Ademais, o armazenamento de biometano supera a sazonalidade da disponibilidade de energia de outras fontes (Pasini et al., 2019).

A pecuária está crescendo como resultado da alimentação humana, consequentemente, uma grande quantidade de resíduos agropecuários é produzida todos os anos em todo o mundo. Apenas uma parte deles é utilizada, sendo o restante inutilizado e transformado em potenciais poluentes com alto custo de descarte. A principal limitação para os produtores de resíduos é a falta de conhecimento em tratamentos alternativos (Rodríguez et al., 2021). E uma dessas alternativas é usar o esterco animal que é a principal fonte de produção de bioenergia por digestão anaeróbica (DA). Em todo o mundo, mais de 20.000 usinas de biogás estão em funcionamento para o tratamento de dejetos animais. (Lin et al., 2022). No entanto, usando apenas estrume animal como a única matéria-prima a DA produz um baixo rendimento de CH_4 a partir do substrato influente (Imeni, et al., 2019). Para tornar esta tecnologia mais atraente

para os agricultores, um aumento no rendimento de CH_4 pode ser alcançado por codigestão de estrume animal com diferentes tipos de co-substratos. Um dos resíduos úteis para esse fim são os resíduos lácteos de baixo custo e facilmente biodegradáveis, como o soro de leite (Dereli et al., 2019).

O soro de leite representa basicamente 85-95% do volume de leite e normalmente contém lactose (4,5-5% p/v), proteínas solúveis (0,6-0,8% p/v), lipídios (0,4-0,5% p/v), ácido láctico (0,05% p/v) e sais minerais (8-10% de matéria seca) (Dereli et al., 2019). Embora seja possível recuperar muitos produtos alternativos do soro de leite, como soro de leite condensado ou em pó, concentrado protéico de soro de leite, lactose e seus derivados, muitas indústrias de pequeno e médio porte não possuem o suporte técnico ou poder econômico de aplicar tecnologias de valorização do produto. Assim, torna-se necessário considerar uma forma eficiente para o tratamento do soro de leite como uma corrente de águas residuais.

É possível na literatura, encontrar trabalhos que investigam a combinação de esterco com resíduos ricos em fontes de carbono para a produção de biometano por DA. Pan-in e Sukasem (2017) avaliaram o potencial de geração de metano a partir da codigestão anaeróbia de esterco animal e resíduos de milho doce, tendo a codigestão seca com esterco de cabra e semente de milho resultado na produção $75 \text{ mLCH}_4/\text{gSV}_{\text{apl}}$ de metano em 30 dias. Já Imeni et al. (2019) avaliaram o potencial de produção de biogás, através da codigestão utilizando esterco de vaca, ovelhas, cabras e soro de leite. Os resultados indicaram que a produção de biogás de soro do leite em 27 dias variou de 500 a $650 \text{ mLbiogás/gDQO}_{\text{apl}}$, tendo o soro de leite de vaca a maior produção, entretanto, para a codigestão, as produções máximas de biogás variaram de 125 a $211 \text{ mL biogás/gDQO}_{\text{apl}}$. Andrade et al. (2020) avaliaram a produção de biogás, durante 65 dias, utilizando como subtratos para digestão anaeróbia, resíduos alimentares e esterco bovino fresco. A maior produção acumulada de metano em laboratório foi de $273 \text{ mLCH}_4/\text{gSV}_{\text{apl}}$ no tratamento com relação resíduo alimentar: esterco de 1:2.

Assim, o presente estudo tem como objetivo avaliar o potencial de geração de metano a partir da codigestão anaeróbia de soro de leite e resíduos de caprino, bem como avaliar as diferentes razões volumétricas da mistura de ambos os resíduos e os efeitos da DQO_{apl} , quantidade de inóculo e agitação no rendimento de metano.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a produção de metano a partir da codigestão anaeróbia de soro de leite e resíduos de caprino.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar físico-quimicamente o soro de leite e os resíduos de caprino;
- Avaliar a influência da composição do substrato no rendimento de metano a partir da codigestão anaeróbia dos mesmos em reatores em batelada;
- Avaliar a eficiência de remoção de DQO e sólidos voláteis totais no processo;
- Avaliar os efeitos sinérgicos e/ou antagônicos através do planejamento experimental Simplex Lattice;
- Avaliar os efeitos da DQO_{apl} (5-10g/L), quantidade de inóculo (10 - 20%) e agitação (0 - 120 rpm) através do planejamento experimental 2^3 no rendimento de metano.
- Avaliar a produção de metano em escala maior na condição otimizada.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.2 Resíduos Agroindustriais

Atualmente, as atividades agrícolas e agroindustriais produzem uma grande parcela de subprodutos que constituem diversas ameaças ao meio ambiente (Mabrouki et al., 2022). Ademais, a produção agrícola tem sido fortemente criticada não só pela alta produção de subprodutos agrícolas, mas também pela alta demanda de combustíveis, fertilizantes inorgânicos e emissões de gases de efeito estufa, que aumentam a economia linear no sistema de produção (Acevedo et al., 2020). No caso da pecuária, seus números têm crescido junto com a população humana devido à demanda por proteína de origem animal (Kernebeek et al., 2016). Em consequência disto, uma grande quantidade de resíduos agropecuários é produzida todos os anos em todo o mundo e apenas uma parte deles é aproveitada, sendo o restante inutilizado e transformado em potenciais poluentes com altos custos de descarte. A principal limitação para os produtores de resíduos é a falta de conhecimento em tratamentos alternativos (Downing et al., 2017).

As espécies de produção leiteira (bovinos, ovinos e caprinos) têm um problema acrescido como a grande quantidade de resíduos gerados pela indústria de laticínios. Atualmente, uma grande parcela dos efluentes de laticínios, incluindo cerca de 50% do soro de queijo produzido no mundo, é descartada no meio ambiente sem qualquer tratamento (Asunis et al., 2020).

3.1.1 Resíduos de Caprino

Atualmente, um dos principais desafios enfrentados pela pecuária, principalmente caprina, é buscar alternativas para as grandes quantidades de efluentes gerados, sobretudo em sistemas de produção em estábulo (Rodríguez el al., 2021). Durante anos, esterco de herbívoro tem sido usado com restolho de colheita como matéria orgânica para solos (Holter, 2016). Embora essa matéria orgânica possa ser incorporada diretamente ao solo, não é recomendada devido à presença de coliformes fecais e patógenos, que podem produzir doenças infecciosas (Rodríguez el al., 2021). Em vez de fornecer o esterco de cabra diretamente para o solo, a compostagem é uma tecnologia simples para tratamento de esterco ou de palha usada confecção de colchões e de cama. O produto final do processo não contém patógenos (Corato, 2020). Em

sistemas de alojamento de cama de palha, a palha é geralmente usada para absorver excrementos e urina, criando assim um resíduo sólido em vez de líquido. Esses resíduos sólidos são camas sujas que se acumulam nos estábulos e que são denominadas camas usadas ou palha usada se esta for usada como material de cama (Riggio et al., 2017).

As desvantagens da atual utilização dos principais subprodutos da caprinocultura juntamente com o endurecimento das atuais normas sobre a aplicação de chorume no solo e a falta de conexão entre pecuária e agricultura, principalmente devido ao uso cada vez mais difundido de fertilizantes inorgânicos (Rodríguez et al., 2021), exigem alternativas viáveis para o manejo desses subprodutos, como a reciclagem de subprodutos que não só evita os custos de descarte e os problemas ambientais que eles causam, mas também fornece um padrão de recuperação para o setor (Feng et al., 2018; Van et al., 2020). Numerosos estudos abordaram técnicas de tratamento e/ou aproveitamento desses subprodutos, e observa-se que, para reduzir o teor de matéria orgânica dos resíduos, métodos biotecnológicos têm se mostrado uma boa opção (Siddique, Khalid e Ibrahim, 2020). Portanto, a digestão anaeróbia (DA) apresenta uma abordagem promissora para os benefícios socioeconômicos e ambientais (Sabater et al., 2019).

3.1.2 Soro de Leite

As indústrias de laticínios passaram por um grande crescimento em muitos países devido à crescente demanda por leite e produtos lácteos, sendo assim a mesma tem gerado grandes quantidades de efluentes lácteos com alto poder poluidor. Em todo o mundo, cerca de 4 a 11 milhões de toneladas de subprodutos lácteos são liberados no meio ambiente todos os anos, o que é um sério perigo para a biodiversidade (Sirmacekic et al., 2022). A produção mundial de soro de queijo é estimada em cerca de 150 milhões de toneladas (Coelho et al., 2023); para fazer 1 kg de queijo são gerados 7 a 8 kg de soro de leite (Bella e Rao, 2022).

O soro de queijo é um subproduto da produção de queijo que representa, em volume, aproximadamente 90% do leite empregado. O mesmo é considerado um recurso de interesse (rico em proteínas, carboidratos e minerais) ou um efluente concentrado que requer tratamento (Dereli et al., 2019, Escalante et al., 2018). A caracterização do soro de queijo depende da qualidade do leite utilizado (cabra, vaca, ovelha e búfala), que pode variar de acordo com a raça do animal, alimentação, sanidade e estágio de lactação (Imeni et al., 2019).

Tradicionalmente, o soro de queijo era considerado um produto residual e era descartado pelo método mais barato possível, por exemplo, alimentação para animais, irrigado por pulverização na terra ou tratado como efluente (Fox et al., 2017). O despejo de soro de leite é

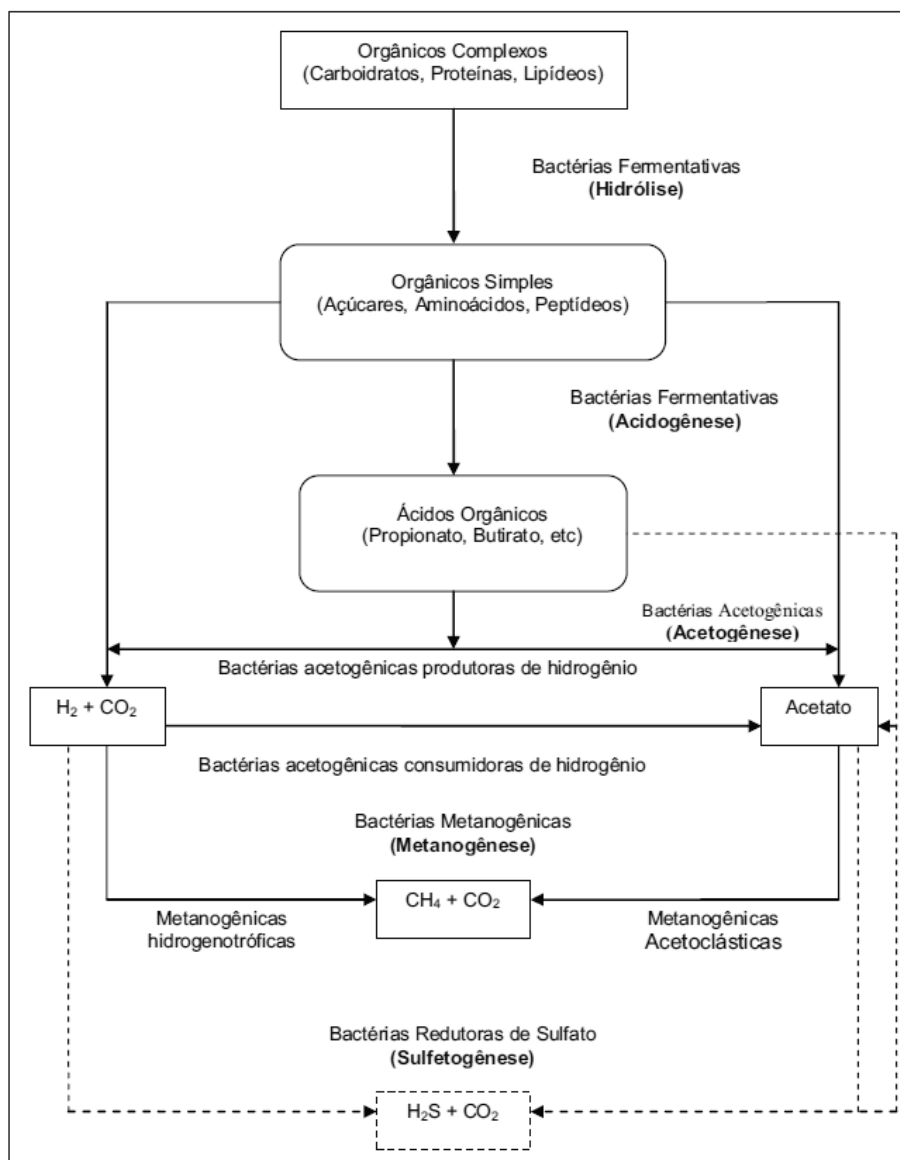
proibido devido ao seu potente efeito poluente nos ecossistemas ambientais, uma vez que o soro de queijo tem uma carga orgânica elevada que varia na faixa de 45 - 65 g/kg para sólidos voláteis (SV) e 60 - 94 g/L para demanda química de oxigênio (DQO) (Dareioti e Kornaros, 2015).

Por isso os sistemas de tratamento que envolvem o descarte adequado do soro têm sido levados mais a sério (Amaral e Silva, 2021).

3.2 Digestão Anaeróbia

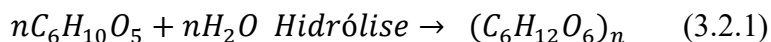
A digestão anaeróbia (DA) consiste em uma série de reações bioquímicas complexas realizadas por vários tipos de microrganismos que requerem pouco ou nenhum oxigênio para sobreviver. Durante esse processo, é produzido um gás composto principalmente de CH_4 e CO_2 , também conhecido como biogás (Greene, 2019). A quantidade de gás produzida varia com a quantidade de resíduos orgânicos alimentados ao digestor e a temperatura influencia a taxa de decomposição e produção de gás. O processo global de conversão de matéria orgânica complexa em CH_4 e CO_2 pode ser dividido em quatro etapas: hidrólise, acidificação, acetogênese e metanogênese (Mohammadi, Naqvi e Granstrom, 2019). A Figura 1 detalha a digestão anaeróbia de materiais orgânicos.

Figura 1: Diagrama da divisão de fases do processo de digestão anaeróbia.



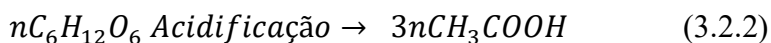
Fonte: Adaptado de Cremonese et al. (2021).

Quando o digestor anaeróbico funciona adequadamente, a conversão dos produtos intermediários (ou seja, os produtos das três primeiras etapas) é praticamente completa, de modo que as concentrações destes são baixas a qualquer momento. No processo de hidrólise, macromoléculas como proteínas, polissacarídeos e gorduras que compõem a massa celular dos microrganismos são convertidas em moléculas menores e solúveis em água: peptídeos, sacarídeos e ácidos graxos (Khanal et al., 2021). O processo de hidrólise ou solubilização é feito por exoenzimas excretadas por bactérias fermentativas. A hidrólise é um processo relativamente lento e geralmente limita a taxa do processo de DA global. Os polímeros são transformados em monômeros solúveis por meio de hidrólise enzimática (Mishra et al., 2018).



A reação descrita na Equação 3.2.1 é catalisada por enzimas microbianas extracelulares conhecidas como hidrolases. Dependendo do tipo de reação que catalisam, essas hidrólases podem ser esterase, glicosidase ou peptidase. Por exemplo, as lipases hidrolisam as ligações éster dos lipídios para produzir ácidos graxos e glicerol (Richard et al., 2019). Quando se trata, especificamente, de celulase como substrato, a principal classe de bactérias anaeróbias que degradam este polímero inclui *Bacterioides succinogenes*, *Clostridium lochhadii*, *Clostridium cellobioporos*, *Ruminococcus flavefaciens*, *Ruminococcus albus*, *Butyrivibrio fibrosolvens*, *Clostridium thermocellum*, *Clostridium stercorarium* e *Micromonospora bispora* (Ordaz-Diaz e Bailon-Salas, 2020). O esterco de vários animais como vaca, porco, cabra etc. tem sido usado como inóculo na digestão anaeróbia de resíduos alimentares. Os anaeróbios presentes nas fezes pertencem ao sistema digestivo da espécie. Já para a hemicelulose no rúmen como substrato, as bactérias predominantes encontradas para degradar as hemiceluloses no rúmen são *Bacterioides ruminicola*, *B. fibrisolvens*, *R. flavenfaciens* e *R. albus* (Matthews et al., 2019).

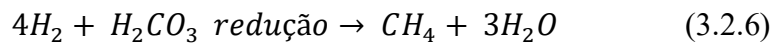
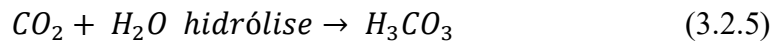
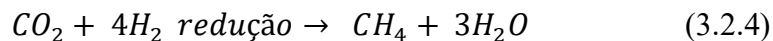
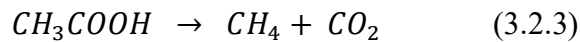
A segunda etapa do processo de DA é a acidogênese ou acidificação, conforme apresentado na reação descrita na Equação 3.2.2, um processo que resulta na conversão dos produtos hidrolisados (monômeros resultantes da primeira reação) em moléculas simples com baixo peso molecular, como os ácidos graxos voláteis (AGV) (por exemplo, acético, propiônico e ácido butírico), álcoois, aldeídos e gases como CO₂, H₂, NH₃ e H₂S (Zhou et al., 2018). A acidificação é afetada por uma grande variedade de bactérias, a maioria das quais a presença de oxidantes como oxigênio ou nitrato é tóxica, sendo estritamente anaeróbias. Portanto, a presença de bactérias que utilizam oxigênio é importante para remover todo o oxigênio que possa ser introduzido no sistema. As bactérias acidogênicas são capazes de metabolizar material orgânico até um pH muito baixo em torno de 4 (Richard et al., 2019).



Na terceira etapa, a acetogênese, os produtos da acidificação são convertidos em ácidos acéticos, hidrogênio (H₂) e gás carbônico (CO₂) por bactérias acetogênicas (Yitayal, 2015). As três primeiras etapas da DA são frequentemente agrupadas como fermentação ácida. É importante notar que na fermentação ácida, nenhum material orgânico é removido da fase

líquida: ele é transformado em uma forma adequada como substrato para o processo subsequente de metanogênese (Khanal et al., 2021; Richard et al., 2019).

Na etapa final do processo DA, em função do substrato, CH₄ pode ser gerado em duas rotas, fermentando os produtos da fermentação ácida (principalmente ácido acético) em CH₄ e CO₂, como na reação contida na Equação 3.2.3, os produtos da fermentação ácida (principalmente ácido acético) são convertidos em CO₂ e CH₄ por metanogênios acetoclásticos. ou usando CO₂ como fonte de carbono e hidrogênio como agente redutor por metanogênios hidrogenotróficos, de acordo com a Equação 3.2.4. Ainda podem ocorrer as reações indicadas nas Equações 3.2.5, 3.2.6, em que o CO₂ pode ser hidrolisado em ácido carbônico e metano (Richard et al., 2019). Os gêneros metanogênicos mais comumente encontrados nos reatores de biogás são *Methanobacterium*, *Methanothermobacter*, *Methanobrevibacter*, *Methanosarcina* e *Methanosaeta* (Ordaz-Díaz e Bailon-Salas, 2020; Anukam et al., 2019).



Só então o material orgânico será removido, pois o gás metano produzido será amplamente dessorvido da fase líquida. Em cada uma das quatro etapas sequenciais, as reações catabólicas descritas acima se desenvolvem junto com a atividade anabólica (Li, Chen e Wu, 2019). A energia livre exaurida das reações é parcialmente utilizada para a síntese das populações de anaeróbios. Portanto, uma grande fração da matéria orgânica digerida é convertida em biogás (Anukam et al., 2019).

O CO₂ no biogás é indesejável. Eles são removidos para um ótimo desempenho do biogás como combustível. O CO₂ é removido passando o gás para a água de cal que se torna leitosa devido à formação de carbonato de cálcio (Yitayal, 2015). O H₂S também é outro indesejável no biogás devido à presença de sulfato no substrato. Mas a porcentagem de H₂S presente no biogás varia de acordo com a porcentagem de sulfato (Richard et al., 2019; Yitayal, 2015).

A Tabela 1, apresenta os principais constituintes do biogás e suas respectivas características.

Tabela 1: Composição e características do biogás

Componente	Teor (%)	Observações
CH ₄	50 – 75	Elevado poder calorífico
CO ₂	25 – 50	Baixo poder calorífico; modifica as propriedades antidetonação quando usado em motores; causa corrosão na presença de vapor d'água.
H ₂ S	0 – 0,5	Efeito corrosivo em estruturas metálicas; Emissão de SO ₂ e H ₂ S em combustão incompleta
NH ₃	0 – 0,05	Emissão de NO _x na combustão; aumenta as propriedades de antidetonação.
Vapor d'água	1 – 5	Causa corrosão em equipamentos
N ₂	0 – 5	Diminui o poder calorífico; aumenta as propriedades antidetonação.
Siloxanos	0 – 50	Age como abrasivo e danifica motores.

Fonte: Adaptado de Deublein e Steinhauser (2008)

O metano é facilmente armazenado na rede de gás natural, reservatório subterrâneo, tanque comprimido, armazenamento liquefeito, engarrafamento, armazenamento adsorvido (estrutura metal-orgânica, outros materiais porosos) e conversão físico-química (clatrato hidratado, produtos químicos) (Budzianowski e Brodacka, 2017).

Desta forma, como já listadas anteriormente suas vantagens, a digestão anaeróbia (DA) é uma das estratégias mais versáteis para o manejo de dejetos. Pois não é apenas um caminho para reduzir a poluição ambiental causada pela produção animal, mas também para gerar energia como biogás, biofertilizante e condicionador de solo (Zahedi, 2018).

3.2.1 Estudos sobre a Produção de metano usando resíduos agrícolas e/ou agroindustriais

A produção de metano a partir do soro de queijo também tem sido estudada na ciência, e a produção de energia a partir desse substrato por meio da fermentação anaeróbica vem sendo estudada desde a década de 1980 (Lo; Liao; Chiu, 1988; Yan; Liao; Lo, 1988).

Fernández et al. (2015) utilizaram soro de queijo como substrato para produção de metano a fim de se avaliar a digestão anaeróbia do resíduo em um reator batelada sequencial (SBR) a uma temperatura de 55°C. Os autores observaram um rendimento volumétrico de 314,5 mL CH₄/gDQO_{apl}. Os principais metabólitos acumulados foram ácido propiônico e ácido acético com concentrações de 170 e 300 mg/L, respectivamente. A digestão anaeróbia termofílica de soro de queijo foi alcançada com sucesso em 8,3 dias.

Antonelli et al. (2016) avaliaram a produção de biogás pelo processo de fermentação anaeróbia de soro de queijo utilizando como inóculo águas residuárias de suinocultura. Neste estudo, os ensaios foram realizados em reator batelada e duas temperaturas foram estudadas: 26°C e 32°C. Os rendimentos de metano produzidos foram 168 – 174 mL CH₄/gSV_{apl} para temperatura de 32°C e de 99 – 110 mL CH₄/gSV_{apl} para temperatura de 26°C. Além disso, houve redução de mais de 40% em sólidos voláteis totais em ambos os tratamentos.

Já Jo, Kim e Lee (2016) estudaram a produção contínua de metano utilizando um filtro anaeróbio no tratamento de soro de queijo. O processo de digestão foi realizado a uma temperatura de 35°C e as concentrações foram variadas em 4, 8, 12, 16 e 20 g/l. No intervalo 0,8 – 2,4 gDQO/L.d, sem que houvesse controle do pH, o reator comportou-se de forma estável, apresentando uma eficiência de remoção de DQO de aproximadamente 80%. O rendimento de metano permaneceu entre 280 a 340 mL CH₄/gDQO_{apl} e as taxas de produção volumétricas específicas de metano permaneceram entre 1 e 1,2 mL CH₄/gDQO_{apl}.d. Apesar do conteúdo de metano decrescer de 65,4% para 43,7%, a produção volumétrica aumentou à medida que acréscimos na taxa de carregamento orgânico foram realizados, atingindo o máximo de 589 mL de CH₄/L.d. A remoção do substrato e a cinética de produção de metano foram descritas com sucesso pelo modelo modificado de Stover-Kincannon.

O tratamento de soro de queijo para recuperação energética utilizando biorreator com membrana foi estudado por Ribera-Pi et al. (2020). A temperatura do processo foi de 35°C e o pH foi mantido em 7 por meio da adição de NaOH. O soro de queijo utilizado no processo foi armazenado em temperatura ambiente. A digestão do soro obteve uma remoção de DQO média 91% para produção de 0,2 a 0,9 m³ de biogás.kg/DQO_{rem} e conteúdo de metano de 51

– 73%. Assim, os autores concluíram que a digestão anaeróbia do soro de queijo pode ser realizada com afluente à temperatura ambiente sem a necessidade de tratamento imediato após sua geração e refrigeração.

Escalante et al. (2018) analisaram a produção de metano a partir do soro de queijo produzido em quatro indústrias distintas. O processo foi realizado em reatores em batelada utilizando estrume de boi como inóculo. A temperatura nos reatores foi mantida em 37°C. Além disso, a concentração de matéria orgânica variou de 65 a 140 gDQO/L. A remoção de DQO foi acima de 83% em todos os experimentos e os rendimentos de metano de 510 a 600 mL CH₄/gSV_{apl} foram alcançados, ademais a taxa máxima de produção volumétrica específica de 17,14 mL CH₄/gSV_{apl.d} foi obtida.

A produção de metano por meio de digestão anaeróbia foi estudada por Treu et al. (2019) utilizando soro de queijo como substrato. Foram realizados experimentos em dois níveis de temperatura (37°C e 54°C) em reatores de mistura perfeita (CSTR) a fim de se avaliar a influência da temperatura. Os dois reatores foram submetidos a diferentes condições operacionais. A codigestão do soro de queijo com esterco bovino manteve os níveis de pH superiores a 7,0 e, portanto, taxas estáveis de produção de metano foram alcançadas sem acúmulo significativo de ácidos graxos voláteis. A condição forneceu uma acidificação do meio, enquanto que a condição mesofílica se mostrou mais adequada para a digestão do soro. Conforme indicado por Treu et al. (2019), apesar da condição termofílica ter exibido maiores instabilidades ocasionadas pelo acúmulo de ácidos orgânicos, a temperatura na faixa termofílica proporcionou produção volumétrica de metano aproximadamente 2,8 vezes superior à da temperatura de 37°C.

Cruz-Salomón et al. (2020) investigaram o tratamento de águas residuárias de soro de queijo em reator de leito granular expandido (EGSB). No presente estudo o biorreator foi operado sob condições estáveis (ou seja, pH 7,22 ± 0,4 e temperatura de 26,6 ± 1,4 °C) por 201 dias. Após o processo foram alcançadas remoções de DQO acima de 90%, o rendimento volumétrico de produção de metano foi de 334 mL CH₄/gDQO_{apl} e a taxa de produtividade volumétrica específica de 1,64 mL de CH₄/gDQO_{apl.d}.

A Tabela 2 apresenta os trabalhos da literatura que avaliaram a digestão anaeróbia do soro de queijo. A digestão do soro de queijo é, na maioria das vezes, estudada em temperaturas na faixa mesofílica e aquém disso, verifica-se que altas concentrações de matéria orgânica são utilizadas na digestão anaeróbia a partir da análise da Tabela 2 (Fernández et al., 2015; Jo; Kim; Lee, 2016; Jasko et al., 2011; Cruz-Salomón et al., 2020).

Tabela 2: Produção de CH₄ a partir da digestão anaeróbia do soro de queijo

Tipo de Reator	Temperatura	Concentração (g/L)	MY	Autor
SBR	55 °C	38,2 (DQO)	314,5 mL CH ₄ /gDQO _{apl}	(Fernández et al., 2015)
DanF	35 °C	4 – 20 (DQO)	280 - 340 mLCH ₄ /gDQO _{apl}	(Jo; Kim; Lee, 2016)
SBR	26 °C	59,22 (SV)	99 – 110 mL CH ₄ /gSV _{apl}	(Antonelli et al., 2016)
	32 °C		168 – 174 CH ₄ /gSV _{ap}	
Batelada	37 °C	65 – 140 (DQO)	510 a 600 mL de CH ₄ /gSV _{apl}	(Escalante et al., 2018)
Batelada	55 °C	0,61 - 216 (SV)	136,6 a 216,3 mL de CH ₄ /gSV _{apl}	(Jasko et al., 2011)
EGSB	26,6 °C	46,6 (DQO)	334 mL de CH ₄ /gDQO _{apl}	(Cruz-Salomón et al., 2020)

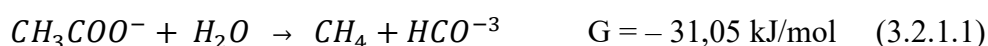
SBR: reator batelada sequencial; DanF: filtro anaeróbio de fluxo descendente; EGSB: reator de leite granular expandido; MY: rendimento de metano.

Fonte: Autor (2023)

O biogás é produzido principalmente pela decomposição natural de matéria orgânica, isto é, por meio de processos biológicos, contendo hidrogênio, metano, dióxido de carbono e gás nitrogênio como componentes, sendo a maior parte (40 a 60%) composta por metano e a menor por concentrações do gás nitrogênio (De Farias Silva et al., 2019).

Os microrganismos responsáveis pela maior produção de metano envolvido no processo de digestão anaeróbia (arqueas metanogênicas acetoclásticas), crescem com tempo mínimo de duplicação entre 2 e 3 dias. Eles por meio da remoção do ácido acético e da formação de bicarbonato ajudam a controlar o valor de pH da digestão, como mostra a reação descrita na Equação 3.2.1.1 (Li, Chen e Wu, 2019).

Produção de metano:



As arqueas metanogênicas hidrogenotróficas são coletoras de hidrogênio, regulando a taxa de produção total de ácido, o potencial redox do processo de digestão anaeróbia e a mistura de ácidos que são gerados pelos microrganismos formadores de ácido durante o processo. O tempo mínimo de crescimento de duplicação é de aproximadamente 6h e elas absorvem energia para o crescimento a partir da reação mostrada na Equação 3.2.1.2 (Li, Chen e Wu, 2019).

Produção de metano:



Os mecanismos biológicos para a produção de metano em ambientes anaeróbicos são influenciados por diversos fatores, sendo os mais importantes a concentração do substrato, agitação, pH, teor de sólidos e temperatura.

3.2.2 Efeito da agitação na produção de biogás

Vários parâmetros podem influenciar o desempenho da codigestão anaeróbia e a conversão de matéria-prima em biogás. A agitação em biodigestores, por exemplo, mantém os sólidos em suspensão e homogeneiza o substrato de entrada com a comunidade microbiana ativa, evitando zonas mortas e proporcionando maior produção de biogás (Lindmark et al., 2014). Por outro lado, biodigestores sem agitação (ou com um processo de agitação inadequado) podem promover distribuição não uniforme de substratos, enzimas e microrganismos, culminando na estabilização incompleta de resíduos, diminuição da produção de metano e destruição de patógenos (Mantovan, Zenatti e Burin, 2021).

Considerando os estudos anteriores sobre mistura/agitação aplicada a processos de biodigestão anaeróbia, observou-se que há uma carência de estudos experimentais sobre os efeitos da agitação sobre o desempenho do processo (Leite et al., 2023). Estudos experimentais também auxiliam na validação de modelos teóricos utilizados para entender o comportamento de sistemas agitados, principalmente sua hidrodinâmica, fornecendo parâmetros adequados para esses modelos.

Um desses poucos trabalhos, foi o desenvolvido por Chen et al. (2011) que estudaram o efeito da taxa de mistura para digestão anaeróbia de palha de arroz. Três taxas de mistura de 120, 80 e 40 rpm foram avaliadas. Os resultados mostraram que o desempenho da digestão anaeróbia foi influenciado significativamente pelas taxas de mistura, sendo o melhor

rendimento de biogás (451,6 mL/gSV_{apl}), alcançado com taxa de mistura de 120 rpm, que foi 20% e 107% superior aos das taxas de mistura de 80 e 40 rpm, respectivamente.

3.2.3 O efeito do bicarbonato de sódio (NaHCO₃) e do pH na produção de metano.

A acidez e a alcalinidade são parâmetros muito importantes no processo de DA, pois estão diretamente relacionadas com as vias metabólicas (ou seja, a sobrevivência dos microrganismos no reator) e são determinadas pelo valor do pH. Para cada tipo de reator e produção de hidrogênio/metano ou outros subprodutos envolvidos no processo anaeróbio existe uma faixa adequada.

Os microrganismos produtores de metano requerem um ambiente parcialmente neutro, com pH entre 7 e 8,5, o que afeta a solubilidade e a dissociação de certos compostos, como os sulfetos. O reator metanogênico, operando em temperatura mesofílica (30 a 40 °C), apresenta uma faixa ótima de pH (6,7 a 7,5), a queda do pH devido ao acúmulo de ácidos orgânicos pode ocasionar um desequilíbrio. Valores fora desta faixa podem resultar na redução da produção de metano (Holliger et al., 2021).

A utilização do bicarbonato de sódio no processo anaeróbio é aplicada com o intuito de garantir um tamponamento adequado do sistema, pois em relação à produção de metano, o meio reacional precisa se manter neutro. Alguns autores avaliaram a adição do bicarbonato para uma melhor estabilidade operacional (Zhang et al., 2018) e ensaios com e sem adição (Rocha e Silva, 2020).

Zhang et al. (2018) avaliaram o efeito da concentração de bicarbonato (HCO₃⁻) como uma opção de tamponamento na digestão anaeróbia. Observaram mudanças na energia livre de Gibbs (ΔG) e nas transferências interespecíes de elétrons e prótons, no processo de oxidação do butirato sintrófico. Os resultados mostraram que a taxa de degradação do butirato foi acrescida em 32,07% quando a concentração de HCO₃⁻ aumentou de 0 para 0,20mol/L. No entanto, na concentração de 0,10 mol/L, a produção de metano e a degradação do acetato foram fortemente inibidas. No geral, o HCO₃⁻ diminuiu o ΔG da metanogênese sintrófica do butirato enquanto aumenta o ΔG da metanogênese do acetato, enriqueceu a produção de *M. harundinacea* e *M. concilii*, e por fim aumentou a taxa de difusão de prótons entre os consórcios sintróficos.

Döll e Foresti (2010) estudaram a influência do bicarbonato de sódio (NaHCO₃) no desempenho do reator anaeróbio batelada sequencial com biomassa imobilizada tratando vinhaça a 55 e 35°C. Chegaram à conclusão que em relação ao carregamento orgânico e a

quantidade de bicarbonato adicionado ao sistema, o reator operado a 35°C mostrou maior estabilidade operacional no tratamento anaeróbio da vinhaça, enquanto que o reator operado a 55°C, mostrou uma dependência do bicarbonato. Alcançaram como melhores condições no reator termofílico (0,6 g de $\text{HCO}_3^-/\text{gDQO}$ e COV de 4,50 e 5,24 g/Ld), e o reator mesofílico (0,2 g de $\text{HCO}_3^-/\text{gDQO}$ até a COV de 35,94 g/Ld).

Rocha e Silva (2020) investigaram a produção de biogás a partir da codigestão do capim-elefante e vinhaça e lodo de esgoto domésticos, como inóculo. Foi avaliada a produção de metano sem e com adição de bicarbonato de sódio, para diferentes concentrações (0; 0,05; 0,11 e 0,25 g $\text{HCO}_3^-/\text{gDQO}$) obtendo-se um maior rendimento de 836,18 mL $\text{CH}_4/\text{gSV}_{\text{apl}}$ na concentração de 0,05, verificando assim que a produção de metano não aumentou à medida que a concentração de bicarbonato aumentava. Observou-se também que mesmo sem a adição de bicarbonato não foi empecilho para a devida produção.

3.2.4 Efeito do inóculo na DA

Na digestão anaeróbia, o inóculo é a fonte de microrganismos que iniciam o processo de degradação do substrato. Resultados de estudos sobre DA destacam que a comunidade microbiana, inicialmente presente no inóculo, é um fator relevante na produção de biogás a partir de substratos distintos (Sicchier et al., 2022). Desta forma, resultados satisfatórios na partida e operação de reatores anaeróbios demandam um inóculo que apresente equilíbrio na comunidade microbiana.

As arqueias metanogênicas são responsáveis pela produção de metano, esses microrganismos já foram classificados como bactérias. A principal diferença é a ausência de compostos presentes nas bactérias, como o peptidoglicano e a presença de membranas lipídicas. Esses microrganismos são estritamente anaeróbios por não suportarem a presença de oxigênio, além disso, são consideradas a espécie limitante da produção de metano, uma vez que a velocidade de crescimento da comunidade acidogênica é muito maior que a da comunidade metanogênica. Os microrganismos metanogênicos são habitualmente encontrados em ambientes sem a disposição de oxigênio e abundantes em matéria orgânica, como pântanos, brejos, lagoas, fluviais e sedimentos marinhos (Lovato, Albanez e Fontes Lima et al, 2015).

Constantemente, é comum o emprego de lodos provenientes de estações de tratamento de águas residuais, do processo de digestão de plantas anaeróbias, assim como de restos biológicos e esterco animal (Ohemeng-Ntiamoah e Datta 2019). A razão de substrato e inóculo

(S/I) é um fator de grande relevância visto que, dependendo da quantidade, pode ser tóxica ou impedir a indução enzimática caso não seja adequadamente proporcional (Sicchier et al., 2022).

Quanto maior o teor de matéria sólida a ser digerida, maior é a complexidade da interação entre os substratos e o inóculo. Nesse sentido, é crucial evitar o acúmulo de ácidos graxos voláteis, de modo que a quantidade de inóculo seja adequada para superar a acidificação inicial (Lavagnolo, et al 2018). Assim, a relação entre o substrato e o inóculo é um fator importante em sistemas que possuem um elevado conteúdo de sólidos (Owamah et al., 2021). Além disso, destaca-se ainda, que a proporção entre inóculo e substrato afeta apenas a cinética da reação (onde a fase de latência de início do processo é menor para maiores proporções de inóculo) e não o rendimento de biometano, que depende especificamente da concentração de sólidos voláteis (Sicchier et al., 2022).

A adição adequada de inóculo ajuda a superar a inibição dos digestores e reduzir o tempo para o início da metanogênese ativa (Owamah et al., 2021). Feng et al. (2013), estudaram a influência de diferentes razões para substrato/inóculo a partir da digestão de resíduos da produção de vinagre. O maior rendimento de metano de 242,69 mL CH₄/gSV_{apl} e uma taxa de produção volumétrica específica de 4,04 mL CH₄/gSV_{apl}.d foi obtido a um razão S/I de 1, enquanto o menor rendimento de metano de 182,94 mL CH₄/gSV_{apl} foi obtido a uma razão de S/I de 6. Além disso, relataram que embora razões substrato/inóculo mais altas possam ser tóxicas, razões S/I mais baixas podem impedir a indução da enzima essencial para a digestão anaeróbia. Moreno-Andrade e Buitrón (2003), relataram um aumento no teor de metano do biogás com relação inóculo/substrato variando de 1 a 4. Lavagnolo et al. (2018), relataram uma influência significativa da relação substrato/inóculo na fase lag do processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos como substrato.

3.2.5 Codigestão como alternativa para potencializar a digestão anaeróbia.

Atualmente, muitas plantas DA utilizam sistemas de monodigestão, ou seja, usando uma única matéria-prima como substrato. No entanto, existem desvantagens substanciais da monodigestão, como instabilidade do digestor, disponibilidade limitada durante todo o ano de algumas matérias-primas, presença de metais pesados e baixo rendimento de biogás/metano (Zahan et al., 2018). Por exemplo, fluxos de resíduos orgânicos prontamente biodegradáveis (por exemplo, alguns resíduos de alimentos) resultam em acúmulo rápido de altas concentrações de ácidos graxos voláteis (AGV) em digestores que inibem metanogênios (Karki et al., 2021). Por outro lado, resíduos altamente proteicos (por exemplo, resíduos de

matadouros) e águas residuais ricas em sulfato podem resultar na geração de compostos tóxicos, como amônia (NH_3) e sulfeto de hidrogênio (H_2S), respectivamente (Zhou et al., 2018). Esses problemas podem ser resolvidos até certo ponto ajustando o pH, controlando o tempo de retenção, alimentação intermitente, adoção de microaeração e uso de um sistema DA de dois estágios (Karki et al., 2021). Além disso, a adição de culturas microbianas e *biochar* às vezes pode melhorar o desempenho adicionando diversidade microbiana ausente, mantendo alta a concentração biomassa e reduzindo efeitos inibitórios. No entanto, essas modificações acarretam complexidade operacional e custos adicionais (Zhou et al., 2018).

A codigestão é uma estratégia que visa potencializar a monodigestão anaeróbia por meio da melhoria do equilíbrio de macro e micronutrientes, da diversificação das comunidades microbianas, da redução da concentração de compostos tóxicos, da capacidade de tamponamento aumentada e da melhoria na taxa de digestão (Zhang et al., 2021). Dessa forma, quando dois ou mais substratos são associadamente tratados, maior será o desempenho do processo e conseqüentemente, melhor será a produção de biogás (Pochwatka et al., 2020).

É fundamental analisar as principais características do cossubstrato, como a disponibilidade, biodegradabilidade, custo de transporte, composição química. Além disso, também devem ser definidas as melhores condições operacionais, como a melhor proporção de mistura dos substratos para viabilizar uma maior sinergia entre os resíduos e a diluição de compostos inibitórios e promover a estabilidade do sistema e facilitar a biodegradação dos componentes (Volpi, Fuess e Moraes, 2021).

Os efeitos sinérgicos e antagônicos comumente estão presentes na mistura dos substratos, cada um desempenhando um papel importante na codigestão. Os efeitos sinérgicos proporcionam um ajuste dos parâmetros como o pH, a umidade, a capacidade tampão do sistema, nutrientes ou enzimas que um substrato por si só pode faltar, enquanto os efeitos antagônicos podem ocorrer à medida que o processo é exposto a um desequilíbrio na relação C/N, excesso/deficiência nas proporções de oligoelementos, toxicidade de amônia e elevadas concentrações de AGV (Zhou et al., 2021).

