

Análise da sinergia de resíduos obtidos de atividades de agropecuária na produção de biogás

A utilização de diferentes resíduos, obtidos nas atividades da agropecuária, pode ser uma opção atrativa para a geração de energia a partir de seus tratamentos por meio da digestão anaeróbia. Em diversas regiões do Brasil, em que a principal atividade é a agropecuária, há um elevado potencial de expansão na matriz energética. Nestas regiões podem ser encontrados, entre outros, os dejetos da suinocultura, as camas de aviários, os dejetos de bovinos e os subprodutos da industrialização de leite. Portanto, muitas vezes pode ser possível a mistura de alguns desses resíduos na produção de biogás, seja por necessidade da propriedade ou por demonstrarem elevado potencial quando combinados. O presente trabalho avaliou o potencial de produção de biogás a partir da combinação de diferentes resíduos provenientes das atividades de suinocultura, bovinocultura e industrialização de leite. Os ensaios foram realizados em batelada, em frascos de vidro de 250 mL, mantidos sob condições mesofílicas (36 °C) por um período de 58 dias. Os resultados obtidos foram comparados, segundo o teste de Tukey e os modelos de Cinética de Primeira Ordem, Gompertz modificado e de Chen e Hashimoto foram utilizados, para descrever o comportamento da produção de biogás. Ao final do experimento, o substrato que se destacou com a maior produção de biogás foi o Suíno + Soro de Leite, com um volume de 1693,58 mL g SV-1. No entanto, quando comparado com o substrato Bovino + Suíno, de acordo com o teste de Tukey, não há diferença significativa entre as médias de produção. Além disso, a injeção de pequena quantidade de ar em um sistema de biodigestão, mostrou-se eficiente no processo de remoção de H₂S.

Palavras-chave: Teste em batelada; Modelos matemáticos; Potencial Bioquímico Metanogênico; Co-digestão.

Synergy analysis of waste from agricultural activities in biogas production

The use of different kinds of waste, from agricultural activities, can be an attractive option for energy generation from its treatments through anaerobic digestion. In several regions of Brazil, where the main activity is agriculture, there is a high potential for expansion in the energy network. In these areas can be found, among others, swine manure, poultry beds, cattle manure and the by-products of milk processing. Therefore, it may often be possible to mix some of these waste in the biogas production, either due to the need of the property or because they demonstrate high potential when combined. The present work evaluated the potential of biogas production from the combination of different waste from swine, cattle and milk industrialization activities. The tests were carried out in batches, in 250 mL glass bottles, kept under mesophilic conditions (36 °C) for a period of 58 days. The results were compared, according to the Tukey test and the First Order Kinetics, modified Gompertz and Chen and Hashimoto models were used to describe the behavior of biogas production. At the end of the experiment, the substrate that stood out with the highest biogas production was Swine + Whey, with a volume of 1693.58 mL g SV-1. However, when compared to the substrate Bovine + Pork, according to the Tukey test, there is no significant difference between the production means. Furthermore, the injection of a small amount of air into a biodigestion system proved to be efficient in the process of removing H₂S.

Keywords: Batch test; Mathematical models; Methanogenic biochemical potential; Co-digestion.

Topic: **Engenharia Ambiental**

Received: **08/11/2021**

Reviewed anonymously in the process of blind peer.

Approved: **27/11/2021**

Pedro Augusto Krieger

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/3571767259337212>
kriegerpedro@hotmail.com

Laercio Mantovani Frare

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/7676033878331606>
<https://orcid.org/0000-0002-6367-0023>
laercio@utfpr.edu.br

Eduardo Eyng

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/1101075438495044>
<https://orcid.org/0000-0001-5190-3339>
eduardo@utfpr.edu.br

Fabio Orssatto

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/3050571547386576>
<https://orcid.org/0000-0001-8188-9136>
fabio@utfpr.edu.br

João Henrique de Lima Alino

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/6012375307745600>
joao@utfpr.edu.br

Thiago Edwiges

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil
<http://lattes.cnpq.br/7643832070860943>
<https://orcid.org/0000-0002-6691-8100>
thago@utfpr.edu.br



DOI: 10.6008/CBPC2179-6858.2021.011.0014

Referencing this:

KRIEGER, P. A.; FRARE, L. M.; EYNG, E.; ORSSATTO, F.; ALINO, J. H. L.; EDWIGES, T.. Análise da sinergia de resíduos obtidos de atividades de agropecuária na produção de biogás. **Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais**, v.12, n.11, p.153-162, 2021. DOI: <http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2021.011.0014>

INTRODUÇÃO

O consumo de proteína de origem animal apresentou crescimento nas últimas décadas, em específico, para as criações de suínos. “Neste setor, o Brasil apresenta destaque como o quarto maior produtor mundial com, aproximadamente, 41,4 milhões de cabeças de suínos no ano de 2018”¹. “O estado do Paraná é o segundo maior produtor do país com, aproximadamente, 6,9 milhões de cabeças de suínos, o que representa 16,7% da produção nacional”.

