

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

MYLENA KELLYN DE PAULA ROSETTI

**MONITORAMENTO DE PARÂMETROS OPERACIONAIS DE UM BIODIGESTOR
MODELO LAGOA COBERTA ALIMENTADO COM RESÍDUO DE SORO DE
QUEIJO**

MEDIANEIRA

2021

MYLENA KELLYN DE PAULA ROSETTI

**MONITORAMENTO DE PARÂMETROS OPERACIONAIS DE UM BIODIGESTOR
MODELO LAGOA COBERTA ALIMENTADO COM RESÍDUO DE SORO DE
QUEIJO**

**Monitoring the operational parameters of a covered pond model biodigester
fed with cheese whey residues**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. Laercio Mantovani Frare.

Coorientadora: Prof^a. Me. Jhenifer Aline Bastos.

MEDIANEIRA

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.pt_BR)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.pt_BR).

MYLENA KELLYN DE PAULA ROSETTI

**MONITORAMENTO DE PARÂMETROS OPERACIONAIS DE UM BIODIGESTOR
MODELO LAGOA COBERTA ALIMENTADO COM RESÍDUO DE SORO DE
QUEIJO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Ambiental da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 26/novembro/2021

Laercio Mantovani Frare (UTFPR)
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná- Campus Medianeira

Jhenifer Aline Bastos
Mestrado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná- campus Francisco Beltrão

Thiago Edwiges
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná- Campus Medianeira

Felippe Martins Damaceno
Mestrado
Universidade Norte do Paraná

MEDIANEIRA

2021

Dedico este trabalho a Deus, à minha mãe Dejanira, meu pai Mauricio, minha irmã Mayara e meu namorado Igor, que foram minha base durante essa jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar força e determinação para ultrapassar todos os obstáculos encontrados durante esses anos de estudo e por sempre estar comigo nos momentos bons e de grande dificuldade.

A minha família, em especial, minha irmã Mayara, meu pai Mauricio e minha mãe Dejanira por sempre me incentivar, apoiar, acreditar no meu potencial e investir na minha educação, além de serem minha base e minhas maiores inspirações de vida.

Ao meu namorado Igor de Souza, que pude conhecer durante essa jornada e me apoiou em momentos muito importantes, além de ter compartilhado muitas horas de estudo durante esse período de graduação.

Aos meus amigos, em especial, Leticia Santos, Felipe Moraes, Leonardo Borges, Jonathan Marinho, Jhéssica Bald e Anna Angnes, por todo incentivo, carinho, companheirismo e por me proporcionarem tantos momentos alegres e de aprendizado que permitiram crescer como pessoa e como profissional.

Aos meus professores que me acompanharam ao longo do curso, por todo conhecimento compartilhado e dedicação.

Agradeço também ao meu orientador Laercio Frare e minha coorientadora Jhenifer Bastos pelo conhecimento, experiência, dicas compartilhadas, amizade, horas de sono perdidas para me auxiliar na resolução de problemas encontrados durante a realização desse trabalho e por serem minhas inspirações profissionais.

E, por fim, agradeço todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente no desenvolvimento desse trabalho e às pessoas que convivi durante esse período de graduação, que foram essenciais para que alcançasse este objetivo com o qual sempre sonhei.

“O sucesso é a soma de pequenos esforços
repetidos dia após dia”.
(COLLIER, 2012).

RESUMO

A cadeia produtiva do leite possui relevância socioeconômica para o Brasil com aproximadamente 1,3 milhões de produtores distribuídos em 99% dos municípios do território nacional. Dentre os produtos derivados do leite destaca-se o queijo que obteve produção de 775 mil toneladas no 2019. Durante o processo de fabricação do queijo é gerado um grande volume de soro (9 litros de soro para cada quilo de queijo produzido), que possui elevada carga orgânica e alta degradabilidade que podem ser tratadas por meio da digestão anaeróbia (DA). Com base nisso, o presente estudo teve o objetivo de avaliar os principais parâmetros físico-químicos de um biodigestor, alimentado com resíduos de uma indústria de lácteos, para identificar possíveis falhas no processo e propor melhorias para a produção de biogás. Para tanto, foram avaliados parâmetros físico-químicos como pH, potencial redox (ORP), condutividade elétrica (CD), temperatura (T), oxigênio dissolvido (OD), alcalinidades (parcial (AP), intermediária (AI) e total (AT)), demanda química de oxigênio (DQO), série de sólidos (totais (ST), fixos, (SF) e voláteis (SV)), amônia livre (AL), ácidos graxos voláteis (AGV), proteína bruta, carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total Kjeldahl (NTK) no substrato líquido da entrada, do interior e da saída do biodigestor. A composição do biogás gerado foi analisada por meio de cromatografia gasosa. O substrato apresentou valor de pH de 5,5, relação C:N de 151:1, variações de temperatura maiores que $1\text{ }^{\circ}\text{C d}^{-1}$, concentrações de oxigênio dissolvido de $1,4\text{ mg L}^{-1}$, remoção de DQO na faixa de 0 a 35%, produção de CO_2 e CH_4 variando entre 23 e 42% e 16 e 20%, respectivamente. Visando compreender os parâmetros que mais contribuíram para as baixas remoções de carga poluidora, foram desenvolvidos modelos estatísticos para estimar a concentração de DQO utilizando-se a correlação de Pearson. Os modelos que apresentaram os maiores valores do coeficiente de correlação (R^2), foram os compostos de um maior número de variáveis. As variáveis pH, SF e AL contribuíram significativamente para a remoção de DQO, enquanto T, ST e SV contribuíram para o seu aumento. Com base nos parâmetros avaliados pode-se constatar que o biogás gerado, no biodigestor durante o estudo, não possui concentração de CH_4 suficiente para ser aproveitado em caldeiras para a geração de energia térmica. Embora o resíduo de soro de queijo apresente potencial para a produção de biogás por meio da DA devido ao seu alto teor de SV, a instabilidade dos parâmetros operacionais vistas no biodigestor analisado foram os principais fatores para a baixa remoção de DQO e baixa qualidade de biogás gerado. Dessa forma, sugere-se que sejam empregados os processos de codigestão do resíduo de soro de queijo com esterco animal (aves, bovinos e/ou suínos) e correção de pH com soda cáustica 50% no substrato do ponto Entrada, visando fornecer as condições necessária para ao processo de DA e consequente estabilidade do sistema.