Com base nos estudos de Kainthola, Kalamdand e Goud (2019) relatam que, em partes, substratos ricos em carboidratos apresentam baixa relação carbono/nitrogênio (C/N). Nessas situações, os autores, indicam a cofermentação para tentar atenuar esse fator, e assim gerar o aumento da biodigestibilidade dos materiais. O carbono orgânico que por sua vez é direcionado a geração de metano e/ou hidrogênio, o nitrogênio é o principal nutriente que os microrganismos necessitam para a síntese de proteínas, ou seja, ambos devem estar presentes em concentrações adequadas. Levando em consideração que os valores variam de acordo com

o tipo e concentração do substrato, comunidade microbiana presente e condições operacionais (Cremonez et al., 2021).

O esterco animal possui alta capacidade tampão, rica comunidade microbiana e nutrientes essenciais e oligoelementos necessários para o crescimento da microbiota metanogênica benéfica para a digestão anaeróbia (Qin et al., 2022). No entanto, como a celulose e a hemicelulose do esterco animal possuem composição química complexa, são difíceis de hidrolisar, resultando em baixa produção de biogás (Orlando e Borja, 2020). Na digestão anaeróbia, o esterco bovino e o lodo de tratamento de águas residuais são principalmente substratos usados devido à sua abundância e alto teor de água, enquanto o esterco de ovelha é raramente usado (Zhang et al., 2022). Na DA, o esterco de vaca é mais usual em relação ao esterco de ovelha, uma vez que o teor de lignina deste é mais resistente a hidrólise, mesmo que como substrato, produza mais metano (Li et al., 2020). As bactérias hidrolíticas e fermentativas e os metanogênios são abundantes no esterco de ovelhas, desempenham um papel importante na digestão anaeróbia e têm uma influência substancial na geração de biogás. No entanto, em comparação com o esterco de gado, o esterco caprino é uma excelente matéria-prima para digestão anaeróbia devido ao seu alto teor de nitrogênio total e estabilidade na fermentação, porém está disponível em quantidades muito menores e tem menor teor de água (Achinas et al., 2018).

Estudos recentes que utilizam os resíduos de caprino e suas variações, por ser uma biomassa lignocelulósica promissora em processos fermentativos, investigam sua associação a um segundo substrato com o intuito de potencializar a produção de biogás (Rodríguez et al., 2021). Andrade et al. (2020) avaliaram o processo de codigestão anaeróbia de diferentes proporções de resíduos alimentares e esterco bovino fresco e constaram que a maior produção acumulada de biogás em laboratório foi de no tratamento com relação resíduo alimentar e esterco de 1:2.

Quadros et al. (2010) estudaram a decomposição anaeróbia de resíduos de caprinos e ovinos, monitorando os parâmetros microbiológicos, parasitários e bioquímicos do afluente e efluente, sendo avaliado a composição e a produção do biogás, além da utilização do biofertilizante em capim-elefante. Os resultados indicaram uma produção de biogás de 0,061 m³/kg de esterco, sendo o mesmo composto por 58% e 34% de metano e gás carbônico, respectivamente. O biofertilizante (pH 7,5) foi uma boa fonte de nutrientes, sobretudo de nitrogênio e potássio, aumentando a produção de forragem sem alterações significativas na composição bromatológica, digestibilidade "in vitro" da matéria seca e teor de minerais. De

acordo com Zhang et al. (2013), os esterco de caprino possuem alto teor de nitrogênio total e estabilidade na codigestão, tornando-os uma matéria-prima excepcional para o processo.

Liu et al. (2015) avaliaram a codigestão de estrume de ovelha e estrume de frango com palha de trigo, visando identificar novos materiais aditivos e aumentar a produção de biogás. Assim, os autores puderam analisar a influência da variedade de proporções de esterco/palha. Os resultados indicaram que a codigestão tem mais benefícios do que a monodigestão, tendo alcançado um incremento de aproximadamente em 52% de metano na codigestão.

A codigestão de sorgo ensilado, estrume de vaca líquido e soro de queijo foi aplicada a fim de se avaliar o efeito do tempo de retenção hidráulica (TRH) na produção de hidrogênio e metano usando um processo anaeróbio de dois estágios por Dareioti e Kornaros (2015). Neste estudo, foram utilizados dois reatores CSTR a uma temperatura fixa de 37°C. A proporção volumétrica de mistura de cada substrato foi de 55% de sorgo, 40% de soro de queijo e 5% de estrume. Os resultados indicaram um rendimento máximo de CH₄ de 326,42 mL CH₄/gSV_{apl} em relação à biomassa aplicada, já em relação à carga aplicada os valores variaram de 216,50 a 223,09 mL CH₄/gDQO_{apl}.

Zhong, Stevens e Hansen (2015) investigaram os efeitos do pH, temperatura e tempo de retenção hidráulica e taxa de carga orgânica na produção de hidrogênio a partir de resíduos de processamento de laticínios, composto de 40-50% v/v de soro de queijo, em reatores piloto de leite induzido semicontínuos de 60 L. O rendimento máximo de H₂ foi 160,7 mL de H₂/gDQO_{rem} observado em 60°C e pH 4,8-5,5, e para o metano foi 178,1 mL de CH₄/gDQO_{rem}. Além disso, a operação em dois estágios proporcionou uma remoção global de DQO em condições ideais de 88,2%.

Kothari et al. (2017) estudaram o emprego de água residuária de laticínios para produção sequencial de H₂ e CH₄ utilizando cepas bacterianas de *Enterobacter aerogenes* e bactérias metanogênicas de esterco de vaca. O processo foi conduzido em reatores em batelada a uma temperatura de 35°C e foram avaliadas as concentrações 25, 50, 75 e 100% do resíduo empregado. Os resultados mostraram um melhor desempenho para a concentração de 75% tanto em relação ao rendimento de hidrogênio (105 mL H₂/gDQO_{apl}) quanto para em relação ao rendimento de metano (190 mL CH₄/gDQO_{apl}). Além disso, foi realizada uma avaliação técnico-econômica do lucro obtido sobre a recuperação energética obtida. A produção CH₄ possibilitou retorno de 0,336 \$ por m³ de fermentado de água residuária de laticínio, enquanto que a produção de H₂ resultou em lucro de 0,22 \$ por m³ de água residuária de laticínio.

Hallaji, Kuroshkarim e Moussavi (2019) estudaram a codigestão de soro de queijo, lodo ativado e resíduos de frutas para produção de metano em condições mesofílicas. A

codigestão dos materiais apresentou melhores resultados em relação e monodigestão dos materiais e além disso, ao avaliarem a atividade da protease e da celulase, como principais enzimas que hidrolisam a matéria orgânica na digestão anaeróbica, foi indicado que a codigestão de resíduos de lodo ativado com resíduos mistos de frutas e soro de queijo aumentaram a atividade dessas enzimas em 22 e 9%, respectivamente. Ao fim da digestão, a quantidade de produção cumulativa de metano aumentou significativamente em 31% no reator com 85% de lodo residual ativado e 15% de resíduos mistos de frutas e soro de queijo, em comparação com o reator com 100% de lodo residual ativado. Além disso, a demanda química de oxigênio (DQO) e os sólidos voláteis (VS) no lodo digerido foram melhorados, respectivamente, em 9 e 7% quando foram utilizados resíduos mistos de frutas e soro de queijo. O reator composto por 85% de lodo e 15% da mistura resíduo de frutas e soro de queijo alcançou um rendimento de 384,1 mL de $\text{CH}_4/\text{gSV}_{\text{apl}}$, 31% a mais do que o rendimento do reator que continha somente lodo. Além disso, os autores indicaram que a relação carbono/nitrogênio (C/N) na mistura de resíduos de lodo ativado, resíduos de frutas e soro de queijo melhorou consideravelmente, levando a uma melhor atividade dos organismos anaeróbios durante a digestão.

Sousa et al. (2019) investigaram a produção de metano em um reator de biofilme em batelada com sequenciamento anaeróbio (AnSBBR) por meio da codigestão de vinhaça de cana-de-açúcar e soro de queijo. A avaliação baseou-se na influência da estratégia alimentar, interação entre tempo de ciclo e concentração do afluente, carga orgânica volumétrica aplicada e temperatura sobre a estabilidade e desempenho do sistema. Os resultados indicaram que as estratégias de alimentação, batelada e batelada alimentada, não obtiveram resultados muito distintos. Além disso, em relação à concentração afluente e ao tempo de ciclo, as variações foram de: 5000, 3750 e 2500 mg DQO/L e 8, 6 e 4 horas. Ainda, os resultados mostraram que a maior concentração juntamente com maior tempo de ciclo proporcionaram o melhor desempenho em relação aos demais experimentos, apresentando uma eficiência de remoção de DQO de 91% e rendimento de metano de cerca de 390 mL $\text{CH}_4/\text{gDQO}_{\text{apl}}$.

Kassongo, Shahsavari e Ball (2020) avaliaram o potencial bioenergético do tratamento combinado de bagaço de uva e soro de queijo. A digestão da matéria-prima na proporção 3/1 GM/CW (p/p) foi conduzida em condições sem agitação a 45 °C. Os rendimentos cumulativos de biogás e metano foram 601 mL biogás/ gSV_{apl} e 363 mL $\text{CH}_4/\text{gSV}_{\text{apl}}$, respectivamente, além disso foi obtida uma taxa máxima de produtividade volumétrica específica de metano de 5 mL $\text{CH}_4/\text{gSV}_{\text{apl.d}}$.

Li et al. (2020), estudaram o desempenho da codigestão anaeróbia de esterco bovino (CM) e esterco ovino (SM) em digestores batelada e contínuo a 37 °C e avaliaram os efeitos sinérgicos da codigestão de CM e SM em várias proporções de sólidos voláteis (SV) (1:0, 0:1, 3:1, 1:1, 1:3), sendo constatado que a codigestão de CM e SM melhorou a hidrólise do processo de digestão.

Kaur e Kommalapati (2021), estudaram a codigestão de esterco de cabra (EC) e palha de algodão (PA). O processo foi otimizado e avaliado utilizando equações matemáticas. A fração líquida do digerido foi analisada para nitrato e fosfato. As codigestões com 10 e 20% de palha de algodão com as razões carbono e nitrogênio de 17,7 e 19,8 obtiveram os maiores valores de rendimento volumétrico de metano, que foram estatisticamente semelhantes nos valores de $261,4 \pm 4,8$ e $262,6 \pm 4,2$ mL CH₄/gSV_{apl}, respectivamente. O maior índice de efeito sinérgico de $15,6 \pm 4,7\%$ foi observado em EC/PA; 30:70. A concentração de nitrato e fosfato foi menor na fração líquida do digestato do que nas matérias-primas, indicando que esses nutrientes permanecem na fração sólida.

3.3 Planejamento Experimental

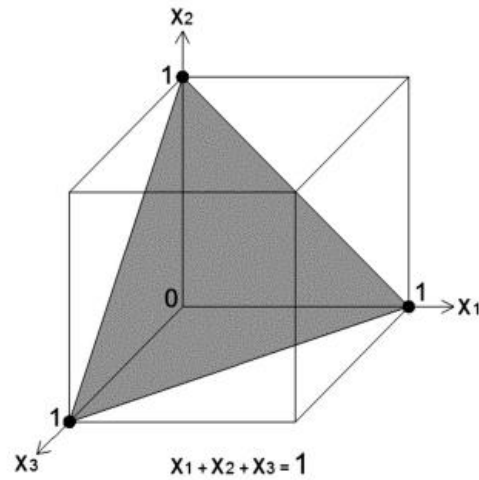
O planejamento de experimentos é um procedimento eficiente para planejar combinações de valores de fatores em experimentos de modo que os dados obtidos possam ser analisados para produzir conclusões válidas e objetivas (Hibbert, 2016).

Para realização de um planejamento, deve-se inicialmente ser feita a seleção das variáveis mais importantes para o sistema. Em seguida, é necessário a realização da avaliação das suas influências sobre a resposta desejada, juntamente com as possíveis interações. Por fim, faz-se a construção de modelos empíricos que descrevam o comportamento do processo estudado com base nos dados obtidos (Squeo et al., 2021).

No experimento de mistura, a quantidade total de mistura se mantém constante, o que varia são as componentes, logo qualquer variação que ocorra nos componentes, espera-se uma variação proporcional na resposta. As proporções dos diversos componentes de uma mistura não são independentes, e obedecem à Equação 3.3.1, sendo q o número de componentes da mistura (ou fatores). A representação gráfica desta equação para três componentes (q = 3) é apresentada na Figura 2.

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1,0 \quad (3.3.1)$$

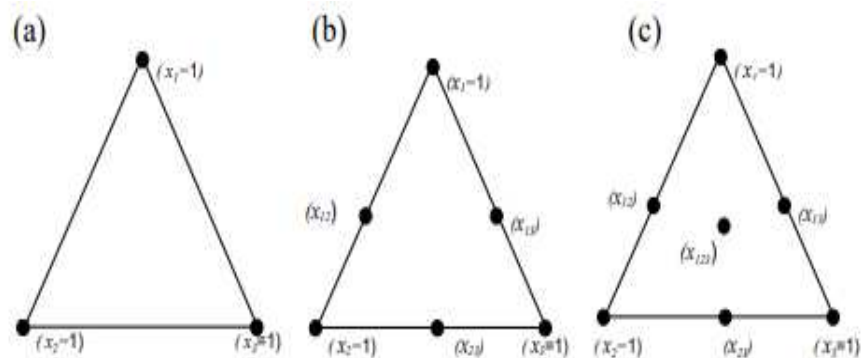
Figura 2: Representação da rede simplex para três componentes



Fonte: Cornell, 1990

A superfície resposta e os pontos experimentais para os respectivos modelos matemáticos são ilustrados na Figura 3, os pontos para os modelos linear (3 pontos), modelo quadrático (6 pontos), modelo cúbico simples (7 pontos).

Figura 3: Pontos para obtenção dos modelos testados: (a) linear; (b) quadrático; (c) cúbico simples;



Fonte: Cornell, 1990

Assim, representa-se o modelo polinomial por uma única Equação matricial (3.3.2): na qual $\hat{y}$ e b são as matrizes contendo respectivamente os valores previstos pelo modelo para y e as estimativas dos parâmetros. X representa a matriz de composição das misturas.

$$\hat{y} = Xb \quad (3.3.2)$$

Assim sendo, os parâmetros b 's são calculados resolvendo-se apenas uma Equação matricial (3.3.3), podendo ser facilmente comprovado escrevendo as matrizes por extenso de acordo com:

$$X^t X b = X^t y \quad (3.3.3)$$

Isolando-se a matriz b tem-se de forma direta os valores da estimativa dos parâmetros. Se ampliarmos as matrizes X e y adequadamente, tem-se a solução geral para o ajuste de um modelo por mínimos quadrados, independentemente do número de observações ou do número de parâmetros necessários para caracterizar o modelo.

Dentre as técnicas de planejamento experimentais, este estudo utilizou o *Simplex Lattice* (Cornell, 1990) na primeira etapa (E1) a fim de avaliar os efeitos sinérgicos e antagônicos do soro de leite (SL) e resíduos de caprino (RC) e o planejamento fatorial completo (Lucke, 1980) foi aplicado na segunda etapa (E2).

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais

O soro de leite, obtido do processo de fabricação de queijo, e os resíduos de caprino foram fornecidos pelo Instituto Federal de Alagoas (IFAL) - *Campus* Satuba. O inóculo utilizado foi o lodo proveniente de um reator anaeróbio de fluxo ascendente de manta de lodo (UASB) que trata esgotos domésticos do município de Maceió, o qual era mantido sob temperatura de 5 °C.

4.2 Planejamento experimental

O presente estudo foi dividido em três etapas. Para primeira e segunda etapa (E1 e E2) foram utilizados reatores do tipo *schott* de capacidade de 300 mL.

Na E1, foi adotado o planejamento Simplex Lattice com base nos estudos de Tena et al. (2020) e Lee, Wee e Cho (2014), sendo utilizado 2 componentes e considerando um ajuste com um polinômio de grau 4. Sendo assim, a quantidade de pontos necessários para o experimento foi de 5, utilizando-se frações volumétricas variando de 0 a 1, com espaçamento de 0,25 para cada componente da mistura, conforme a Tabela 3.

Tabela 3: Frações volumétrica dos reatores

Identificação do Reator	Rs1	Rs2	Rs3	Rs4	Rs5
x1	1	0,75	0,50	0,25	0
x2	0	0,25	0,50	0,75	1

Sendo x1 a fração de soro de leite e x2 a fração de resíduo de caprino.

Fonte: Autor (2023)

Ainda para esta etapa a concentração inicial da alimentação foi fixada em 5 gDQO/L com base no trabalho de Fernandes e Oliveira (2006), variando-se apenas os volumes de cada material, considerando um volume total de substrato igual a 90% do volume útil e os 10% restante correspondendo o volume do inóculo, após isso foi adicionado NaHCO₃ como agente tamponante na proporção de 1g de NaHCO₃ para cada grama de DQO conforme indicado por Valença et al. (2021) e logo após o pH foi ajustado para 7 com o auxílio de HCl 0,1M. Para esta

etapa os reatores foram submetidos a uma agitação fixa de 120 rpm.

Já na segunda etapa foi adotado o planejamento experimental fatorial 2^3 , por meio da variação do percentual da quantidade de inóculo utilizado (10 - 20% - efeito A), agitação (0 - 120 rpm - efeito B) e DQO aplicada no meio (5-10 g/L - efeito C), conforme Tabela 4.

Tabela 4: Resumo das condições experimentais da Etapa 2

Identificação do Reator	Quantidade de Inóculo (%) – A	Agitação (rpm) - B	DQO_{apl} (g/L) - C
Rp1	10	0	5,0
Rp2	20	0	5,0
Rp3	10	120	5,0
Rp4	20	120	5,0
Rp5	10	0	10,0
Rp6	20	0	10,0
Rp7	10	120	10,0
Rp8	20	120	10,0

Fonte: Autor (2023).

Por fim, na E3 foi realizado o experimento em batelada utilizando um reator de 5 L com a condição com melhor desempenho encontrada com o auxílio do *software* Statistica 10.0 em relação ao planejamento experimental da E2.

Para todas as etapas foram analisados os parâmetros cinéticos do modelo de Gompertz Modificado (potencial máximo de produção de metano, taxa máxima de produção de metano e duração da fase lag) e avaliados os rendimentos, taxas de produção volumétricas específicas de metano, eficiências de remoção de matéria orgânica (DQO), de biomassa (SV) e o pH.

4.3 Preparo dos resíduos de caprino

Os procedimentos de caracterização dos resíduos de caprino iniciaram-se com a desidratação do material, desta forma os resíduos foram colocados em estufa, a uma temperatura de 80° C. Acompanhando-se a variação de massa em uma balança analítica, notou-se que após 30 horas a mesma não possuía variação, desta forma triturou-se a massa seca em

um liquidificador. A trituração foi realizada para facilitar a assimilação destas pelos microrganismos.

4.4 Ensaios em batelada

Os experimentos da E1 e E2 foram realizados em reatores do tipo *schott* de capacidade de 300 mL, já para a E3 foi utilizado um reator tipo *schott* de 5L, sendo o volume reacional (V_R) de todas as etapas representado pela metade da capacidade volumétrica total de cada reator. O pH inicial dos sistemas reacionais foi ajustado para valores próximos de 7. Após o condicionamento do meio, um fluxo de nitrogênio foi aplicado no sistema por 3 minutos para que o mesmo fosse mantido inerte e não houvesse presença de oxigênio no reator, garantido o bom desenvolvimento do processo anaeróbio. Os frascos foram vedados com uma rolha de borracha butílica e operados em condições mesofílicas (35 ± 1 °C) em câmara incubadora refrigeradora, modelo MA380. Os reatores foram operados até a estabilização da produção de CH_4 . O gás CH_4 foi analisado 3-5 vezes por semana. As análises de DQO e sólidos foram realizadas no início e ao final das bateladas. A montagem dos reatores para etapas 1 e 2 está ilustrada na Figura 4.

Figura 4: Montagem dos Reatores da E1 e E2



Fonte: Autor (2023).

4.5 Análises

As análises físico-químicas foram realizadas periodicamente no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) do Centro de Tecnologia (CTEC) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), Campus A.C. Simões, localizado na cidade de Maceió - AL. Após o preparo das biomassas, algumas análises laboratoriais foram realizadas para o controle operacional dos reatores e as metodologias adotadas para cada parâmetro analisado, se encontram na Tabela 5.

Tabela 5: Análises previstas para o controle operacional dos reatores

Análise	Metodologia
pH	
DQO	APHA: Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (1998).
Sólidos (sólidos totais – ST, sólidos voláteis totais – SV, sólidos totais fixos – STF)	
Metano	Medidor MilliGascounter (Ritter) Cromatografia gasosa HS20

Fonte: Autor (2023).

A determinação do pH foi feita eletronicamente com a utilização de pHmetro da marca Tecnal modelo mPA 210. A medição eletrométrica do pH foi determinada a partir da atividade iônica do hidrogênio, utilizando o eletrodo padrão de hidrogênio, composto por uma haste de platina sobre a qual o gás hidrogênio flui a uma pressão de 101 kPa.

Para as análises de DQO foram adicionados 1,5 mL da solução de digestão (dicromato de potássio e sulfato de mercúrio) aos tubos de DQO, com o auxílio de um *dispenser*, após isso, foram adicionados aos tubos 3,5 mL da solução de ácido sulfúrico e sulfato de prata, também com o auxílio do *dispenser*, na sequência, adicionou-se 2,0 mL da amostra diluída e em seguida preparou-se o branco com 2,0 mL de água destilada. Os tubos foram perfeitamente fechados com tampa apropriada e agitou-se o conteúdo. Após isso, os mesmos foram colocados no digestor a 150°C por 2 horas. Por fim, após o resfriamento dos tubos, foi feita a leitura a 620 nm em um espectrofotômetro da Hach - DR.2000.

O procedimento de determinação dos ST, SV e STF, foi iniciado com a determinação das massas das cápsulas de porcelana utilizadas na análise. Assim, ligou-se a mufla (Loja Net

Lab, modelo SEMI IND) e ajustou-se a temperatura da mesma em aproximadamente 550°C; na sequência, as cápsulas foram colocadas na mufla para calcinar na temperatura de 550°C, por um período de 1 hora. Após isso, as cápsulas foram levadas para uma estufa a 105°C por aproximadamente 30 min. Em seguida, as mesmas foram transferidas para um dessecador até que temperatura ambiente fosse atingida; logo após, pesou-se todas as cápsulas em uma balança analítica (Uni bloc, modelo ATX224) e anotou-se os valores (peso inicial - P0).

Em seguida, as amostras foram preparadas, sendo que, inicialmente as amostras foram agitadas para que todos os sólidos contidos fossem ressuspensos e imediatamente foram recolhidos 50 mL de cada amostra com o auxílio de uma proveta. Os volumes foram transferidos para cápsula de porcelana já preparada e identificada. Em seguida, lavou-se cada proveta com água destilada a fim de remover todos os sólidos que pudessem ter ficado aderidos às mesmas e despejou-se os conteúdos nas cápsulas contendo a amostra. Na sequência, as cápsulas foram coladas na estufa, cuja temperatura foi de aproximadamente 105 °C, por um período de 24 horas. Ao término desse período, as cápsulas foram transferidas para um dessecador, deixando-as até que a temperatura ambiente fosse atingida. Após a temperatura ambiente ser atingida, foi feita a pesagem de cada cápsula em balança analítica e anotou-se o valor (peso 1 – P1). Após a determinação de P1, as cápsulas foram levadas para a mufla à 550 °C por 2 horas. Ao fim desse período, recolheu-se as cápsulas para a estufa a 105°C por 30 min e transferiu-se as mesmas para um dessecador, deixando-as até que as mesmas atingissem a temperatura ambiente. Na sequência as cápsulas foram pesadas em balança analítica e anotou-se os valores (peso 2 – P2). Por fim, os valores de ST, SV e STF foram determinados através das Equações (4.5.1, 4.5.2 e 4.5.3):

$$ST \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{(P1-P0).10^6}{V_{am}} \quad (4.5.1)$$

$$SV \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{(P1-P2).10^6}{V_{am}} \quad (4.5.2)$$

$$STF \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{(P2-P0).10^6}{V_{am}} \quad (4.5.3)$$

Sendo,

V_a = volume da amostra em mL;

P0 = peso da cápsula em grama;

P1 = peso da cápsula mais amostra após secagem em estufa a 103 - 105 °C em gramas;

P2 = peso da cápsula mais amostra após calcinação na Mufla a 550°C em gramas.

A composição dos componentes do biogás coletados no headspace dos reatores em batelada, com o auxílio de uma seringa, foram determinados em cromatógrafo gasoso modelo HS20, equipamento esse que possui um detector de condutividade térmica (TCD) e uma coluna (Supelco Carboxen 1010 Plot) com 30 m de comprimento e diâmetro interno de 0,53 mm. Gás argônio foi utilizado como gás de arraste com fluxo de 21,9 cm/s e além disso, as temperaturas do forno, coluna e detector foram respectivamente 30, 200 e 230 °C.

A concentração de metano nas amostras foi obtida comparando as áreas de pico em conformidade com o método aplicado por Maintinguer et al. (2008). Através da análise do cromatograma observou-se quais os outros gases que foram produzidos (H₂, H₂S, CO₂)

Os efeitos sinérgicos ou antagônicos do soro de leite (SL) e dos resíduos de caprino (RC) na mistura foram analisados pelo planejamento *Simplex Lattice* aplicado a mistura de dois componentes e quarto grau (SL₁₀₀/RC₀, SL₇₅/RC₂₅, SL₅₀/RC₅₀, SL₂₅/RC₇₅, SL₀/RC₁₀₀), tendo como variáveis resposta (dependentes) o rendimento volumétrico de metano por carga aplicada (MY_{DQOapl} - Equação 4.5.4) e a taxa de produção volumétrica específica de CH₄ por carga aplicada (MYPR_{DQOapl} – Equação 4.5.5).

$$MY_{DQOapl} \left(\frac{mL-CH_4}{g-DQO_{apl}} \right) = \frac{mL \text{ de } CH_4 \text{ acumulado } [M(t)]}{grama \text{ de } DQO \text{ aplicada na partida}} \quad (4.5.4)$$

$$MYPR_{DQOapl} \left(\frac{mL-CH_4}{g-DQO_{apl} \cdot d} \right) = \frac{mL \text{ de } CH_4 / \text{dia } (R_m)}{grama \text{ de } DQO \text{ aplicada na partida}} \quad (4.5.5)$$

M(t) e R_m são parâmetros estimados pelo ajuste dos dados experimentais ao modelo de Gompertz Modificado (Equação 4.5.6) aliado ao *software* OriginPro® 8. Para ensaios em bateladas este é um dos modelos mais utilizados para descrever a produção de metano (Hollas et al., 2021; Ojediran et al., 2021; González, Reyes e Romero, 2017)

$$M(t) = P \exp \left\{ -\exp \left[\frac{R_m e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (4.5.6)$$

Sendo:

M(t) = produção acumulada de metano (mL);

P = potencial máximo de produção de metano (mL);

R_m = taxa máxima de produção de metano (mL/h);

λ = intervalo de tempo (fase lag) necessário para o início da produção exponencial de CH₄ (h);

t = tempo (h);

e = constante adimensional de Euler = $\text{Exp}(1) = 2,718$.

A equação modificada de Gompertz é baseada na consideração de que a taxa de produção de biogás pelas arqueias metanogênicas corresponde a sua taxa de crescimento específica em um reator batelada.

Os resultados do experimento *Simplex Lattice* foram analisados no *software* MINITAB Release 20.3, por meio do ajuste aos modelos de regressão linear e quadrático (Equações 4.5.7 e 4.5.8) avaliados com um nível de significância de 5% (valores- $p \leq 0,05$) pela análise de variância (ANOVA) e com teste F de falta de ajuste para verificar a adequação dos modelos aos dados (valores- $p \geq 0,05$)

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 \quad (4.5.7)$$

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 \quad (4.5.8)$$

Sendo:

y = Variáveis respostas: MY_{DQOapl} e $MYPR_{DQOapl}$;

x_1 e x_2 = Fração (%) do soro de leite (SL) e resíduos de caprino (RC) = x_{SL} e x_{RC} ;

b_1 , b_2 e b_{12} = Coeficientes do modelo = b_{SL} , b_{ES} e b_{SL*RC} ;

Além dos já citados, rendimento (MY_{DQOapl}) e taxa de produção específica ($MYPR_{DQOapl}$) volumétricos de CH_4 por carga aplicada, também serão utilizados para avaliar a estabilidade e desempenho do sistema, os seguintes parâmetros (i-v)):

- i.as eficiências de remoção de matéria orgânica em termos de DQO (E_{DQO} - Equação 4.5.9) e de remoção de biomassa (ESV - Equação 4.5.10):

$$E_{DQO} (\%) = \left(\frac{DQO_{inicial} - DQO_{final}}{DQO_{inicial}} \right) * 100 \quad (4.5.9)$$

$$E_{SVT} (\%) = \left(\frac{SVT_{inicial} - SVT_{final}}{SVT_{inicial}} \right) * 100 \quad (4.5.10)$$

- ii.o rendimento (MMY_{DQOapl} - Equação 4.5.11 e a taxa de produção ($MMPR_{DQOapl}$ - Equação 4.5.12) molares por carga aplicada:

$$MMY_{DQOapl} \left(\frac{mmol-CH_4}{g-DQO_{apl}} \right) = \frac{mmol \text{ de } CH_4 \text{ acumulado}}{\text{grama de DQO aplicada na partida}} \quad (4.5.11)$$

$$MMPR_{DQOapl} \left(\frac{mmol-CH_4}{g-DQO_{apl}.d} \right) = \frac{mmol \text{ de } CH_4 \text{ acumulado/dia } (R_m)}{\text{grama de DQO aplicada na partida}} \quad (4.5.12)$$

iii.os rendimentos molares (MMY_{SVapl} - Equação 4.5.13) e volumétricos (MY_{SVapl} - Equação 4.5.14) por biomassa aplicada:

$$MM_{SVTapl} \left(\frac{mmol-CH_4}{g-SVT_{apl}} \right) = \frac{mmol \text{ de } CH_4 \text{ acumulado}}{\text{grama de SVT aplicado na partida}} \quad (4.5.13)$$

$$MY_{SVTapl} \left(\frac{mL-CH_4}{g-SVT_{apl}} \right) = \frac{mL \text{ de } CH_4 \text{ acumulado}}{\text{grama de SVT aplicado na partida}} \quad (4.5.14)$$

iv.as taxas de produção molar ($MHPR_{SVapl}$ - Equação 4.5.15) e volumétrica específicas ($MYPR_{SVapl}$ - Equação 4.5.16) por biomassa aplicada:

$$MMPR_{SVTapl} \left(\frac{mmol-CH_4}{g-SVT_{apl}.d} \right) = \frac{mmol \text{ de } CH_4 \text{ acumulado/dia } (R_m)}{\text{grama de SVT aplicado na partida}} \quad (4.5.15)$$

$$MYPR_{SVTapl} \left(\frac{mL-CH_4}{g-SVT_{apl}.d} \right) = \frac{mL \text{ de } CH_4 \text{ acumulado/dia } (R_m)}{\text{grama de SVT aplicado na partida}} \quad (4.5.16)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos substratos e inóculo

Na Tabela 6 a seguir são apresentadas as principais características físico-químicas dos substratos e do inóculo utilizados nas montagens dos reatores.

Tabela 6: Caracterização dos substrato e inóculo utilizados

Parâmetros	SL	RC	Inóculo
DQO total (g/L)	72,52	31,31	23,76*
Sólidos totais (g/L)	59,21	29,62	30
Sólidos voláteis totais (g/L)	52,90	22,20	24
Sólidos totais fixos (g/L)	6,31	7,61	20,7
pH	5,34	7,92	6,38

SL- Soro de Leite; RC - Resíduos de Caprino; *Demanda química de oxigênio (DQO) estimada com base nos sólidos suspensos voláteis.

Fonte: Autor (2023)

Treu et al. (2019) e Jo, Kim e Lee (2016) relataram valores de 77 e 70 g/L para DQO do soro de leite, respectivamente. Além disso, de acordo com Dareioti e Kornaros (2015), a DQO do soro de leite pode variar entre 60 - 94 g/L. Assim, esses valores estão de acordo com os valores apresentados na Tabela 6. Bella e Rao (2022), relataram um valor de 32,4 g/L para demanda química de oxigênio de resíduos de caprino utilizados para digestão anaeróbia, esse valor está próximo ao valor encontrado nesse estudo.

Antonelli et al. (2016) caracterizaram o soro de leite e relataram valores próximos aos encontrados na Tabela 6 para sólidos totais, fixos e voláteis. Já Dareioti e Kornaros (2015) relataram valores de 33,15 e 22,5 g/L para sólidos totais e sólidos voláteis totais, respectivamente, para caracterização de resíduos de caprino, sendo esses valores próximos aos valores encontrados no presente estudo.

5.2 Etapa 1: Influência da Composição do Substrato na Produção de Metano

5.2.1 Caracterização e eficiências de remoção de DQO e sólidos voláteis totais para os reatores da Etapa 1.

A Tabela 7 está apresentada a caracterização inicial e final das misturas de soro de queijo e resíduos de caprino investigadas, além das eficiências de remoção em termos de DQO e SV.

Tabela 7: Características iniciais e finais e eficiências de remoção nos reatores avaliados na Etapa 1, para diferentes razões entre soro de leite:resíduo caprino

Parâmetro	Rs1 (1:0)	Rs2 (0,75:0,25)	Rs3 (0,50:0,50)	Rs4 (0,25:0,75)	Rs5 (0:1)
DQO_{inicial} (g/L)	5,37 ± 0,04	5,29 ± 0,14	5,57 ± 0,01	5,24 ± 0,09	5,43 ± 0,10
DQO_{final} (g/L)	2,66 ± 0,06	2,28 ± 0,04	2,02 ± 0,01	2,68 ± 0,01	3,25 ± 0,09
E_{DQO} (%)	50,32 ± 0,61	56,79 ± 0,33	63,73 ± 0,10	48,79 ± 1,25	40,07 ± 0,62
SV_{inicial} (g/L)	7,05 ± 0,25	5,57 ± 0,02	5,21 ± 0,09	4,10 ± 0,32	2,94 ± 0,00
SV_{final} (g/L)	4,83 ± 0,01	2,84 ± 0,14	2,13 ± 0,08	2,46 ± 0,10	2,27 ± 0,04
E_{SV} (%)	31,37 ± 0,02	48,96 ± 0,02	58,99 ± 0,00	39,82 ± 0,04	22,87 ± 0,01
pH_{final}	7,13 ± 0,04	7,28 ± 0,02	7,42 ± 0,01	7,62 ± 0,10	7,98 ± 0,03

DQO_{inicial}, DQO_{final} e E_{DQO} - Concentração de DQO inicial e final e eficiência de remoção; SV_{inicial}, SV_{final} e E_{SV} - Concentração de sólidos voláteis totais inicial e final e eficiência de remoção; ± - desvio padrão.

Fonte: Autor (2023).

Os ensaios foram conduzidos em DQO inicial constante (aproximadamente 5 gDQO/L), havendo variação entre 5,24 g/L (Rs4) e 5,57 g/L (Rs3). Após a digestão, as concentrações (DQO_{final}) oscilaram entre 2,02 gDQO/L (Rs3) e 2,68 gDQO/L (Rs4). A eficiência de remoção de matéria orgânica em termos de DQO apresentou valor mínimo de 40,07 % (Rs5) e máximo de 63,73 % (Rs3). Kassongo, Shahsavari e Ball (2020) relataram uma eficiência de remoção de DQO de 61,60% utilizando bagaço de uva e soro de queijo como substratos para produção de metano por codigestão anaeróbia. Já Maragkaki et al. (2018) reportaram eficiências de remoção de DQO entre 52,7 e 83,6% para codigestão anaeróbia de lodo de esgotos com resíduos

agroindustriais. Pérez et al. (2021) relataram valores entre 24,3 - 62,7%, para remoção de DQO utilizando microalgas e soro de queijo codigeridos para produção de metano. Assim, é possível verificar que os valores reportados na Tabela 7 estão de acordo com os valores encontrados na literatura.

Em relação ao teor de sólidos voláteis totais nas misturas iniciais houve variação entre 2,94 g/L (Rs5) e 7,05 g/L (Rs1) e na final entre 2,13 g/L (Rs3) e 4,83 g/L (Rs1). A remoção de SV, conforme apresentado na Tabela 7, ficou entre 22,87 % (Rs5) e 58,99 % (Rs3). Batista et al. (2022) estudaram a codigestão de soro de queijo com resíduos agroindustriais, tendo alcançado valores para eficiências de remoção de sólidos voláteis totais entre 26,08 e 61,19%, assim, os valores reportados no presente estudo para eficiência de remoção de sólidos voláteis totais estão dentro do intervalo reportado pelos autores.

Nas condições experimentais analisadas, houve um pequeno aumento do pH em relação ao pH inicial estabelecido (7,0) com valores entre 7,13 (Rs1) e 7,98 (Rs5). Foi observado que o pH final sofreu aumento à medida em que a quantidade de resíduos de caprino era maior no reator, sendo o mesmo comportamento relatado por Bella e Rao (2022) que estudaram a codigestão anaeróbia de soro de leite com esterco bovino, lodo de esgoto, lodo anaeróbio. Esta faixa de pH favoreceu a presença dos microrganismos metanogênicos, contribuindo para produção de metano nos reatores (Pérez et al., 2021; Bella e Rao, 2022). De acordo com Vilvert et al. (2019), um pH inadequado restringe o crescimento microbiano, sendo recomendados valores entre 6,0 e 8,0, enquanto valores entre 6,5 e 7,2 compõem a faixa para digestão anaeróbia ótima. Desta forma para o presente estudo os valores de pH mostraram que as fases de acetogênese e metanogênese estão em equilíbrio, sem acúmulo de ácidos da fase acidogênica.

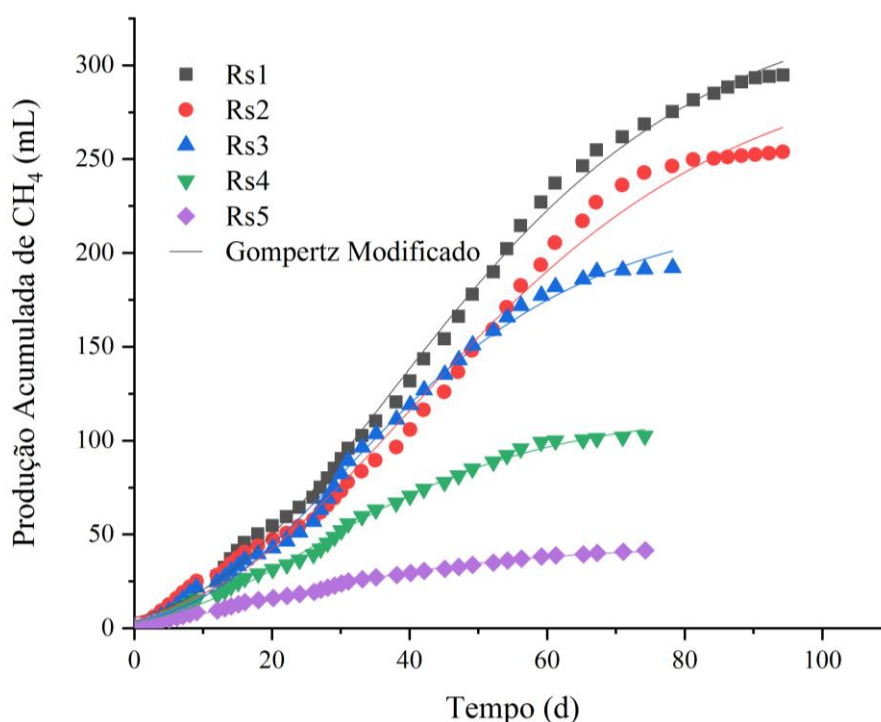
5.2.2 Produção de metano e parâmetros cinéticos

Os dados experimentais de produção acumulada de metano em relação ao tempo para as cinco condições operacionais estão dispostos na Figura 5, bem como a curva de ajuste dos dados ao modelo de Gompertz Modificado. Além disso, na Tabela 8 são apresentados os valores finais de produção volumétrica de metano e o tempo final para cada condição adotada nos reatores.

De acordo com a Figura 5, observa-se que a adição de soro de leite em qualquer proporção melhorou a produção acumulada de metano em comparação com a monodigestão dos resíduos de caprino. Em cerca de 94 dias de operação, os reatores com as condições com

maiores porcentagens de soro de leite resultaram em $294,75 \pm 3,93$ mL-metano (Rs1) e $253,81 \pm 18,84$ mL-metano (Rs2). Neste mesmo período, os demais reatores já haviam atingido o ponto máximo de produção de metano, apresentando resultados inferiores, sendo produzidos $192,13 \pm 7,08$ mL-metano em Rs3, $102,61 \pm 12,34$ mL-metano e $41,52 \pm 2,60$ mL-metano em Rs5 no tempo máximo de produção para estes reatores.

Figura 5: Produções cumulativas de metano ajustadas ao modelo de Gompertz Modificado em função da proporção de soro de leite (SL) e resíduos de caprino (RC) no substrato na Etapa 1



Fonte: Autor (2023).

Tabela 8: Produções volumétricas finais de CH_4 para as condições operacionais estudadas na Etapa 1

Reator	Rs1 (1:0)	Rs2 (0,75:0,25)	Rs3 (0,50:0,50)	Rs4 (0,25:0,75)	Rs5 (0:1)
Tempo final (d)	94,29	94,25	78,25	74,21	74,29
V_{final} CH₄ (mL)	$294,75 \pm 3,93$	$253,81 \pm 18,84$	$192,13 \pm 7,08$	$102,61 \pm 12,34$	$41,52 \pm 2,60$

Fonte: Autor (2023)

Para todos os reatores o modelo de Gompertz Modificado ajustou-se muito bem aos dados experimentais, com o R^2 variando de 0,9933 - 0,9977. Na Tabela 9 estão apresentados os parâmetros cinéticos obtidos com o modelo de regressão. Os dois maiores valores de potencial

máximo de produção (P) foram próximos, observados nas condições Rs1 ($338,48 \pm 4,70$ mL-CH₄) e Rs2 ($308,08 \pm 8,33$ mL-CH₄) e representaram mais que sete vezes o valor do potencial máximo de produção de CH₄ alcançado pela monodigestão dos resíduos de caprino (Rs5 - $43,83 \pm 0,69$ mL CH₄).