No entanto, o elevado número de animais confinados resulta na geração de efluentes, que são compostos muitas vezes de urinas de porcos, fezes, água, restos de alimentos, antibióticos e patógenos, que demandam tratamento para a mitigação dos impactos ambientais e a saúde humana e animal, segundo Amaral et al. (2014). No Brasil, este gerenciamento baseia-se no armazenamento dos efluentes em lagoas de estabilização seguida de aplicações no solo, que muitas vezes se torna inviável devido ao gasto com o transporte do esterco, conforme Kunz et al. (2009).

A digestão anaeróbia (DA) é uma alternativa barata para o gerenciamento destes resíduos e ocorre por intermédio de microrganismos anaeróbios, que são responsáveis por converter a matéria orgânica em biogás (subproduto gasoso composto basicamente de metano e dióxido de carbono) e digestato (subproduto líquido com potencial fertilizante na agricultura). “A aplicação desta técnica transforma o passivo ambiental em ativo econômico por meio da recuperação energética destes resíduos” (MARTÍNEZ et al., 2018), além de abranger as técnicas propostas pela ONU para o desenvolvimento sustentável.

Na região oeste do estado do Paraná, o tratamento destes resíduos via DA já é utilizado como forma de saneamento e recuperação energética e ocorre principalmente em reatores do tipo lagoa coberta (RLC) (AMARAL et al., 2014). Contudo, fatores como o “desequilíbrio de sólidos” Kunz, et al. (2009), o “desequilíbrio nutricional” Chini et al. (2020), “alta concentração de metais leves” Amaral et al. (2014). e “presença de antibióticos” Guo et al. (2020) podem comprometer o funcionamento adequado dos reatores e limitar a produção de biogás do efluente de suínos.

Estudos recentes indicam que a co-digestão anaeróbia (CoA) é uma estratégia aplicada para a melhoria de parâmetros operacionais em reatores anaeróbios que auxilia no aumento do rendimento de metano, no controle do teor de sólidos totais, na diluição de compostos inibitórios e na estabilidade do processo, além de aumentar de biodegradabilidade de substratos recalcitrantes, por meio da utilização de dois ou mais substratos (ALONSO et al., 2016).

A CoA de substratos contrastantes pode resultar em efeitos sinérgicos, devido adição de elementos complementares a mistura, como alcalinidade, oligoelementos, nutrientes e enzimas, que podem faltar na aplicação da monodigestão. “Esses efeitos podem ser refletidos como melhora nas concentrações de metano, melhora na cinética de biodegradação ou a combinação entre eles” (KOUAS et al., 2019). Por outro lado, o desequilíbrio na proporção de resíduos da CoA pode acarretar efeitos antagônicos, ou seja, problemas operacionais ocasionados pelo excesso, deficiência ou desequilíbrio de oligoelementos, amônia e a elevada

¹ <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9107-producao-da-pecuaria-municipal.html?=&t=destaques>

concentração de AGV (HIMANSHU et al., 2018).

Os autores de um outro estudo, Riaño et al. (2011), relataram o efeito sinérgico da CoA de dejetos suíno (PW) e lodo de esgoto por meio do aumento nos rendimentos de metano. No entanto, após a adição de dejetos de aves houve queda na produção devido ao aumento nas taxas de amônia. A CoA de PW com adição de 10, 25 e 40% de águas residuais de vinícolas aumentaram a produção específica de metano em 45, 69 e 75%, respectivamente. Também foi observado o efeito antagônico da CoA entre dejetos bovinos, dejetos suínos e silagem de capim e tiveram os rendimentos de biogás e metano impactados pelo tipo de dejetos e a razão entre dejetos e silagem, com valores abaixo dos previstos pela monodigestão (HIMANSHU et al., 2018).

Dentre as possíveis biomassas disponíveis para a CoA com o dejetos suíno estão os dejetos da bovinocultura (CW) e o soro de leite (WW), ambos provenientes de regiões rurais. “Estima-se que no ano de 2017 o rebanho mundial de bovinos foi de 1,5 bilhões de cabeças, sendo que o Brasil, no mesmo ano, foi o maior produtor de bovinos do mundo com 221 milhões de cabeças de gado”². No entanto, esta atividade resulta grandes volumes de dejetos gerados e que demandam tratamento para a minimização dos impactos causados ao meio ambiente (ABIEC, 2018).

Destes rebanhos de bovinos presentes no país, o destaque é para a bovinocultura leiteira que se caracteriza como atividade relevante para a economia brasileira, sendo este, “o segundo maior produtor de leite do mundo com produção de 33,4 bilhões de litros produzidos no ano de 2018” (EMBRAPA, 2018). No entanto, o processo produtivo do leite e de seus derivados resultam em um subproduto denominado soro de leite, que são caracterizados pela elevada concentração de carboidratos facilmente biodegradáveis, além de alta carga orgânica devido às concentrações de lactose e lipídios (GOMES et al., 2015).

Esses resíduos, assim como os suínos, podem apresentar produção de metano limitada quando aplicados na monodigestão, devido principalmente a baixa biodegradabilidade dos compostos lignocelulósicos presentes no CW, segundo Bi et al. (2020), McVoitte et al. (2019), e a elevada biodegradabilidade do SL (PRAZERES et al., 2012). Neste sentido, tais características podem ser equilibradas e proporcionar melhoria dos parâmetros operacionais, por meio da CoA com o PW.

No entanto, poucas pesquisas foram realizadas utilizando o soro de leite e dejetos bovino como co-substratos para PW. Por isso o objetivo deste trabalho foi de avaliar a codigestão de dejetos suíno utilizando dejetos de bovinocultura de leite (PW: 58,12%SV e CW: 41,88%) e soro de leite (PW:85,84%SV e WW: 14,16%SV) como co-substratos para DA avaliando os possíveis efeitos sinérgicos e antagônicos da mistura.

Portanto, este trabalho objetivou avaliar o potencial da produção de metano por meio da co-digestão de soro de leite, oriundo da fabricação de queijo, e de dejetos de bovinocultura leiteira com os dejetos de suinocultura. Com isso foi possível avaliar a sinergia das combinações com a finalidade de obter informações que possam ser utilizadas na otimização da produção de biogás para novos empreendimentos ou para aqueles que estejam em operação.

² <https://www.fao.org/faostat/en/#home>

MATERIAL E MÉTODOS

Caracterização do local de amostragem dos resíduos

As fontes de resíduos utilizados durante os ensaios experimentais neste trabalho, estavam localizadas na Região Oeste do Estado do Paraná. Os dejetos de suinocultura foram obtidos de uma granja com, aproximadamente, 3.000 suínos, em que a modalidade de criação pode ser denominada como crescimento-terminação. A fase de crescimento-terminação ocorre em granjas que recebem os suínos com peso entre 17 e 24 kg e os entregam para a indústria com peso médio de 103 kg. As amostras de soro de leite, utilizado nos ensaios experimentais, também foram obtidas na mesma propriedade, em tanques de armazenamento, uma vez que era utilizado nos biodigestores em conjunto com os dejetos da suinocultura. As amostras de dejetos de vacas produtoras de leite, que foi aqui denominado de bovinocultura de leite, foram obtidas em uma esterqueira, localizada em uma propriedade rural, com um número aproximado de 200 animais no regime de criação sob a forma de confinamento.

Experimentos de produção e análise de biogás

Os ensaios, para a determinação do potencial de produção de biogás (PPB), foram realizados em batelada utilizando frascos de vidro com volume operacional de 250 mL, com 150 mL ocupados pelos materiais em tratamento e um *headspace* de 100 mL. Os frascos, com boca de 20 mm, foram vedados com septo de borracha e lacre de alumínio com o auxílio de um alicate recravador. O planejamento do experimento consistiu na realização de 7 ensaios independentes com 4 replicatas cada, totalizando 28 frascos de vidro. Os frascos de vidro foram mantidos sob temperatura controlada, em banho termostático, a 36 °C. Os ensaios foram denominados, de acordo com os substratos presentes nos frascos, com a seguinte nomenclatura: WW para o soro de leite, CW para os dejetos de bovinocultura de leite, PW para os dejetos de suinocultura, PWW para a co-digestão do soro de leite com dejetos da suinocultura e PCW para a co-digestão dos dejetos da bovinocultura de leite com os dejetos de suinocultura.

Um conjunto de 4 frascos, contendo apenas inóculo, foi utilizado para determinar a produção endógena do biogás. Essa produção foi descontada, de forma proporcional à massa de inóculo adicionada, de todos os outros frascos. Também foi utilizado um outro conjunto de 4 frascos contendo inóculo e celulose microcristalina (Marca Sigma-Aldrich, Granulometria de 20 µm). Esse ensaio foi realizado, como controle positivo, com o objetivo de avaliar se a atividade biológica do inóculo era capaz de atender aos requisitos propostos pela norma alemã, (VDI-4630, 2006).

A produção específica de biogás, em mL por gSV, de cada um dos frascos, contendo inóculo e substratos, foi calculada de acordo com a Equação 1.

$$PPB = \frac{V_1 - [V_2(M_1 \cdot SV_{IN})]}{(M_2 \cdot SV_{SUB})} \quad \text{Eq. 1}$$

Na Equação 1, a variável PPB é o potencial de produção específica de biogás (mL gSV⁻¹); V₁ é volume de biogás do frasco contendo inóculo e substrato (mL); V₂ é o volume de biogás do frasco contendo apenas inóculo (mL); M₁ é massa de inóculo adicionada no frasco (g); M₂ é massa de substrato adicionada (g); M₂ é

massa de substrato adicionada (g); SV_{IN} é a fração de sólidos voláteis do inóculo utilizado (%); SV_{SUB} é a fração de sólidos voláteis do substrato utilizado (%). Se o interesse for em calcular o potencial bioquímico de CH_4 (PBM) é preciso multiplicar a Equação 1 pela fração média do CH_4 na mistura de biogás. As frações de sólidos (SV e ST) foram determinados pela metodologia 2540B, (APHA, 2012).