Tabela 9: Parâmetros cinéticos do Modelo de Gompertz Modificado para as condições da Etapa 1

Parâmetro	Rs1 (1:0)	Rs2 (0,75:0,25)	Rs3 (0,50:0,50)	Rs4 (0,25:0,75)	Rs5 (0:1)
P_m (mL CH₄)	$338,48 \pm 4,70$	$308,08 \pm 8,33$	$222,47 \pm 4,41$	$116,17 \pm 2,07$	$43,83 \pm 0,69$
R_m (mL CH₄/d)	$4,72 \pm 0,07$	$4,00 \pm 0,10$	$3,89 \pm 0,08$	$2,09 \pm 0,04$	$0,80 \pm 0,02$
λ (d)	$11,07 \pm 0,7$	$10,75 \pm 0,41$	$8,97 \pm 0,47$	$5,20 \pm 0,44$	$0,59 \pm 0,48$
R²	0,9977	0,9933	0,9961	0,9962	0,9955

P_m - Potencial máximo de produção de CH₄; R_m - Taxa máxima de produção de CH₄; λ (d) - Duração da fase lag; R² - Coeficiente de regressão.

Fonte: Autor (2023)

As taxas máximas de produção (R_m) também foram maiores e similares para os reatores Rs1 a Rs2, com valor superior de $4,72$ mL-CH₄/d em Rs1 (SL₁₀₀/RC₀). Em relação à monodigestão dos resíduos de caprino, cuja taxa de produção foi inferior às demais condições adotadas, notou-se que à medida que a quantidade de soro de leite foi adicionada no reator, as taxas máximas de produção aumentaram por um fator de 2,61 (Rs4), 4,86 (Rs3) e 5,00 (Rs2).

Quanto à duração da fase lag, o reator Rs5 iniciou a produção exponencial de CH₄ mais rapidamente em comparação com os outros reatores, cerca de 0,59 d. O reator Rs1, por sua vez, com a maior duração da fase lag (11,07 d), também apresentou estabilidade na produção diária, assim como os demais reatores, com fases lag de 10,75 d (Rs2), 8,97 d (Rs3) e 5,20 d (Rs4) que conseguiram manter a produção de CH₄ estável. Além disso, foi possível identificar que a fase lag foi aumentada à medida em que fração de soro de leite foi aumentada no reator, mesmo comportamento relatado por Bella e Rao (2022) que reportaram um valor de 4,21 dias para reatores com 40% de soro de leite e 60% de esterco bovino. Desta forma o valor encontrado no presente estudo foi superior aos valores encontrados pelos autores. O aumento do tempo da fase lag pode estar relacionado à complexidade na degradação das proteínas do soro e à falta de comunidades microbianas iniciadoras (Bella e Rao, 2022). Comunidades microbianas iniciadoras são microrganismos previamente identificados e caracterizados, apresentando

potencial tecnológico e de segurança microbiológica e toxicológica. Assim, para a indústria de laticínios, consistem em espécies de microrganismos que iniciam o processo fermentativo de produtos lácteos (Lücke, 2000; Dickson, Riggio e Macpherson, 2005).

Desta forma a falta de microrganismos iniciadores para degradação do soro de leite, juntamente com a capacidade de tamponamento reduzida, uma vez que os valores do pH sofreram aumento a medida que a fração de resíduo de caprino aumentou na mistura, pode ter levado a uma menor produção de metano.

5.2.3 Rendimento e taxa de produtividade volumétrica específica de CH₄

Na Tabela 10 são apresentados os resultados de rendimento e taxa de produtividade volumétrica específica de CH₄, em relação à DQO e biomassa aplicada (SV).

Tabela 10: Parâmetros indicadores de desempenho para as condições avaliadas na Etapa 1

Parâmetros	Unidades	Rs1 (1:0)	Rs2 (0,75:0,25)	Rs3 (0,50:0,50)	Rs4 (0,25:0,75)	Rs5 (0:1)
MMY _{DQOapl}	mL CH ₄ /gDQO _{apl}	365,89	319,89	229,72	130,69	50,90
MMY _{SVapl}	mL CH ₄ /gSV _{apl}	278,84	303,34	245,81	166,31	94,06
MYPR _{DQOapl}	$\frac{\text{mL CH}_4}{\text{gDQO}_{\text{apl.d}}}$	3,88	3,39	2,94	1,76	0,69
MYPR _{SVapl}	$\frac{\text{mL CH}_4}{\text{gSV}_{\text{apl.d}}}$	2,96	3,22	3,14	2,24	1,27
MY _{DQOapl} , MY _{SVapl} - Rendimentos volumétrico por carga e biomassa aplicada, MYPR _{DQOapl} , MYPR _{SVapl} - Taxas de produtividade volumétrica específica por carga e biomassa aplicada						

Fonte: Autor (2023)

Em relação aos reatores de monodigestão (Rs1 e Rs5), o reator Rs1 (SL₁₀₀/RC₀) mostrou-se mais eficiente em relação ao reator Rs5 (SL₀/RC₁₀₀). Já para codigestão dos resíduos, os valores do rendimento volumétrico de metano por carga aplicada aumentou significativamente, Rs4 (130,69 mL CH₄/gDQO_{apl}), Rs3 (229,72 mL CH₄/gDQO_{apl}) e Rs2 (319,89 mL CH₄/gDQO_{apl}) à medida que a fração de soro de leite foi aumentada na mistura. A monodigestão dos resíduos de caprino resultou em 50,90 mL CH₄/gDQO_{apl}. Logo, a presença do soro de leite foi favorável para o sistema. Vale salientar, que em Rs1-SL₁₀₀/RC₀ e Rs2-SL₇₅/RC₂₅, os rendimentos molares de CH₄ por carga e biomassa aplicada mostraram-se ligeiramente próximos.

Ainda em relação à Tabela 10, para o rendimento volumétrico de CH_4 por biomassa aplicada, os reatores Rs1 e Rs2 apresentaram os melhores resultados em relação à produção de CH_4 . A condição experimental Rs2 resultou na melhor produção de $303,34 \text{ mLCH}_4/\text{gSV}_{\text{apl}}$, superior à monodigestão do resíduo de caprino que apresentou valor de $94,06 \text{ mLCH}_4/\text{gSV}_{\text{apl}}$ em relação à biomassa aplicada de sólidos. Bella e Rao (2022) avaliaram a produção de metano a partir da codigestão de esterco bovino com soro de leite, variando-se o percentual volumétrico de 0 a 100% com intervalos de 10%, obtendo-se 11 condições experimentais. Os ensaios revelaram que o esterco bovino resultou na maior produção de biogás ($342,22 \text{ mLCH}_4/\text{gSV}_{\text{apl}}$) na fração de 60% de soro de leite. Lianhua et al. (2020) avaliaram o desempenho da comunidade microbiana na codigestão do híbrido da espécie *Pennisetum* e o esterco suíno. Os autores estudaram as proporções de mistura (capim:esterco) [50:50 e 75:25], e obtiveram os rendimentos específico e volumétrico de biogás de $383,86$ a $574,28 \text{ mL/gSV}$ e $0,87$ a $2,36 \text{ m}^3/(\text{m}^3\text{d})$, respectivamente. Observa-se um comportamento similar ao presente estudo, visto que o maior rendimento para codigestão foi dado na fração 75% de soro de leite e 25% resíduos de caprino, uma vez que, o esterco estava em menor quantidade, no entanto os resultados do presente estudo foram inferiores aos relatados por Bella e Rao (2022) e Lianhua et al. (2020), provavelmente devido a diferença de composição e interação entre os resíduos utilizados para a produção de metano.

Para monodigestão do soro de leite (Rs1), o valor do rendimento em relação à quantidade de sólidos foi de $278,84 \text{ mL CH}_4/\text{gSV}_{\text{apl}}$. Esses valores estão próximos aos relatados por Rodríguez et al. (2021) que alcançaram um rendimento de $274 \pm 10 \text{ mL CH}_4/\text{gSV}_{\text{apl}}$ para monodigestão de soro de leite. O valor do rendimento de metano para soro de leite (100%) foi ligeiramente superior aos obtidos por Jasko et al. (2011), que relataram rendimentos de metano de $136,6$ a $216,3 \text{ mL CH}_4/\text{gSV}_{\text{apl}}$ para a digestão anaeróbia de soro de queijo de cabra e Gameiro et al. (2020) que relataram valores de produção de metano de $116,9 \text{ mL CH}_4/\text{gSV}_{\text{apl}}$.

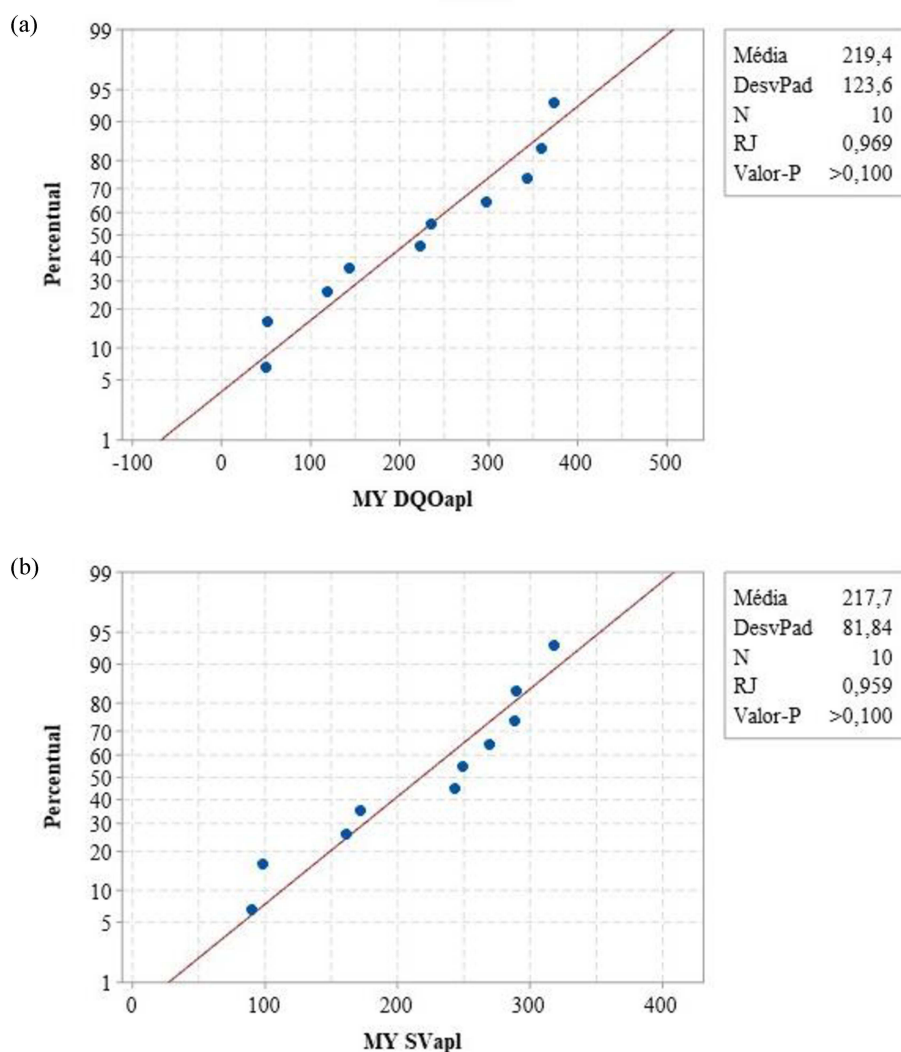
Orangun, Kaur e Kommalapati (2021) estudaram a codigestão de esterco caprino com resíduos alimentares para melhorar o rendimento de biometano dos resíduos de caprino. Os experimentos foram conduzidos a $36 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ com uma proporção de inóculo para substrato de 2,0. Os autores relataram rendimentos de $169,7 \text{ mL CH}_4/\text{gSV}_{\text{apl}}$ para monodigestão dos resíduos de caprino. Sendo esses valores superiores aos relatados no presente estudo. Já Imeni et al. (2019) avaliaram o potencial de produção de metano utilizando esterco (vaca, cabra e ovelha) e soro de leite e concluíram que a quantidade de biogás produzida foi de 500 a $650 \text{ mL CH}_4/\text{gDQO}_{\text{apl}}$.

Em relação à taxa de produtividade volumétrica específica de metano, os valores obtidos nos reatores apresentaram um comportamento similar aos do rendimento, tendo os reatores Rs2 e Rs3 apresentado a maior taxa de produtividade volumétrica específica de metano. Jo, Kim e Lee (2016) utilizaram soro de queijo para produção de metano. A digestão transcorreu a 35°C e as taxas de produtividade volumétricas específicas de metano permaneceram entre 1 e 1,2 mL CH₄/gDQO_{apl}.d, sendo esses valores inferiores aos encontrados nesse estudo.

5.2.4 Análise estatística

Com o objetivo de avaliar a distribuição normal dos dados foi realizado o Teste de Shapiro-Wilk para MY DQO_{apl} e MY SV_{apl}. A Figura 6 apresenta o Gráfico de probabilidade de distribuição normal dos dados de MY DQO_{apl} (a) e MY SV_{apl} (b). Esse tipo de distribuição é muito importante, por ser frequentemente usada para modelar fenômenos naturais.

Figura 6: Gráfico de probabilidade de distribuição normal dos dados de MY DQO_{apl} (a) e MY SV_{apl} (b)



Para o Teste a hipótese nula é que os dados estão normalmente distribuídos. Assim, se o valor de p for inferior a 0,05, a hipótese nula é rejeitada e há evidências de que os dados testados não são normalmente distribuídos. Por outro lado, se o valor de p for maior que 0,05, a hipótese nula não pode ser rejeitada, sendo então os dados normalmente distribuídos (Hanusz, Tarasinska e Zielinski, 2016). Assim, a partir da Figura 6 é possível verificar que os dados possuem uma distribuição normal segundo o Teste de Shapiro-Wilk, uma vez que os dados estão distribuídos próximos da linha reta, tendo valores de p superiores a 0,05.

Na Tabela 11 são mostrados os resultados da análise de variância (ANOVA) dos modelos lineares e quadráticos para as variáveis respostas (rendimentos por carga e biomassa aplicada).

Tabela 11: ANOVA para os modelos lineares e quadráticos para os rendimentos volumétricos por carga e biomassa aplicada (continua)

Resposta	Modelo	R ²	Fonte	SQ	GL	MQ	Valor - F	Valor - p
MY _{DQOapl}	Linear	0,9768	Regressão	134215	1	134215	336,8	0
			Erro de Resíduos	3188	8	399		
			Falta de ajuste	1640	3	547	1,77	0,27
			Erro puro	1548	5	310		
			Total	137404	9			
	Quadrático	0,9829	Regressão	135050	2	67525	200,8	0
			Erro de Resíduos	2354	7	336		
			Falta de ajuste	806	2	403	1,3	0,351
			Erro puro	1548	5	310		
			Total	137404	9			

Fonte: Autor (2023)

Tabela 11: ANOVA para os modelos lineares e quadráticos para os rendimentos volumétricos por carga e biomassa aplicada

Resposta	Modelo	R ²	Fonte	SQ	GL	MQ	Valor - F	Valor - p
MY _{SVapI}	Linear	0,8514	Regressão	51329,3	1	51329	45,84	0
			Erro de Resíduos	8957,5	8	1119,7		
			Falta de ajuste	8253,5	3	2751,2	19,54	0,003
			Erro puro	704	5	140,8		
			Total	60286,8	9			
	Quadrático	0,9614	Regressão	57961,8	2	28981	87,25	0
			Erro de Resíduos	2325	7	332,1		
			Falta de ajuste	1621,1	2	810,5	5,76	0,05
			Erro puro	704	5	140,8		
			Total	60286,8	9			

Fonte: Autor (2023)

Para análise de variância se utiliza o teste F a fim de determinar se o modelo se ajusta bem aos dados, e se é significativo, e preditivo. Para saber se o modelo é bem ajustado, a média quadrática devido à falta de ajuste (MQfaj) dividida pela média quadrática do erro puro (MQep) precisa ser menor que o F crítico, assim o F calculado deve ser menor que o F tabelado. Já para saber se um modelo é significativo, a divisão entre a média quadrática da regressão (MQR) e a média quadrática dos resíduos (MQR) tem que ser um número maior que o F crítico.

Em relação ao rendimento volumétrico de metano por carga aplicada (MY_{DQOapl}), a partir da Tabela 11 é possível verificar que o valor de F para a regressão ($MQ_{regressão}/MQ_{resíduo}$) referente ao modelo quadrático (F-cal_{2,7}) é 200,83, já para o modelo linear (F-cal_{1,8}) é 336,77. Sabendo que os valores tabelados de F, no nível de 95% de confiança, são 4,74 (F-tab_{2,7}) para os modelos quadráticos e 5,32 (F-tab_{1,8}) para os modelos lineares, podemos constatar que ambos modelos apresentaram uma significância plausível a partir do primeiro teste F de regressão. O mesmo comportamento pode ser observado para o rendimento volumétrico por biomassa aplicada (MY_{SVapI}). Já analisando o F da falta de ajuste é possível verificar que o F calculado (F-cal_{3,5} para o modelo linear e F-cal_{2,5} para o modelo quadrático) é menor que o F tabelado para ambos os modelos em relação ao rendimento por carga aplicada, assim, o modelo de regressão apresenta um bom ajuste dos dados. Já para o rendimento volumétrico por biomassa aplicada, o modelo linear não apresentou um bom ajuste para os dados uma vez que o valor de F-cal_{3,5} (19,54) é maior que o F-tab_{3,5} (5,41).

A partir dos valores da soma dos erros quadrados encontrados na Tabela 11, tanto o modelo de regressão quadrático, quanto o linear foram estatisticamente significativos, com $p < 0,05$, apresentando R^2 (0,9768 e 0,8514) e (0,9829 e 0,9614), respectivamente. Assim, a partir da comparação dos valores de R^2 e dos testes F, foi possível constatar que o modelo de regressão quadrático ajustou-se melhor aos dados em relação ao modelo de regressão linear.

Na Tabela 12 estão apresentados os termos de interação bifásica entre os componentes, sendo possível verificar que as misturas apresentam efeitos sinérgicos ($b_{SL*RC} > 0$), com coeficientes 87,40 e 246,3. Com isso, os dois componentes, soro de leite e os resíduos de caprino, interagiram sinergicamente entre si, contribuindo para a melhora do rendimento da produção de metano.

Tabela 12: Coeficientes de regressão, erros padrão e significados estatísticos obtidos pelo modelo quadrático

Resposta	Coefficiente	Estimativa	Erro padrão	Valor-p
MY _{DQOapl}	SL	372,3	12,2	0,022
	RC	44,7	12,2	
	SL*RC	87,4	2,43	
MY _{SVapl}	SL	288,2	12,1	0,003
	RC	85,6	12,1	
	SL*RC	246,3	4,47	

Fonte: Autor (2023)

A partir dos dados ajustados dos modelos quadráticos foram escritas as Equações 5.2.4.1 e 5.2.4.2, a partir das quais foi possível prever as respostas de rendimento de produção de metano em relação à DQO aplicada e a quantidade de sólidos iniciais, respectivamente, para quaisquer proporções de SL e RC dentro da faixa experimental.

$$MY_{DQOapl} = 147,16x_{SL} + 15,95x_{RC} + 39,76x_{SL}x_{RC}, \quad R^2 = 0,9829 \quad (5.2.4.1)$$

$$MY_{SVapl} = 288,2x_{SL} + 85,6x_{RC} + 246,3x_{SL}x_{RC}, \quad R^2 = 0,9614 \quad (5.2.4.2)$$

Olugbemide et al. (2012) avaliaram codigestão anaeróbia de folhas de milho (FM) com capim elefante (CE) e investigaram os efeitos sinérgicos e antagônicos dos substratos na produção de biogás. Estabeleceram seis tratamentos nas proporções FM/CE (A-100/0, B-90/10, C-80/20, D-70/30, E-60/40). Concluíram que os digestores B e E tiveram efeitos sinérgicos na produção de biogás com 870 mLCH₄ e 610 mLCH₄, respectivamente. Em contrapartida, os digestores C e D tiveram efeitos negativos na produção de biogás 460 mL CH₄ e 400 mL CH₄.

Na Tabela 13 são apresentados os resultados da análise de variância (ANOVA) dos modelos lineares e quadráticos para as variáveis respostas (rendimentos por carga e biomassa aplicada).

Tabela 13: ANOVA para os modelos lineares e quadráticos para as taxas de produtividade volumétrica específicas por carga e biomassa aplicada

Resposta	Modelo	R ²	Fonte	SQ	GL	MQ	Valor - F	Valor - p
MYPR _{DQOapl}	Linear	0,9426	Regressão	12,8762	1	12,8762	131,31	0
			Erro de Resíduos	0,7845	8	0,0981		
			Falta de ajuste	0,5836	3	0,1945	4,84	0,061
			Erro puro	0,2008	5	0,0402		
			Total	13,6607	9			
	Quadrático	0,9801	Regressão	13,3894	2	6,6947	172,73	0
			Erro de Resíduos	0,2713	7	0,0388		
			Falta de ajuste	0,0705	2	0,0352	0,88	0,471
			Erro puro	0,2008	5	0,0402		
			Total	13,6607	9			
MYPR _{SVapl}	Linear	0,6916	Regressão	3,80165	1	3,80165	17,94	0,003
			Erro de Resíduos	1,69496	8	0,21187		
			Falta de ajuste	1,60883	3	0,53628	31,13	0,001
			Erro puro	0,08613	5	0,01723		
			Total	5,49661	9			
	Quadrático	0,9739	Regressão	5,3531	2	2,67655	130,56	0
			Erro de Resíduos	0,14351	7	0,0205		
			Falta de ajuste	0,05738	2	0,02869	1,67	0,279
			Erro puro	0,08613	5	0,01723		
			Total	5,49661	9			

Fonte: Autor (2023)

Em relação à produtividade volumétrica específicas de metano por carga aplicada (MYPR_{DQOapl}), a partir da Tabela 13 é possível verificar que o valor de F para a regressão ($MQ_{regressão}/MQ_{resíduo}$) referente ao modelo quadrático ($F_{cal_{2,7}}$) é 172,73, já para o modelo linear ($F_{cal_{1,8}}$) é 131,31. Sabendo que os valores tabelados de F, no nível de 95% de confiança, são 4,74 ($F_{tab_{2,7}}$) para os modelos quadráticos e 5,32 ($F_{tab_{1,8}}$) para os modelos lineares,

podemos constatar que ambos modelos apresentaram uma significância plausível a partir do primeiro teste F de regressão, uma vez que o valor de F calculado é maior que o valor de F tabelado. Para a taxa de produtividade volumétrica específica em relação à carga aplicada, analisando o F da falta de ajuste, é possível verificar que o F calculado (F-cal_{3,5} para o modelo linear e F-cal_{2,5} para o modelo quádrico) é menor que o F tabelado para ambos os modelos em relação à taxa de produtividade volumétrica específica por carga aplicada, assim, o modelo de regressão apresenta um bom ajuste para os dados. Já para a taxa de produtividade volumétrica específica em relação à biomassa aplicada modelo linear não apresentou um bom ajuste para os dados uma vez que o valor de F-cal_{3,5} (31,13) é maior que o F-tab_{3,5} (5,41).

Além disso, a partir dos valores de R² encontrados na Tabela 13 o modelo quadrático foi estatisticamente significativo ($p < 0,05$), uma vez que apresentam R² (0,9801 e 0,9739). Assim, a partir dos valores de R² e dos testes F, foi possível constatar que o modelo quadrático ajustou-se melhor aos dados em relação ao modelo linear.

Na Tabela 14 estão apresentados os termos de interação bifásica entre os componentes, sendo possível verificar que as misturas apresentam efeitos sinérgicos ($b_{SL*RC} > 0$), com coeficientes 2,17 e 3,77. Com isso, os dois componentes, soro de leite e os resíduos de caprino, interagiram sinergicamente entre si, contribuindo para a melhora da taxa de produtividade volumétrica específica de metano.

Tabela 14: Coeficientes de regressão, erros padrão e significados estatísticos obtidos pelo modelo quadrático

Resposta	Coefficiente	Estimativa	Erro padrão	Valor-p
MYPR _{DQOapl}	SL	3,86	0,13	0,008
	RC	0,66	0,13	
	SL*RC	2,17	0,6	
MYPR _{SVapl}	SL	2,97	0,1	0
	RC	1,22	0,1	
	SL*RC	3,77	0,43	

Fonte: Autor (2023)

A partir dos dados ajustados dos modelos quadráticos podemos escrever as Equações 5.2.4.3 e 5.2.4.4, a partir das quais foi possível prever as respostas de taxa de produtividade volumétrica específica de metano em relação à DQO aplicada e a quantidade de sólidos voláteis totais iniciais, respectivamente, para quaisquer proporções de SL e RC dentro da faixa experimental.

$$MYPR_{DQOapl} = 3,86x_{SL} + 0,66x_{RC} + 2,17x_{SL}x_{RC}, \quad R^2 = 0,9801 \quad (5.2.4.3)$$

$$MYPR_{SVapl} = 2,97x_{SL} + 1,22x_{RC} + 3,77x_{SL}x_{RC}, \quad R^2 = 0,9739 \quad (5.2.4.4)$$

5.3 Etapa 2: Influência da DQO Aplicada, Agitação e Quantidade de Inóculo na Produção de Metano

5.3.1 Caracterização e eficiências de remoção de DQO e sólidos voláteis totais para os reatores da Etapa 2.

Na Tabela 15 são apresentadas as características iniciais e finais dos reatores em termos de concentração de DQO, sólidos voláteis e pH, além dos valores das eficiências de remoção da concentração dos mesmos.

Tabela 15: Características iniciais e finais e eficiências de remoção nos reatores avaliados na Etapa 2.

Parâmetro	Rp1	Rp2	Rp3	Rp4	Rp5	Rp6	Rp7	Rp8
DQO_{inicial} (g/L)	5,08 ±0,10	5,05 ±0,10	5,69 ±0,25	4,88 ±0,16	10,62 ±0,18	9,55 ±0,14	10,39 ±0,16	9,84 ±0,02
DQO_{final} (g/L)	2,23 ±0,04	2,97 ±0,12	2,14 ±0,08	1,31 ±0,29	2,08 ±0,12	2,99 ±0,10	2,69 ±0,10	2,48 ±0,27
E_{DQO} (%)	56,01 ±0,08	41,01 ±1,27	56,10 ±0,21	77,06 ±4,16	80,35 ±1,54	68,64 ±0,61	74,05 ±1,43	74,74 ±2,72
SV_{inicial} (g/L)	4,91 ±0,10	9,03 ±0,31	5,73 ±0,02	9,01 ±0,05	7,92 ±0,05	9,14 ±0,14	8,55 ± 0,09	9,58 ±0,02
SV_{final} (g/L)	3,13 ±0,11	3,57 ±0,03	2,53 ±0,08	5,50 ±0,22	3,84 ±0,10	6,73 ± 0,24	3,79 ±0,14	6,34 ±0,19
E_{SV} (%)	36,23 ±3,71	60,47 ±1,70	55,82 ±1,10	38,99 ±2,02	51,52 ±0,96	26,47 ±1,44	55,67 ±1,14	33,82 ±2,16
pH_{final}	7,62 ±0,11	7,18 ±0,05	7,54 ±0,13	7,06 ±0,14	7,26 ±0,13	7,23 ±0,04	7,14 ±0,02	7,32 ±0,19

DQO_{inicial}, DQO_{final} e E_{DQO} - Concentração de DQO inicial e final e eficiência de remoção; SV_{inicial}, SV_{final} e E_{SV} - Concentração de sólidos voláteis totais inicial e final e eficiência de remoção; ± - desvio padrão.

Fonte: Autor (2023)

Através do planejamento experimental, os reatores de 1 a 4 da Etapa 2, iniciaram o experimento com DQO de 5g/L, havendo variação entre 5,05 g/L (Rp2) e 5,69 g/L (Rp3). Para os reatores de 5 a 8, as concentrações de DQO variaram entre 9,55 g/L (Rp6) e 10,62 g/L (Rp5). Após a digestão, as concentrações (DQO_{final}) dos reatores citados oscilaram entre 1,31 gDQO/L (Rp4) e 2,99 gDQO/L (Rp6). A eficiência de remoção de matéria orgânica em termos de DQO apresentou valor mínimo de 41,01 % (Rp2) e máximo de 80,35 % (Rp5). Imeni et al. (2019)

avaliaram as melhores relações de codigestão de soro de queijo (vaca, cabra e ovelha) e esterco de gado para garantir a produção de biogás e a estabilidade do processo, após o processo de digestão os mesmos relataram valores de remoção de DQO entre 20 e 65%. Já Charalambous e Vyrides (2021) investigaram uma nova abordagem para aumento da produção de CH₄ total em conjunto com a acidificação tamponante usando ferro de valência zero (pó e sucata em concentrações de 25, 50 e 100 g/L) em lodo granular anaeróbio em condições de batelada mesófila, e relataram valores entre 44 e 80% para remoção de DQO no processo citado. Maragkaki et al. (2018) estudaram a codigestão de lodo de esgoto, subprodutos agroindustriais e restos de alimentos. O efeito de subprodutos agroindustriais e resíduos de alimentos na produção de biogás foi investigado usando um 1L e três reatores de 3L em escala de laboratório sob condições mesofílicas, sendo relatadas remoções de DQO variando de 52,7 a 83,6%. Assim, as eficiências de remoção de DQO encontradas no presente estudo foram próximas aos valores disponíveis na literatura.

O teor de sólidos voláteis totais nas misturas inicialmente variaram de 4,91 g/L (Rp1) e 9,58 g/L (Rp8) e ao fim do experimento entre 2,53 g/L (Rp3) e 6,73 g/L (Rp6). A remoção de SV, conforme apresentado na Tabela 15, variou entre 26,47 % (Rp6) e 60,47 % (Rp2). Batista et al. (2023) avaliaram a produção de metano a partir da digestão anaeróbia em reatores em batelada utilizando soro de queijo como substrato sob condições termofílicas, sendo descrito valores entre 26,08 e 61,19% para remoção de sólidos. Já Pérez et al. (2021) avaliaram a produção de metano a partir da monodigestão de hidrolisado termoquímico de microalgas e da codigestão com soro de queijo em reatores anaeróbios em batelada e descreveram valores de 39 a 96% para remoção de sólidos totais para o estudo.

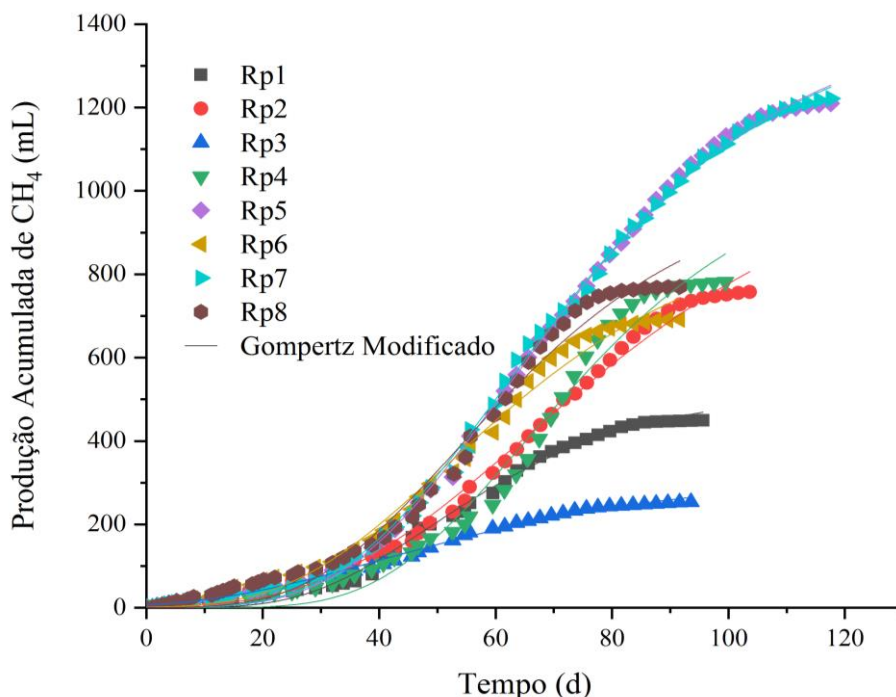
O pH dos reatores (Tabela 15) aumentou ligeiramente em relação ao pH inicial estabelecido (7,0) com valores entre 7,06 (Rp4) e 7,62 (Rp1). Os reatores Rp1 e Rp3 apresentaram o maior crescimento em relação ao pH. Conforme já mencionado, essa faixa de pH contribui para produção de metano nos reatores, uma vez que favorece a presença de microrganismos metanogênicos (Pérez et al., 2021).

5.3.2 Produção de metano e parâmetros cinéticos

Na Figura 7 estão apresentados os dados experimentais de produção acumulada de metano em relação ao tempo para as oito condições operacionais do planejamento 2³, bem como a curva dos dados ajustados com o modelo de Gompertz Modificado. Além disso, na Tabela 16

são apresentados os valores finais de produção volumétrica de metano e o tempo final para cada condição adotada nos reatores.

Figura 7: Produções cumulativas de metano ajustadas ao modelo de Gompertz Modificado para Etapa 2



Fonte: Autor (2023)

Tabela 16: Produções volumétricas finais de CH₄ para os reatores da Etapa 2

Reator	Rp1	Rp2	Rp3	Rp4	Rp5	Rp6	Rp7	Rp8
Tempo_{final} (d)	95,63	103,67	93,58	99,50	117,58	91,58	117,58	91,67
V_{final} CH₄ (mL)	449,44± 5,27	760,47± 3,77	253,43± 5,86	781,27± 6,69	1209,96± 5,29	691,87± 12,37	1221,24± 6,65	770,05± 12,29

Fonte: Autor (2023)

A partir da análise da Figura 7 e da Tabela 16, as condições Rp5 e Rp7 apresentaram comportamentos de produção acumulada de metano em função do tempo muito semelhantes, assim em cerca de 118 dias de operação a quantidade de CH₄ produzida para os mesmos foi de $1221,24 \pm 6,65$ e $1209,96 \pm 5,29$ mL-metano, respectivamente. Neste mesmo período, os demais reatores já haviam atingido o ponto máximo de produção de metano.

Com auxílio do *software* OriginPro® 8, os dados experimentais foram ajustados com o modelo de Gompertz Modificado. Na Tabela 17 estão indicados os parâmetros cinéticos obtidos para o mesmo, podendo-se observar que o modelo ajustou-se bem aos dados experimentais, com o R² variando de 0,9868 - 0,9987.

Tabela 17: Parâmetros cinéticos do Modelo de Gompertz Modificado para as condições da Etapa 2

Parâmetro	Rp1	Rp2	Rp3	Rp4	Rp5	Rp6	Rp7	Rp8
P_m (mL)	519,17 ±12,85	1109,43 ± 49,34	312,20 ± 8,27	1090,27 ± 75,25	1431,20 ± 19,48	925,04 ± 43,49	1320,30 ± 17,73	1026,43 ± 57,40
R_m (mL/d)	9,22 ±0,29	12,07 ±0,21	3,88 ±0,08	16,19 ±0,62	19,07 ±0,27	12,80 ±0,37	18,88 ±0,24	15,33 ±0,57
λ (d)	27,66 ±0,75	31,26 ±0,67	10,74 ±0,68	40,50 ±1,03	34,23 ±0,44	24,84 ±0,86	33,29 ±0,41	28,59 ±1,01
R²	0,9945	0,9954	0,9949	0,9868	0,9984	0,9919	0,9987	0,9885

P_m - Potencial máximo de produção de CH₄; R_m - Taxa máxima de produção de CH₄; λ (d) - Duração da fase lag; R² - Coeficiente de regressão.

Fonte: Autor (2023)

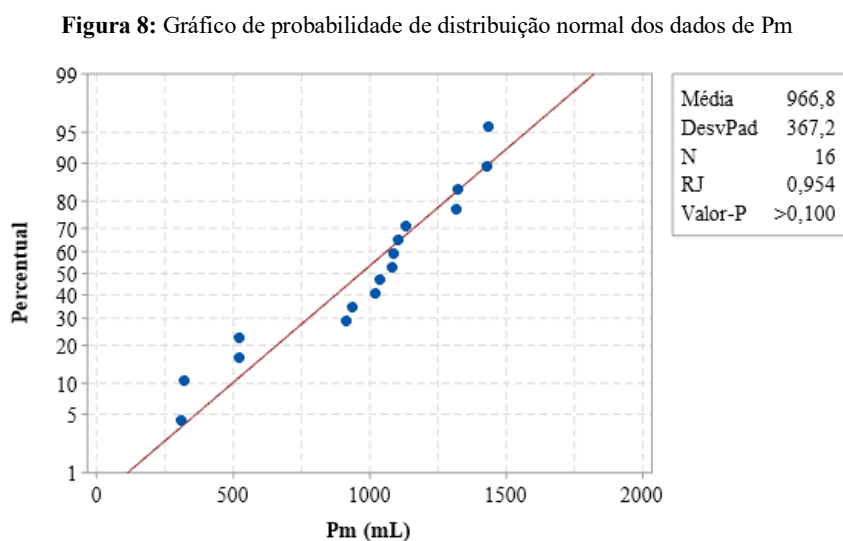
O maior valor de potencial máximo de produção (P_m) foi observado na condição Rp5 (1431,20± 19,48 mL-CH₄). Esse valor representa cerca de 4,58 vezes o valor alcançado pelo reator que apresentou o menor potencial máximo de produção de metano (312,20± 8,27 mL CH₄ na condição Rp3).

Para os reatores com DQO 5g/L e sem agitação (Rp1 e Rp2), o aumento da porcentagem de inóculo de 10 para 20% aumentou P_m por um fator de 2,14. O mesmo comportamento foi observado para os reatores com DQO 5g/L com agitação 120 rpm (Rp3 e Rp4) uma vez que o potencial máximo de produção de CH₄ foi aumentando por um fator de 3,49 com o aumento da porcentagem de inóculo do meio. Já para os reatores com DQO 10g/L e sem agitação (Rp5 e Rp6), o aumento da porcentagem de inóculo de 10 para 20% diminuiu o potencial máximo por um fator de 0,65. O mesmo comportamento foi observado pelos reatores com DQO 10g/L com agitação de 120 rpm (Rp7 e Rp8), uma vez que o aumento na porcentagem de inóculo reduziu P_m por um fator de 0,77. Esse efeito negativo se deu provavelmente devido a maior quantidade de matéria orgânica disponível para ser degradada, diminuindo a capacidade assimilação dos nutrientes pelos microrganismos, uma vez que a eficiência de remoção de DQO no reator Rs6 foi inferior à remoção de DQO para o reator Rs5.

Para os reatores com 10% de inóculo e sem agitação (Rp1 e Rp5) o aumento da DQO de 5 para 10g/L, aumentou o potencial máximo de produção por um fator de 2,76. Ainda para os reatores com 10% de inóculo e com agitação de 120 rpm (Rp3 e Rp7), o aumento no valor da DQO acarretou no aumento de P_m por um fator de 4,22. Já para os reatores com 20% de inóculo e sem agitação (Rp2 e Rp6) um aumento da DQO resultou em uma leve diminuição do

potencial máximo de produção de metano, sendo o mesmo comportamento observado para os reatores com 20% de inóculo e 120 rpm (Rp4 e Rp8). Esse comportamento pode estar associado a maior quantidade de açúcares disponíveis em Rp5 e a assimilação dos mesmos pelos microrganismos, uma vez que a remoção de DQO foi maior em comparação com Rp1.

A Figura 8 apresenta o gráfico de probabilidade de distribuição normal dos dados do potencial máximo de produção de CH_4 (P_m) utilizando-se o Teste de Shapiro-Wilk.



Fonte: Autor (2023)

A partir da Figura 8 é possível verificar que os dados possuem uma distribuição normal segundo o Teste de Shapiro-Wilk, uma vez que o valor de p é superior a 0,05.

Na Tabela 18 são fornecidos os resultados obtidos da análise de variância (ANOVA) dos efeitos da quantidade de inóculo (A), agitação (B) e DQO aplicada (C) no potencial máximo de produção de CH_4 (P_m).