Os volumes produzidos de biogás foram coletados, diariamente, com o auxílio de seringas de vidro (Marca ArtiGlass) de volumes de 10, 50 e 100 mL. O volume de biogás, em cada frasco de vidro, era coletado com a seringa adequada até que a diferença de pressão (pressão interna do frasco menos a pressão atmosférica), indicada por um manômetro digital (Marca Peakmeter, Modelo HT-1890), marcasse o valor zero. O volume de biogás coletado pela seringa era registrado em uma planilha de controle, juntamente com a pressão atmosférica do dia e a temperatura ambiente, para a correção do volume de biogás nas condições padrão. A produção bruta de biogás foi corrigida para as condições normais de temperatura e pressão (0 °C e 1013 mbar) a partir das Equações 2 e 3.

$$V_0 = V \cdot \frac{(P_L - P_W) T_0}{P_0 \cdot T} \quad \text{Eq. 2}$$

$$P_W = 10^{8,1962 - \frac{1730,62}{T-39724}} \quad \text{Eq. 3}$$

Nas equações 2 e 3, V_0 é o volume de biogás nas condições padrão (mL_N), V é o volume de biogás medido nas condições ambientais do laboratório (mL), P_L é a pressão atmosférica no momento da medida (mbar), P_W é a pressão de vapor d'água (mbar), T_0 é a temperatura padrão (273,15 K), P_0 é a pressão padrão (1013 mbar) e T é a temperatura do gás (K) mantida pelo banho termostático.

A análise da composição de biogás foi realizada por meio de cromatografia gasosa em um cromatógrafo com Detector de Condutividade Térmica (TCD) da marca Perkin Elmer, modelo Clarus 680. Foi utilizada uma coluna empacotada Plot Q, utilizando-se Hélio como gás de arraste a uma vazão de 30,0 mL min^{-1} . Em cada análise era utilizado um volume de 200 μL de biogás injetado com o auxílio de uma seringa *gastight* (marca Hamilton, modelo 1750RN SYR (22/2"/2 com capacidade de 500 μL). Todas as análises da composição do biogás foram realizadas em duplicatas.

Análises estatística e modelos matemáticos para os dados experimentais

Os dados de produção de biogás foram submetidos à análise de variância e as diferenças entre as médias dos tratamentos, quando necessário, foram comparadas pelo teste de Tukey ($\alpha = 5\%$). A análise estatística foi realizada utilizando-se o software Paleontological Statistical (PAST) de uso livre para educação e análise de dados.

Para o ajuste da produção experimental de biogás foram considerados três modelos matemáticos: o modelo de Cinética de Primeira Ordem, o de Gompertz Modificado e o de Chen e Hashimoto (KAFLE et al., 2016). O modelo de Cinética de Primeira Ordem (Equação 4) assume que a hidrólise do substrato é a etapa limitante.

$$G(t) = G_0 \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad \text{Eq. 4}$$

Na Equação 4, $G(t)$ é o rendimento acumulado de biogás ($mL_N \text{ gVS}^{-1}$) no tempo de digestão t , G_0 é o potencial de biogás do substrato ($mL_N \text{ gVS}^{-1}$), k é a constante cinética de primeira ordem de produção de

biogás (h^{-1}) e t é o tempo de digestão (h). O modelo de Gompertz Modificado (Equação 5) pressupõe que a produção de biogás seja proporcional à atividade microbiana.

$$G(t) = G_0 \cdot \exp \left\{ -\exp \left[\frac{2,7183 \cdot R_{max}}{G_0} \cdot (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad \text{Eq. 5}$$

Na Equação 5, além dos mesmos termos citados na Equação 4, tem-se ainda o R_{max} que é a taxa máxima de produção de biogás ($mL_N \text{ gVS}^{-1} h^{-1}$), λ representa a fase lag ou o tempo mínimo para produzir o biogás (h^{-1}). O modelo tem sido utilizado por diversos autores para descrever a produção de biogás para sistemas que operam em batelada ou contínuo. O modelo de Chen e Hashimoto pode ser visto na Equação 6.

$$G(t) = G_0 \cdot \left(1 - \frac{K_{CH}}{HRT \cdot \mu_m + K_{CH} - 1} \right) \quad \text{Eq. 6}$$

Na Equação 6 o termo HRT é o tempo de retenção hidráulica, se o modelo for aplicado a um processo contínuo de digestão anaeróbia ou tempo de digestão para os experimentos em batelada, K_{CH} é a constante cinética de Chen e Hashimoto (adimensional) e μ_m é a taxa máxima de crescimento específico dos microorganismos (h^{-1}).

Os parâmetros dos modelos matemáticos foram determinados utilizando-se a função Solver do Microsoft Excel para o ajuste da regressão não linear. O coeficiente de determinação (R^2) (Equação 7) e a raiz média do erro ao quadrado (RMSE) (Equação 8) foram usados como indicadores de qualidade dos ajustes realizados pelos modelos matemáticos. O termo R^2 representa, em termos de fração, quanto o modelo consegue representar os dados. Portanto deve ser próximo de 1,0 (100%) para garantir um ótimo ajuste. O termo RMSE, por sua vez, mede o resíduo entre o valor experimental e o valor predito pelo modelo. Dessa forma, espera-se que o valor de RMSE seja próximo de zero quando os valores experimentais e preditos são muito semelhantes.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y_{exp} - y_{pred})^2}{\sum (y_{exp} - y_{medio})^2} \quad \text{Eq. 7}$$

Na Equação 7, y_{exp} é o valor real obtido pelo experimento, y_{pred} é o valor predito pelo modelo matemático e y_{medio} é a média dos valores observados no experimento. Na Eq. 8, n é o número de observações experimentais e p é o número de parâmetros do modelo.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum (y_{exp} - y_{pred})^2}{n - p - 1}} \quad \text{Eq. 8}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O inóculo, utilizado em todos os ensaios experimentais, apresentou teor de SV de $56,99 \pm 0,42\%$ e de ST de $3,74 \pm 0,02\%$, (FONSECA et al., 2020). Utilizando o inóculo da mesma fonte encontrou valores de SV de $60,9\%$ e ST de $3,9\%$. Isso demonstra que os valores encontrados neste trabalho estão de acordo com o de outros autores. Na Tabela 1 estão apresentados os valores de ST e SV, para os substratos utilizados nos ensaios de PPB. Por sua característica de possuir um baixo valor para ST, o WW pode ser empregado na codigestão com outros resíduos que possuam um alto teor de ST. No ensaio PWW, a proporção de SV do

resíduo foi de 85,84% para o de suinocultura e de 14,15% para o soro de leite. Essa proporção foi utilizada supondo a dificuldade da disponibilidade do soro de leite para acrescentar ao resíduo de suinocultura. Dessa forma, avaliou-se a codigestão do soro de leite em um processo que já utiliza os resíduos de suinocultura em seu processo de biodigestão. Para o ensaio PCW, as frações dos resíduos avaliados foram iguais a 58,12% para o de suinocultura e 41,81% para o de bovinocultura de leite. Novamente, essa proporção levou em consideração a disponibilidade dos resíduos próximos à propriedade rural de onde foram coletadas as amostras. Se fossem usados valores diferentes dos apresentados, a real utilização seria prejudicada por falta de um dos substratos ao longo do tempo.

Tabela 1: Caracterização dos ensaios experimentais em função da massa adicionada em cada frasco, da composição dos ST e SV, do volume de biogás produzido e da composição de CH₄.

Ensaio	Substrato(s) adicionado(s) no reator	Massa adicionada no frasco (g)	ST (%)	SV (%)	Volume de Biogás (mL _N gSV ⁻¹)	CH ₄ (%)	Volume de CH ₄ (mL _N gSV ⁻¹)
WW	Soro de Leite	58,37 (0,21)	4,00 (0,01)	42,55 (0,08)	1079,8 ^a (55,7)	72,4 ^a (6,1)	781,7
CW	Dejetos de Bovinocultura de Leite	15,09 (0,06)	11,63 (0,06)	80,29 (0,74)	568,8 ^b (27,5)	51,5 ^b (4,2)	293,2
PW	Dejetos de Suinocultura	25,07 (0,03)	7,48 (0,10)	72,19 (0,58)	1328,0 ^a (260,8)	60,7 ^b (4,8)	805,7
PWW	Dejetos de Suinocultura + Soro de Leite	21,22 (0,13)	6,29 (0,001)	65,73 (0,08)	1310,0 ^a (125,2)	57,9 ^b (6,4)	780,0
		11,10 (1,84)					
PCW	Dejetos de Suinocultura + Dejetos de Bovinocultura de Leite	15,17 (0,11)	8,70 (0,01)	75,37 (0,01)	1095,3 ^a (56,9)	59,5 ^b (4,7)	634,1
		6,32 (0,21)					

Obs.: Os valores entre parênteses significam o desvio-padrão em relação à média apresentada. Letras minúsculas iguais indicam que não há diferença entre os grupos pelo teste de Tukey ($p > 0,05$)