Tabela 18: ANOVA para os efeitos A, B e C sobre o potencial máximo de produção de CH_4
(continua)

$R^2 = 0,9990$	GL	SQ	QM	Valor-F	Valor-p
Regressão	6	2020617	336769	1538,17	0
A	1	80743	80743	368,79	0
B	1	13880	13880	63,4	0
C	1	698814	698814	3191,78	0
AB	1	40020	40020	182,79	0
AC	1	1175430	1175430	5368,67	0
BC	1	11730	11730	53,58	0
Resíduo	9	1970	219		

Fonte: Autor (2023)

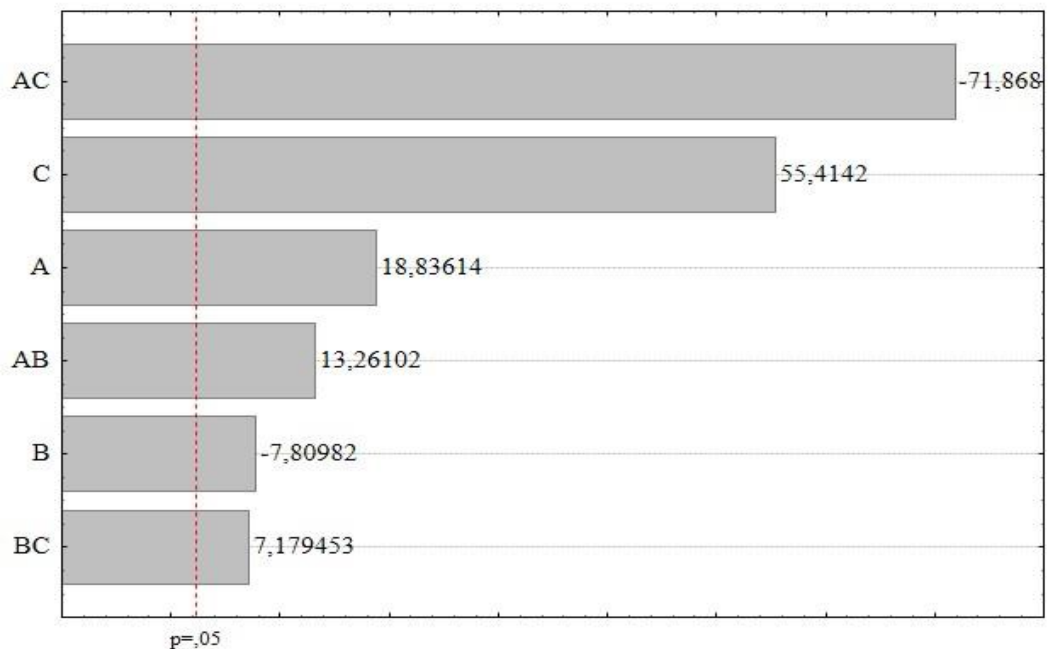
Tabela 18: ANOVA para os efeitos A, B e C sobre o potencial máximo de produção de CH₄

R² = 0,9990	GL	SQ	QM	Valor-F	Valor-p
Falta de ajuste	1	150	150	0,66	0,44
Erro Puro	8	1821	228		
Total	15	2022587			

Fonte: Autor (2023)

De acordo com a Tabela 18 é possível verificar que os valores obtidos na ANOVA para os efeitos A, B e C sobre P_m são estatisticamente significativos (95% de confiança) uma vez que todos os valores de p foram inferiores a 0,05. Além disso, é possível verificar que o valor de F para a regressão (MQregressão/MQresíduo) referente ao modelo (F-cal_{6,9}) é 1538,17. Sabendo que o valor tabelado de F, no nível de 95% de confiança, é 3,37 (F-tab_{6,9}) para o modelo de regressão, podemos constatar que o mesmo é significativo e preditivo a partir do primeiro teste F, uma vez que F-cal_{6,9} é muito maior que F-tab_{6,9}. Já analisando o F da falta de ajuste é possível verificar que o F calculado (F-cal_{1,8} = 0,66) para o modelo é menor que o F tabelado (F-tab_{1,8} = 5,32), assim, o modelo de regressão se ajusta bem aos dados.

Na Figura 9 está ilustrado o gráfico de pareto dos efeitos A, B e C sobre o potencial máximo de produção de CH₄.

Figura 9: Gráfico de pareto dos efeitos A, B e C no potencial máximo de produção de CH₄

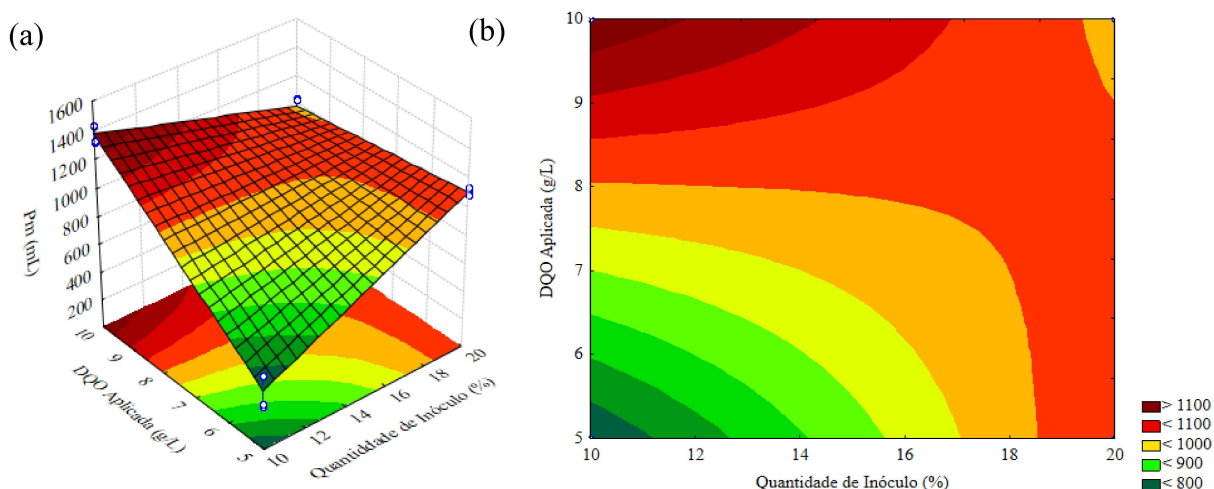
Fonte: Autor (2023)

A partir da Figura 9 é possível verificar que as variáveis, bem como as interações entre as mesmas, são significativas para o potencial máximo de produção de metano conforme já observado através da Tabela 18. Além disso, é possível verificar que os efeitos do percentual

da quantidade de inóculo (A) e da concentração de DQO aplicada (C) apresentam maior influência para P_m , sendo a interação AC o maior deles. Para a interação entre AC verifica-se um efeito negativo para o potencial máximo de produção de CH_4 . Assim quanto maior o valor de AC, menor será o valor de P_m . Já a variável C tem um efeito contrário sobre P_m . Além disso, o efeito da agitação (B) mostrou-se pouco significativo em relação aos demais efeitos.

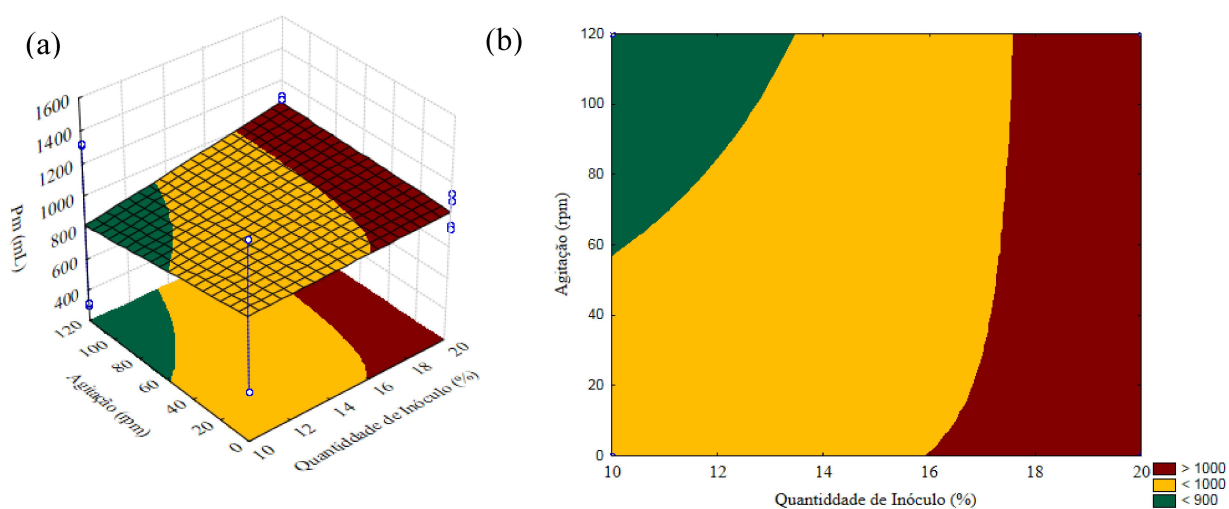
As Figuras 10, 11 e 12 representam a superfície de resposta (a) e o gráfico de contorno (b) para o P_m em função da quantidade de inóculo (A), agitação (B) e da DQO aplicada (C).

Figura 10: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para P_m em função da quantidade de inóculo (A) e da DQO aplicada (C).



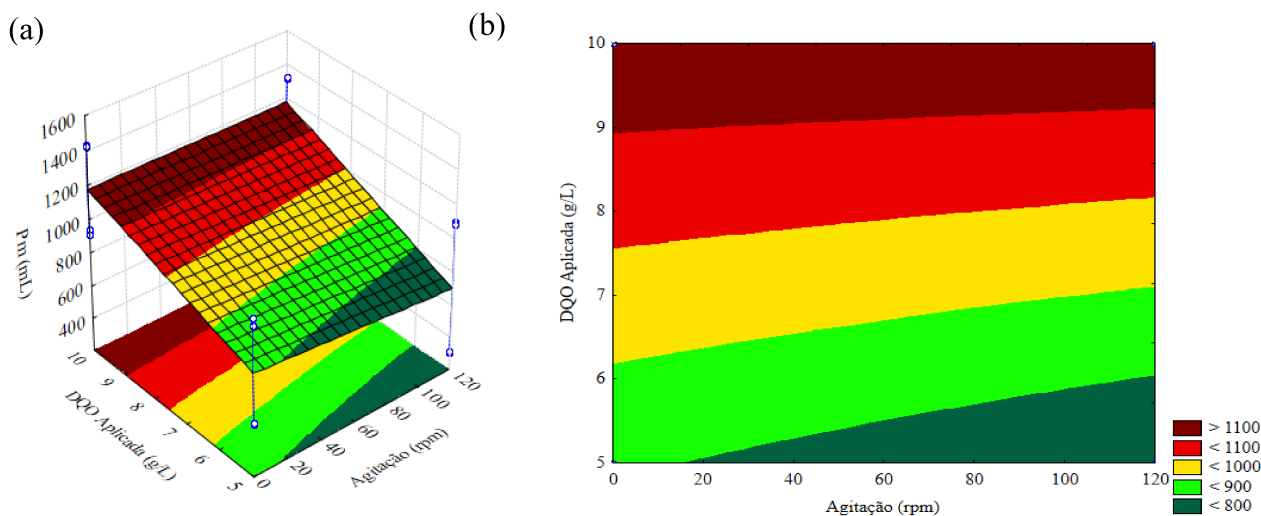
Fonte: Autor (2023)

Figura 11: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para P_m em função da quantidade de inóculo (A) e da agitação (B).



Fonte: Autor (2023)

Figura 12: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para P_m em função da agitação (B) e da DQO aplicada (C).



Fonte: Autor (2023)

Através da análise da superfície de resposta e do gráfico de contorno para a Figura 10 é possível verificar que o potencial máximo de produção pode ser maximizado em regiões com valores de percentual de inóculo aproximadamente maiores que 10 % e DQO próxima a 10 g/L. Já em relação aos efeitos da quantidade de inóculo (A) e da agitação (B) (Figura 11), nota-se o efeito de B tem influência pouco significativa na maximização de P_m , sendo o mesmo alcançado em regiões com quantidade de inóculo acima de 16%. Ademais, analisando a superfície de resposta para o potencial máximo de produção de metano em função da agitação (B) e da DQO aplicada (C) (Figura 12), é possível verificar que os valores máximos de R_m são alcançados em regiões com valores de DQO aplicada acima de 9 g/L sem interferência da agitação no processo.

Na Tabela 19 estão apresentados os coeficientes de regressão para as variáveis A, B e C, uma vez que os efeitos das mesmas foram significativos para o potencial máximo de produção de metano.

Tabela 19: Coeficientes de regressão, erros padrão e significados estatísticos obtidos para o modelo (continua)

Resposta	Coefficiente	Estimativa	Erro padrão	Valor-p
P_m	Termo Independente	-2051,990	41,1408	0
	A	166,830	2,5016	0
	B	-4,350	0,2739	0
	C	398,020	5,0033	0
	AB	0,170	0,01257	0,000001
	AC	-21,680	0,30171	0

Fonte: Autor (2023)

Tabela 19: Coeficientes de regressão, erros padrão e significados estatísticos obtidos para o modelo

Resposta	Coefficiente	Estimativa	Erro padrão	Valor-p
P_m	BC	0,180	0,02514	0,000094

Fonte: Autor (2023)

Assim, podemos escrever a seguinte Equação (5.3.2.1):

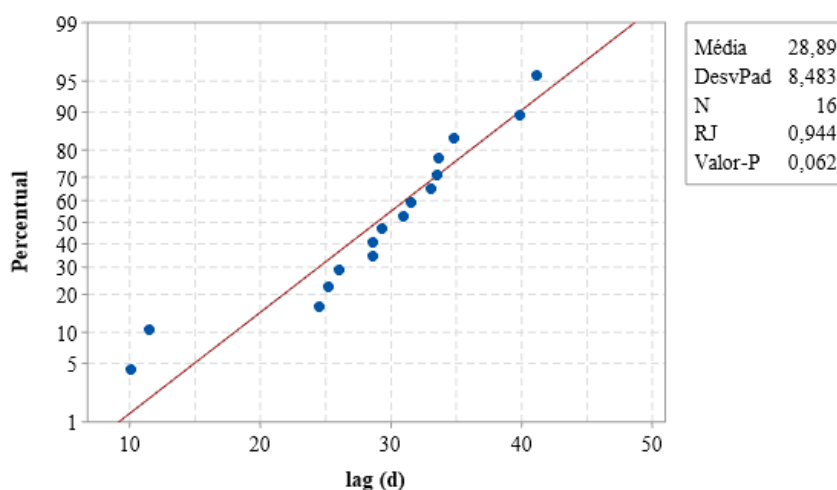
$$P_m = -2051,990 + 166,830A - 4,350B + 398,020C + 0,170AB - 21,680AC + 0,180BC$$

$$R^2 = 0,9990 \quad (5.3.2.1)$$

As taxas máximas de produção (R_m) também foram maiores para as condições de Rp5 e Rp7, com valores de $18,88 \pm 0,24$ mL CH_4/d . Ademais, o comportamento dos efeitos das variáveis A, B e C sobre R_m foi muito semelhante ao apresentado para o parâmetro P_m .

Quanto à duração da fase lag, o reator Rp3 iniciou a produção exponencial de CH_4 mais rapidamente em comparação com os outros reatores, em 10,73 d. O reator Rp4, por sua vez, com a maior duração da fase lag (40,50 d), também apresentou estabilidade na produção diária, assim como os demais reatores conforme descrito na Tabela 19.

A Figura 13 apresenta o gráfico de probabilidade de distribuição normal dos dados do tempo de fase lag (λ) utilizando-se o Teste de Shapiro-Wilk..

Figura 13: Gráfico de probabilidade de distribuição normal dos dados de λ 

Fonte: Autor (2023)

A partir da Figura 13 é possível verificar que os dados possuem uma distribuição normal segundo o Teste de Shapiro-Wilk, uma vez que o valor de p é superior a 0,05.

Na Tabela 20 são fornecidos os resultados obtidos da análise de variância (ANOVA) para os efeitos A, B e C sobre o tempo da fase lag.

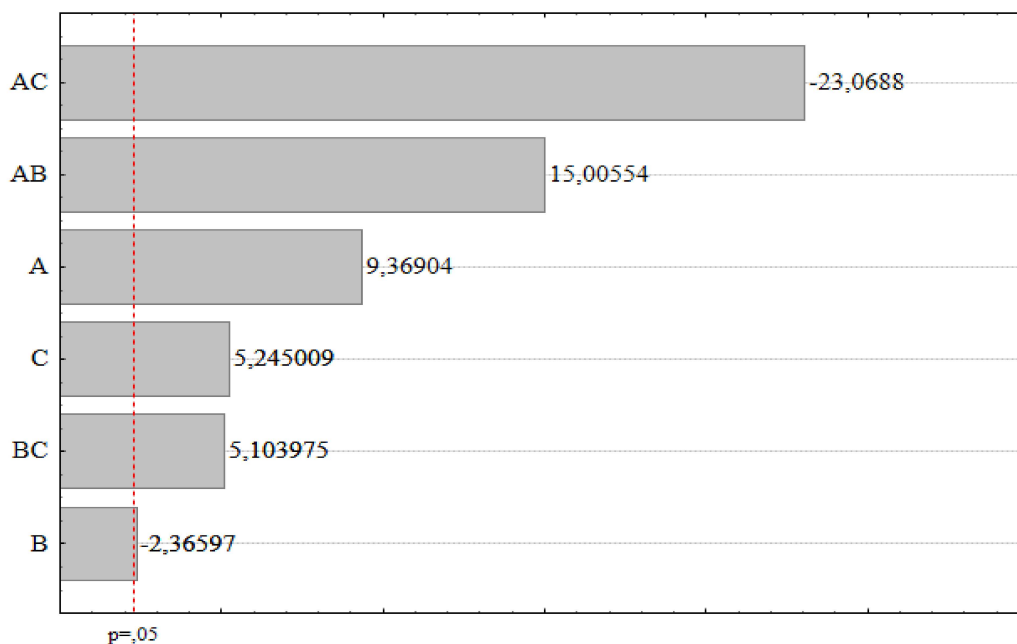
Tabela 20: ANOVA para os efeitos A, B e C sobre o tempo da fase lag

R² = 0,8854	GL	SQ	QM	Valor-F	Valor-p
Modelo	6	955,84	159,307	11,6	0,001
A	1	92,79	92,785	6,75	0,029
B	1	5,92	5,917	0,43	0,528
C	1	29,08	29,079	2,12	0,18
AB	1	238,01	238,008	17,32	0,002
AC	1	562,52	562,52	40,95	0
BC	1	27,54	27,536	2	0,191
Resíduo	9	123,64	13,738		
Falta de ajuste	1	115,19	115,187	108,97	0
Erro Puro	8	8,46	1,057		
Total	15	1079,49			

Fonte: Autor (2023)

De acordo com a Tabela 20 é possível verificar que os valores da ANOVA para todos os efeitos (A, B e C) bem como a interação entre eles sobre λ (d) são significativos (95% de confiança) uma vez que os valores de p foram inferiores a 0,05. O valor da soma dos quadrados (R^2) foi menos representativo em relação ao potencial máximo de produção de metano. Ademais, é possível verificar que o valor de F para a regressão (MQregressão/MQresíduo) referente ao modelo (F-cal_{6,9}) é 11,60. Sabendo que o valor tabelado de F, no nível de 95% de confiança, é 3,37 (F-tab_{6,9}) para o modelo de regressão, podemos constatar que o mesmo é significativo a partir do primeiro teste F, uma vez que o valor de F-cal_{6,9} é maior que o valor F-tab_{6,9}. Já analisando o F da falta de ajuste é possível verificar que o F calculado (F-cal_{1,8} = 108,97) para o modelo é muito maior que o F tabelado (F-tab_{1,8} = 5,32), assim, o modelo de regressão não se ajusta bem aos dados.

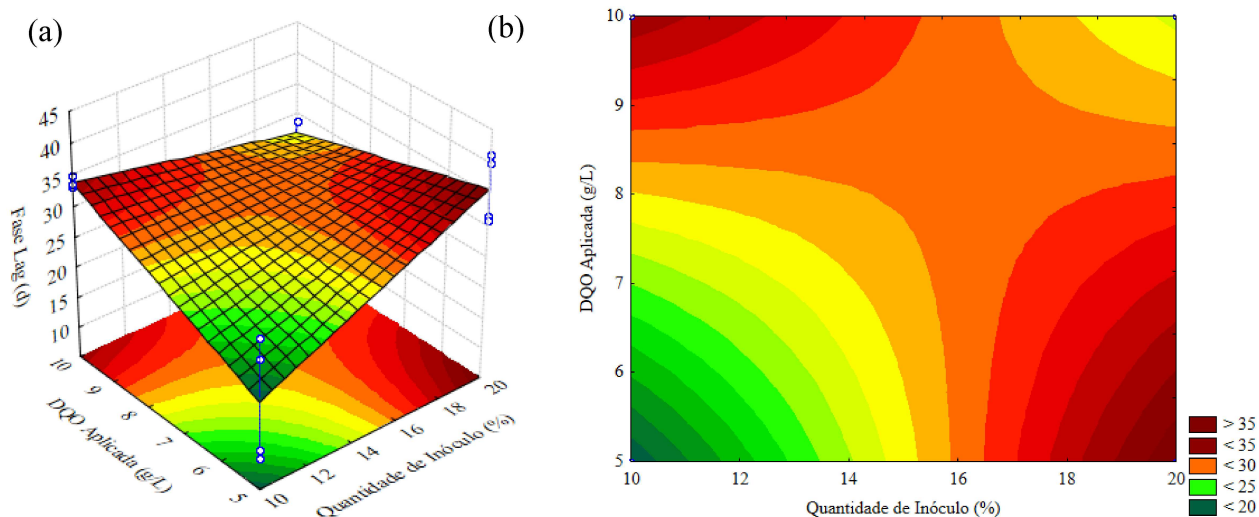
A Figura 14 mostra o gráfico de pareto dos efeitos A, B e C sobre o tempo da fase lag do processo.

Figura 14: Gráfico de pareto dos efeitos A, B e C sobre o tempo da fase lag

Fonte: Autor (2023)

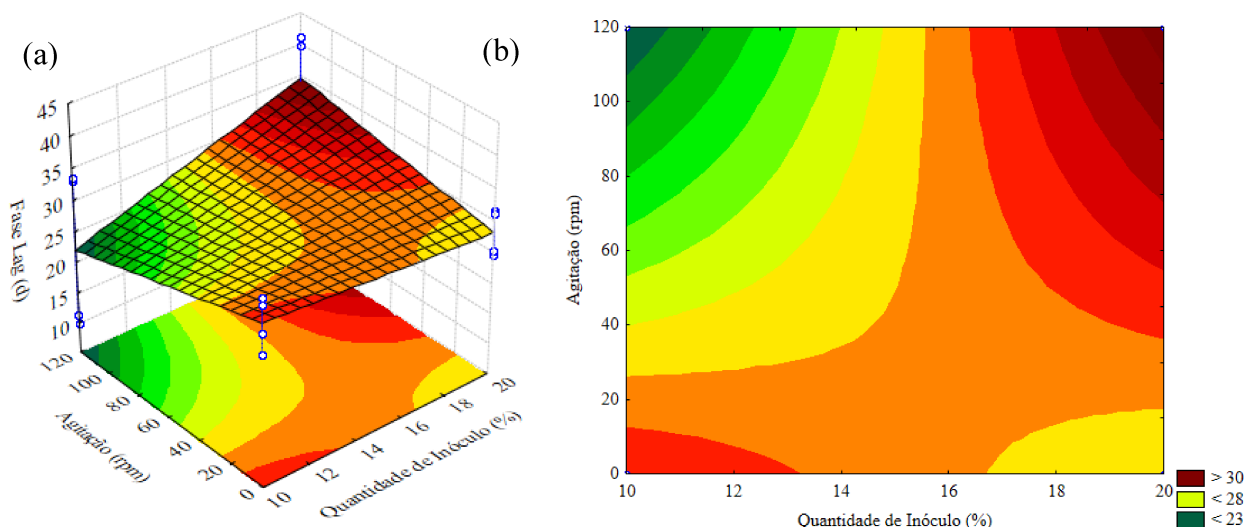
De acordo com a Figura 14 é possível verificar que os efeitos das variáveis A, B, C e das interações entre as mesmas apresentam influência para λ , sendo a interação AC a mais significativa. Para o efeito da agitação e da interação entre AC, verifica-se um efeito negativo para o tempo de fase lag quando a mesma passa do menor nível para o maior nível. Já as variáveis A, C e a interação das mesmas com a agitação (B) tem um efeito contrário sobre λ .

As Figuras 15, 16 e 17 representam a superfície de resposta (a) e o gráfico de contorno (b) para o λ em relação à quantidade de inóculo (A), agitação (B) e da DQO aplicada (C).

Figura 15: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para λ em função da quantidade de inóculo (A) e da DQO aplicada (C).

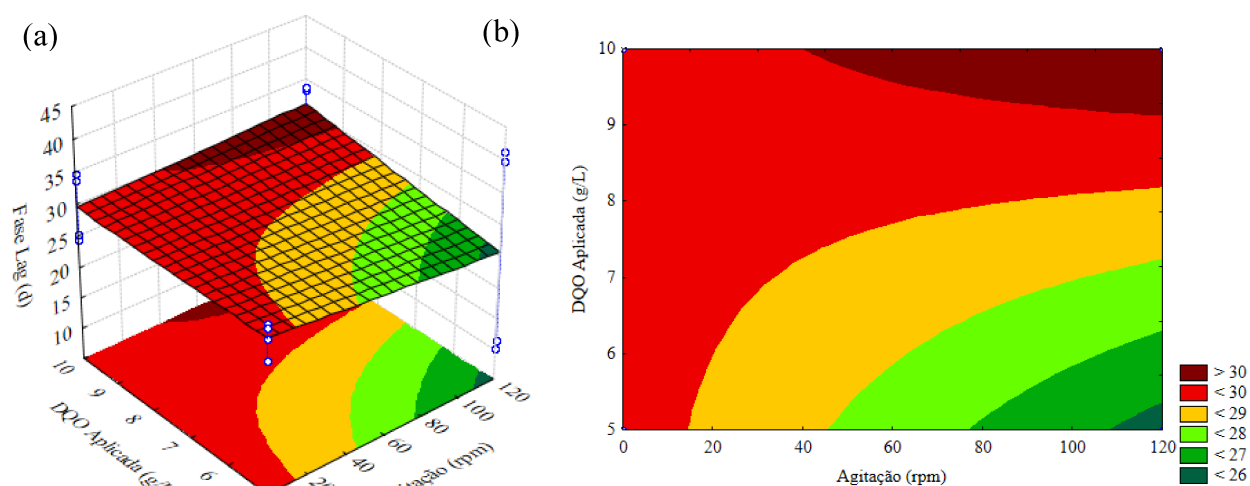
Fonte: Autor (2023)

Figura 16: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para λ em função da quantidade de inóculo (A) e da agitação (B).



Fonte: Autor (2023)

Figura 17: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para λ em função da agitação (B) e da DQO aplicada (C).



Fonte: Autor (2023)

Através da análise da superfície de resposta e do gráfico de contorno para a Figura 15 é possível verificar que o tempo da fase lag pode ser minimizado em regiões com valores de percentual de inóculo aproximadamente próximos de 10% e DQO 5g/L. Já em relação aos efeitos da quantidade de inóculo (A) e da agitação (B) (Figura 16), nota-se que minimização de λ ocorre em regiões em que a quantidade de inóculo é 10% e com agitação de 120 rpm. Ademais, analisando a superfície de resposta para o o tempo da fase lag em função da agitação (B) e da DQO aplicada (C) (Figura 17), é possível verificar que os valores mínimos de λ são alcançados em regiões com valores de DQO aplicada de 5g/L com agitação de 120 rpm.

Na Tabela 21 estão apresentados os coeficientes de regressão para as variáveis A, B e C, uma vez que os efeitos das mesmas foram significativos para o tempo da fase lag.

Tabela 21: Coeficientes de regressão, erros padrão e significados estatísticos obtidos para o modelo

Resposta	Coeficiente	Estimativa	Erro padrão	Valor-p
λ	Termo Independente	-19,633	2,803	0,000112
	A	3,268	0,170	0
	B	-0,269	0,018	0,000001
	C	7,130	0,340	0
	AB	0,013	0,000	0
	AC	-0,474	0,020	0
	BC	0,009	0,001	0,000925

Fonte: Autor (2023)

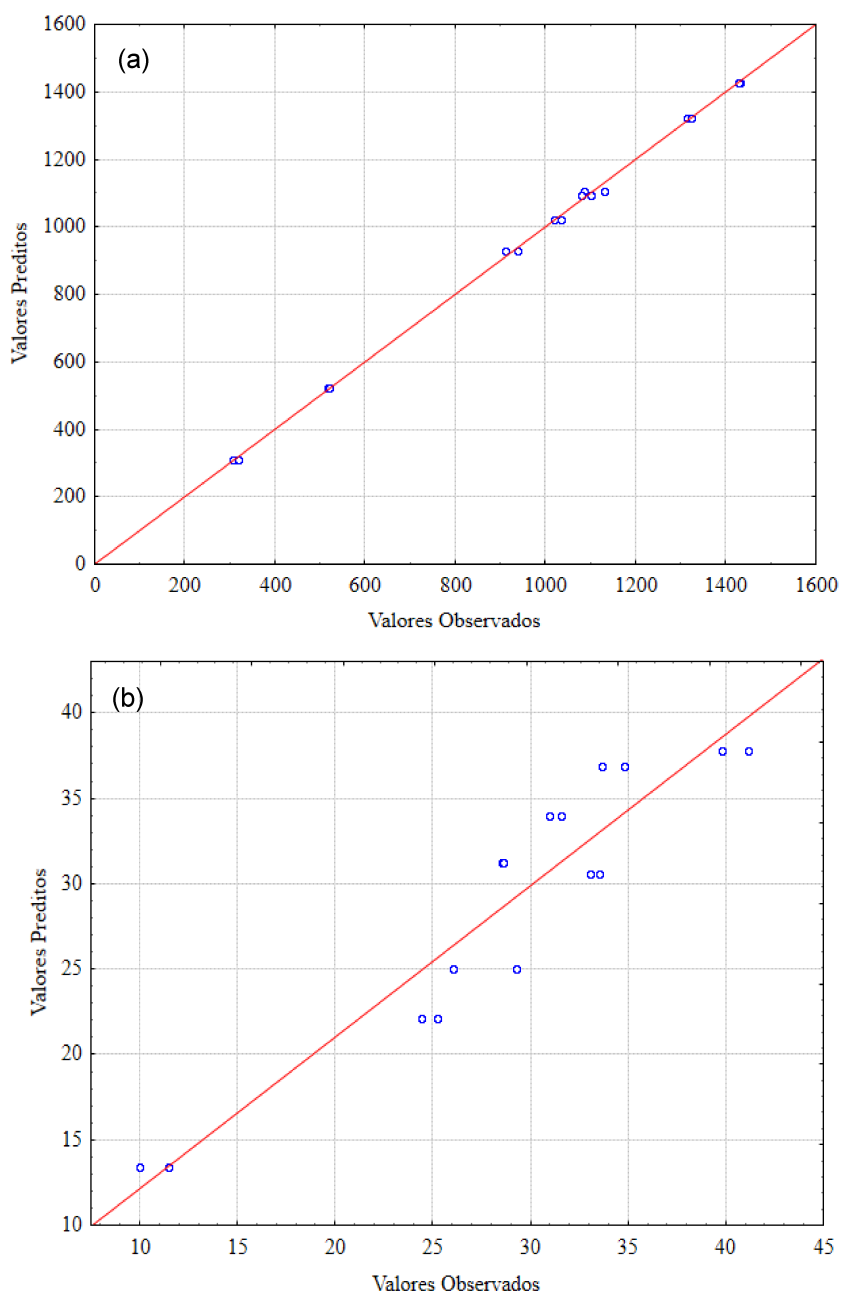
Assim, podemos escrever a seguinte Equação (5.3.2.1):

$$\lambda = -19,633 + 3,268A - 0,269B + 7,130C + 0,013AB - 0,474AC + 0,009BC$$

$$R^2 = 0,8854 \quad (5.3.2.2)$$

A Figura 18 apresenta o gráfico de valores preditos e observados: (a) para o potencial máximo de produção de metano e (b) para o tempo da fase lag.

Figura 18: Gráfico de valores preditos X valores observados: (a) para o potencial máximo de produção de metano e (b) para o tempo da fase lag.



Fonte: Autor (2023)

A partir do gráfico, foi possível observar que os valores dos modelos se aproximam dos valores reais para o potencial máximo de produção de metano (a). No entanto, houve uma maior dispersão em relação aos valores reais para o tempo da fase lag (b), provavelmente devido a falta de ajuste.

5.3.3 Rendimento e taxa de produtividade volumétrica específica de CH₄

Na Tabela 22 são apresentados os resultados de rendimento volumétrico de CH₄, em relação à carga (DQO_{apl}) e biomassa aplicada (SV_{apl}).

Tabela 22: Parâmetros indicadores de desempenho para as condições avaliadas na Etapa 2

Parâmetros	Unidades	Rp1	Rp2	Rp3	Rp4	Rp5	Rp6	Rp7	Rp8
MY _{DQOapl}	$\frac{\text{mL CH}_4}{\text{gDQO}_{\text{apl}}}$	589,80	1003,92	345,80	915,86	759,39	477,73	768,82	521,25
MY _{SVapl}	$\frac{\text{mL CH}_4}{\text{gSV}_{\text{apl}}}$	609,47	561,73	340,51	577,86	939,45	504,26	768,27	521,25

MY_{DQOapl}, MY_{SVapl} - Rendimentos volumétrico por carga e biomassa aplicada

Fonte: Autor (2023)

A condição experimental Rp2 apresentou o maior rendimento volumétrico em relação à DQO aplicada (1003,92 mL CH₄/gDQO_{apl}), sendo este valor 2,9 vezes maior que o rendimento do reator que apresentou o menor rendimento (Rp3) em relação às demais condições adotadas (345,80 mL CH₄/gDQO_{apl}). Imeni et al. (2019) avaliaram o potencial de produção de biogás, a partir da codigestão estrume animal e soro de queijo (vaca, cabra e ovelha) e relataram valores de rendimentos de produção de metano na faixa de 500 a 650 mL CH₄/gDQO, sendo o valor máximo relatados no presente estudo superior a estes.

Considerando o rendimento em termos de sólidos voláteis totais, o reator Rp5 apresentou o melhor resultado de rendimento alcançando um valor de 939,45 mL CH₄/gSV_{apl} e o reator Rp3 obteve o menor rendimento para o planejamento (340,51 mL CH₄/gSV_{apl}). Szaja e Montusiewicz (2019), examinaram a influência da aplicação de resíduo de cervejaria na eficiência da produção de biogás, bem como sua cinética na codigestão de soro de queijo ácido e lodo de esgoto em reatores anaeróbios sob condições mesófilas (35 °C). O maior rendimento de metano foi encontrado no sistema de três componentes, tendo alcançado um valor de 540 mL CH₄/gSV_{apl}. Escalante et al. (2018) estudaram a produção de metano a partir de soro de queijo utilizando esterco bovino como inóculo e relataram rendimentos variando de 510 a 600 mL-CH₄/gSV_{apl}. Desta forma, podemos observar que os valores de rendimento, em relação aos sólidos voláteis, reportados na Tabela 22 para os reatores Rp1, Rp2, Rp4, Rp6 e Rp8 foram próximos aos valores encontrados na literatura. Além disso, os reatores Rp5 e Rp7 obtiveram

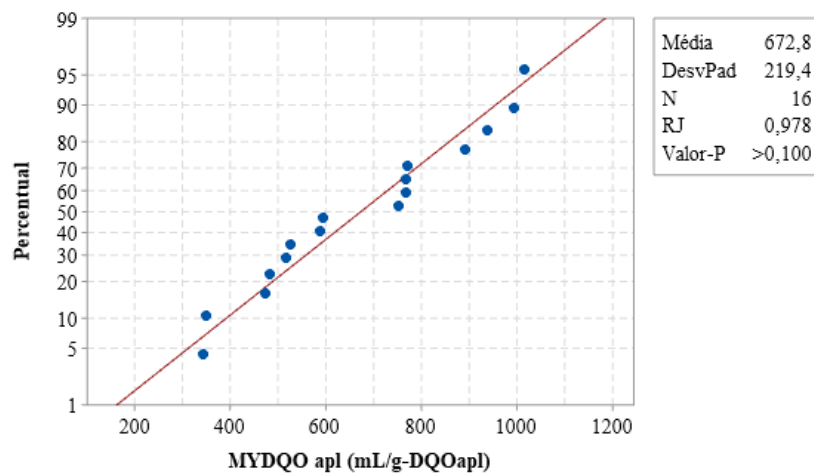
maior rendimento provavelmente devido a algum efeito de mistura ou ausência de metabólitos que resultam na diminuição da produção de metano.

Em relação aos rendimentos por carga aplicada ($MY_{DQO_{apl}}$), para os reatores com DQO 5g/L e sem agitação (Rp1 e Rp2), o aumento da porcentagem de inóculo de 10 para 20% aumentou o rendimento por um fator de 1,70. O mesmo comportamento foi observado para os reatores com DQO 5g/L com agitação 120 rpm (Rp3 e Rp4) uma vez que o rendimento foi aumentando por um fator de 2,65 com o aumento da porcentagem de inóculo do meio. Já para os reatores com DQO 10g/L e sem agitação (Rp5 e Rp6), o aumento da porcentagem de inóculo de 10 para 20% diminuiu o rendimento por DQO aplicada por um fator de 0,63, sendo o mesmo comportamento observado pelos reatores com DQO 10g/L com agitação de 120 rpm (Rp7 e Rp8).

Ainda em relação à $MY_{DQO_{apl}}$, para os reatores com 10% de inóculo e sem agitação (Rp1 e Rp5) o aumento da DQO de 5 para 10g/L, aumentou o rendimento por um fator de 1,29. Para os reatores com 10% de inóculo e com agitação de 120 rpm (Rp3 e Rp7), houve um aumento do rendimento por carga aplicada por um fator de 2,22, ao aumentar a concentração da DQO de 5 para 10g/L. Já para os reatores com 20% de inóculo e sem agitação (Rp2 e Rp6) um aumento da DQO resultou em uma leve diminuição do rendimento, sendo o mesmo comportamento observado para os reatores com 20% de inóculo e 120 rpm (Rp4 e Rp8).

A Figura 19 apresenta o gráfico de probabilidade de distribuição normal dos dados de $MY_{DQO_{apl}}$ utilizando-se o Teste de Shapiro-Wilk.

Figura 19: Gráfico de probabilidade de distribuição normal dos dados de $MY_{DQO_{apl}}$



Fonte: Autor (2023)

A partir da Figura 19 é possível verificar que os dados possuem uma distribuição normal segundo o Teste de Shapiro-Wilk, uma vez que o valor de p é superior a 0,05.

Na Tabela 23 são fornecidos os resultados obtidos da análise de variância (ANOVA) dos efeitos da quantidade de inóculo (A), agitação (B) e DQO aplicada (C) nos rendimentos por carga aplicada (MY_{DQOapl}).

Tabela 23: ANOVA para os efeitos A, B e C sobre rendimento por carga aplicada (MY_{DQOapl})

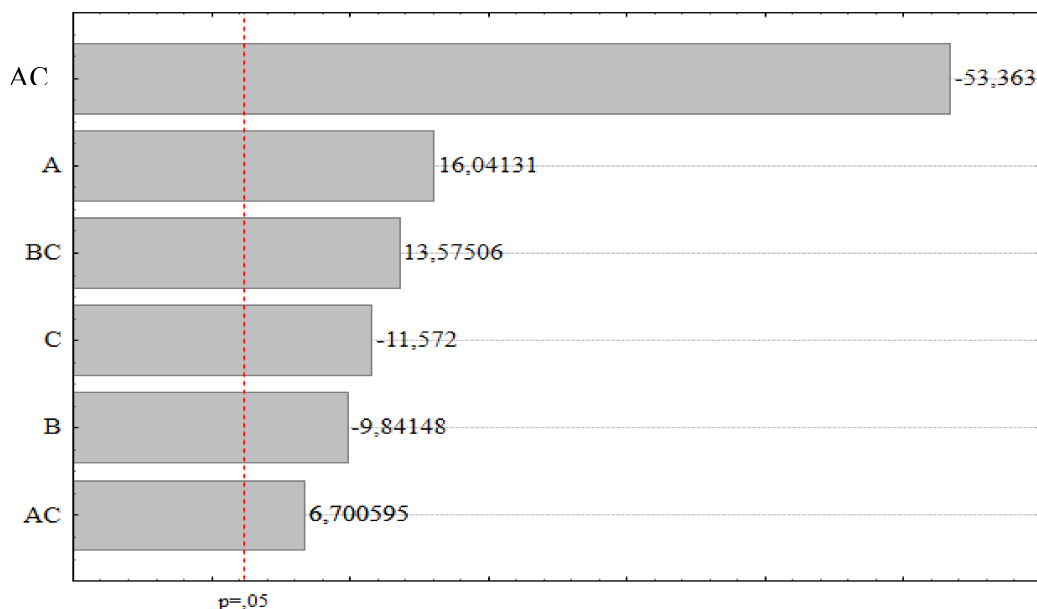
R² = 0,9926	GL	SQ	QM	Valor F	Valor-p
Modelo	6	716854	119476	202,1	0
A	1	51744	51744	87,53	0
B	1	19476	19476	32,94	0
C	1	26928	26928	45,55	0
AB	1	9028	9028	15,27	0,004
AC	1	572620	572620	968,6	0
BC	1	37057	37057	62,68	0
Resíduo	9	5321	591		
Falta de ajuste	1	3712	3712	18,46	0,003
Erro Puro	8	1609	201		
Total	15	722175			

Fonte: Autor (2023)

De acordo com a Tabela 23 é possível verificar que os valores obtidos na ANOVA para os efeitos A, B e C sobre MY_{DQOapl} são estatisticamente significativos (95%) uma vez que todos os valores de p foram inferiores a 0,05. Também é possível verificar a partir da Tabela 23 que o valor de F para a regressão ($MQ_{regressão}/MQ_{resíduo}$) referente ao modelo ($F_{cal_{6,9}}$) é 202,1. Sabendo que o valor tabelado de F , no nível de 95% de confiança, é 3,37 ($F_{tab_{6,9}}$) para o modelo de regressão, podemos constatar que o mesmo é significativo e preditivo a partir do primeiro teste F , uma vez que o valor de $F_{cal_{6,9}}$ é muito maior que o valor $F_{tab_{6,9}}$. Já analisando o F da falta de ajuste é possível verificar que o F calculado ($F_{cal_{1,8}} = 18,46$) para o modelo é superior ao valor do F tabelado ($F_{tab_{1,8}} = 5,32$), assim, o modelo de regressão não se ajusta tão bem aos dados. No entanto, o valor de R^2 0,9926, evidencia um bom ajuste para os dados.

A Figura 20 apresenta o gráfico de pareto dos efeitos A, B e C sobre o rendimento por carga aplicada (MY_{DQOapl}).