A produção acumulada de biogás, para cada um dos frascos, foi medida ao longo do tempo e os valores médios finais podem ser observados na Tabela 1. As médias finais entre os grupos CH₄ foram comparadas pelo teste de Tukey. Na produção normalizada de biogás dos substratos apresentados, a de biogás do inóculo foi registrada e descontada diariamente, proporcionalmente, em função da massa e dos SV adicionados, de todas as produções dos outros substratos, utilizando-se as Equações 1, 2 e 3. Utilizou-se, como descrito anteriormente, a celulose microcristalina com o objetivo de avaliar a eficiência da degradação, na produção de biogás, pelos microorganismos do inóculo. O valor total médio, produzido de biogás pela celulose, foi de 641,3 mL_N gSV⁻¹. De acordo com (VDI-4630, 2006), “a celulose cristalina deveria produzir um volume entre 740 e 750 mL_N se fosse totalmente convertida em biogás. Por este motivo, um inóculo eficiente deveria alcançar, por volta de, 80% desse valor”. No estudo, obteve-se um valor correspondente a 86,1%. Isso demonstra que o inóculo possuía uma atividade microbiológica adequada. Quando são comparados os ensaios de WW, PW e CW, que representam os resíduos puros, o resíduo CW foi o que apresentou o menor valor de biogás produzido com, em média, 568,8 mL_N gSV⁻¹ e o PW com o maior valor médio de 1328,0 mL_N gSV⁻¹. Os resíduos WW e PW apresentaram produções de 1079,8 mL_N gSV⁻¹ e 1328,0 mL_N gSV⁻¹ e, de acordo com o teste de Tukey, não há diferença significativa entre eles.

Quando a mistura PW é comparada com a PWW, que teve o acréscimo de soro de leite, verifica-se que também não há uma diferença significativa entre as duas produções de biogás. Isso mostra que a adição de soro de leite ao resíduo de suinocultura pode ser uma alternativa para seu destino, mas não produz

resultados significativos no incremento do biogás produzido.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 1, nota-se que as misturas PWW e PCW não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$) em relação ao volume de biogás produzido. O ensaio PCW apresentou um potencial de produção de biogás de $1095,3 \text{ mL}_N \cdot \text{gSV}^{-1}$ com 43,5% de dejetos bovinos e o complementar de dejetos suínos.

As concentrações de CH_4 foram obtidas em amostragens realizadas nos seguintes períodos do experimento: 15, 21, 44 e 52 dias. Durante o período do experimento a concentração de CH_4 no resíduo WW manteve-se como o maior valor (diferença significativa) quando comparado com as outras fontes de resíduos. Em relação ao resultado do ensaio PWW, quando comparado com o resíduo PW, verifica-se que não houve mudança significativa na concentração de CH_4 . Logo, a adição de WW em PW não alterou, significativamente, a concentração de CH_4 , embora seja uma alternativa para o tratamento desse resíduo a sua incorporação. Os ensaios WW, PW e PWW apresentaram valores de CH_4 similares, ou seja, a codigestão de WW com resíduos de suinocultura pode ser uma alternativa viável como forma de tratamento final. Logo, indústrias que processam o leite podem dispor seu resíduo de soro em biodigestores que utilizam resíduos de suinocultura.

Também foram comparadas, pelo teste de Tukey, as concentrações médias do CH_4 entre os tratamentos na mesma data de amostragem (Figura 1), para avaliar se existia diferença significativa. Nos resultados obtidos após 15 dias de experimento, a concentração de CH_4 do WW foi maior do que todos os outros ensaios. Por sua vez, os ensaios PW, PWW e PCW não apresentaram diferença significativa. Esse mesmo comportamento para esses ensaios foi verificado no período após 44 e 52 dias de experimento. A concentração para CW diferiu significativamente dos outros apenas no período de 15 dias, sendo o menor valor observado.

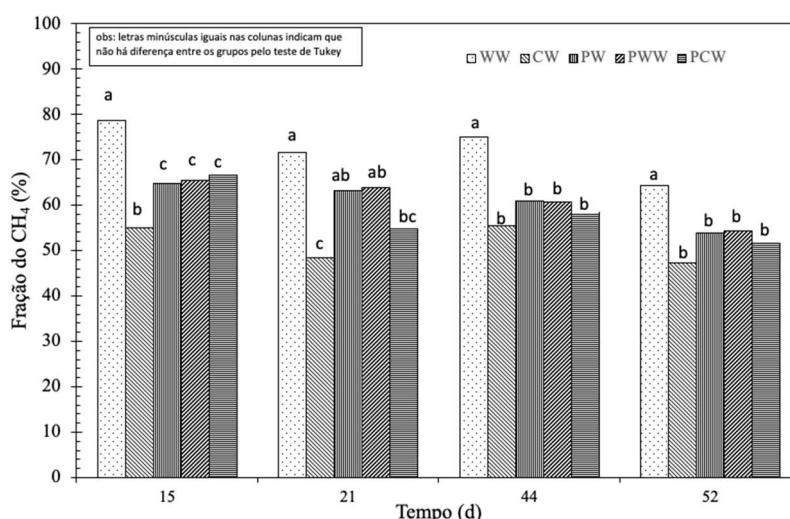


Figura 1: Variação da concentração de CH_4 nos diferentes substratos em função do tempo do experimento

Resultados dos ajustes dos modelos matemáticos

Em relação aos ajustes matemáticos, todos os dados de produção acumulada de biogás foram modelados segundo as equações de Cinética de Primeira Ordem, de Gompertz modificado e de Chen e Hashimoto. Na Tabela 2 pode-se verificar os valores de R^2 (Eq. 09), de RMSE (Eq. 10) e dos parâmetros para

todos os modelos matemáticos avaliados, uma vez que foram usados para decidir qual o melhor ajuste. Embora, para o ensaio PCW o modelo de Cinética de Primeira Ordem foi inferior ao de Gompertz modificado, avaliando-se conjuntamente os dados obtidos, decidiu-se por utilizar o modelo de Cinética de Primeira Ordem, pois foi o que apresentou, na maioria dos casos, os valores de R^2 próximo a 1,0 e os menores de RMSE.

Tabela 2: Comparação entre os resultados dos diferentes modelos matemáticos testados em função dos substratos analisados.

Ensaio	Cinética de Primeira Ordem				Gompertz Modificado				Chen e Hashimoto					
	R^2	RMSE	k (d ⁻¹)	G ₀ (mLN gVS ⁻¹)	R^2	RMSE	Rmax (mLN gVS ⁻¹ h ⁻¹)	l (h ⁻¹)	G ₀ (mLN gVS ⁻¹)	R^2	RMSE	k _{CH}	m _m (h ⁻¹)	G ₀ (mLN gVS ⁻¹)
WW	0,981	46,14	0,133	1079,73	0,981	47,38	3,41	-25,54	1055,1	0,981	47,21	47055,2	305,6	1272,3
CW	0,995	12,85	0,134	566,88	0,984	23,85	2,00	-10,97	547,1	0,989	19,49	50194,9	290,4	693,9
PW	0,996	25,29	0,152	1313,77	0,989	44,34	4,87	-18,27	1284,6	0,990	42,73	41626,4	295,6	1560,42
PWW	0,998	19,51	0,113	1323,44	0,989	45,47	3,88	-16,66	1276,7	0,992	38,68	56360,3	265,5	1642,9
PCW	0,992	32,65	0,126	1109,85	0,993	31,84	4,06	2,41	1067,3	0,978	57,05	50940,4	271,4	1363,9

Na Figura 2 pode-se observar o ajuste das curvas do modelo de Cinética de Primeira aos pontos experimentais. O que se percebe é que o modelo consegue uma boa aproximação em duas faixas de pontos. No início do experimento até, aproximadamente 240 h e na segunda parte que vai de 440 a 1120 h. Há entre esses dois intervalos uma mudança similar no comportamento de todas as curvas. Esse comportamento não pôde ser ajustado por nenhum dos modelos utilizados.

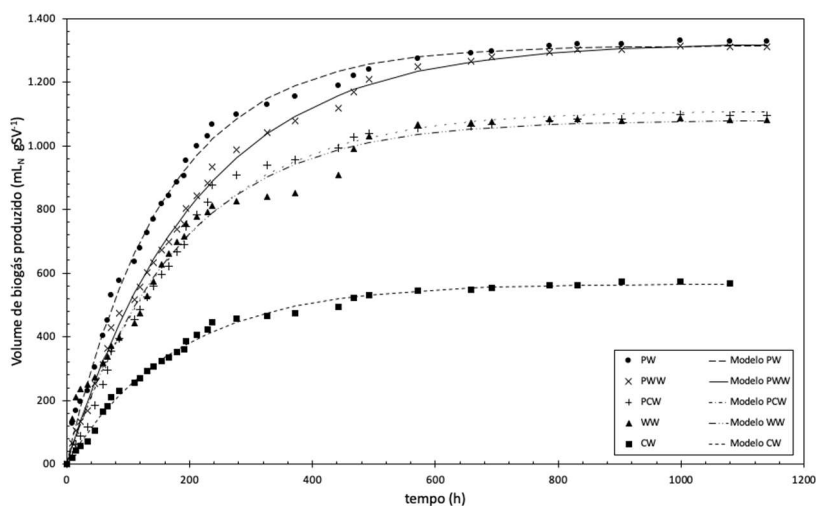


Figura 2: Ajuste do modelo de Cinética de Primeira Ordem aos dados experimentais

CONCLUSÕES

Não houve diferença significativa entre os tratamentos, mostrando que para o resíduo de suinocultura a adição de outros tais como bovinocultura e soro de leite não prejudicaram a produção de biogás. Então o tratamento conjunto é uma boa alternativa para propriedades rurais que possuem os dejetos estudados neste trabalho. Quando foi avaliada a produção de CH₄, verificou-se que a codigestão de soro de leite ou de resíduos de bovinocultura, com resíduos da suinocultura, mostrou ser uma alternativa viável para

o tratamento.