Figura 20: Gráfico de pareto dos efeitos A, B e C no MY_{DQOapl}

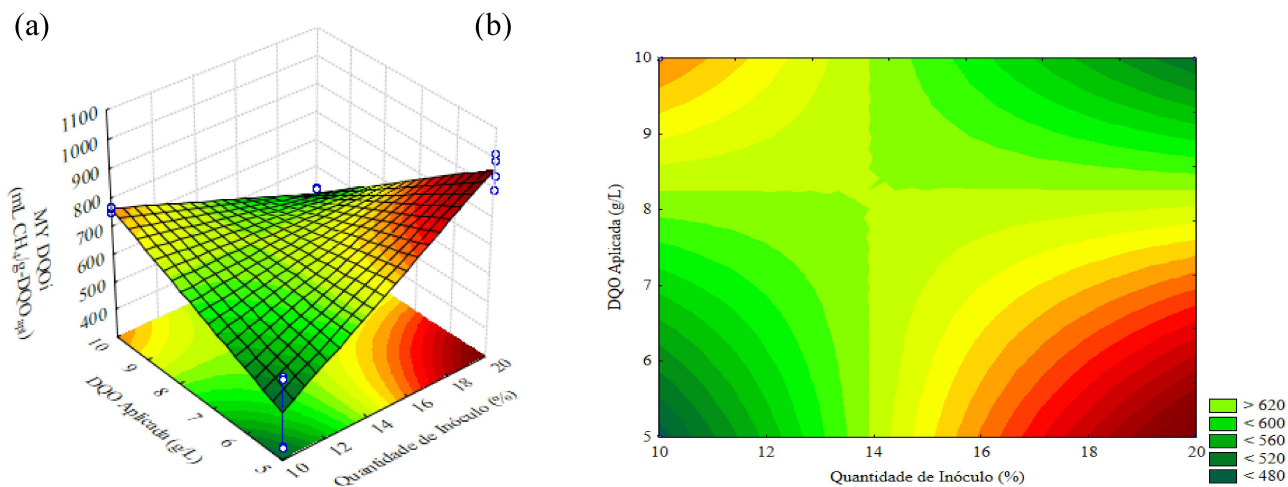


Fonte: Autor (2023)

A partir da Figura 20 é possível verificar que as variáveis, bem como as interações entre as mesmas, são significativas para MY_{DQOapl} . Além disso, é possível verificar que os efeitos do percentual da quantidade de inóculo (A) e da concentração de DQO aplicada (C) apresentam maior influência para o rendimento em relação à carga aplicada, sendo a interação AC o maior deles. Para a interação entre AC, C e B verifica-se um efeito negativo para o rendimento de CH_4 , assim o rendimento por DQO aplicada sofre um efeito negativo quando AC, C e B sai do menor nível para o maior nível, já os fatores A, BC e AB têm um efeito contrário sobre o mesmo.

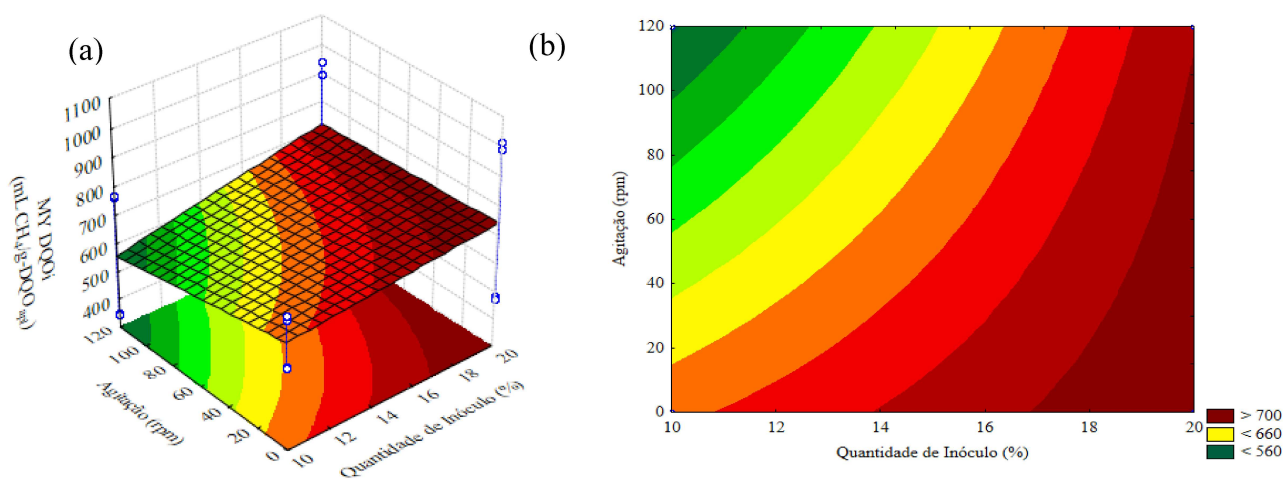
As Figuras 21, 22 e 23 representam a superfície de resposta (a) e o gráfico de contorno (b) para o MY_{DQOapl} em função da quantidade de inóculo (A), agitação (B) e da DQO aplicada (C).

Figura 21: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para $MY_{DQO_{apl}}$ em função da quantidade de inóculo (A) e da DQO aplicada (C)



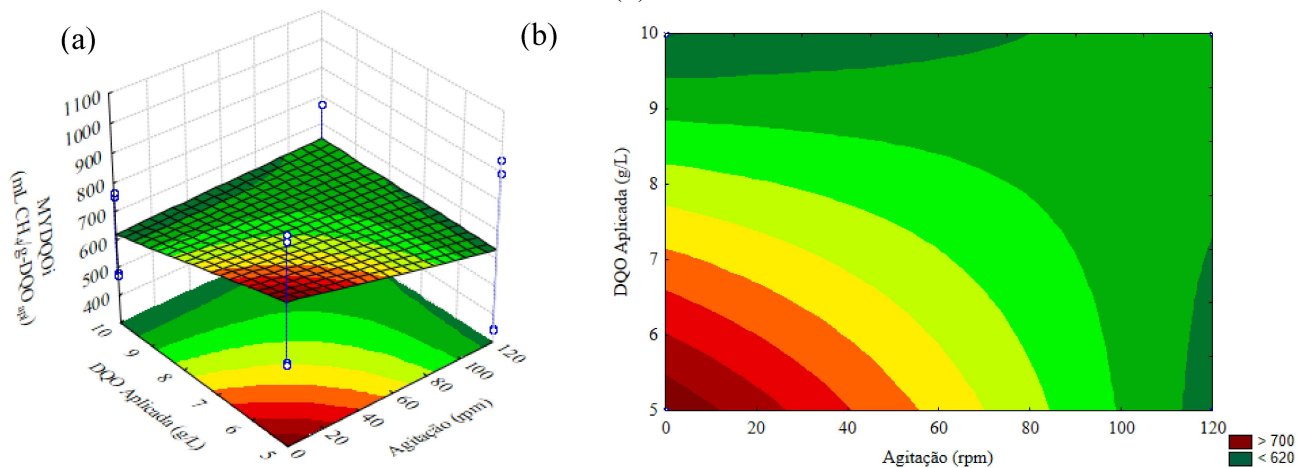
Fonte: Autor (2023)

Figura 22: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para $MY_{DQO_{apl}}$ em função da quantidade de inóculo (A) e da agitação (B)



Fonte: Autor (2023)

Figura 23: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para $MY_{DQO_{apl}}$ em função da agitação (B) e da DQO aplicada (C)



Fonte: Autor (2023)

Através da análise da superfície de resposta e do gráfico de contorno a partir da Figura 21 é possível verificar que rendimento de produção de metano em relação à carga aplicada pode ser maximizado em regiões com valores de percentual de inóculo maiores que 18 % e DQO ligeiramente inferior a 6 g/L. Já em relação aos efeitos da quantidade de inóculo (A) e da agitação (B) (Figura 22), nota-se que o MY_{DQOapl} máximo pode ser alcançado em regiões com quantidade de inóculo superiores a 17% para agitações próximas de zero, uma vez que sua influência mostrou-se pouco significativa. Ademais, analisando a superfície de resposta para o rendimento de produção de metano em função da agitação (B) e da DQO aplicada (C) (Figura 23), é possível verificar que os valores máximos de MY_{DQOapl} são alcançados em regiões com valores de DQO próximas a 5g/L e agitação próxima a zero.

Na Tabela 24 estão descritos os valores dos coeficientes de regressão para as variáveis A, B e C, uma vez que os efeitos das mesmas foram significativos para os rendimentos volumétricos por carga aplicada.

Tabela 24: Coeficientes de regressão, erros padrão e significados estatísticos obtidos para MY_{DQOapl} , em função de A, B e C.

Resposta	Coeficiente	Estimativa	Erro padrão	Valor-p
MY_{DQOapl}	Termo Independente	-826,792	38,6728	0
	A	120,130	2,35157	0
	B	-4,175	0,25755	0
	C	191,355	4,70315	0
	AB	0,079	0,01182	0,000153
	AC	-15,134	0,28361	0
	BC	0,321	0,02363	0,000001

Fonte: Autor (2023)

Assim, podemos escrever a seguinte Equação (5.3.3.1):

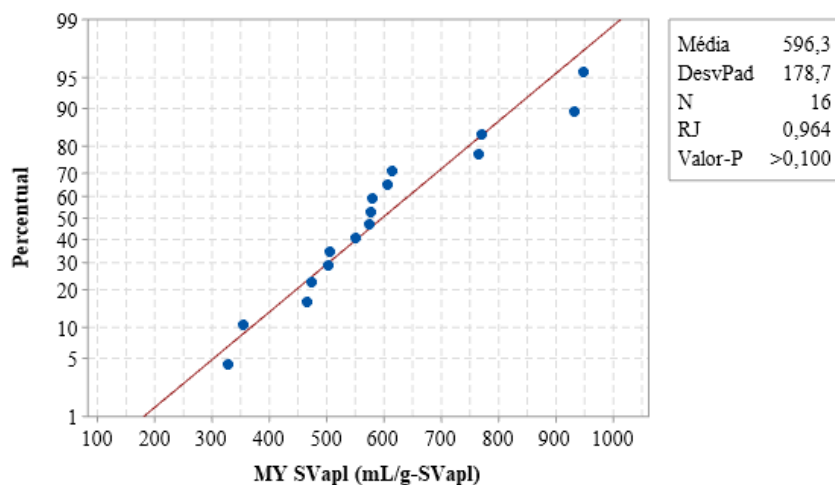
$$\begin{aligned}
 MY_{DQOapl} = & -826,792 + 120,13A - 4,175B + 191,355C + 0,079AB \\
 & -15,134AC + 0,321BC \\
 R^2 = & 0,9926 \quad (5.3.1)
 \end{aligned}$$

Em relação aos rendimentos por biomassa aplicada (MY_{SVapl}), para os reatores com DQO 5g/L e sem agitação (Rp1 e Rp2), o aumento da porcentagem de inóculo de 10 para 20% diminuiu o rendimento volumétrico de produção de metano por um fator de 0,92. Já para os reatores com DQO 5g/L com agitação 120 rpm (Rp3 e Rp4), o rendimento foi aumentado por um fator de 1,69 com o aumento da porcentagem de inóculo do meio. Para os reatores com DQO 10g/L e sem agitação (Rp5 e Rp6), o aumento da porcentagem de inóculo de 10 para 20%

diminuiu o rendimento por DQO aplicada por um fator de 0,54, sendo o mesmo comportamento observado pelos reatores com DQO 10g/L com agitação de 120 rpm (Rp7 e Rp8). Ainda em relação à MY_{SVapl} , para os reatores com 10% de inóculo e sem agitação (Rp1 e Rp5) o aumento da DQO de 5 para 10g/L, aumentou o rendimento por um fator de 1,54. Para os reatores com 10% de inóculo e com agitação de 120 rpm (Rp3 e Rp7), houve um aumento do rendimento por biomassa aplicada por um fator de 2,26, ao aumentar a concentração da DQO de 5 para 10g/L. Já para os reatores com 20% de inóculo e sem agitação (Rp2 e Rp6) um aumento da DQO resultou em uma leve diminuição do rendimento, sendo o mesmo comportamento observado para os reatores com 20% de inóculo e 120 rpm (Rp4 e Rp8).

A Figura 24 apresenta o gráfico de probabilidade de distribuição normal dos dados de MY_{SVapl} utilizando-se o Teste de Shapiro-Wilk.

Figura 24: Gráfico de probabilidade de distribuição normal dos dados de MY_{SVapl}



Fonte: Autor (2023)

A partir da Figura 24 é possível verificar que os dados possuem uma distribuição normal segundo o Teste de Shapiro-Wilk, uma vez que os dados estão distribuídos próximos da linha reta, com valor de p superior a 0,05.

Na Tabela 25 são fornecidos os resultados obtidos da análise de variância (ANOVA) dos efeitos da quantidade de inóculo (A), agitação (B) e DQO aplicada (C) nos rendimentos por biomassa aplicada (MY_{SVapl}).

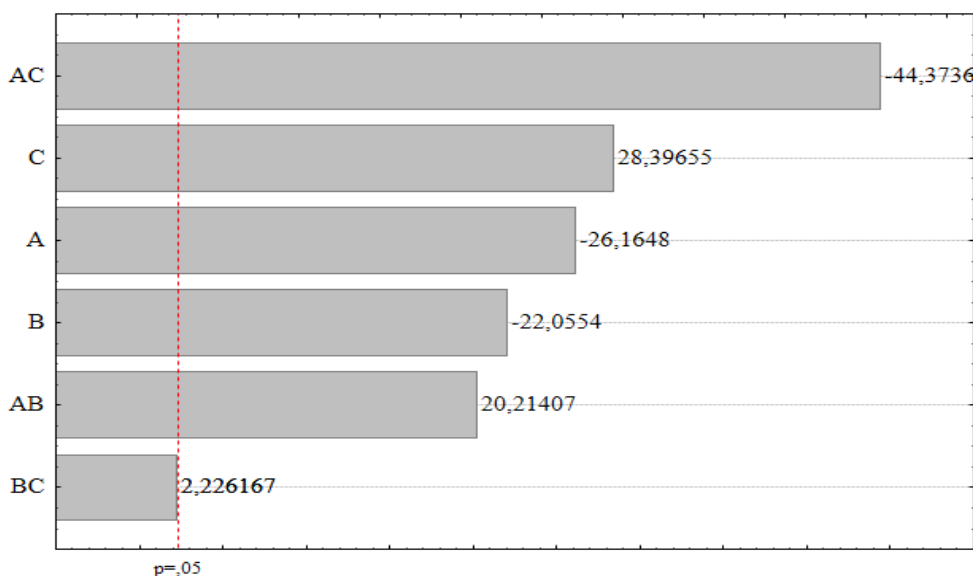
Tabela 25: ANOVA para os efeitos A, B e C sobre rendimento por biomassa aplicada (MY_{SVapl})

R² = 0,9866	GL	SQ	QM	Valor F	Valor-p
Modelo	6	472722	78787	110,2	0
A	1	74226	74226	103,82	0
B	1	52741	52741	73,77	0
C	1	87428	87428	122,29	0
AB	1	44303	44303	61,97	0
AC	1	213487	213487	298,6	0
BC	1	537	537	0,75	0,0409
Resíduo	9	6435	715		
Falta de ajuste	1	5567	5567	51,35	0
Erro Puro	8	867	108		
Total	15	479157			

Fonte: Autor (2023)

De acordo com a Tabela 25 é possível verificar que os valores obtidos na ANOVA para os efeitos A, B e C sobre MY_{SVapl} são estatisticamente significativos (95%) uma vez que todos os valores de p foram inferiores a 0,05. Além disso, é possível verificar que o valor de F para a regressão ($MQ_{regressão}/MQ_{resíduo}$) referente ao modelo ($F_{cal_{6,9}}$) é 110,2. Sabendo que o valor tabelado de F, no nível de 95% de confiança, é 3,37 ($F_{tab_{6,9}}$) para o modelo de regressão, podemos constatar que o mesmo é significativo e preditivo a partir do primeiro teste F, uma vez que o valor de $F_{cal_{6,9}}$ é muito maior que o valor $F_{tab_{6,9}}$. Já analisando o F da falta de ajuste é possível verificar que o valor de F calculado ($F_{cal_{1,8}} = 51,35$) para o modelo maior que o valor do F tabelado ($F_{tab_{1,8}} = 5,32$), assim, o modelo de regressão não se ajusta bem aos dados.

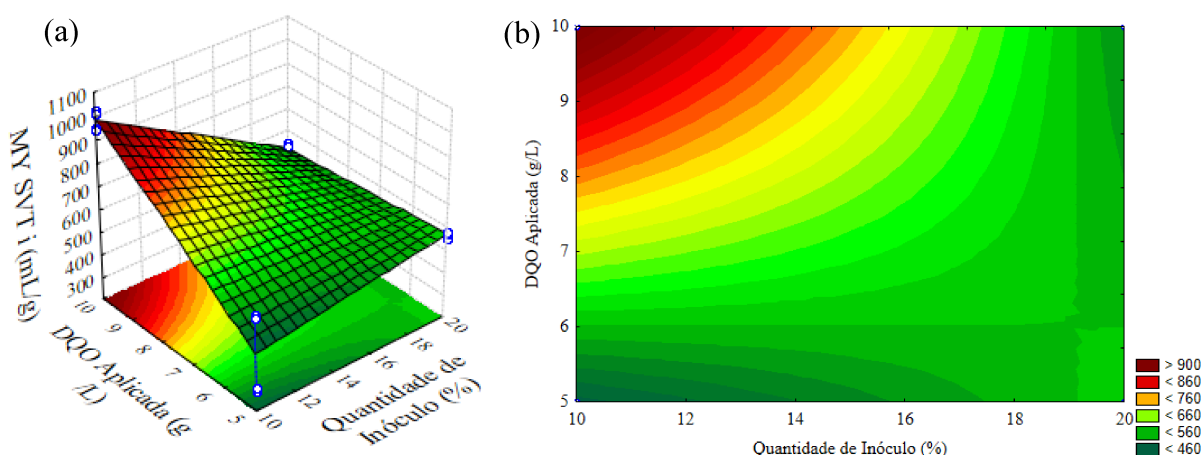
A Figura 25 apresenta o gráfico de pareto dos efeitos A, B e C sobre o rendimento por biomassa aplicada (MY_{SVapl}).

Figura 25: Gráfico de pareto dos efeitos A, B e C no MY_{SVapl} 

A partir da Figura 25 é possível que as variáveis A, B e C, bem como as interações entre AC e AB, são significativas para $MY_{SV_{apl}}$. Além disso, é possível verificar que os efeitos do percentual da quantidade de inóculo (A) e da concentração de DQO aplicada (C) apresentam maior influência para o rendimento volumétrico em relação à biomassa aplicada, sendo a interação AC e C os mais predominantes para o processo. Para a interação entre AC, A e B verifica-se um efeito negativo para $MY_{SV_{apl}}$, quando AC, A e B, passa do menor nível para o maior nível, já os fatores C e AB tem um efeito contrário sobre a mesma.

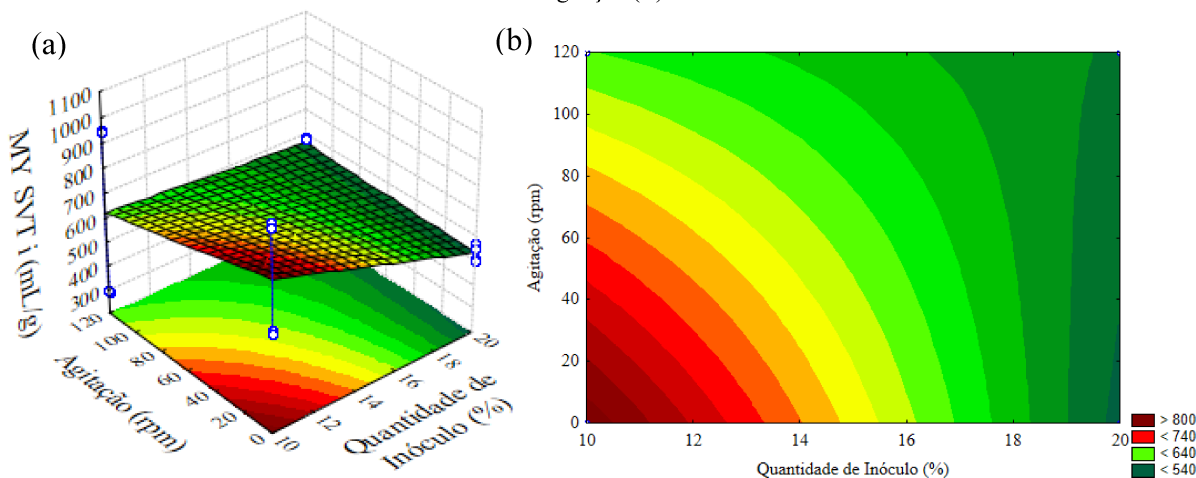
As Figuras 26, 27 e 28 representam a superfície de resposta (a) e o gráfico de contorno (b) para o $MY_{SV_{apl}}$ em função da quantidade de inóculo (A), agitação (B) e da DQO aplicada (C).

Figura 26: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para $MY_{SV_{apl}}$ em função da quantidade de inóculo (A) e da DQO aplicada (C)



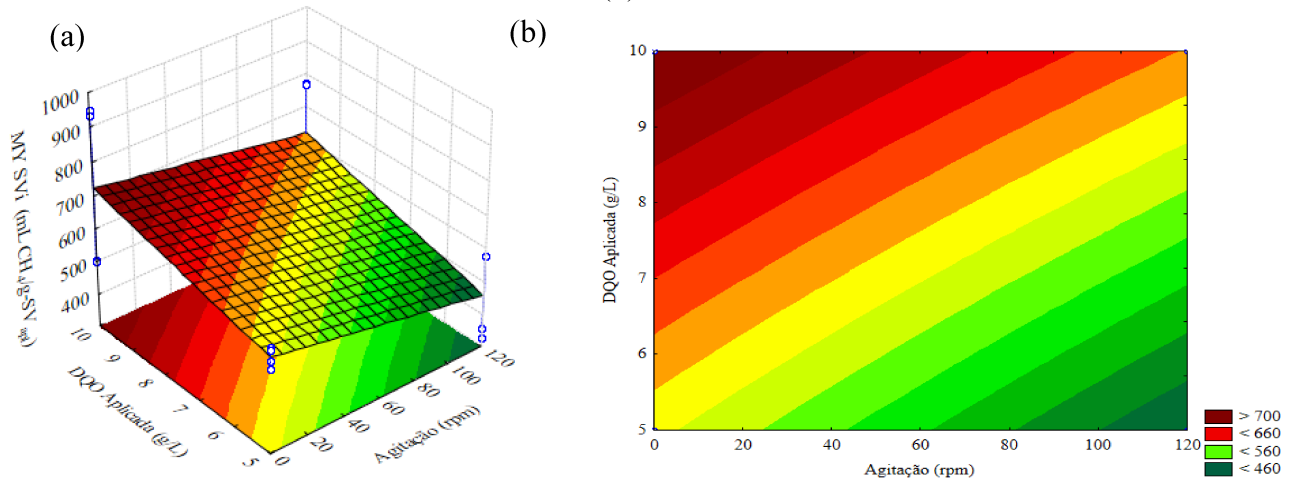
Fonte: Autor (2023)

Figura 27: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para $MY_{SV_{apl}}$ em função da quantidade de inóculo (A) e da agitação (B)



Fonte: Autor (2023)

Figura 28: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para MY_{SVapl} em função da agitação (B) e da DQO aplicada (C)



Fonte: Autor (2023)

Através da análise da superfície de resposta e do gráfico de contorno a partir da Figura 26 é possível verificar que rendimento volumétrico de produção de metano em relação à biomassa aplicada pode ser maximizado em regiões com valores de percentual de inóculo próximos de 10% e DQO ligeiramente próxima a 10 g/L. Já em relação aos efeitos da quantidade de inóculo (A) e da agitação (B) (Figura 27), nota-se que o MY_{SVapl} máximo pode ser alcançado em regiões com quantidade de inóculo próximas a 10% para condições sem agitação 0 rpm). Ainda, analisando a superfície de resposta para o rendimento de produção de metano em função da agitação (B) e da DQO aplicada (C) (Figura 28), é possível verificar que os valores máximos de MY_{SVapl} podem ser alcançados em regiões com valores de DQO próximas a 10g/L e sem agitação.

Na Tabela 26 estão descritos os valores dos coeficientes de regressão para as variáveis A, B e C, uma vez que os efeitos das mesmas foram significativos para os rendimentos volumétricos por biomassa aplicada.

Tabela 26: Coeficientes de regressão, erros padrão e significados estatísticos obtidos para MY_{SVapl} em função de A, B e C.

Resposta	Coefficiente	Estimativa	Erro padrão	Valor-p
MY_{SVapl}	Termo Independente	-228,056	28,39711	0,000042
	A	45,161	1,72674	0
	B	-3,878	0,18912	0
	C	165,864	3,45348	0
	AB	0,175	0,00868	0
	AC	-9,241	0,20825	0
	BC	0,039	0,01735	0,046635

Fonte: Autor (2023)

Assim, podemos escrever a seguinte Equação (5.3.3.2):

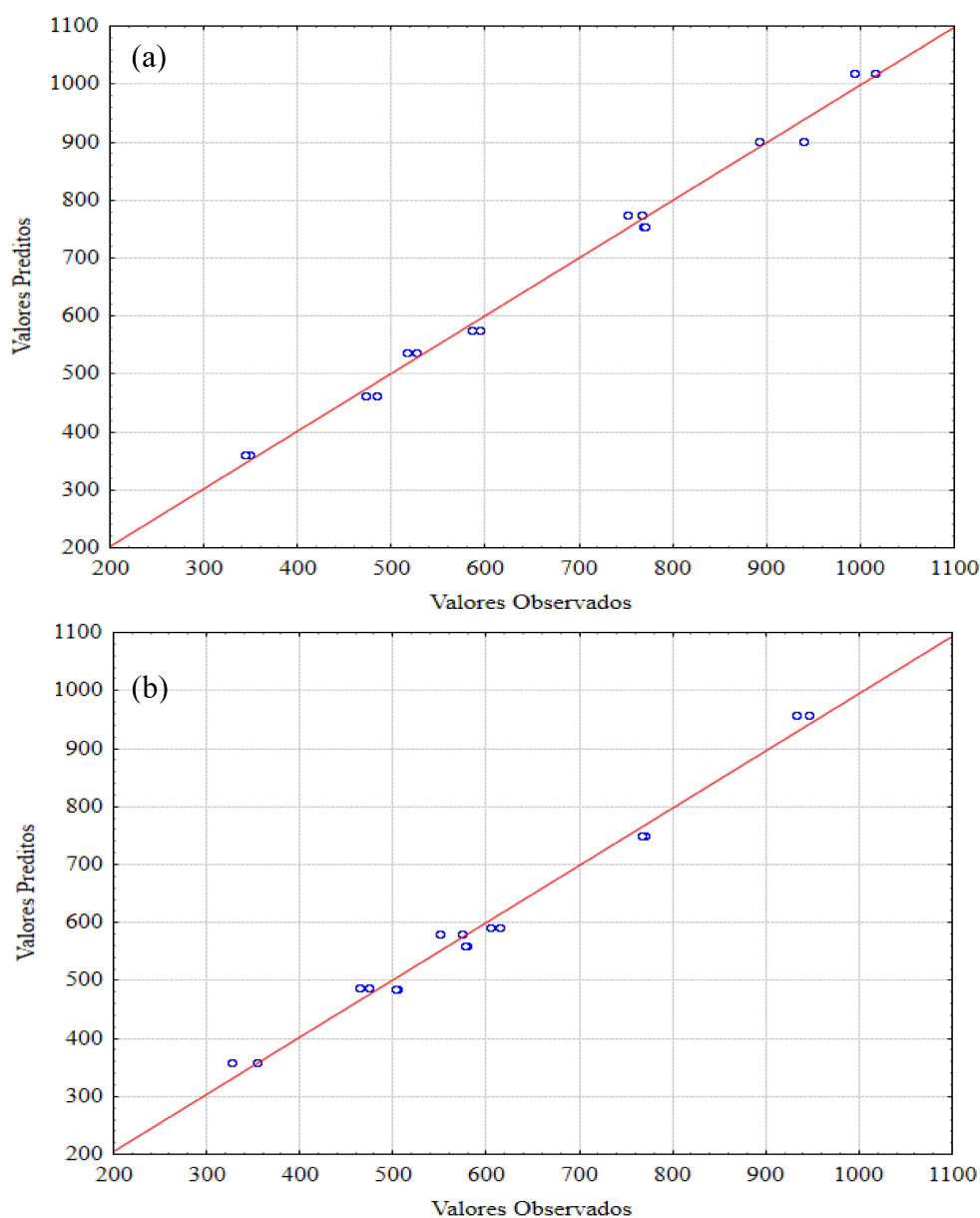
$$MY_{SVapl} = -228,056 + 45,161A - 3,878B + 165,864C + 0,175AB - 9,241AC + 0,039BC$$

$$R^2 = 0,9866 \quad (5.3.3.2)$$

A Figura 29 apresenta o gráfico de valores preditos e observados para: (a) MY_{DQOapl} e (b) MY_{SVapl} .

A partir do gráfico, foi possível observar que os valores dos modelos se aproximaram dos valores reais para ambos os rendimentos.

Figura 29: Gráfico de valores preditos X valores observados para: (a) MY_{DQOapl} e (b) MY_{SVapl} .



Fonte: Autor (2023)

Na Tabela 27 são apresentados os resultados de taxa de produtividade volumétrica específica de CH_4 , em relação à carga (DQO_{apl}) e biomassa aplicada (SV_{apl}).

Tabela 27: Taxa de produtividade volumétrica específica de CH_4 na Etapa 2

Parâmetros	Unidades	Rp1	Rp2	Rp3	Rp4	Rp5	Rp6	Rp7	Rp8
	mL								
$\text{MYPR}_{\text{DQO}_{\text{apl}}}$	$\text{CH}_4/\text{gDQO}_{\text{apl.d}}$	6,17	9,07	3,70	9,20	5,93	5,22	6,54	5,69
	mL								
$\text{MYPR}_{\text{SV}_{\text{apl}}}$	$\text{CH}_4/\text{gSV}_{\text{apl.d}}$	6,37	5,08	3,64	5,81	7,34	5,51	6,53	5,12
$\text{MYPR}_{\text{DQO}_{\text{apl}}}$, $\text{MYPR}_{\text{SV}_{\text{apl}}}$ - Taxa de produtividade volumétrica por carga e biomassa aplicada									

Fonte: Autor (2023)

A partir da Tabela 27, é possível verificar que o reator Rp2 apresentou a maior taxa de produtividade volumétrica específica em relação à DQO aplicada (9,07 mL $\text{CH}_4/\text{gDQO}_{\text{apl.d}}$), sendo este valor aproximadamente 2,45 vezes maior que a taxa de produtividade específica do reator que apresentou a menor taxa (Rp3). Fernández et al. (2015) avaliaram a digestão anaeróbia de soro de queijo em reator batelada termofílico (55°C) e relataram uma taxa de produtividade volumétrica específica de 10,5 mL $\text{CH}_4/\text{gDQO}_{\text{apl.d}}$. Esses valores são próximos aos encontrados nesse estudo.

Considerando a taxa de produtividade volumétrica específica em termos de sólidos voláteis totais, o reator Rp5 apresentou o melhor resultado para taxa de produtividade volumétrica específica alcançando um valor de 7,34 mL $\text{CH}_4/\text{gSV}_{\text{apl}}$ e o reator Rp3 obteve menor taxa para o planejamento (3,64 mL $\text{CH}_4/\text{gSV}_{\text{apl}}$). Feng et al. (2013) estudaram a influência de diferentes razões para substrato/inóculo a partir da digestão de resíduos da produção de vinagre. A maior taxa de produtividade volumétrica específica de 4,04 mL $\text{CH}_4/\text{gSV}_{\text{apl.d}}$ foi obtido a um razão S/I de 1. Além disso, as condições experimentais dos reatores Rp5 e Rp7 obtiveram maior taxa de produtividade específica devido algum efeito de mistura ou ausência de metabólitos que reduzissem a produção de metano.

Em relação as taxas de produtividade volumétricas específicas por carga aplicada ($\text{MYPR}_{\text{DQO}_{\text{apl}}}$), para os reatores com DQO 5g/L e sem agitação (Rp1 e Rp2), o aumento da porcentagem de inóculo de 10 para 20% aumentou a taxa de produtividade específica por um

fator de 1,47. O mesmo comportamento foi observado para os reatores com DQO 5g/L com agitação 120 rpm (Rp3 e Rp4) uma vez que a taxa de produtividade específica foi aumentando por um fator de 2,49 com o aumento da porcentagem de inóculo do meio. Já para os reatores com DQO 10g/L e sem agitação (Rp5 e Rp6), o aumento da porcentagem de inóculo de 10 para 20% reduziu a taxa de produtividade volumétrica específica por DQO aplicada por um fator de 0,88, sendo o mesmo comportamento observado pelos reatores com DQO 10g/L com agitação de 120 rpm (Rp7 e Rp8). Esse comportamento pode estar associado a relação entre a quantidade de substrato e do inóculo (S/I).

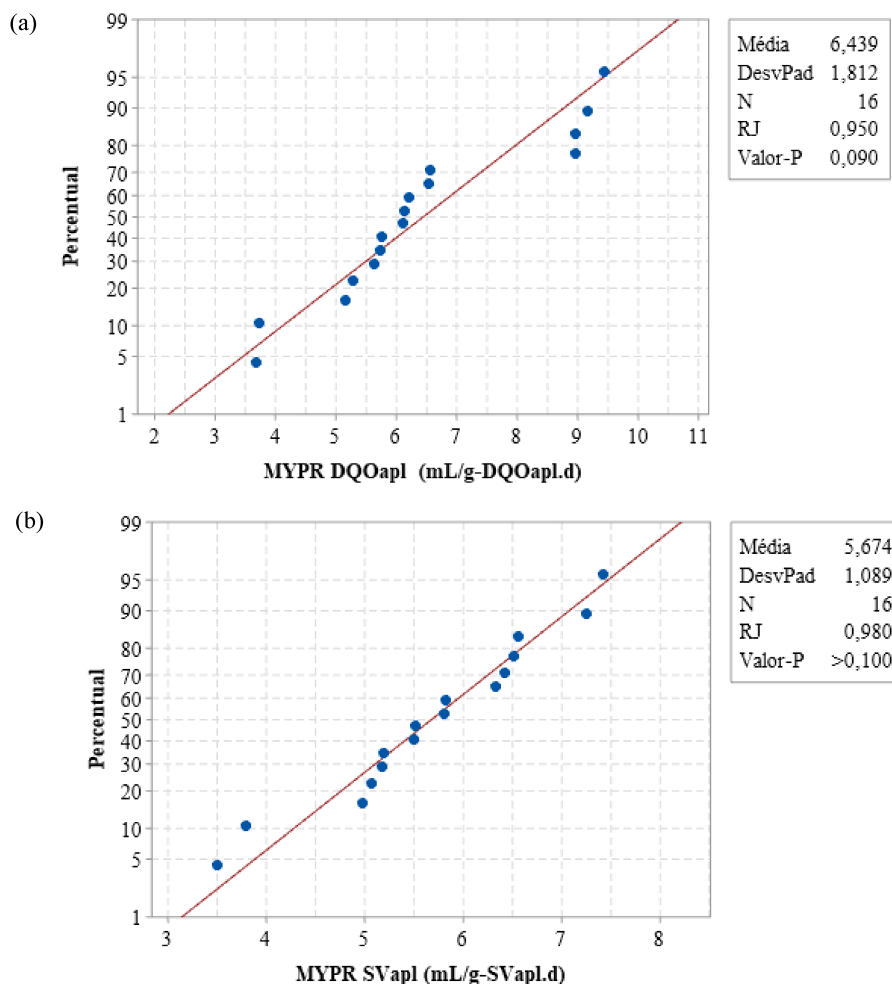
Ainda em relação à $MYPR_{DQO_{apl}}$, para os reatores com 10% de inóculo e sem agitação (Rp1 e Rp5) o aumento da DQO de 5 para 10g/L, reduziu a taxa de produtividade específica por um fator de 0,96. Para os reatores com 10% de inóculo e com agitação de 120 rpm (Rp3 e Rp7), houve um aumento da taxa de produtividade por um fator de 1,76, ao aumentar a concentração da DQO de 5 para 10g/L. Já para os reatores com 20% de inóculo e sem agitação (Rp2 e Rp6) um aumento da DQO resultou diminuição da taxa de produtividade por um fator de 0,56, sendo o mesmo comportamento observado para os reatores com 20% de inóculo e 120 rpm (Rp4 e Rp8).

Em relação às taxas de produtividade volumétricas específicas por biomassa aplicada ($MYPR_{SV_{apl}}$), para os reatores com DQO 5g/L e sem agitação (Rp1 e Rp2), o aumento da porcentagem de inóculo de 10 para 20% diminuiu a taxa de produtividade volumétrica específica de produção de metano por um fator de 0,85. Já para os reatores com DQO 5g/L com agitação 120 rpm (Rp3 e Rp4), a taxa de produtividade específica foi aumentada por um fator de 1,84 com o aumento da porcentagem de inóculo do meio. Para os reatores com DQO 10g/L e sem agitação (Rp5 e Rp6), o aumento da porcentagem de inóculo de 10 para 20% diminuiu a taxa de produtividade volumétrica específica por DQO aplicada por um fator de 0,64, sendo o mesmo comportamento observado pelos reatores com DQO 10g/L com agitação de 120 rpm (Rp7 e Rp8).

Ainda em relação à $MYPR_{SV_{apl}}$, para os reatores com 10% de inóculo e sem agitação (Rp1 e Rp5) o aumento da DQO de 5 para 10g/L, aumentou a taxa de produtividade volumétrica específica por um fator de 1,15. Para os reatores com 10% de inóculo e com agitação de 120 rpm (Rp3 e Rp7), houve um aumento da taxa de produtividade volumétrica específica por biomassa aplicada por um fator de 1,79, ao aumentar a concentração da DQO de 5 para 10g/L. Já para os reatores com 20% de inóculo e sem agitação (Rp2 e Rp6) um aumento da DQO resultou em um leve aumento da taxa de produtividade específica, sendo o comportamento inverso observado para os reatores com 20% de inóculo e 120 rpm (Rp4 e Rp8).

A Figura 30 apresenta o gráfico de probabilidade de distribuição normal dos dados de MY DQOapl (a) e MY SVapl(b) utilizando-se o Teste de Shapiro-Wilk.

Figura 30: Gráfico de probabilidade de distribuição normal dos dados de MYPR DQOapl (a) e MYPR SVapl(b)



Fonte: Autor (2023)

A partir da Figura 30 é possível verificar que os dados para MYPR DQOapl e MYPR SVapl possuem uma distribuição normal segundo o Teste de Shapiro-Wilk, uma vez que os valores de p são superiores a 0,05.

Na Tabela 28 são fornecidos os resultados obtidos da análise de variância (ANOVA) dos efeitos da quantidade de inóculo (A), agitação (B) e DQO aplicada (C) na taxa de produtividade volumétrica específica por carga aplicada (MYPR_{DQOapl}).

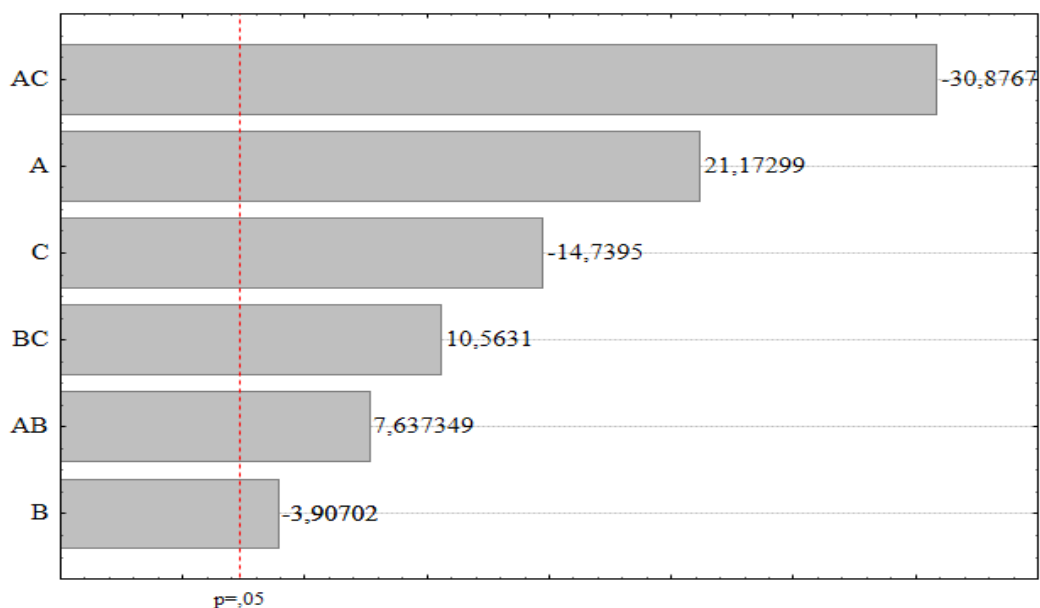
Tabela 28: ANOVA para os efeitos A, B e C sobre taxa de produtividade volumétrica específica por carga aplicada (MYPR_{DQOapl})

R² = 0,9576	GL	SQ	QM	Valor-F	Valor-p
Modelo	6	47,1358	7,856	33,84	0
A	1	11,7127	11,7127	50,46	0
B	1	0,3988	0,3988	1,72	0,222
C	1	5,6762	5,6762	24,45	0,001
AB	1	1,524	1,524	6,57	0,031
AC	1	24,9089	24,9089	107,31	0
BC	1	2,9152	2,9152	12,56	0,006
Resíduo	9	2,0891	0,2321		
Falta de ajuste	1	1,8801	1,8801	71,96	0
Erro Puro	8	0,209	0,0261		
Total	15	49,2249			

Fonte: Autor (2023)

De acordo com a Tabela 28 é possível verificar que os valores obtidos na ANOVA para os efeitos A, B e C sobre MYPR_{DQOapl} são estatisticamente significativos (95%) uma vez que todos os valores de p foram inferiores a 0,05. Além disso, é possível verificar que o valor de F para a regressão (MQregressão/MQresíduo) referente ao modelo (F-cal_{6,9}) é 33,84. Sabendo que o valor tabelado de F, no nível de 95% de confiança, é 3,37 (F-tab_{6,9}) para o modelo de regressão, podemos constatar que o mesmo é significativo e preditivo a partir do primeiro teste F, uma vez que o valor de F-cal_{6,9} é maior que o valor F-tab_{6,9}. Já analisando o F da falta de ajuste é possível verificar através da Tabela 28 que o valor de F calculado (F-cal_{1,8} = 71,96) para o modelo é muito maior que o valor do F tabelado (F-tab_{1,8} = 5,32), assim, o modelo de regressão não se ajusta bem aos dados.