Para os resíduos estudados, o modelo de Cinética de Primeira Ordem possibilitou um bom ajuste aos dados experimentais e pode ser usado para estimar o volume de biogás produzido nos casos de mudanças dos tempos de residência de biodigestores que são influenciados pela vazão do processo produtivo.

REFERÊNCIAS

ABIEC. Associação Brasileira das Indústrias Exportadoras de Carne. **Perfil da pecuária no Brasil: Relatório anual**. Brasília: Apex Brasil, 2018.

ALONSO, R. M.; RÍO, R. S.; GARCÍA, M. P.. Thermophilic and mesophilic temperature phase anaerobic co-digestion (TPACD) compared with single-stage co-digestion of sewage sludge and sugar beet pulp liquors. **Biomass and Bioenergy**, v.93, p.107-115, 2016.

AMARAL, A. C. D.; KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; JUSTI, K. C.. Zinc and copper distribution in swine wastewater treated by anaerobic digestion. **Journal of Environmental Management**, v.141, p.132-137, 2014.

APHA. American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington: Technology & Engineering, 2012.

BI, S.; HONG, X.; YANG, H.; YU, X.; FANG, S.; BAI, Y.; LIU, J.; GAO, Y.; YAN, L.; WANG, W.; WANG, Y.. Effect of hydraulic retention time on anaerobic co-digestion of cattle manure and food waste. **Renewable Energy**, v.150, p.213-220, 2020.

CHINI, A.; HOLLAS, C. E.; BOLSAN, A. C.; VENTURIN, B.; BONASSA, G.; CANTÃO, M. E.; IBELLI, A. M. G.; ANTES, F. G.; KUNZ, A.. Process performance and anammox Community diversity in a deammonification reactor under progressive nitrogen loading rates swine wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v.311, 123521, 2020.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Yearbook of milk**. Brasília: Embrapa Gado de Leite, 2018.

FONSECA, C.; FRARE, L. M.; AVILA, L.; EDWIGES, T.. Influence of different waste compositions from tilapia fish on methane production. **Journal of Cleaner Production**, v.265, p.1-9, 2020.

GUO, H. G.; CHEN, Q. L.; HU, H. W.; HE, J. Z.. Fate of antibiotic resistance genes during high-solid anaerobic co-digestion of pig manure with lignite. **Bioresource Technology**, v.303, e.122906, 2020.

GOMES, B. C.; ROSA, P. R. F.; ETCHEBEHERE, C.; SILVA, E. L.; VARESCHE, M. B. A.. Role of homo- and heterofermentative lactic acid bacteria on hydrogen-producing reactors operated with cheese whey wastewater. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.40, p.8650-8660, 2020.

HIMANSHU, H.; MURPHY, J. D.; GRANT, J.; KIELY, P.. Antagonistic effects on biogas and methane output when co-digesting cattle and pig slurries with grass silage in in vitro batch anaerobic digestion. **Biomass and Bioenergy**, v.109, p.190-198, 2018.

KAFLE, G. K.; CHEN, L.. Comparison on batch anaerobic digestion of five different livestock manures and prediction of bio-chemical methane potential (BMP) using different statistical models. **Waste Management**, v.48, p.409-502, 2016.

KUNZ, A.; MIELE, M.; STEINMETZ, R. L. R.. Advanced swine manure treatment and utilization in Brazil. **Bioresource Technology**, v.100, p.5485-5489, 2009.

KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; COLDEBELLA, A.. Effect of storage time on swine manure solid separation efficiency by screening. **Bioresource Technology**, v.100, p.1815-1818, 2009.

KOUAS, M.; TORRIJOS, M.; SOUSBIE, P.; HARMAND, J.; SAYADI, S.. Modeling the anaerobic co-digestion of solid waste: From batch to semi-continuous simulation. **Bioresource Technology**, v.274, p.33-42, 2019.

MARTÍNEZ, E. J.; ROSAS, J. G.; SOTRES, A.; MORAN, A.; CARA, J.; SÁNCHEZ, M. E.; GÓMEZ, X.. Codigestion of sludge and citrus peel wastes: Evaluating the effect of biochar addition on microbial communities. **Biochemical Engineering Journal**, v.137, p.314-325, 2018.

MCVOITTE, W. P.; CLARK, O. G. Efeitos da temperatura e duração do pré-tratamento térmico na digestão anaeróbica em estado sólido do esterco de vaca leiteira. **Heliyon**, v.5, e.02140, 2019.

PRAZERES, A. R.; CARVALHO, F.; RIVAS, J.. Cheese whey management: A review. **Journal of Environmental Management**, v.110, p.48-68, 2012.

RIAÑO, B.; MOLINUEVO, B.; GARCÍA-GONZÁLEZ, M. C.. Potential for methane production from anaerobic co-digestion of swine manure with winery wastewater. **Bioresource Technology**, v.102, p.4131-4136, 2011.

VDI-4630. Fermentation of organic materials: characterization of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests. In: **VDI-Handbuch Energietechnik**, Berlin: Beuth Verlag, 2006.