A Figura 31 apresenta o gráfico de pareto dos efeitos A, B e C sobre o rendimento por carga aplicada (MYPR_{DQOapl}).

Figura 31: Gráfico de pareto dos efeitos A, B e C no $MYPR_{DQO_{apl}}$ 

Fonte: Autor (2023)

A partir da Figura 31 é possível verificar que as variáveis, bem como as interações entre as mesmas, são significativas para $MYPR_{DQO_{apl}}$, $p=0,05$. Além disso, é possível verificar que os efeitos do percentual da quantidade de inóculo (A) e da concentração de DQO aplicada (C) apresentam maior influência para taxa de produtividade volumétrica específica em relação à carga aplicada, sendo a interação AC o maior deles. Para a interação entre AC, C e B verifica-se um efeito negativo para taxa de produtividade volumétrica específica de CH_4 , assim quando os valores de AC, C e B passam de um menor nível para um maior nível, temos um efeito negativo no valor da taxa de produtividade volumétrica específica por DQO aplicada, já os fatores A, BC e AB têm um efeito contrário sobre a mesma.

As Figuras 32, 33 e 24 representam a superfície de resposta (a) e o gráfico de contorno (b) para o $MYPR_{DQO_{apl}}$ em função da quantidade de inóculo (A), agitação (B) e da DQO aplicada (C).

Figura 32: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para MYPR_{DQOapl} em função da quantidade de inóculo (A) e da DQO aplicada (C)

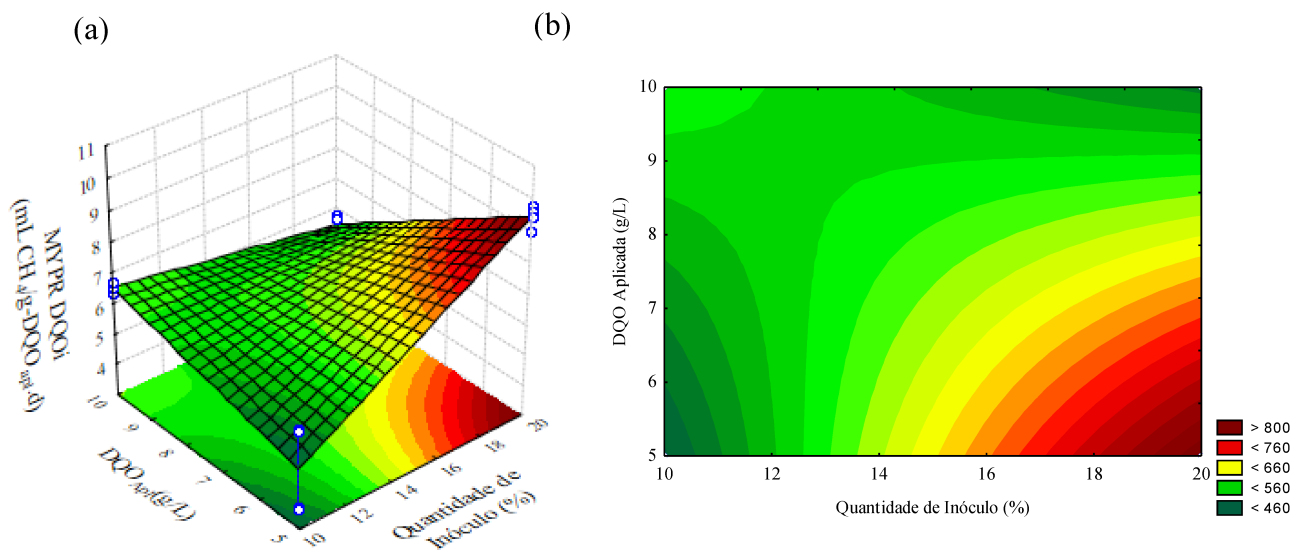


Figura 33: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para MYPR_{DQOapl} em função da quantidade de inóculo (A) e da agitação (B)

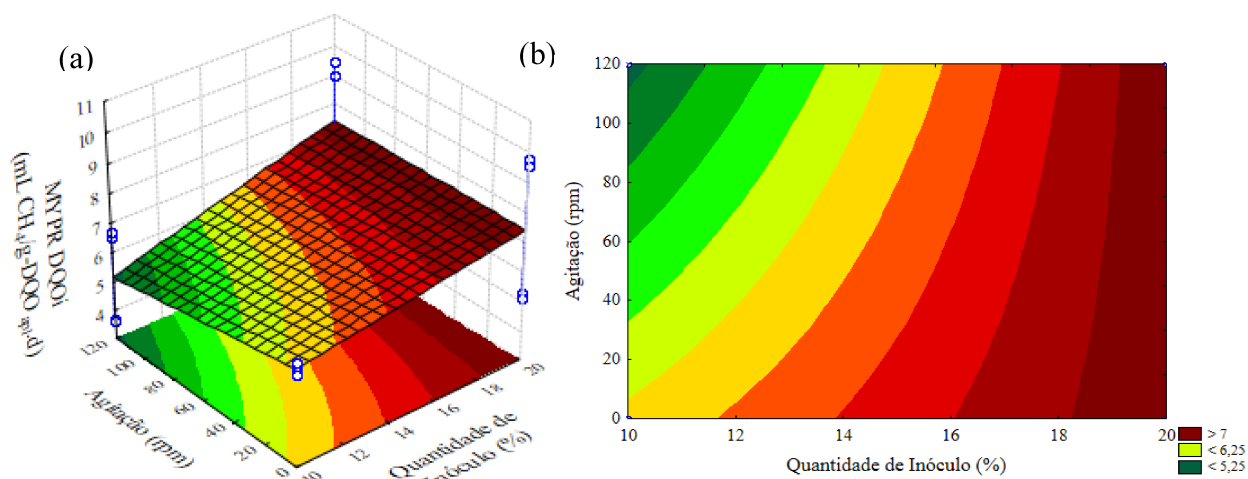
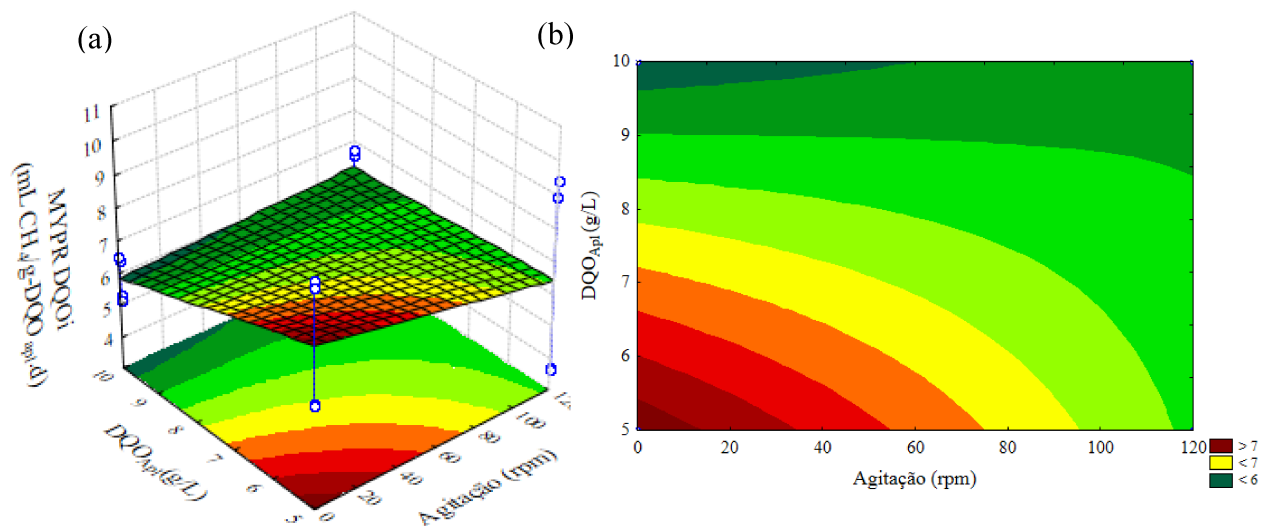


Figura 34: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para MYPR_{DQOapl} em função da agitação (B) e da DQO aplicada (C)



Através da análise da superfície de resposta e do gráfico de contorno a partir da Figura 32 é possível verificar que a taxa de produtividade volumétrica específica de metano em relação à carga aplicada pode ser maximizado em regiões com valores de percentual de inóculo maiores que próximos de 20% e DQO ligeiramente próximo a 5 g/L. Já em relação aos efeitos da quantidade de inóculo (A) e da agitação (B) (Figura 33), nota-se que o $MYPR_{DQOapl}$ máximo pode ser alcançado em regiões com quantidade de inóculo próximas a 20% para sistemas sem agitação, uma vez que sua influência mostrou-se pouco significativa em relação aos outros parâmetros. Além disso, analisando a superfície de resposta para o rendimento de produção de metano em função da agitação (B) e da DQO aplicada (C) (Figura 34), é possível verificar que os valores máximos de $MYPR_{DQOapl}$ são alcançados em regiões com valores de DQO próximas a 5g/L e agitação próxima a zero. Assim, é possível concluir que o reator com 5g/L de DQO, 20% de inóculo e sem agitação apresentam as melhores conduções para taxa de produtividade volumétrica específica de metano.

Na Tabela 29 estão descritos os valores dos coeficientes de regressão para as variáveis A, B e C, uma vez que os efeitos das mesmas foram significativos para as taxas de produtividade volumétricas específicas por carga aplicada.

Tabela 29: Coeficientes de regressão, erros padrão e significados estatísticos obtidos para $MYPR_{DQOapl}$, em função de A, B e C.

Resposta	Coeficiente	Estimativa	Erro puro	Valor-p
	Termo Independente	-3,20601	0,440818	0,000006
$MYPR_{DQOapl}$	A	0,85803	0,026805	0
	B	-0,03941	0,002936	0
	C	1,08828	0,05361	0
	AB	0,00103	0,000135	0,000062
	AC	-0,09982	0,003233	0
	BC	0,00285	0,000269	0,000002

Fonte: Autor (2023)

Assim, podemos escrever a seguinte Equação (5.3.3.3):

$$MYPR_{DQOapl} = -3,206 + 0,858A - 0,039B + 1,088C + 0,001AB - 0,099AC + 0,003BC$$

$$R^2 = 0,9576 \quad (5.3.1.3)$$

Na Tabela 30 são fornecidos os resultados obtidos da análise de variância (ANOVA) dos efeitos da quantidade de inóculo (A), agitação (B) e DQO aplicada (C) nas taxas de produtividade volumétricas específicas de metano por biomassa aplicada ($MYPR_{SVapl}$).

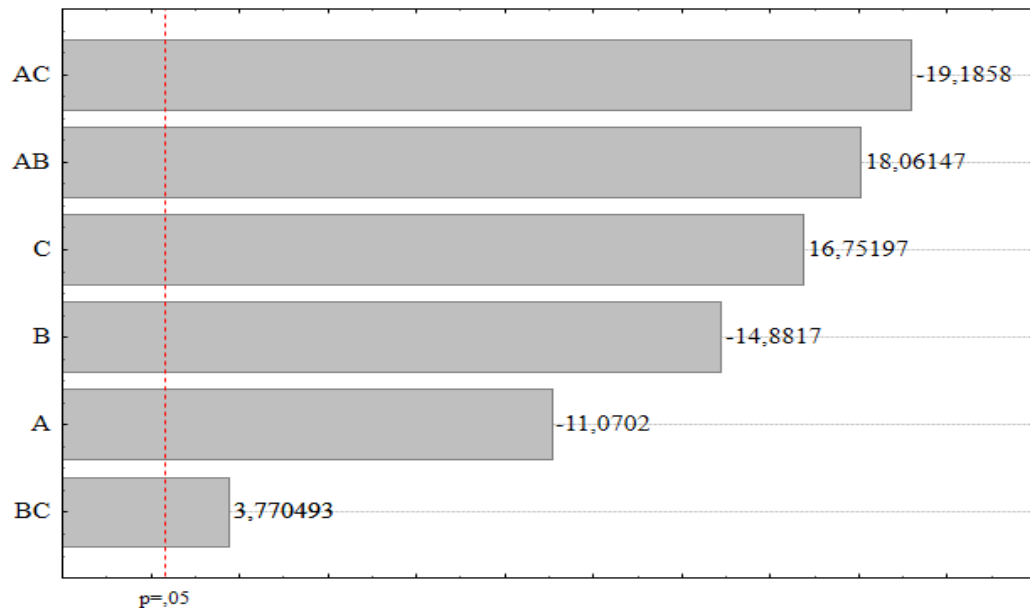
Tabela 30: ANOVA para os efeitos A, B e C sobre taxa de produtividade volumétrica específica por biomassa aplicada ($MYPR_{SVapl}$)

R² = 0,8637	GL	SQ	QM	Valor-F	Valor-p
Modelo	6	15,3685	2,56141	9,51	0,002
A	1	1,4127	1,41271	5,24	0,048
B	1	2,553	2,55299	9,48	0,013
C	1	3,235	3,23502	12,01	0,007
AB	1	3,7605	3,76055	13,96	0,005
AC	1	4,2433	4,24332	15,75	0,003
BC	1	0,1639	0,16389	0,61	0,045
Resíduo	9	2,4248	0,26942		
Falta de ajuste	1	2,3325	2,33254	202,34	0
Erro Puro	8	0,0922	0,01153		
Total	15	17,7932			

Fonte: Autor (2023)

De acordo com a Tabela 30 é possível verificar que os valores obtidos na ANOVA para os efeitos A, B e C sobre $MYPR_{SVapl}$ são estatisticamente significativos (95%) uma vez que todos os valores de p foram inferiores a 0,05. Além disso, é possível verificar que o valor de F para a regressão ($MQ_{regressão}/MQ_{resíduo}$) referente ao modelo ($F_{cal_{6,9}}$) é 9,51. Sabendo que o valor tabelado de F, no nível de 95% de confiança, é 3,37 ($F_{tab_{6,9}}$) para o modelo de regressão, podemos constatar que o mesmo é significativo a partir do primeiro teste F, uma vez que o valor de $F_{cal_{6,9}}$ é maior que o valor $F_{tab_{6,9}}$. Já analisando o F da falta de ajuste é possível verificar que o valor de F calculado ($F_{cal_{1,8}} = 202,34$) para o modelo é muito maior que o valor do F tabelado ($F_{tab_{1,8}} = 5,32$), assim, o modelo de regressão não se ajusta bem aos dados.

A Figura 35 apresenta o gráfico de pareto dos efeitos A, B e C sobre a taxa de produtividade volumétrica específica por biomassa aplicada ($MYPR_{SVapl}$).

Figura 35: Gráfico de pareto dos efeitos A, B e C no $MYPR_{SVapl}$ 

Fonte: Autor (2023)

A partir da Figura 35 é possível verificar que as variáveis A, B e C, bem como as interações entre as mesmas, são significativas para $MYPR_{SVapl}$. Além disso, é possível notar que os efeitos da concentração de DQO aplicada (C) e da interação da mesma com o percentual da quantidade de inóculo (A) apresentam maior influência para taxa de produtividade volumétrica específica de metano por biomassa aplicada, sendo a porcentagem de inóculo (fator C) e a interação entre o percentual de inóculo e a DQO aplicada (AC) os mais predominantes para o processo. Para a interação entre AC, A e B verifica-se um efeito negativo para $MYPR_{SVapl}$, assim quanto maior o valor de AC, A e B, menor a taxa de produtividade volumétrica específica, já os fatores C, AB e BC tem um efeito contrário sobre a mesma.

As Figuras 36, 37 e 38 representam a superfície de resposta (a) e o gráfico de contorno (b) para o $MYPR_{SVapl}$ em função da quantidade de inóculo (A), agitação (B) e da DQO aplicada (C).

Figura 36: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para MYPR_{SVapI} em função da quantidade de inóculo (A) e da DQO aplicada (C)

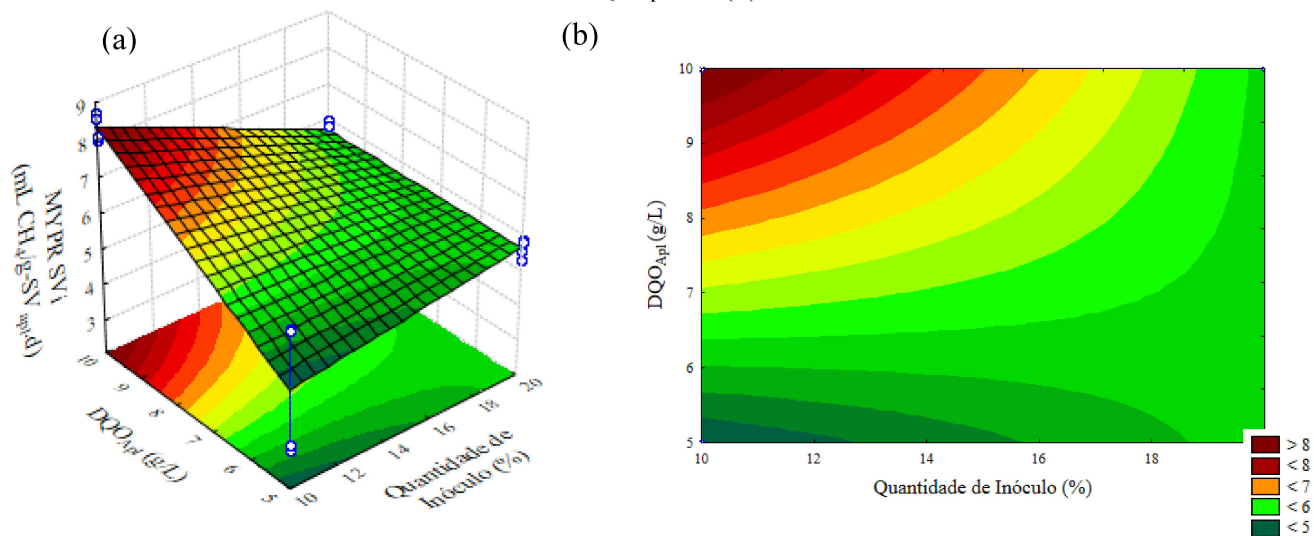


Figura 37: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para MYPR_{SVapI} em função da quantidade de inóculo (A) e da agitação (B)

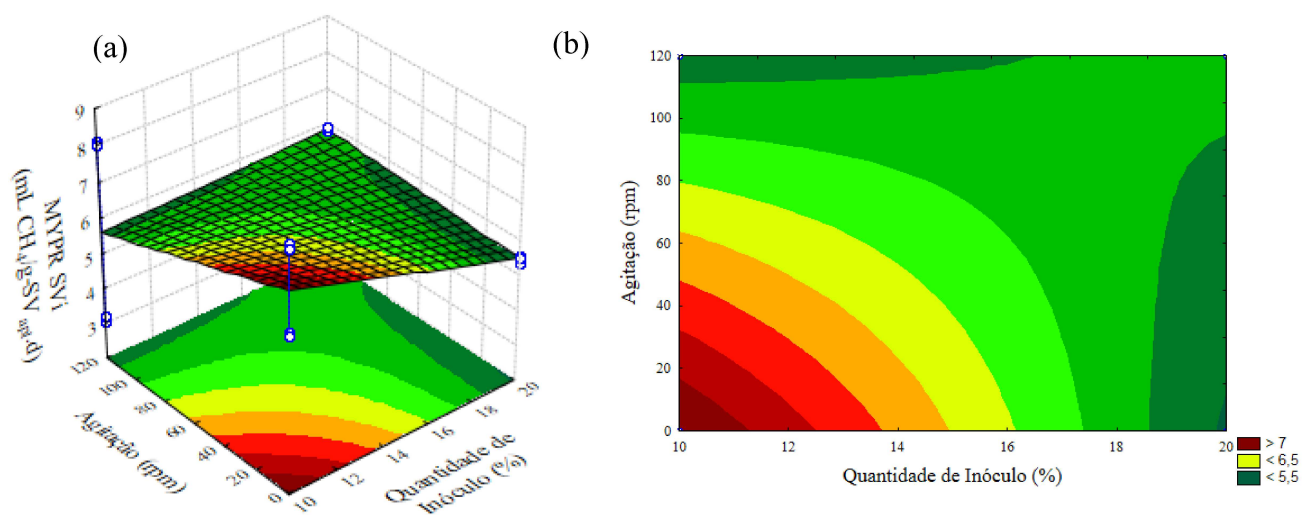
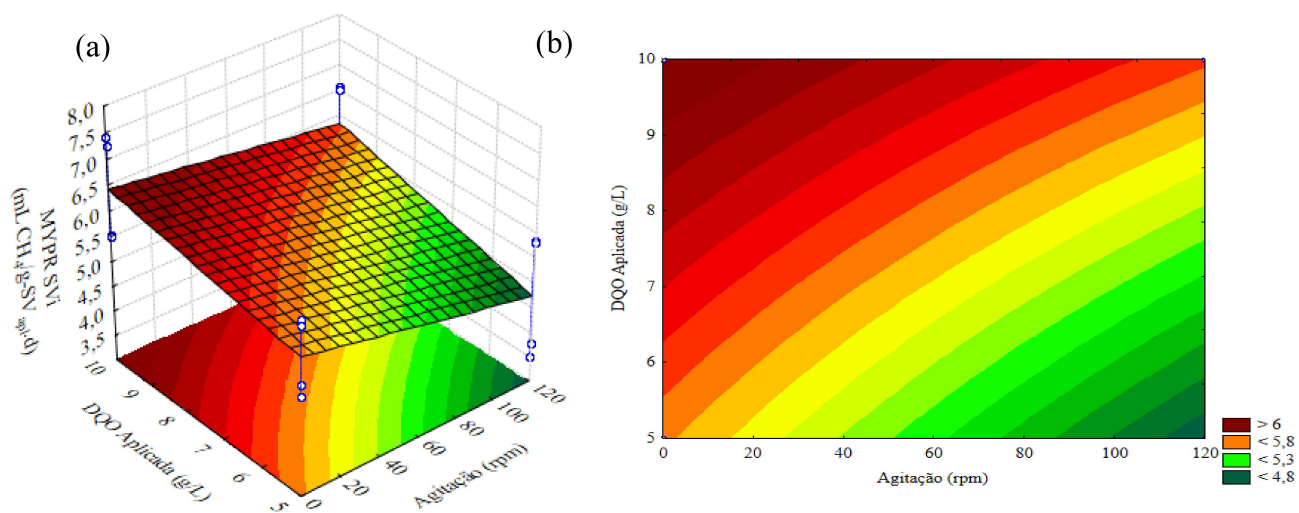


Figura 38: Superfície de resposta (a) e gráfico de contorno(b) para MYPR_{SVapI} em função da agitação (B) e da DQO aplicada (C)



Através da análise da superfície de resposta e do gráfico de contorno a partir da Figura 36 é possível verificar que a taxa de produtividade volumétrica específica de produção de metano em relação à biomassa aplicada pode ser maximizado em regiões com valores de percentual de inóculo próximos de 10% e DQO ligeiramente próxima a 10 g/L. Já em relação aos efeitos da quantidade de inóculo (A) e da agitação (B) (Figura 37), nota-se que o $MYPR_{SVapl}$ máximo pode ser alcançado em regiões com quantidade de inóculo próximas a 10% para condições sem agitação 0 rpm. Ainda, analisando a superfície de resposta para o rendimento de produção de metano em função da agitação (B) e da DQO aplicada (C) (Figura 38), é possível verificar que os valores máximos de $MYPR_{SVapl}$ podem ser alcançados em regiões com valores de DQO próximas a 10g/L e sem agitação.

Na Tabela 31 estão descritos os valores dos coeficientes de regressão para as variáveis A, B e C, uma vez que os efeitos das mesmas foram significativos para os rendimentos volumétricos por biomassa aplicada.

Tabela 31: Coeficientes de regressão, erros padrão e significados estatísticos obtidos para $MYPR_{SVapl}$ em função de A, B e C.

Resposta	Coefficiente	Estimativa	Erro puro	Valor-p
$MYPR_{SVapl}$	Termo Independente	2,738613	0,29281	0,000014
	A	0,1526	0,017805	0,000027
	B	-0,035958	0,00195	0
	C	0,757358	0,03561	0
	AB	0,001616	0,000089	0
	AC	-0,041199	0,002147	0
	BC	0,000675	0,000179	0,005462

Fonte: Autor (2023)

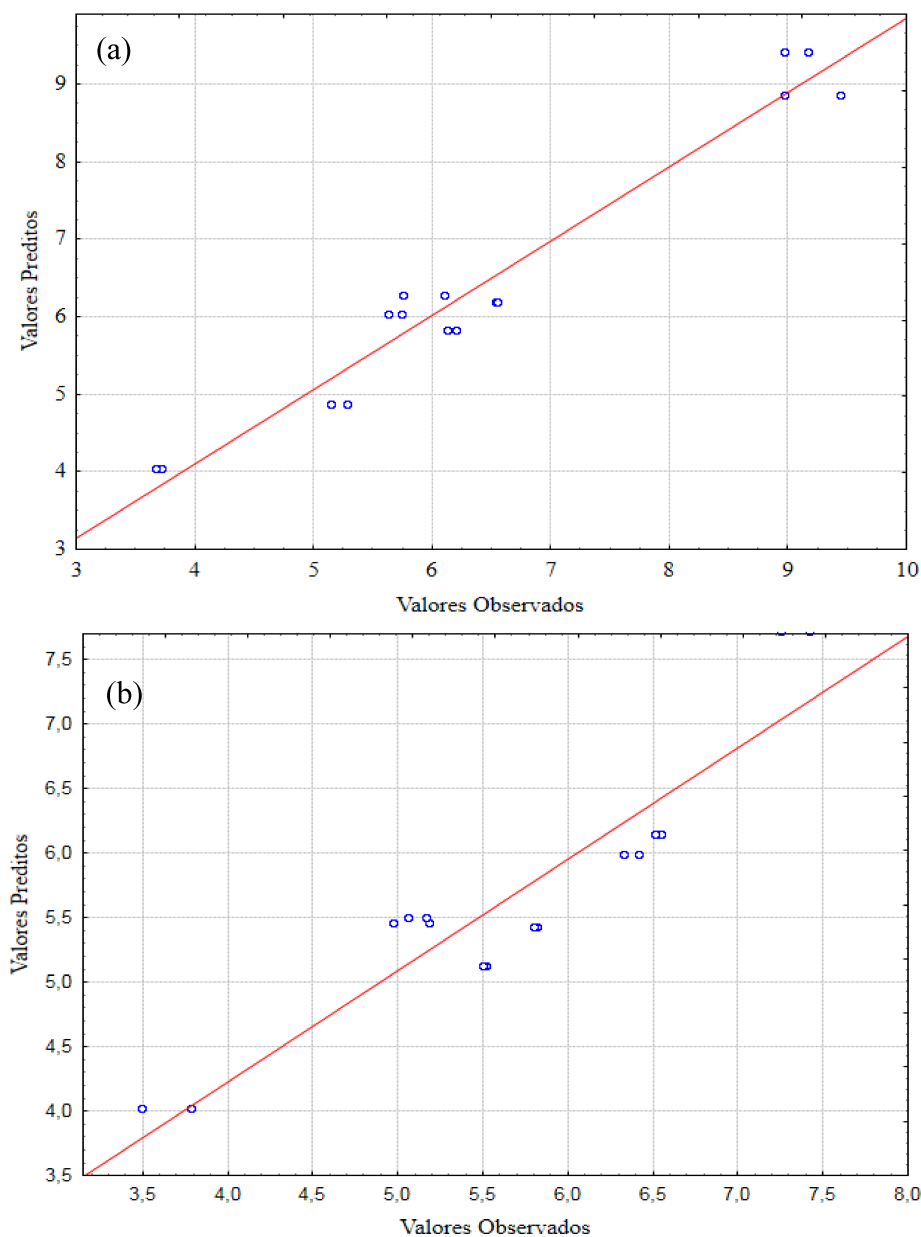
Assim, podemos escrever a seguinte Equação (5.3.3.4):

$$MYPR_{SVapl} = 2,738 + 0,153A - 0,036B + 0,757C + 0,001AB - 0,041AC$$

$$R^2 = 0,8637 \quad (5.3.3.4)$$

A Figura 39 apresenta o gráfico de valores preditos e observados para: (a) $MYPR_{DQOapl}$ e (b) $MYPR_{SVapl}$.

Figura 39: Gráfico de valores preditos X valores observados para: (a) $MYPR_{DQOapl}$ e (b) $MYPR_{SVapl}$.



Fonte: Autor (2023)

A partir do gráfico, foi possível observar que os valores dos modelos se aproximaram dos valores reais para ambos os rendimentos.

A partir da análise dos dados, sobre os efeitos dos fatores A, B e C, foi possível verificar que o fator agitação foi pouco significativo para as variáveis resposta: potencial máximo de produção de metano, rendimento e taxa de produtividade volumétrica específica tanto por carga aplicada, quanto por biomassa aplicada. Souza, Júnior e Ferreira (2005) avaliaram a biodigestão anaeróbia de dejetos de suínos em reatores em batelada com concentração inicial de sólidos

totais de 6%. Três grupos formados por oito biodigestores foram expostos a três temperaturas (25; 35 e 40 °C) e a dois níveis de agitação (com e sem) do substrato num período de 71 dias. Os resultados demonstraram que a agitação não interferiu significativamente na produção do biogás. Segundo Mantovan, Zenatti e Burin (2021), uma agitação inadequada pode promover distribuição não uniforme de substratos, enzimas e microrganismos, culminando na estabilização incompleta de resíduos, diminuição da produção de metano. Desta forma, a aplicação da agitação no presente estudo teve efeito negativo na produção acumulada de metano.

A partir do planejamento experimental para a respostas estudadas e da análise de desejabilidade dos dados fornecida pelo *software* Statistica 10.0 foi possível verificar que a condição ótima se deu no reator Rp5 (10% inóculo, sem agitação, 10g/L).

5.3.4 Validação experimental do modelo de superfície resposta

Para validar os modelos das repostas P_m , λ , MY_{DQOapl} , MY_{SVapl} , $MYPR_{DQOapl}$, $MYPR_{SVapl}$, foi realizado um ensaio na condição otimizada do planejamento fatorial 2^3 , fornecida pelo *software* Statistica 10.0 (reator Rp5 – 10% inóculo, sem agitação, 10g/L), com o intuito de averiguar se de fato a modelagem encontrada representa o comportamento real. A Tabela 32 apresenta valores observados versus valores preditos através das equações para resposta P_m , λ , MY_{DQOapl} , MY_{SVapl} , $MYPR_{DQOapl}$, $MYPR_{SVapl}$ para o ensaio de validação.

Tabela 32: Valores observados versus valores preditos - P_m , λ , MY_{DQOapl} , MY_{SVapl} , $MYPR_{DQOapl}$ e $MYPR_{SVapl}$.

Resposta	Experimental	Modelo	Erro relativo (%)	CV (%)
P_m	1423,71	1439,83	1,12	0,7961
λ	34,2	36,5	6,30	4,6007
MY_{DQOapl}	756,52	775,448	2,44	1,7473
MY_{SVapl}	1022,46	958,094	6,72	4,5961
$MYPR_{DQOapl}$	6,36	6,354	0,09	0,0667
$MYPR_{SVapl}$	8,6	7,738	11,14	7,4615
CV: Coeficiente de Variação				

Fonte: Autor (2023).

Tendo em vista os resultados apresentados na Tabela 32, para as variáveis resposta P_m , λ , MY_{DQOapl} , MY_{SVapl} , $MYPR_{DQOapl}$ e $MYPR_{SVapl}$ observa-se que o maior erro foi de 11,14% para $MYPR_{SVapl}$ e o menor foi de 0,09% para $MYPR_{DQOapl}$, apresentando assim desvio padrão pequeno para todas as respostas, uma vez que o coeficiente de variação (CV) é inferior a 10,

sendo então composto por dados mais homogêneos com menos variação entre si. Assim, os modelos experimentais das variáveis estudadas conseguem gerar respostas convergentes com os valores observados nos ensaios. Portanto, pode-se dizer que os modelos apresentados para P_m , λ , MY_{DQOapl} , MY_{SVapl} , $MYPR_{DQOapl}$, $MYPR_{SVapl}$ podem ser considerados satisfatórios.

5.3 Etapa 3: Reator com capacidade de 5L

5.3.1 Caracterização e eficiências de remoção de DQO e sólidos voláteis totais para o reator da Etapa 3.

A Tabela 32 apresenta a caracterização inicial e final das misturas de soro de queijo e resíduos de caprino investigadas, além das eficiências de remoção em termos de DQO e SV.

Tabela 33: Características iniciais e finais e eficiências de remoção no reator da Etapa 3

Parâmetro	Rp5 - 5L
DQO_{inicial} (g/L)	10,55 ± 0,32
DQO_{final} (g/L)	1,49 ± 0,15
E_{DQO} (%)	85,88 ± 0,68
SV_{inicial} (g/L)	8,33 ± 0,51
SV_{final} (g/L)	3,78 ± 0,35
E_{SV} (%)	54,60 ± 0,95
pH_{final}	7,14 ± 0,05

Fonte: Autor (2023).

O ensaio foi conduzido em DQO inicial constante (aproximadamente 10 gDQO/L). Após a digestão, as concentrações (DQO_{final}) foi de 1,49 gDQO/L. Além disso, a eficiência de remoção de matéria orgânica em termos de DQO foi de 85,88%.

Em relação ao teor de sólidos voláteis totais o valor inicial foi de 8,33 e ao fim do processo foi de 3,78. Assim, a remoção de SV, conforme apresentado na Tabela 32 foi de 54,60%.

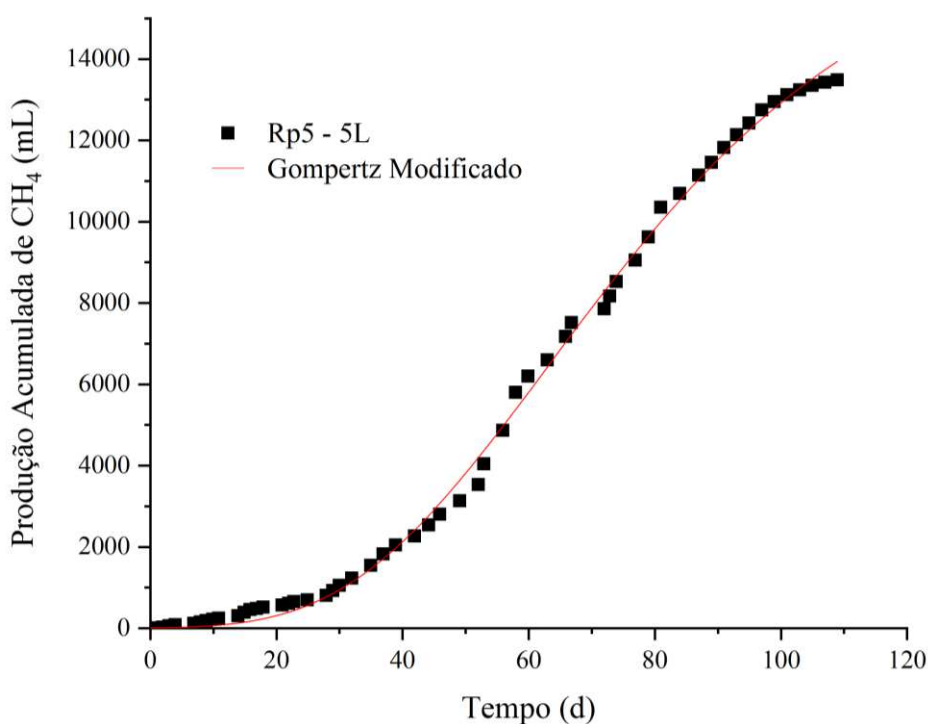
Nas condições experimentais analisadas, houve um pequeno aumento do pH em relação ao pH inicial estabelecido (7,0) com valor final de 7,14.

5.3.2 Produção de metano e parâmetros cinéticos

A Figura 40 apresenta os dados experimentais de produção acumulada de metano em relação ao tempo para a condição operacional adotada, bem como a curva de ajuste dos dados ao modelo de Gompertz Modificado. Além disso, na Tabela 33 são apresentados o valor final de produção volumétrica de metano e o tempo final para o reator.

De acordo com a Figura 40, em cerca de 109 dias de operação o reator produziu $13489,63 \pm 450,95$ mL-metano.

Figura 40: Produções cumulativas de metano ajustadas ao modelo de Gompertz Modificado para o reator da Etapa 3



Fonte: Autor (2023).

Tabela 34: Produções volumétricas finais de CH₄ para o reator da Etapa 3

Reator	Rp5 – 5L
Tempo final (d)	109
V _{final} CH ₄ (mL)	$13489,63 \pm 450,95$

Fonte: Autor (2023)

O modelo de Gompertz Modificado ajustou-se muito bem aos dados experimentais, com o R^2 de 0,9977. Na Tabela 34 são apresentados os parâmetros cinéticos obtidos com o modelo de regressão. O valor do potencial máximo de produção (P) foi de $17445,99 \pm 408,35$, sendo

esse valor cerca de 12,17 vezes o valor alcançado pelo reator Rp5 da Etapa 2. Assim, o aumento do volume de 300 mL para 5000 mL aumentou o potencial máximo de produção de metano por um fator de 12,17.

Tabela 35: Parâmetros cinéticos do Modelo de Gompertz Modificado para as condições da Etapa 3

Parâmetro	Rp5 – 5L
P_m (mL CH ₄)	17445,99 ± 408,35
R_m (mL CH ₄ /d)	208,34 ± 3,00
λ (d)	32,125 ± 0,48
R^2	0,9977
P_m - Potencial máximo de produção de CH ₄ ; R_m - Taxa máxima de produção de CH ₄ ; λ (d) - Duração da fase lag; R^2 - Coeficiente de regressão.	

Fonte: Autor (2023)

A taxa máxima de produção (R_m) foi 16 vezes maior que o valor alcançado pelo reator Rp5 da Etapa 2. Quanto à duração da fase lag, o reator Rp5-5L iniciou a produção exponencial de CH₄ ligeiramente mais rápido em comparação com o reator Rp5 da Etapa 2.

5.2.3 Rendimento e taxa de produtividade volumétrica específica de CH₄

Na Tabela 35 são apresentados os resultados de rendimento e taxa de produtividade volumétrica de CH₄, em relação à DQO e biomassa aplicada (SV).

Tabela 36: Parâmetros indicadores de desempenho para as condições avaliadas na Etapa 3

Parâmetros	Unidades	Rp5 – 5L
MMY_{DQOapl}	mL CH ₄ /gDQO _{apl}	511,50
MMY_{SVapl}	mL CH ₄ /gSV _{apl}	648,03
$MYPR_{DQOapl}$	mL CH ₄ /gDQO _{apl} .d	4,69
$MYPR_{SVapl}$	mL CH ₄ /gSV _{apl} .d	5,94
MY_{DQOapl} , MY_{SVapl} - Rendimentos volumétrico por carga e biomassa aplicada		

Fonte: Autor (2023)

Em relação ao reator Rp5, o aumento do volume de 300 mL para 5000 mL, reduziu o rendimento em relação à DQO aplicada por um fator de 0,67. Já em relação ao rendimento por sólidos voláteis aplicados, o rendimento reduziu por um fator de 0,63 quando o volume aumentou de 300 para 5000 mL.

Ainda em relação à Tabela 35, para taxa de produtividade volumétrica específica de CH₄ por carga aplicada, diminuiu por um fator de 0,72 e a taxa de produtividade específica em relação à biomassa aplicada reduziu por um fator de 0,69 quando o volume do reator aumentou de 300 para 5000 mL.

6. CONCLUSÃO

Em relação à primeira etapa (E1), os resultados indicaram que o uso conjunto dos resíduos de caprino e do soro de leite, foram favoráveis para a produção de metano. Assim, a codigestão pode ser viável tanto para o tratamento de um efluente poluidor ao meio ambiente e quanto para substrato verde, que podem ser coproduzidas em um mesmo local.

Para a monodigestão dos resíduos estudados, conclui-se que a produção acumulada de CH_4 na monodigestão do soro de leite foi de 294,75 mL- CH_4 (Rs1) se sobressaindo à do resíduo de caprino de 41,52 mL- CH_4 (Rs5). Já considerando a codigestão dos materiais, a melhor fração de substrato deu-se na conjuntura de 75 % do soro de leite e 25% do resíduo de caprino (Rs2), com uma produção volumétrica acumulada de 253,81 mL de CH_4 , ou seja, a presença do efluente do soro de leite foi essencial nesse processo. Além disso, os rendimentos de 319,89 $\text{CH}_4/\text{gDQO}_{\text{apl}}$ e 303,34 mL- $\text{CH}_4/\text{gSV}_{\text{apl}}$, foram alcançados nessa condição experimental. Ademais, os reatores Rs4 e Rs5 foram as condições experimentais que apresentaram os menores índices de produção de metano, provavelmente devido à faixa do pH ter aumentado, ficando em torno de 8,0, podendo ter provocado a restrição do crescimento microbiano.

Por meio do planejamento Simplex Laticce, observou-se que o modelo quadrático se mostrou mais representativo que o modelo linear, isso em comparação ao R^2 e também a partir dos testes F para o modelo e para a falta de ajuste, porém ambos foram estatisticamente significativos ($p < 0,05$). Verificou-se também que houve uma interação sinérgica entre SL e RC, contribuindo para a melhora do rendimento e da taxa de produtividade volumétrica específica de metano.

Com a intenção de melhorar a produção de metano e torná-la mais estável a partir da codigestão dos substratos envolvidos, o estudo utilizando a melhor proporção entre os substratos ($\text{SL}_{75}/\text{RC}_{25}$) juntamente com a variação da carga aplicada, agitação e porcentagem de inóculo no sistema foram adotados e aplicadas na segunda etapa (E2) do trabalho. Para esta etapa foi verificada uma melhora do rendimento da produção de metano em relação à Etapa 1, tendo o reator Rp5 (DQO 10g/L, sem agitação e 10% de inóculo) alcançado um rendimento volumétrico em relação aos SV aplicados de 939,45 mL- $\text{CH}_4/\text{gSV}_{\text{Apl}}$, sendo este valor 3 vezes maior que o rendimento apresentado pelo reator com melhor desempenho na Etapa 1.

A partir do planejamento experimental fatorial foi possível verificar que os rendimentos e potencial máximo de produção de metano, foram diretamente influenciados pela quantidade de inóculo e sua interação com DQO aplicada, e além disso, o fator agitação foi pouco significativo para as variáveis resposta, provavelmente devido a distribuição não uniforme de

substratos, enzimas e microrganismos no meio, reduzindo o rendimento de produção de metano.

Ademais na Etapa 3 foi possível verificar que o aumento do volume racional de 300 para 5000 mL aumentou o potencial máximo de produção de metano em termos de DQO e SV aplicados.

Portanto estes resultados são significativos para o processo de produção metano a partir da digestão anaeróbia dos resíduos empregados, tendo como justificativa a facilidade de condução e atendimento às estratégias de desenvolvimento sustentável, da minimização e tratamento de resíduos, numa evidente aproximação com as tecnologias verdes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACEVEDO, M. D.; MURILLO, L. M. U.; UREÑA, L. J. B.; FERRE, F. C. C.; MERCL, F., TLUSTOŠ, P. Sustainable and circular agro-environmental practices: A review of the management of agricultural waste biomass in Spain and the Czech Republic. **Waste Management & Research**. 2022. <https://doi.org/10.1177/0734242X221139122>
- ACHINAS, S.; LI, Y.; ACHINAS, V.; EUVERINK, G. J. W. Influence of sheep manure addition on biogas potential and methanogenic communities during cow dung digestion under mesophilic conditions. **Sustainable Environment Research**. v. 28, n. 5, p. 240 - 246, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2018.03.003>
- AMARAL, D.; SILVA, J. Whey in the industry: environmental and valorization impacts. **Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento**. p. 41-57, 2021. <https://doi.org/10.32749/nucleodoconhecimento.com.br/environmental-engineering-en/whey>.
- ANDRADE, M. M.; ALENCAR, B.R.; LEITE, N.P.; FIRMO, A.L.; DUTRA, E.D.; DE SÁ BARRETTO SAMPAIO, E.V.; MENEZES, R.S. Biogas production from co-digestion of different proportions of food waste and fresh bovine manure. **Biomass Conversion and Biorefinery**. v. 12, p. 2697 – 2704, 2020. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00833-8>
- ANTONELLI, J.; LINDINO, A.; RODRIGUES DE AZEVEDO, J. C.; NELSON, S.; SOUZA, M. DE; CREMONEZ, P. A.; ROSSI, E. Biogas production by the anaerobic digestion of whey. **Revista de Ciências Agrárias**. v. 39, n. 3, p. 463–467, 2016. <http://dx.doi.org/10.19084/RCA15087>
- ANUKAM, A.; MOHAMMADI, A.; NAQVI, M.; GRANSTRÖM, K. A review of the chemistry of anaerobic digestion: methods for accelerating and optimizing process efficiency. **Processes**. v. 7, 2019. <https://doi.org/10.3390/pr7080504>
- ASUNIS, F.; GIOANNIS, G.; DESSÌ, P.; ISIPATO, M.; LENS, P. N. L.; MUNTONI, A.; POLETTINI, A.; POMI, R.; ROSSI, A.; SPIGA, D. The dairy biorefinery: Integrating treatment processes for cheese whey valorisation. **Journal of Environmental Management**. v. 276, p. 111240, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111240>
- BATISTA, L. P. P.; PAULINETTI, A. P.; JÚNIOR, A. D. N. F.; ALBANEZ, R.; RATUSZNEI, S. M.; ETCHEBEHERE, C.; LOVATO, G.; RODRIGUES, J. A. D. Two-stage thermophilic anaerobic digestion of cheese whey: Process optimization, comparison with single-stage, and full-scale estimation. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**. v. 183, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.109260>
- BELLA, K.; RAO, P. V. Anaerobic co-digestion of cheese whey and septage: Effect of substrate and inoculum on biogas production. **Journal of Environmental Management**. v.

308, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114581>

BUDZIANOWSKI, M. W.; BRODACKAC, M. Biomethane storage: Evaluation of technologies, end uses, business models, and sustainability. **Energy Conversion and Management**. v. 141, p. 254 - 273, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.08.071>

CHARALAMBOUS, P.; VYRIDES, I. In situ biogas upgrading and enhancement of anaerobic digestion of cheese whey by addition of scrap or powder zero-valent iron (ZVI). **Journal of Environmental Management**. v. 280, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111651>

CHEN, J.; LI, X.; LIU, Y.; ZHU, B.; YUAN, H.; PANG, Y. Effect of mixing rates on anaerobic digestion performance of rice straw. **Nongye Gongcheng Xuebao/Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering**. v. 27, p. 144 - 148, 2011. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1002-6819.2011.z2.029>.

COELHO, R. J. S.; GABARDO, S.; MARIM, A. V. C.; BOLOGNESI, L. S.; PIMENTEL, N. J. F.; AYUB, M. A. Z. Porungo cheese whey: a new substrate to produce β -galactosidase. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**. v. 95, n. 4, 2023. <https://doi.org/10.1590/0001-3765202320200483>

CORATO, U. D. Agricultural waste recycling in horticultural intensive farming systems by on-farm composting and compost-based tea application improves soil quality and plant health: A review under the perspective of a circular economy. **Science of The Total Environment**. v. 738, p. 139840, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139840>

CORNELL, J. A. Experiments with mixture: Designs, models, and analysis of mixture data. John Wiley & Sons. 1990.

CREMONEZ, P. A.; TELEKEN, J. G.; MEIER, W. T. R.; ALVES, H. J. Two-Stage anaerobic digestion in agroindustrial waste treatment: A review. **Journal of Environmental Management**. v. 281, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111854>

CRUZ-SALOMÓN, A.; RÍOS-VALDOVINOS, E.; POLA-ALBORES, F.; LAGUNAS-RIVERA, S.; CRUZ-RODRÍGUEZ, R. I.; CRUZ-SALOMÓN, K. DEL C.; HERNÁNDEZMÉNDEZ, J. M. E.; DOMÍNGUEZ-ESPINOSA, M. E. Treatment of cheese whey wastewater using an expanded granular sludge bed (EGSB) bioreactor with biomethane production. **Processes**. v. 8, n. 8, 2020. <https://doi.org/10.3390/pr8080931>

CUCINA, M.; PEZZOLLA, D.; TACCONI, C.; GIGLIOTTI, G. Anaerobic co-digestion of a lignocellulosic residue with different organic wastes: Relationship between biomethane yield, soluble organic matter and process stability. **Biomass and Bioenergy**. v. 153, n. 106209, p. 0961-9534, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106209>

CUI, M; SHEN, J. Effects of acid and alkaline pretreatments on the biohydrogen production from grass by anaerobic dark fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 37, n. 1, p. 1120 - 1124, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.078>

DAREIOTI, M. A.; KORNAROS, M. Anaerobic mesophilic co-digestion of ensiled sorghum, cheese whey and liquid cow manure in a two-stage CSTR system: Effect of hydraulic retention time. **Bioresource Technology**. v. 175, p. 553-562, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.102>

DE FARIAS SILVA, C. E., GOIS, G. N. S. B., ABUD, A. K. S., AMORIM, N. C. S., GIROTTO, F., MARKOU, G.; AMORIM, E. L. Anaerobic Digestion: Biogas Production from Agro-industrial Wastewater, Food Waste, and Biomass. **In Prospects of Renewable Bioprocessing in Future Energy Systems**. v. 10, p. 431 - 470, 2019. https://doi.org/10.1007/978-3-030-14463-0_16

DERELI, R. K.; VAN DER ZEE, F. P.; OZTURK, I.; VAN LIER, J. B. Treatment of cheese whey by a cross-flow anaerobic membrane bioreactor: biological and filtration performance. **Environmental Research**. v. 168, p. 109 – 117, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.09.021>

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. Biogas from waste and renewable resources: An introduction. **Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co**. 2008. <https://doi.org/10.1002/9783527621705>

DICKSON, E.M.; RIGGIO, M.P.; MACPHERSON, L. A novel species-specific PCR assay for identifying *Lactobacillus fermentum*. **Journal of Medical Microbiology**. v. 54, p. 299- 303, 2005. <https://doi.org/10.1099/jmm.0.45770-0>

DÖLL, M. M. R.; FORESTI, E. Effect of the sodium bicarbonate in the treatment of vinasse in AnSBBR operated at 55 and 35°C. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**. v. 15, p. 275 - 282, 2010. <https://doi.org/10.1590/S1413-41522010000300011>

DOWNING, M. M. R; NEJADHASHEMI, A. P.; HARRIGAN, T. M.; WOZNICKI, S. A. Climate change and livestock: Impacts, adaptation, and mitigation. **Climate Risk Management**. v. 16, p. 145-163, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.crm.2017.02.001>

ESCALANTE, H.; CASTRO, L.; AMAYA, M. P.; JAIMES L.; ESTÉVEZ, J. J. Anaerobic digestion of cheese whey: Energetic and nutritional potential for the dairy sector in developing countries. **Waste Manag**. v. 71, p. 711-718, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.026>

FENG, L.; LI, Y.; CHEN, C.; LIU, X.; XIAO, X.; MA, X.; LIU, G. Biochemical methane potential (BMP) of vinegar residue and the influence of feed to inoculum ratios on biogas

production. **Bioresources**. v. 8, n. 2, p. 2487 - 2498, 2013.
<https://doi.org/10.15376/biores.8.2.2487-2498>

FENG, L.; WARD, A. J.; GUIXÉ, P. G.; MOSET, V.; MØLLER, H. B. Flexible biogas production by pulse feeding maize silage or briquetted meadow grass into continuous stirred tank reactors. **Biosystems Engineering**. v. 174, p. 239-248, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2018.07.013>

FERNANDES, G. F.; OLIVEIRA, R. A. D. Desempenho de processo anaeróbio em dois estágios (reator compartimentado seguido de reator UASB) para tratamento de águas residuárias de suinocultura. **Engenharia agrícola**. v. 26, n. 1, p. 243-256, 2006.
<https://doi.org/10.1590/S0100-69162006000100027>

FERNÁNDEZ, C.; CUETOS, M. J.; MARTÍNEZ, E. J.; GÓMEZ, X. Thermophilic anaerobic digestion of cheese whey: Coupling H₂ and CH₄ production. **Biomass and Bioenergy**. v. 81, p. 55–62, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.05.024>

FOX, P. F.; GUINEE, T. P.; COGAN, T. M.; MCSWEENEY, P. L. Whey and whey products. **In Fundamentals of cheese science**. p. 755 - 769, 2017.
https://doi.org/10.1007/978-1-4899-7681-9_22

GAMEIRO, T.; NOVAIS, R. M.; CORREIA, C. L.; CARVALHEIRAS, J.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A.; DUARTE, A. C.; CAPELA, I. Red mud-based inorganic polymer spheres: innovative and environmentally friendly anaerobic digestion enhancers. **Bioresource Technology**. v. 316, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123904>

GONZÁLEZ, L. M. L.; REYES, I. P.; ROMERO, O. R. Anaerobic co-digestion of sugarcane press mud with vinasse on methane yield. **Waste management**. v. 68, p. 139-145, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.016>

GREENE, P. J. Degradation and Biodegradation Standards for Biodegradable Food Packaging Materials. **Reference Module in Food Science**. 2019.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.22437-2>

HALLAJI, S. M.; KUROSHKARIM, M.; MOUSSAVI, S. P. Enhancing methane production using anaerobic co-digestion of waste activated sludge with combined fruit waste and cheese whey. **BMC Biotechnol**. v. 19, n. 1, 2019. <https://doi.org/10.1186/s12896-019-0513-y>.

HANUSZ, Z., TARASINSKA, J.; ZIELINSKI, W. Shapiro–Wilk Test with Known Mean. **REVSTAT - Statistical Journal**. v. 14, n. 1, p. 89 – 100. 2016.
<https://doi.org/10.57805/revstat.v14i1.180>

HASSANEIN, A.; KUMAR, A.N.; LANSING, S. Impact of electron-conductive nanoparticles additives on anaerobic digestion performance-a review. **Bioresource**

Technology. v. 342, n. 2, p. 126023, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126023>

HE, L.; HUANG, H.; ZHANG, Z.; LEI, Z. A Review of Hydrothermal Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Enhanced Biogas Production. **Current Organic Chemistry**. v. 19, p. 437 – 446, 2021. <https://doi.org/10.2174/1385272819666150119223454>

HIBBERT, D. B. Vocabulary of concepts and terms in chemometrics (IUPAC Recommendations 2016). **Pure and Applied Chemistry**. v. 88, p. 407 – 443, 2016. <https://doi.org/doi.org/10.1515/pac-2015-0605>

HOLLAS, C. E.; BOLSAN, A. C.; CHINI, A.; VENTURIN, B.; BONASSA, G.; CANDIDO, D.; ANTES, F. G.; STEINMETZ, R. L. R.; PRADO, N.V.; KUNZ, A. Effects of swine manure storage time on solid-liquid separation and biogas production: A life-cycle assessment approach. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 150, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111472>

HOLLIGER, C.; ASTALS, S.; DE LACLOS, H. F.; HAFNER, S. D.; KOCH, K.; WEINRICH, S. Towards a standardization of biomethane potential tests: a commentary. **Water Science and technology**. v. 83, n. 1, p. 247 - 250, 2021. <https://doi.org/10.2166/wst.2020.569>

HOLTER, P. Herbivore dung as food for dung beetles: elementary coprology for entomologists. **Ecological Entomology**. v. 41, n. 4, p. 367–377, 2016. <https://doi.org/10.1111/een.12316>

IMENI, M. S.; PELAZ, L.; CORCHADO-LOPO, C.; BUSQUETS, A. M.; PONSÁ, S.; COLÓN, J. Techno-Economic assessment of anaerobic co-digestion of livestock manure and cheese whey (Cow, Goat & Sheep) at small to medium dairy farms. **Bioresource Technology**. v. 291, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121872>

JASKO, J.; SKRIPSTS, E.; DUBROVSKIS, V.; ZABAROVSKIS, E.; KOTELENECS, V. Biogas production from cheese whey in two phase anaerobic digestion. **Eng Rural Develop Jelgava**. v. 26, p. 373 – 376, 2011. http://tf.llu.lv/.../069_Jasko.pdf

JO, Y.; KIM, J.; LEE, C. Continuous treatment of dairy effluent in a downflow anaerobic filter packed with slag grains: Reactor performance and kinetics. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. v. 68, p. 147–152, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.08.021>

KAINTHOLA, J.; KALAMDHAD, A. S.; GOUD, V. V. A review on enhanced biogas production from anaerobic digestion of lignocellulosic biomass by different enhancement techniques. **Process Biochemistry**. v. 84, p. 81-90, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.05.023>

KARKI, R.; CHUENCHART, W.; SURENDRA, K.C.; SHRESTHA, S.; RASKIN, L.; SUNG, S.; HASHIMOTO, A.; KHANAL, S. K. Anaerobic co-digestion: Current status and perspectives. **Bioresource Technology**. v. 220, 2021. <https://doi.org/doi:10.1016/j.biortech.2021.125001>

KASSONGO, J.; SHAHSAVARI, E.; BALL, A. S. Renewable energy from the solid-state anaerobic digestion of grape marc and cheese whey at high treatment capacity. **Biomass and Bioenergy**. v. 143, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105880>.

KAUR, H.; KOMMALAPATI, R. R. Optimizing anaerobic co-digestion of goat manure and cotton gin trash using biochemical methane potential (BMP) test and mathematical modeling. **SN Applied Sciences**. v. 3, p. 724, 2021. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04706-1>

KERNEBEEK, H. R. J. V.; OOSTING, S. J.; ITTERSUM, M.K V.; BIKKER, P.; IMKE, J. M. B. Saving land to feed a growing population: consequences for consumption of crop and livestock products. **The International Journal of Life Cycle Assessment**. v. 21, p. 677–687, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11367-015-0923-6>

KHANAL, K. S.; LU, F.; WONG, J. W. C.; WU, D.; OECHSNER, H. Anaerobic digestion beyond biogas. **Bioresource Technology**. v. 337, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125378>

KOTHARI, R.; KUMAR, V.; PATHAK, V. V.; TYAGI, V. V. Sequential hydrogen and methane production with simultaneous treatment of dairy industry wastewater: Bioenergy profit approach. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 42, n. 8, p. 4870–4879, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.163>

LAVAGNOLO, M.C.; GIROTTO, F.; RAFIEENIA, R.; DANIELI, L.; ALIBARDI, L. Two-stage anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste—effects of process conditions during batch tests. **Renewable Energy**. v. 126, p. 14 - 20, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.03.039>

LEE, J. Y.; WEE, D.; CHO, K. S. Effects of Volatile Solid Concentration and Mixing Ratio on Hydrogen Production by Co-Digesting Molasses Wastewater and Sewage Sludge. **Journal of microbiology and biotechnology**. v. 24, n. 11, p. 1542 – 1550, 2014. <https://doi.org/10.4014/jmb.1402.02025>.

LEITE, S. A. F.; LEITE, B. S.; FERREIRA, D. J. O.; BAÊTA, B. E. L.; DANGELO, J. V. H. The effects of agitation in anaerobic biodigesters operating with substrates from swine manure and rice husk. **Chemical Engineering Journal**. v. 451, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138533>

LI, Y.; ACHINAS, S.; ZHAO, J.; GEURKINK, B.; KROONEMAN, J.; EUVERINK, G. J. W. Co-digestion of cow and sheep manure: Performance evaluation and relative microbial

activity. **Renewable Energy**. v. 153, p. 553 - 563, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.02.041>

LI, Y.; CHEN, Y.; WU, J. Enhancement of methane production in anaerobic digestion process: A review. **Applied Energy**. v. 240, p. 120-137, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.243>

LIANHUA, L.; SHUIBIN, H.; YONGMING, S.; XIHUI, K.; JUNFENG, J.; ZHENHONG, Y.; DINGFA, L. Anaerobic co-digestion of Pennisetum hybrid and pig manure: A comparative study of performance and microbial community at different mixture ratio and organic loading rate. **Chemosphere**, v. 247, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125871>

LIN, M.; WANG, A.; REN L.; QIAO W.; WANDERA S. M.; DONG, R. Challenges of pathogen inactivation in animal manure through anaerobic digestion: a short review. **Bioengineered**. v. 13, n. 1, p. 1149-1161, 2022. <https://doi.org/10.1080/21655979.2021.2017717>

LINDMARK, J.; THORIN, E.; FDHILA, R. B.; DAHLQUIST, E. Effects of mixing on the result of anaerobic digestion: Review. **Renewable Sustainable Energy**. v. 40, p. 1030-1047, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.182>

LIU, L.; ZHANG, T.; WAN, H.; CHEN, Y.; WANG, X.; YANG, G.; REN, G. Anaerobic codigestion of animal manure and wheat straw for optimized biogas production by the addition of magnetite and zeolite. **Energy Conversion and Management**. v. 97, p. 132- 139, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.03.049>

LO, K. V.; LIAO, P. H.; CHIU, C. Mesophilic anaerobic digestion of a mixture of cheese whey and dairy manure. **Biomass**. v. 15, n. 1, p. 45 – 53, 1988. [https://doi.org/10.1016/0144-4565\(88\)90120-5](https://doi.org/10.1016/0144-4565(88)90120-5)

LOVATO, G.; ALBANEZ, R.; FONTES LIMA, D.M.; BRAVO, I.S.M.; ALMEIDA, W.A.; RATUSZNEI, S.M.; RODRIGUES, J.A.D. Application and environmental compliance of anaerobic sequencing batch reactors applied to hydrogen/methane bioenergy production. Capítulo 5 em: Wastewater Treatment: Processes, Management Strategies and Environmental/Health Impacts. ed.Hauppauge, NY.: Nova Science Publishers. p. 111-161, 2015. <https://doi.org/10.1007/n12010-018-2802-17>

LÜCKE, F. K. Utilization of microbes to process and preserve meat. **Meat Science**. v. 56, n. 2, p. 105–115, 2000. [https://doi.org/10.1016/s0309-1740\(00\)00029-2](https://doi.org/10.1016/s0309-1740(00)00029-2)

LUCKE, J. F. Book Review: Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building G.E.P. Box, W. G. Hunter, and J. S. Hunter New York: Wiley, 1978. **Applied Psychological Measurement**. v. 4, n. 3, p. 411 – 412, 1980.
<https://doi.org/10.1177/014662168000400313>

MABROUKI, J.; ABBASSI, M. A.; KHIARI, B.; JELLALI, S.; ZORPAS, A. A.; JEGUIRIM, M. The dairy biorefinery: Integrating treatment process for Tunisian cheese whey valorization. **Chemosphere**. v. 293, p. 133567, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133567>

MAINTINGUER, S. I.; FERNANDES, B. S.; DUARTE, I. C. S.; SAAVEDRA, N. K.; ADORNO, M. A. T.; VARESCHE, M. B. Fermentative hydrogen production by microbial consortium. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 30, p. 1 – 9, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.06.053>

MANTOVAN, F. M.; ZENATTI, D. C.; BURIN, E. L. K. Effect of Agitation on Anaerobic Co-Digestion of Swine Manure and Food Waste. **Brazilian Archives of Biology and Technology**. v. 64, 2021. <https://doi.org/10.1590/1678-4324-2021200102>

MARAGKAKI, A. E.; FOUNTOULAKIS, M.; KYRIAKOU, A.; LASARIDI, K.; MANIOS, T. Boosting biogas production from sewage sludge by adding small amount of agro-industrial by-products and food waste residues. **Waste Management**. v. 71, p. 605 - 611, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.016>

MASON, R.L.; GUNST, R. F.; HESS, J. L. Statistical Design and Analysis of Experiments, with Applications to Engineering and Science. 2. New Jersey, USA: John Wiley & Sons Inc., 1989. <https://doi.org/10.1002/0471458503>

MATTHEWS, C.; CRISPIE, F.; LEWIS, E.; REID, M.; TOOLE, P. W. O; COTTER, P. D. The rumen microbiome: a crucial consideration when optimising milk and meat production and nitrogen utilisation efficiency. **Gut Microbes**. v. 10, p. 115 - 132, 2019. <https://doi.org/10.1080/19490976.2018.1505176>.

MISHRA, S.; SINGH, P. K.; DASH, S.; PATTNAIK, R. Microbial pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biomethanation and waste management. **3 Biotech**. v. 8, p. 1-12, 2018. <https://doi.org/10.1007/s13205-018-1480-z>

MOHAMMADI, A.; NAQVI, M.; GRANSTRÖM, K. A review of the chemistry of anaerobic digestion: Methods of accelerating and optimizing process efficiency. **Processes**. v. 7, p. 504. 2019. <https://doi.org/10.3390/pr7080504>

MORENO-ANDRADE I, BUITRÓN G. Influence of the initial substrate to microorganisms concentration ratio on the methanogenic inhibition test. **Water Sci Technol**. v. 48, n. 6, p. 17-22, 2003. <https://doi.org/10.2166/wst.2003.0348>

NERY, V. D.; DAMIANOVIC, M. H.; MOURA, R. B; POZZI, E.; PIRES, E. C; FORESTI, E. Poultry slaughterhouse wastewater treatment plant for high quality effluent. **Water Science Technology**. v. 73, n. 2, p. 309 - 316, 2016. <https://doi.org/doi:>

10.2166/wst.2015.494

NESHAT, S. A.; MOHAMMADI, M.; NAJAFPOUR, G. D.; LAHIJANI, P. Anaerobic co-digestion of animal manures and lignocellulosic residues as a potent approach for sustainable biogas production. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**. v. 79, p. 308-322, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.137>

OHEMENG-NTIAMOAH, J.; DATTA, T. Perspectives on variabilities in biomethane potential test parameters and outcomes: A review of studies published between 2007 and 2018. **Science of The Total Environment**. v.664, p.1052 - 1062, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.088>

OJEDIRAN, O. J.; DAHUNSI, S. O.; ADERIBIGBE, V.; ABOLUSORO, S.; ADESULU-DAHUNSI, A. T.; ODEKANLE, E. L.; ODEJOBI, O. J.; IBIKUNLE, R. A.; OGUNWOLE, J. O. Valorization of Pennisetum purpureum (Elephant grass) and piggery manure for energy generation. **Fuel**. v. 302, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121209>

OLIVEIRA, C. A.; FUESS, L.; SOARES, L.; DAMIANOVIC, M. Thermophilic biohydrogen production from sugarcane molasses under low pH: Metabolic and microbial aspects. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 45, n. 7, p. 4182–4192, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.013>

OLUGBEMIDE, A. D.; IMASUEN, A. O.; OLEGHE, P. O.; EFOSA, J. O. Anaerobic co-digestion of fresh maize leaves with elephant grass. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**. v. 16, n. 1, p. 155 - 157, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.ja.2012.05.001>

ORANGUN, A.; KAUR, H.; KOMMALAPATI, R.R. Batch Anaerobic Co-Digestion and Biochemical Methane Potential Analysis of Goat Manure and Food Waste. **Energies**. v. 14, n. 7, p. 1952, 2021. <https://doi.org/10.3390/en14071952>

ORDAZ-DIAZ, L. A.; BAILON-SALAS, A. M. Molecular identification of microbial communities in the methane production from vinasse: **A review**. **BioResources**. v.15, n.2, p. 4528-4552, 2020. <https://doi.org/10.15376/biores.15.2.Diaz>

ORLANDO, M. Q.; BORJA, V. M. Pretreatment of Animal Manure Biomass to Improve Biogas Production: A Review. **Energies**. v. 13, 2020. <https://doi.org/10.3390/en13143573>

OWAMAH, H. I.; IKPESENI, S.C.; ALFA, M. I.; OYEBISI, S.O.; GOPIKUMAR, S.; OLUSEGUN, D. S.; ILABOR, S.C. Influence of inoculum/substrate ratio on biogas yield and kinetics from the anaerobic co-digestion of food waste and maize husk. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**. v. 16, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100558>

PAN-IN, S.; SUKASEM, N. Methane production potential from anaerobic co-digestions of

different animal dungs and sweet corn residuals. **Energy Procedia**. v. 138, p. 943-948, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.062>.

PASINI, G.; BACCIOLI, A.; FERRARI, L.; ANTONELLI, M.; FRIGO, S.; DESIDERI, U. Biomethane grid injection or biomethane liquefaction: a technical-economic analysis. **Biomass Bioenergy**. v. 127, n. 2, p. 105264, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105264>

PECAR, D.; POHLEVEN, F.; GORSEK, A. Kinetics of methane production during anaerobic fermentation of chicken manure with sawdust and fungi pre-treated wheat straw. **Waste Management**. v. 102, p. 170-178, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.10.046>

PÉREZ, J. R.; CELIS, L. B.; MORALES, M.; MONDRAGÓN, F. A.; RODRÍGUEZ, A. T.; FLORESA, E. R. Improvement of methane production at alkaline and neutral pH from anaerobic co-digestion of microalgal biomass and cheese whey. **Biochemical engineering journal**. v. 169, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2021.107972>

POCHWATKA, P.; KOWALCZYK-JUŚKO, A.; MAZUR, A.; JANCZAK, D.; PULKA, J.; DACH, J.; & MAZURKIEWICZ, J. Energetic and Economic Aspects of Biogas Plants Feed with Agriculture Biomass. **4th International Conference on Green Energy and Applications**. p. 130-133, 2020. <https://doi.org/10.1109/ICGEA49367.2020.239705>

QIN, Y.; HUANG, L.; JIANG, Q.; LU, T.; XIN, Y.; ZHEN, Y.; LIU, J.; SHEN, P. Anaerobic co-digestion of molasses vinasse and three kinds of manure: A comparative study of performance at different mixture ratio and organic loading rate. **Journal of Cleaner Production**. v. 371, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133631>

QUADROS, D.G., OLIVER, A. P.M., REGIS, U., VALLADARES, R., SOUZA, P.H.F., FERREIRA, E. J. Biodigestão anaeróbia de dejetos de caprinos e ovinos em reator contínuo de PVC flexível. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 14, n. 3, p. 326-332, 2010. <https://doi.org/10.1590/S1415-43662010000300014>

RIBERA-PI, J.; BADIA-FABREGAT, M.; CALDERER, M.; POLÁŠKOVÁ, M.; SVOJITKA, J.; ROVIRA, M.; JUBANY, I.; MARTÍNEZ-LLADÓ, X. Anaerobic Membrane Bioreactor (AnMBR) for the Treatment of Cheese Whey for the Potential Recovery of Water and Energy. **Waste and Biomass Valorization**. v. 0, n. 0, p. 0, 2020. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0482-8>

RICHARD, E. N.; HILONGA, A.; MACHUNDA, R. L.; NJAU, K. N. A review on strategies to optimize metabolic stages of anaerobic digestion of municipal solid wastes towards enhanced resources recovery. **Sustainable Environment Research**. v. 29, 2019. <https://doi.org/10.1186/s42834-019-0037-0>

RIGGIO, S.; TORRIJOS, M.; DEBORD, R.; ESPOSITO, G.; HULLEBUSCH, E. D. V.;

STEYER, J. P.; ESCUDIE, R. Mesophilic anaerobic digestion of several types of spent livestock bedding in a batch leach-bed reactor: substrate characterization and process performance. **Waste Management**. v. 59, p. 129 - 139, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.027>

ROCHA e SILVA, O. E. Produção de biogás a partir da codigestão anaeróbia de capim elefante com vinhaça em reator em batelada. 87 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) – Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2020.

RODRÍGUEZ, M. J. F.; PUNTANO, N. F.; MANCILLA-LEYTÓN, J. M.; BORJA, R. Batch mesophilic anaerobic co-digestion of spent goat batch mesophilic anaerobic co-digestion of spent goat straw bedding and goat cheese whey: Comparison with the mono-digestion of the two sole substrates. **Journal of Environmental Management**. v. 280, p. 111733, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111733>

SABATER, E. M.; MUÑOZ, M. G.; BONETE, P.; RODRIGUEZ, M.; GARCÍA, F. B. S.; MURCIA, M. D. P.; BUSTAMANTE, M. A.; LLUCH, D. B. L.; MORAL, R. Comprehensive management of dog faeces: composting versus anaerobic digestion. **Journal of Environmental Management**. v. 250, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109437>

SICCHIERI, I. M.; QUADROS, T. C. F.; BORTOLOTTI, M. A.; FERNANDES, F.; KURODA, E. K. Selection, composition, and validation of standard inoculum for anaerobic digestion assays. **Biomass and Bioenergy**. v. 164, 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106558>

SIDDIQUE, M. N. I.; KHALID, Z. B.; IBRAHIM, M. Z. B. Effect of additional nutrients on bio-methane production from anaerobic digestion of farming waste: feasibility & fertilizer recovery. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 8, n. 1, p. 103569, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103569>

SIRMACEKIC, E.; ATILGAN, A.; ROLBIECKI, R.; JAGOSZ, B.; ROLBIECKI, S.; GOKDOGAN, O.; NIEMIEC, M.; KOCIEĆKA, J. Possibilities of Using Whey Wastes in Agriculture: Case of Turkey. **Energies**. v. 15, p. 9636, 2022.
<https://doi.org/10.3390/en15249636>

SOUSA, S. P.; LOVATO, G.; ALBANEZ, R.; RATUSZNEI, S. M.; RODRIGUES, J. A. D. Improvement of Sugarcane Stillage (Vinasse) Anaerobic Digestion with Cheese Whey as its Co-substrate: Achieving High Methane Productivity and Yield. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. v. 189, n. 3, p. 987–1006, 2019. <https://doi.org/10.1007/s12010-019-03056-4>

SOUZA, C.; JÚNIOR, J.; FERREIRA, W. Anaerobic digestion of swine wastes under effect

of three temperatures and two substratum agitation levels: considerations about the departure phase. **Engenharia Agrícola**. v. 25, p. 530-539, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0100-69162005000200027>

SZAJA, A, MONTUSIEWICZ, A. Enhancing the co-digestion efficiency of sewage sludge and cheese whey using brewery spent grain as an additional substrate. **Bioresour Technology**. v. 291, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121863>.

SQUEO, G.; DE ANGELIS, D.; LEARDI, R.; SUMMO, C.; CAPONIO, F. Background, Applications and Issues of the Experimental Designs for Mixture in the Food Sector. **Foods**. v. 10, p. 1128, 2021. <https://doi.org/10.3390/foods10051128>

TENA, M.; LUQUE, B.; PEREZ, M.; SOLERA, R. Enhanced hydrogen production from sewage sludge by cofermentation with wine vinasse. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, p. 5977–5984, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.075>

TREU, L.; TSAPEKOS, P.; PEPRAH, M.; CAMPANARO, S.; GIACOMINI, A.; CORICH, V.; KOUGIAS, P. G.; ANGELIDAKI, I. Microbial profiling during anaerobic digestion of cheese whey in reactors operated at different conditions. **Bioresour Technology**. v. 275, p. 375–385, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.12.084>

VALENÇA, R.; SANTOS, L. A.; FIRMO, A.; SILVA, L.; LUCENA, T.; SANTOS, A.; JUCÁ, J. F. Influence of sodium bicarbonate (NaHCO₃) on the methane generation potential of organic food waste. **Journal of Cleaner Production**. v. 317, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128390>.

VAN, D.P.; FUJIWARA, T.; THO, B. L.; TOAN, P. P. S.; MINH, G. A. H. Review of anaerobic digestion systems for biodegradable waste: configurations, operating parameters, and current trends. **Environmental Engineering Research**. v. 25, n.1, p. 1 - 17, 2020. <https://doi.org/10.4491/eer.2018.334>

VILVERT, A. J.; JUNIOR, J. C.; BAUTITZ, I. R.; ZENATTI, D. C.; ANDRADE, M. G.; HERMES, E. Minimization of energy demand in slaughterhouses: Estimated production of biogas generated from the effluent. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**. v. 120, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109613>

VOLPI, M. P. C.; FUESS, L. T.; MORAES, B. S. Anaerobic co-digestion of residues in 1G2G sugarcane biorefineries for enhanced electricity and biomethane production. **Bioresour Technology**. v. 330, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124999>

WANG, Y.; WEI, W.; HUANG Q.S.; NI, B. J. Methane production from algae in anaerobic digestion: Role of corncob ash supplementation. **Journal of Cleaner Production**. v. 327, n. 2, p. 129485, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129485>

YAN, J. Q.; LIAO, P. H.; LO, K. V. Methane production from cheese whey. **Biomass**. v. 17, n. 3, p. 185–202, 1988. [https://doi.org/10.1016/0144-4565\(88\)90113-8](https://doi.org/10.1016/0144-4565(88)90113-8)

YITAYAL, A. A. Enhancement and Optimization Mechanisms of Biogas Production for Rural Household Energy in Developing Countries: a Review. **International Journal of Renewable Energy Development**. v. 4, n 3, p. 189-196, 2015. <https://doi.org/10.14710/ijred.4.3.189-196>

ZAHAN, Z.; OTHMAN, M. Z.; MUSTER, T. H. Anaerobic digestion/co-digestion kinetic potentials of different agro-industrial wastes: A comparative batch study for C/N optimisation. **Waste Management**. v. 71, p. 663 - 674, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.08.014>

ZAHEDI, S.; GÜIZA, M. R.; ICARAN, P.; YUAN, Z.; PIJUAN, M. Optimization of free nitrous acid pre-treatment on waste activated sludge. **Bioresource Technology**. v. 252, p. 216-220, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.090>

ZHANG, J.; CHUANREN, Q.; WANG, Y.; LI, Y.; HAN, T.; GONG, X.; SHAN, M.; LI, G.; LUO, W. Enhancing biogas production from livestock manure in solid-state anaerobic digestion by sorghum-vinegar residues. **Environmental technology & innovation**. v. 26, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102276>

ZHANG, T.; LIU, L.; SONG, Z.; REN, G.; FENG, Y.; HAN, X.; YANG G. Biogas Production by Co-Digestion of Goat Manure with Three Crop Residues. **Plos One**. v. 8, 2013. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0066845>

ZHANG, W.; WANG, X.; XING, W.; LI, R.; YANG, T.; YAO, N.; LV, D. Links between synergistic effects and microbial community characteristics of anaerobic co-digestion of food waste, cattle manure and corn straw. **Bioresource technology**. v. 329, n. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124919>

ZHANG, Y.; LI, J.; LIU, F.; YAN, H.; LI, J.; ZHANG, X. Reduction of Gibbs free energy and enhancement of Methanosaeta by bicarbonate to promote anaerobic syntrophic butyrate oxidation. **Bioresource technology**. v. 267, p. 209 - 217, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.098>

ZHONG, J.; STEVENS, D. K.; HANSEN, C. L. Optimization of anaerobic hydrogen and methane production from dairy processing waste using a two-stage digestion in induced bed reactors (IBR). **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 40, n. 45, p. 15470–15476, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.085>

ZHOU, J.; ZHANG, Y.; KHOSHNEVISAN, B.; DUAN, N. Meta-analysis of anaerobic co-digestion of livestock manure in last decade: Identification of synergistic effect and optimization synergy range. **Applied Energy**. v. 282, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.116128>

ZHOU, M. M.; YAN, B. H.; WONG, J. W. C.; ZHANG, Y. Enhanced volatile fatty acids production from anaerobic fermentation of food waste: a mini-review focusing on acidogenic metabolic pathways. **Bioresour Technol.** v. 248, p. 68 - 78, 2018.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.121>

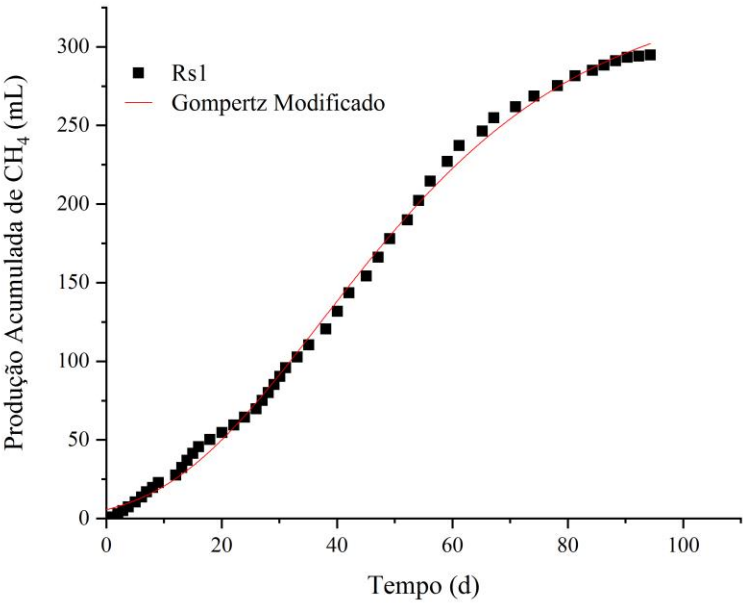
APÊNDICE I – DADOS DE PRODUÇÃO VOLUMÉTRICA DE CH₄ AO LONGO DO TEMPO E GRÁFICOS DE PRODUÇÃO ACUMULADA DE DE CH₄ PARA OS REATORES DA ETAPA 1.

Tabela 37: Dados de produção volumétrica de CH₄ ao longo do tempo para Etapa 1

Rs1			Rs2			Rs3			Rs4			Rs5		
Tempo (d)	CH ₄ Acumulado (mL)		Tempo (d)	CH ₄ Acumulado (mL)		Tempo (d)	CH ₄ Acumulado (mL)		Tempo (d)	CH ₄ Acumulado (mL)		Tempo (d)	CH ₄ Acumulado (mL)	
0	0,00	± 0,00	0	0,00	± 0,00	0	0,00	± 0,00	0	0,00	± 0,00	0	0,00	± 0,00
1,00	1,04	± 0,23	1,04	1,23	± 0,03	1,04	0,94	± 0,03	1,08	0,90	± 0,13	1,08	1,18	± 0,01
2,04	2,96	± 0,83	2,04	3,48	± 0,07	2,08	2,44	± 0,14	2,08	2,08	± 0,21	2,13	2,02	± 0,04
2,88	4,93	± 1,76	2,88	6,22	± 1,02	2,88	4,32	± 0,26	2,92	3,46	± 0,34	2,92	2,83	± 0,32
3,83	7,38	± 2,76	3,88	9,42	± 2,05	3,88	6,61	± 0,20	3,92	5,05	± 0,49	3,92	3,69	± 0,12
5,00	10,50	± 3,38	5,04	12,65	± 2,07	5,04	9,26	± 1,25	5,08	6,88	± 1,68	5,08	4,62	± 1,07
6,13	13,57	± 3,59	6,13	15,90	± 3,08	6,17	12,31	± 2,57	6,17	8,88	± 2,78	6,21	5,58	± 0,54
7,00	16,89	± 4,13	7,04	19,11	± 4,09	7,04	15,46	± 3,73	7,04	11,01	± 1,92	7,08	6,57	± 1,24
8,04	19,68	± 4,00	8,04	22,08	± 3,15	8,04	18,73	± 3,89	8,08	13,24	± 1,05	8,08	7,55	± 1,14
9,04	22,78	± 4,07	9,04	25,15	± 2,20	9,04	21,78	± 1,12	9,08	15,41	± 2,25	9,08	8,57	± 1,03
12,04	27,64	± 4,05	12,04	28,22	± 4,19	12,04	24,61	± 2,03	12,08	17,65	± 1,40	12,08	9,61	± 1,17
13,08	32,37	± 3,75	13,13	31,12	± 1,15	13,13	27,48	± 1,82	13,13	19,93	± 1,49	13,17	10,69	± 2,12
14,00	37,09	± 3,77	14,04	34,60	± 2,09	14,04	30,35	± 2,52	14,04	22,27	± 1,57	14,08	11,82	± 1,08
15,00	41,47	± 3,65	15,04	37,54	± 1,11	15,08	33,40	± 1,53	15,08	24,47	± 1,82	15,13	12,90	± 2,14
16,00	45,66	± 3,76	16,04	40,66	± 2,22	16,04	36,49	± 3,65	16,04	26,68	± 1,91	16,08	13,98	± 1,18
17,96	50,24	± 3,88	17,96	43,95	± 1,30	17,96	39,64	± 1,62	18,00	29,12	± 2,12	18,04	15,04	± 1,36
20,08	54,69	± 4,06	20,13	47,38	± 3,32	20,13	42,82	± 3,64	20,13	31,45	± 2,14	20,21	16,07	± 2,24
22,13	59,56	± 3,89	22,13	50,80	± 3,35	22,17	46,38	± 2,22	22,17	33,85	± 1,23	22,21	17,19	± 1,38
23,96	64,47	± 4,04	23,96	54,37	± 1,45	24,00	51,16	± 3,26	24,00	36,48	± 3,30	24,04	18,26	± 1,43
26,00	69,77	± 3,85	26,04	57,95	± 2,24	26,04	56,93	± 1,73	26,04	39,45	± 2,20	26,13	19,37	± 2,51
27,04	75,07	± 3,67	27,04	61,75	± 1,26	27,04	63,29	± 3,05	27,08	42,42	± 2,18	27,13	20,55	± 2,50

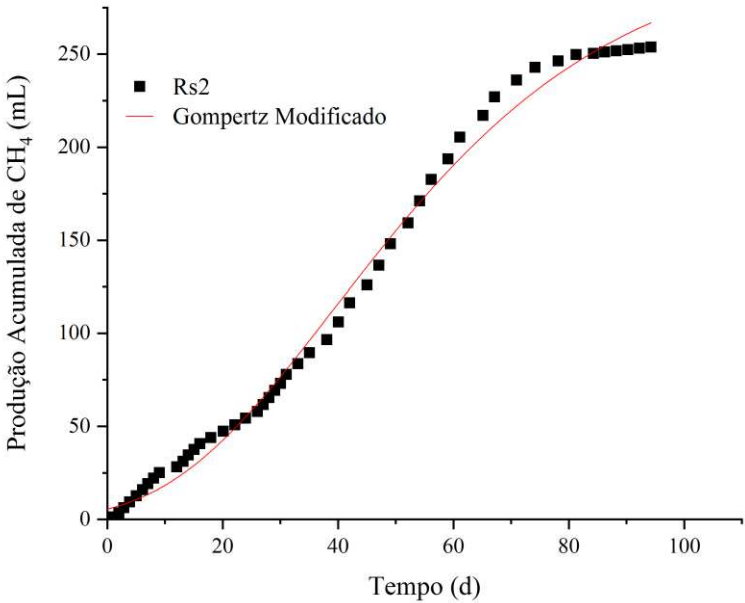
Rs1			Rs2			Rs3		Rs4		Rs5	
Tempo (d)	CH ₄ Acumulado (mL)		Tempo (d)	CH ₄ Acumulado (mL)		Tempo (d)	CH ₄ Acumulado (mL)	Tempo (d)	CH ₄ Acumulado (mL)	Tempo (d)	CH ₄ Acumulado (mL)
88,29	291,08	± 4,02	88,25	251,78	± 9,23						
90,29	293,40	± 3,93	90,25	252,46	± 11,12						
92,29	294,08	± 4,12	92,25	253,13	± 15,16						
94,29	294,75	± 5,19	94,25	253,81	± 12,84						

Figura 41: Produções acumulada CH₄ para Rs1 – Etapa 1



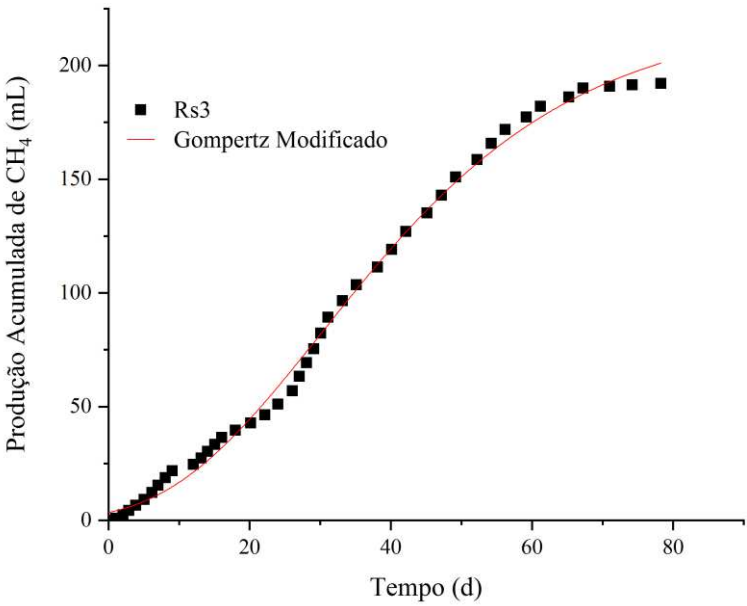
Fonte: Autor (2023).

Figura 42: Produções acumulada CH₄ para Rs2 – Etapa 1



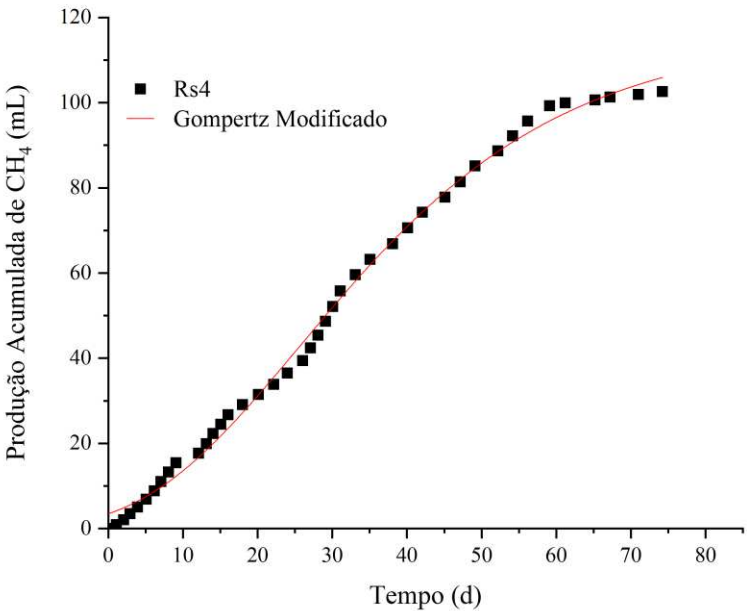
Fonte: Autor (2023).

Figura 43: Produções acumulada CH₄ para Rs3 – Etapa 1



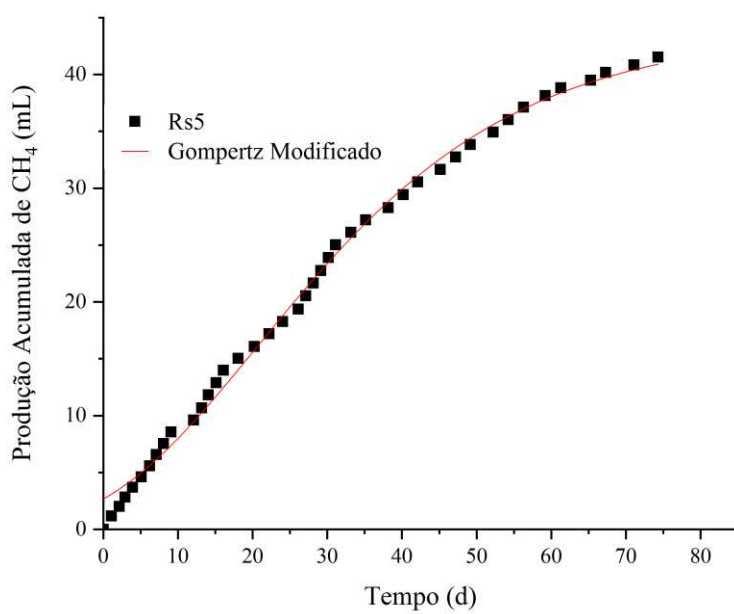
Fonte: Autor (2023).

Figura 44: Produções acumulada CH₄ para Rs4 – Etapa 1:



Fonte: Autor (2023).

Figura 45: Produções acumulada CH₄ para Rs5 – Etapa 1



Fonte: Autor (2023).

APÊNDICE II – DADOS DE PRODUÇÃO VOLUMÉTRICA DE CH₄ AO LONGO DO TEMPO E GRÁFICOS DE PRODUÇÃO ACUMULADA DE DE CH₄ PARA OS REATORES DA ETAPA 2.

Tabela 38: Dados de produção volumétrica de CH₄ ao longo do tempo para Etapa 2

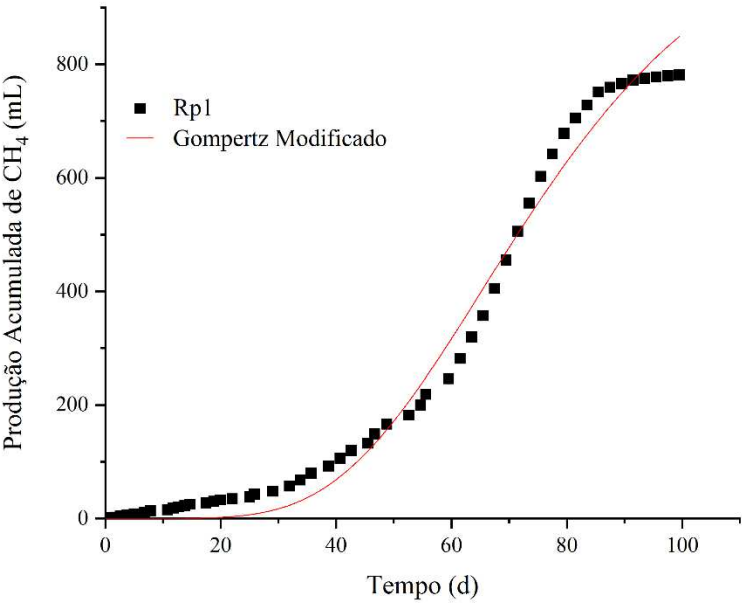
Rp1			Rp2			Rp3			Rp4			Rp5			Rp6			Rp7			Rp8		
Tem po (d)	CH ₄ Ac (mL)		Tem po (d)	CH ₄ Ac (mL)		Tem po (d)	CH ₄ Ac (mL)		Tem po (d)	CH ₄ Ac (mL)		Tem po (d)	CH ₄ Ac (mL)		Tem po (d)	CH ₄ Ac (mL)		Tem po (d)	CH ₄ Ac (mL)		Tem po (d)	CH ₄ Ac (mL)	
0,00	0,00 ± 0		0,00	0,00 ± 0		0,00	0,00 ± 0		0,00	0,00 ± 0,0		0,00	0,00 ± 0		0,00	0,00 ± 0		0,00	0,00 ± 0		0,00	0,00 ± 0	
0,71	0,83 ± 0,1		0,71	0,78 ± 0,1		1,00	0,97 ± 0,1		1,00	0,99 ± 0,2		1,00	1,12 ± 0,0		1,00	0,93 ± 0,0		1,04	1,17 ± 0,0		1,04	1,17 ± 0,1	
1,71	1,69 ± 0,2		1,71	1,87 ± 0,1		1,75	2,43 ± 0,1		1,71	2,22 ± 0,1		1,75	2,49 ± 0,0		1,79	2,30 ± 0,1		1,79	3,29 ± 0,2		1,79	3,56 ± 0,1	
2,67	2,76 ± 0,1		2,67	3,17 ± 0,4		2,71	4,80 ± 1,0		2,63	4,04 ± 0,2		2,67	4,48 ± 0,3		2,71	4,47 ± 0,2		2,71	6,09 ± 1,0		2,75	7,36 ± 1,5	
3,96	4,36 ± 0,1		3,92	4,86 ± 0,1		3,83	8,81 ± 1,1		3,75	5,92 ± 0,3		3,92	6,87 ± 0,3		3,96	8,05 ± 1,4		3,83	9,07 ± 2,1		3,96	12,0 ± 2,5	
5,08	6,03 ± 0,2		5,00	6,82 ± 1,6		5,13	12,8 ± 2,0		5,04	8,19 ± 1,1		5,21	9,54 ± 1,4		5,08	11,4 ± 2,3		5,17	12,16 ± 1,1		5,25	16,3 ± 1,3	
6,96	7,93 ± 1,0		6,79	9,33 ± 1,1		6,92	16,1 ± 2,1		6,83	10,9 ± 1,0		7,04	12,41 ± 1,3		7,00	16,3 ± 2,3		7,08	15,42 ± 1,3		7,13	20,6 ± 1,0	
7,96	9,90 ± 1,2		7,79	11,6 ± 2,1		7,92	18,9 ± 1,1		7,83	13,5 ± 1,6		8,04	15,54 ± 2,3		8,00	21,1 ± 3,4		8,08	18,08 ± 2,5		8,13	25,9 ± 1,0	
10,9	14,4 ± 3,7		10,7	15,6 ± 3,0		10,8	22,8 ± 1,2		10,7	15,5 ± 2,5		11,0	19,86 ± 1,3		11,0	27,3 ± 2,5		11,1	21,67 ± 2,3		11,2	30,8 ± 2,4	
6	2 ± 0		9	3 ± 7		3	0 ± 3		9	4 ± 8		4	4 ± 3		4	2 ± 5		3	1 ± 1		1	2 ± 2	
11,9	16,8 ± 3,6		11,7	19,8 ± 5,0		11,8	26,7 ± 2,1		11,7	18,2 ± 1,5		12,0	23,76 ± 1,5		12,0	32,4 ± 3,3		12,1	24,99 ± 1,7		12,2	35,9 ± 1,4	
6	0 ± 7		9	7 ± 7		3	0 ± 4		9	3 ± 4		4	4 ± 9		4	8 ± 6		3	4 ± 4		1	6 ± 9	
13,0	19,2 ± 3,8		12,8	24,1 ± 2,1		12,7	31,8 ± 1,3		12,6	20,3 ± 2,4		13,1	27,59 ± 1,8		13,0	38,3 ± 1,4		12,9	28,42 ± 2,5		13,1	40,9 ± 4,3	
8	3 ± 2		8	6 ± 4		1	3 ± 8		7	4 ± 1		3	2 ± 2		8	9 ± 8		6	6 ± 6		7	2 ± 0	
13,9	21,9 ± 3,6		13,6	29,2 ± 2,1		13,8	35,7 ± 3,3		13,7	22,7 ± 1,4		14,0	31,35 ± 1,8		14,0	42,8 ± 2,6		14,1	31,98 ± 2,7		14,2	45,6 ± 3,3	
2	5 ± 1		7	0 ± 1		3	1 ± 0		9	0 ± 0		8	8 ± 8		4	4 ± 1		3	6 ± 6		1	7 ± 3	
14,8	25,3 ± 3,8		14,6	33,4 ± 4,2		14,6	39,5 ± 1,2		14,6	25,1 ± 1,5		14,8	34,97 ± 1,9		14,8	48,7 ± 3,9		15,0	35,74 ± 3,6		15,0	51,1 ± 1,2	
3	2 ± 2		3	1 ± 8		7	9 ± 5		3	9 ± 2		8	5 ± 5		8	2 ± 6		0	0 ± 0		8	0 ± 0	

17,9	28,5	± 3,7	17,7	39,1	± 2,1	17,7	42,7	± 2,2	17,4	27,6	± 2,2	18,0	39,32	± 1,8	18,0	54,8	± 1,1	18,1	39,60	± 3,6	18,2	56,6	± 2,2
6	5	± 7	1	0	± 7	9	0	± 5	6	8	± 9	8		± 7	4	2	± 0	3		6	1	0	± 9
18,7	31,0	± 3,6	18,6	45,5	± 5,3	18,5	46,0	± 1,2	18,7	30,0	± 1,1	19,0	43,81	± 2,8	19,0	60,6	± 2,2	19,0	43,60	± 2,5	19,2	61,9	± 3,0
5	4	± 9	7	1	± 5	4	0	± 0	9	8	± 2	8		± 4	0	1	± 5	8		8	1	0	± 9
19,8	33,9	± 3,8	19,8	51,5	± 2,4	19,6	49,6	± 1,5	19,9	32,5	± 2,0	20,0	48,28	± 3,7	19,9	65,8	± 1,3	20,0	47,44	± 2,7	20,1	67,0	± 2,1
8	8	± 1	3	3	± 1	7	8	± 1	6	1	± 9	0		± 3	2	4	± 6	4		7	3	6	± 2
21,8	36,9	± 4,1	21,9	58,1	± 4,8	21,7	53,2	± 2,7	22,0	34,8	± 1,2	22,0	52,83	± 2,5	21,9	72,5	± 2,1	22,0	51,26	± 3,0	22,0	72,4	± 1,3
8	7	± 1	2	0	± 2	9	6	± 7	0	1	± 4	8		± 4	6	2	± 8	0		3	8	5	± 1
25,0	39,9	± 3,6	25,1	64,7	± 3,0	24,8	56,6	± 1,7	25,0	38,2	± 3,4	25,3	58,80	± 2,4	25,0	78,8	± 1,3	25,0	55,49	± 1,2	25,2	78,5	± 3,1
8	2	± 2	3	8	± 7	3	8	± 1	4	8	± 4	3		± 1	8	2	± 3	8		7	1	3	± 7
25,8	42,9	± 4,2	25,8	70,7	± 2,0	25,6	61,9	± 3,7	25,8	42,7	± 2,5	26,1	65,30	± 4,2	25,9	85,5	± 1,6	25,9	60,99	± 1,3	26,0	85,6	± 2,7
8	8	± 3	8	8	± 7	3	2	± 1	8	4	± 7	7		± 2	2	7	± 2	6		6	8	4	± 7
29,0	47,1	± 3,0	29,0	78,8	± 4,5	28,8	69,0	± 3,9	29,0	48,0	± 1,4	29,2	74,79	± 2,1	29,0	97,5	± 6,7	29,0	70,75	± 1,1	29,1	93,4	± 1,4
8	1	± 6	4	1	± 9	3	0	± 6	4	1	± 3	5		± 7	4	7	± 9	4		5	7	9	± 5
32,0	52,8	± 4,2	31,9	91,3	± 2,3	31,7	76,0	± 4,3	31,9	57,2	± 3,7	32,0	90,00	± 3,9	31,9	110,	± 7,1	31,9	83,24	± 2,7	32,0	107,	± 1,4
0	5	± 4	6	4	± 7	5	4	± 4	6	7	± 5	4		± 2	6	30	± 8	6		9	0	45	± 5
33,8	58,1	± 4,2	33,7	100,	± 6,9	33,8	82,9	± 2,9	33,7	68,1	± 2,1	33,9	106,1	± 3,2	33,8	124,	± 4,8	33,8	99,86	± 3,6	33,8	120,	± 2,9
3	4	± 8	9	28	± 3	3	4	± 3	9	2	± 5	2		± 6	3	01	± 9	3		3	8	49	± 4
35,8	63,7	± 5,3	35,7	113,	± 5,6	35,7	88,8	± 3,5	35,7	79,5	± 2,3	35,7	123,6	± 5,2	35,6	138,	± 7,7	35,7	122,4	± 2,8	35,7	136,	± 2,9
3	5	± 1	9	37	± 6	5	0	± 0	1	2	± 3	9		± 4	7	40	± 6	1		7	5	18	± 4
38,8	80,3	± 9,0	38,7	122,	± 4,5	38,7	95,9	± 4,5	38,7	92,5	± 3,7	38,8	144,3	± 5,7	38,7	162,	± 6,6	38,7	144,8	± 2,4	38,7	150,	± 4,4
3	7	± 1	9	35	± 7	5	9	± 8	1	1	± 3	3		± 9	1	63	± 5	1		3	5	99	± 5
40,8	110,	± 6,5	40,7	138,	± 8,6	40,7	105,	± 4,6	40,7	106,	± 4,7	40,7	165,9	± 7,7	40,8	185,	± 6,4	40,8	172,2	± 1,2	40,8	168,	± 4,7
3	89	± 1	9	33	± 1	1	12	± 1	1	15	± 6	9		± 9	8	56	± 7	3		2	8	60	± 3
42,7	138,	± 8,6	42,7	146,	± 9,5	42,6	113,	± 6,7	42,6	120,	± 6,0	42,7	188,7	± 8,7	42,7	207,	± 7,2	42,7	193,4	± 2,4	42,7	193,	± 4,6
9	33	± 2	5	76	± 0	3	35	± 1	3	07	± 4	1		± 2	1	90	± 6	1		4	5	82	± 3
45,7	169,	± 8,8	45,6	158,	± 9,5	45,5	122,	± 7,7	45,5	132,	± 6,9	45,6	220,1	± 8,5	45,6	236,	± 6,2	45,6	220,1	± 5,2	45,7	218,	± 5,3
1	39	± 0	7	97	± 9	8	91	± 6	4	48	± 5	7		± 0	7	44	± 3	3		4	1	31	± 4
46,8	191,	± 9,8	46,7	179,	± 4,7	46,7	133,	± 5,8	46,6	149,	± 7,1	46,7	252,1	± 8,7	46,7	266,	± 5,2	46,7	252,1	± 3,5	46,8	247,	± 8,1
3	17	± 4	9	27	± 0	1	29	± 3	7	07	± 5	9		± 2	9	11	± 4	9		1	3	30	± 9
48,7	200,	± 9,1	48,7	203,	± 4,3	48,7	144,	± 8,9	48,7	166,	± 8,7	48,8	283,2	± 5,8	48,8	297,	± 8,6	48,8	288,5	± 4,9	48,8	284,	± 7,2
5	30	± 3	5	39	± 0	5	43	± 8	9	34	± 2	3		± 9	8	25	± 8	8		4	8	20	± 3
52,6	220,	± 4,8	52,6	230,	± 3,8	52,6	161,	± 2,1	52,6	181,	± 9,6	52,6	313,5	± 4,8	52,7	326,	± 9,1	52,8	325,0	± 4,1	52,8	321,	± 9,8
7	18	± 9	7	34	± 1	3	85	± 2	3	86	± 5	7		± 7	9	50	± 6	3		5	3	24	± 7

54,7	230,	±	5,1	54,7	256,	±	4,3	54,6	174,	±	6,6	54,6	199,	±	6,7	54,7	361,6	±	7,6	54,7	357,	±	5,9	54,7	375,0	±	5,7	54,8	361,	±	5,4
1	01		9	1	85		1	3	82		1	7	90		7	5	8		8	9	91		0	9	5		6	3	46		3
55,5	251,	±	5,1	55,5	290,	±	5,8	55,5	181,	±	6,3	55,5	218,	±	8,1	55,6	411,9	±	8,2	55,6	389,	±	8,5	55,6	427,3	±	5,6	55,7	411,	±	5,0
8	73		1	8	00		6	4	01		8	4	66		0	3	0		2	3	27		4	3	7		1	1	41		3
59,5	275,	±	9,0	59,5	323,	±	5,5	59,5	190,	±	7,4	59,5	246,	±	9,2	59,5	465,5	±	7,7	59,5	420,	±	3,6	59,5	486,1	±	7,1	59,6	461,	±	4,6
4	48		6	4	13		3	0	13		2	0	44		5	8	7		6	8	92		0	8	4		8	7	69		6
61,6	303,	±	8,8	61,6	350,	±	6,1	61,5	194,	±	8,7	61,5	282,	±	7,0	61,5	520,1	±	6,9	61,5	457,	±	4,6	61,5	543,2	±	5,0	61,6	502,	±	7,5
3	25		0	3	54		3	8	84		7	0	12		3	8	6		2	8	96		9	8	3		5	7	58		5
63,6	328,	±	2,5	63,6	380,	±	7,6	63,5	203,	±	7,2	63,5	319,	±	6,3	63,5	559,1	±	7,6	63,5	499,	±	3,4	63,5	594,3	±	6,0	63,6	544,	±	5,3
3	73		3	7	22		6	8	72		8	0	80		5	8	7		3	8	17		9	8	6		8	7	77		0
65,6	346,	±	5,7	65,6	411,	±	8,7	65,5	208,	±	6,3	65,5	357,	±	5,8	65,5	600,3	±	5,5	65,5	543,	±	7,3	65,5	633,2	±	7,0	65,6	589,	±	7,9
3	11		0	7	21		5	8	60		2	0	21		7	8	5		9	8	00		3	8	7		9	7	50		3
67,6	362,	±	7,8	67,6	438,	±	3,2	67,5	215,	±	7,3	67,5	404,	±	8,2	67,5	643,3	±	6,5	67,5	573,	±	8,0	67,5	660,5	±	9,2	67,6	626,	±	9,3
3	74		2	7	46		5	8	35		6	0	99		5	8	4		8	8	01		2	8	8		9	7	16		8
69,6	375,	±	5,8	69,6	465,	±	2,4	69,5	221,	±	8,3	69,5	455,	±	10,	69,5	673,6	±	5,2	69,5	597,	±	3,5	69,5	686,5	±	3,7	69,6	657,	±	8,2
3	23		1	7	40		2	8	12		5	0	07		44	8	4		2	8	93		6	8	4		6	7	07		4
71,6	385,	±	7,7	71,6	502,	±	8,9	71,5	226,	±	4,3	71,5	505,	±	12,	71,5	702,2	±	5,5	71,5	617,	±	3,3	71,5	712,3	±	2,6	71,6	681,	±	8,4
3	74		7	7	02		1	8	66		0	0	35		90	8	7		9	8	83		0	8	1		2	7	49		7
73,6	395,	±	5,7	73,6	516,	±	9,0	73,5	233,	±	5,3	73,5	555,	±	12,	73,5	735,6	±	6,4	73,5	639,	±	3,0	73,5	729,5	±	9,0	73,6	712,	±	6,7
3	28		0	7	45		8	8	41		4	0	43		49	8	4		0	8	47		9	8	1		3	7	37		2
75,6	404,	±	9,4	75,6	542,	±	4,6	75,5	237,	±	5,9	75,5	602,	±	7,8	75,5	771,5	±	7,7	75,5	653,	±	5,9	75,5	763,4	±	6,6	75,6	733,	±	6,0
3	66		0	7	76		5	8	98		4	0	51		3	8	1		3	8	83		6	8	1		8	7	15		5
77,6	414,	±	5,8	77,6	570,	±	7,4	77,5	241,	±	6,0	77,5	642,	±	8,9	77,5	810,7	±	5,8	77,5	662,	±	12,	77,5	801,7	±	4,6	77,6	746,	±	8,6
3	46		7	7	47		2	8	17		4	0	32		5	8	2		9	8	95		74	8	7		7	7	83		6
79,6	423,	±	8,7	79,6	597,	±	8,9	79,5	243,	±	7,1	79,5	678,	±	9,7	79,5	847,2	±	6,4	79,5	671,	±	7,6	79,5	848,3	±	2,0	79,6	754,	±	10,
3	51		3	7	53		6	8	22		7	0	26		1	8	8		4	8	06		2	8	1		3	7	34		87
81,6	433,	±	5,3	81,6	625,	±	7,6	81,5	244,	±	8,0	81,5	705,	±	9,0	81,5	875,7	±	6,7	81,5	677,	±	5,6	81,5	888,4	±	8,2	81,6	760,	±	11,
3	34		9	7	73		8	8	96		2	0	28		4	8	9		6	8	88		4	8	9		7	7	61		76
83,6	439,	±	7,4	83,6	653,	±	6,3	83,5	246,	±	7,1	83,5	728,	±	10,	83,5	908,7	±	5,3	83,5	681,	±	4,4	83,5	915,4	±	9,5	83,6	763,	±	8,9
3	24		0	7	19		3	8	69		3	0	34		10	8	4		7	8	85		2	8	6		4	7	36		4
85,6	445,	±	5,3	85,6	674,	±	8,0	85,5	248,	±	6,0	85,5	750,	±	7,4	85,5	942,7	±	9,9	85,5	686,	±	4,3	85,5	934,2	±	8,3	85,6	765,	±	8,8
3	04		2	7	49		4	8	38		2	0	89		4	8	2		7	8	05		2	8	9		0	7	93		4
87,6	446,	±	10,	87,6	696,	±	10,	87,5	250,	±	5,9	87,5	759,	±	7,9	87,5	978,9	±	11,	87,5	688,	±	9,5	87,5	968,4	±	9,7	87,6	768,	±	10,
3	12		33	7	35		97	8	07		2	0	15		3	8	8		43	8	79		7	8	0		9	7	12		95

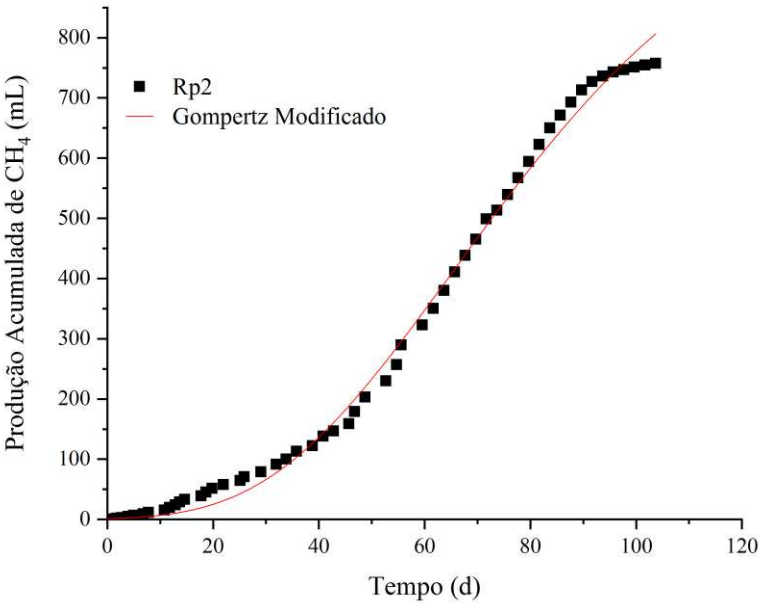
89,6	446,	±	5,2	89,6	716,	±	8,4	89,5	251,	±	5,8	89,5	765,	±	7,4	89,5	1007,	±	12,	89,5	690,	±	7,4	89,5	996,0	±	10,	89,6	769,	±	8,2
3	98		8	7	39		7	8	44		7	0	99		8	8	26		41	8	51		2	8	6		90	7	37		9
91,6	447,	±	5,2	91,6	730,	±	9,0	91,5	252,	±	4,3	91,5	771,	±	7,6	91,5	1036,	±	12,	91,5	691,	±	8,3	91,5	1023,	±	10,	91,6	770,	±	6,2
3	80		5	7	47		6	8	76		6	0	82		6	8	13		45	8	87		7	8	67		53	7	05		9
93,6	448,	±	5,2	93,6	739,	±	5,7	93,5	253,	±	6,8	93,5	775,	±	8,7	93,5	1063,	±	10,					93,5	1054,	±	8,4				
3	63		9	7	34		0	8	43		6	0	24		8	8	73		44					8	73		1				
95,6	449,	±	5,2	95,6	745,	±	9,0					95,5	777,	±	7,9	95,5	1084,	±	9,5					95,5	1080,	±	6,2				
3	44		7	7	98		2					0	42		1	8	75		2					8	71		0				
				97,6	750,	±	9,5					97,5	779,	±	9,5	97,5	1109,	±	9,1					97,5	1095,	±	7,9				
				7	21		4					0	86		6	8	86		9					8	27		7				
				99,6	754,	±	8,9					99,5	781,	±	6,6	99,5	1131,	±	10,					99,5	1112,	±	7,0				
				7	13		4					0	27		9	8	31		45					8	94		2				
				101,	757,	±	7,7									101,	1146,	±	6,7					101,	1141,	±	8,0				
				67	83		2									58	49		5					58	36		2				
				103,	760,	±	9,7									103,	1165,	±	12,					103,	1158,	±	6,7				
				67	47		7									58	60		25					58	00		6				
																105,	1179,	±	10,					105,	1172,	±	8,0				
																58	69		02					58	02		6				
																107,	1187,	±	11,					107,	1186,	±	7,2				
																58	15		58					58	97		9				
																109,	1193,	±	9,7					109,	1196,	±	6,0				
																58	90		4					58	60		8				
																111,	1199,	±	6,9					111,	1204,	±	9,0				
																58	14		8					58	83		7				
																113,	1204,	±	8,1					113,	1210,	±	6,1				
																58	10		8					58	42		9				
																115,	1207,	±	8,3					115,	1217,	±	6,7				
																58	54		2					58	20		0				
																117,	1209,	±	7,2					117,	1221,	±	6,6				
																58	96		9					58	24		5				

Figura 46: Produções acumulada CH₄ para Rp1 – Etapa 2

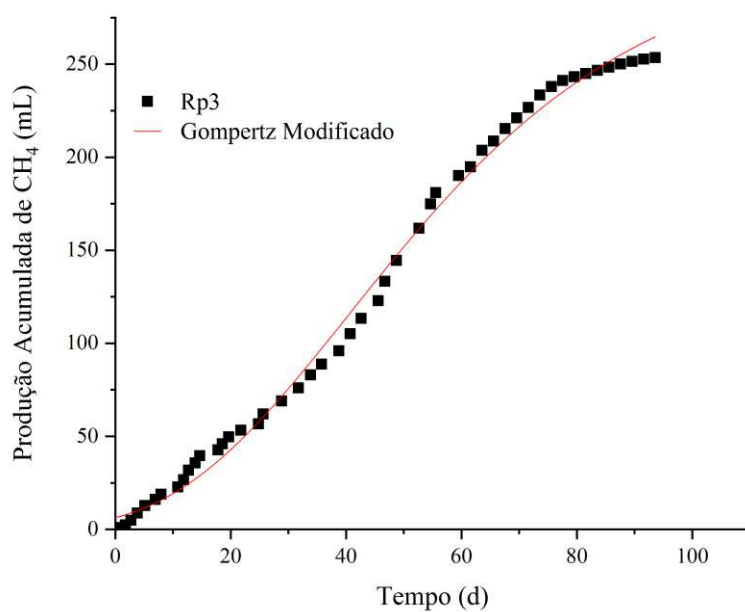


Fonte: Autor (2023).

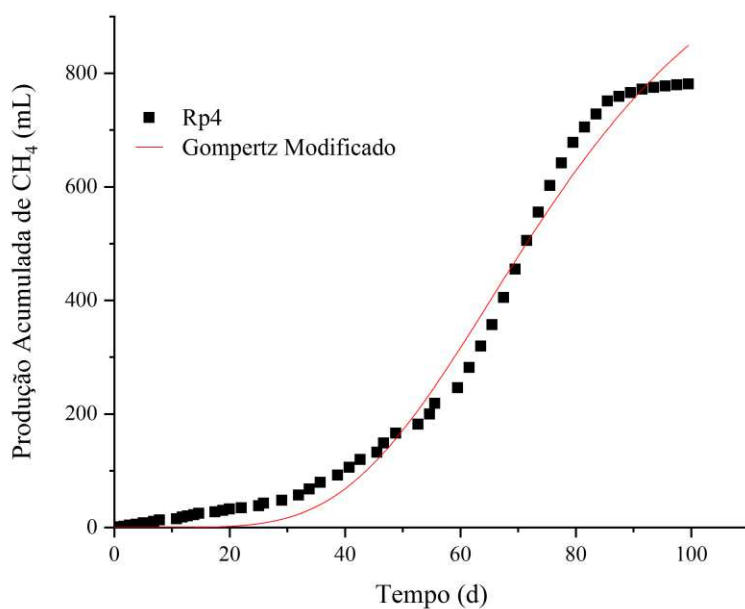
Figura 47: Produções acumulada CH₄ para Rp2 – Etapa 2



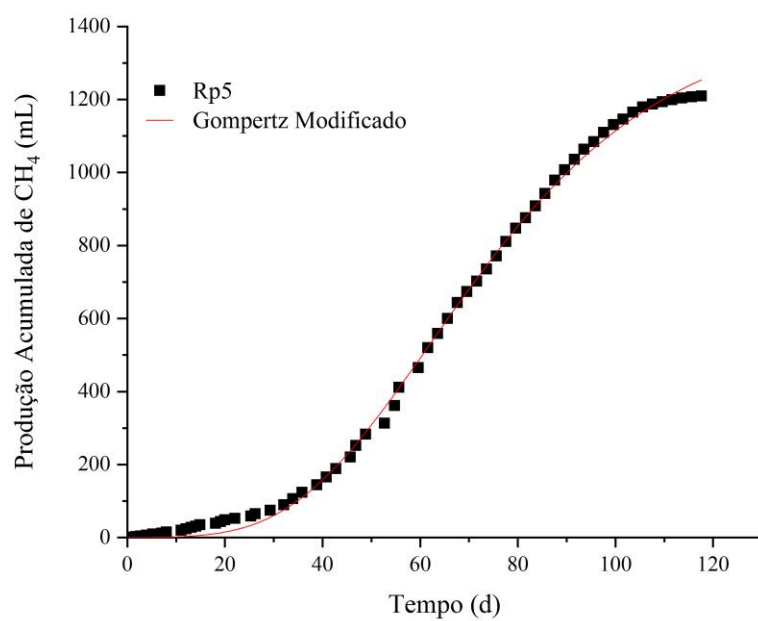
Fonte: Autor (2023).

Figura 48: Produções acumulada CH_4 para Rp3 – Etapa 2

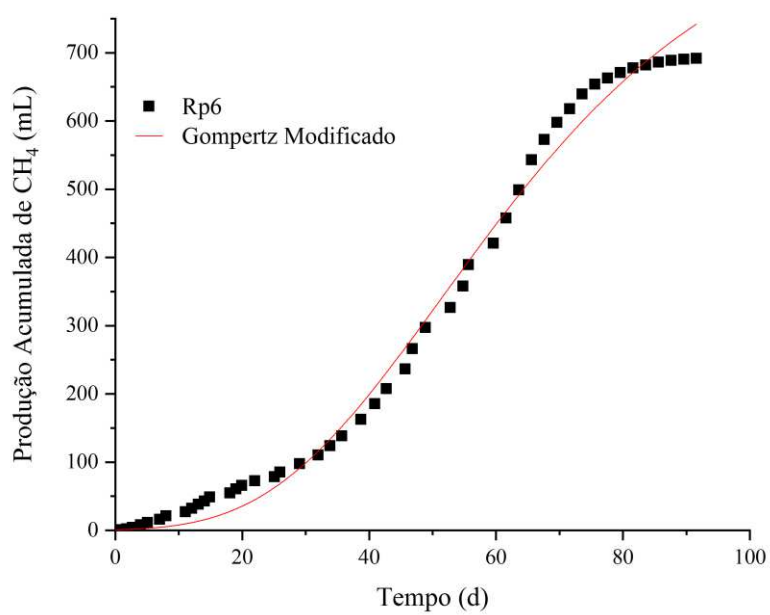
Fonte: Autor (2023).

Figura 49: Produções acumulada CH_4 para Rp4 – Etapa 2

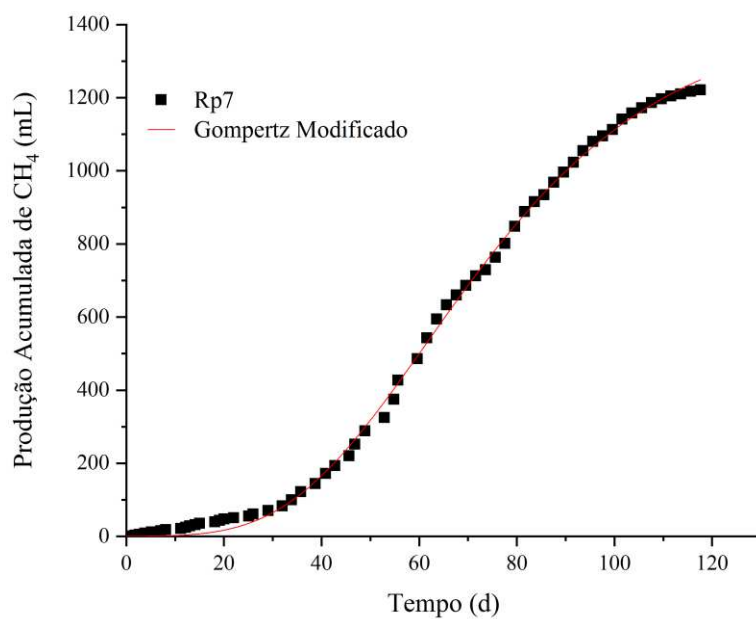
Fonte: Autor (2023).

Figura 50: Produções acumulada CH_4 para Rp5 – Etapa 2

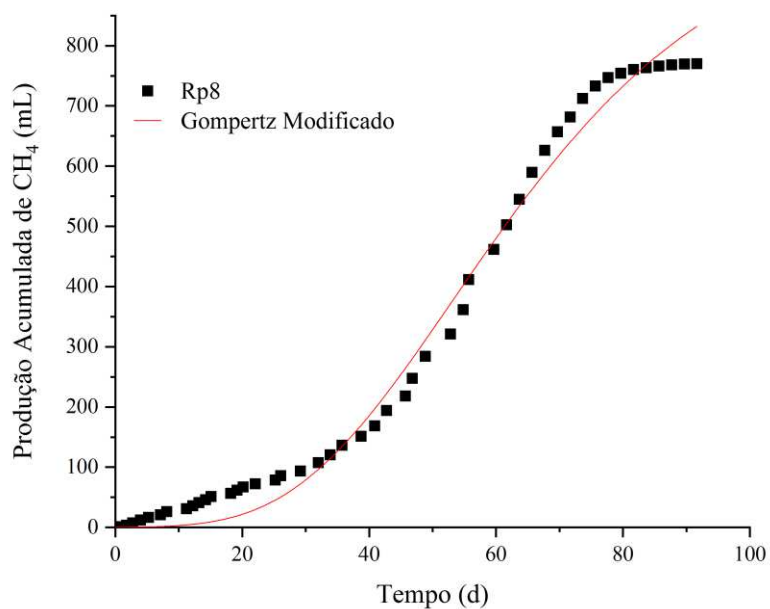
Fonte: Autor (2023).

Figura 51: Produções acumulada CH_4 para Rp6 – Etapa 2

Fonte: Autor (2023).

Figura 52: Produções acumulada CH_4 para Rp7 – Etapa 2

Fonte: Autor (2023).

Figura 53: Produções acumulada CH_4 para Rp8 – Etapa 2

Fonte: Autor (2023).