Palavras-chave: digestão anaeróbia; demanda química de oxigênio; biogás; metano.

ABSTRACT

The milk production chain has important socioeconomic relevance for Brazil, with approximately 1.3 million producers distributed in 99% of the municipalities in the national territory. Among the products derived from milk, cheese is highlighted, which produced 775,000 tons in 2019. During the cheese manufacturing process, a large volume of whey is generated (9 liters of whey for each kilo of cheese produced), which has a high organic load and high degradability that can be treated by means of anaerobic digestion (AD). Based on that, this study aimed to evaluate the main physical-chemical parameters of a biodigester, fed with residues from a dairy industry, to identify possible flaws in the process and propose improvements for the production of biogas. Therefore, the physical-chemical parameters such as pH, redox potential (ORP), electrical conductivity (EC), temperature (T), dissolved oxygen (DO), alkalinities (partial (PA), intermediate (IA) and total (TA)), chemical oxygen demand (COD), series of solids (total (TS), fixed (FS) and volatile (VS)), free ammonia (FA), volatile fatty acids (VFA), crude protein, total organic carbon (TOC) and total Kjeldahl nitrogen (TKN) were evaluated in the liquid substrate of the inlet, interior and outlet of the biodigester. The composition of the generated biogas was analyzed using gas chromatography. The substrate had pH value of 5.5, C:N ratio of 151:1, temperature variations greater than 1 °C d⁻¹, dissolved oxygen concentrations of 1.4 mg L⁻¹, COD removal in the range of 0 to 35%, CO₂ and CH₄ production ranging between 23 and 42% and 16 and 20%, respectively. Aiming to understand the parameters that most contributed to the low pollutant load removals, statistical models were developed to estimate the COD concentration using the Pearson correlation. The models that presented the highest values of the correlation coefficient (R²) were composed of a larger number of variables. Variables pH, FS and FA contributed significantly to the removal of COD, while T, TS and VS contributed to its increase. Based on the parameters evaluated, it can be seen that the biogas generated in the biodigester during the study does not have sufficient concentration of CH₄ to be used in boilers to generate thermal energy. Although the cheese whey residue has potential for biogas production through AD due to its high VS content, the instability of the operational parameters seen in the analyzed biodigester were the main factors for the low COD removal and low biogas quality generated. Thus, it is suggested that the processes of co-digestion of cheese whey residue with animal manure (poultry, cattle and/or swine) and pH correction with 50% caustic soda in the Entry point substrate be used, in order to provide the conditions necessary for the AD process and consequent stability of the system.

Keywords: anaerobic digestion; chemical oxygen demand; biogas; methane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas da digestão anaeróbia (hidrólise, acidogênese, acetogênese, metanogênese e sulfetogênese)	19
Figura 2 – Equações de degradação de monômeros.....	21
Figura 3 – Frações dissociadas e protonadas da amônia, ácido sulfídrico, dióxido de carbono e ácido acético em função do valor de pH.....	24
Figura 4 – Inibição do ácido acético em função do pH.....	29
Figura 5 – Localização dos pontos de amostragem: Entrada, Interior e Saída	36
Figura 6 – Variação da carga orgânica no biodigestor em função do tempo: (a) DQO; (b) SV	50
Figura 7 – Gráfico de controle da variação da temperatura em função do tempo nos pontos de Entrada, Interior e Saída.....	52
Figura 8 – Relação entre temperatura e OD: (a)Entrada; (b) Interior e (c) Saída.....	53
Figura 9 – Gráfico de controle para pH dos pontos: Entrada, Interior e Saída	54
Figura 10 – Relação entre pH e AT nos pontos: (a) Entrada; (b) Interior e (c) Saída.....	55
Figura 11 – Relação entre amônia livre e pH nos pontos: (a) Entrada; (b) Interior e (c) Saída.....	56
Figura 12 – Relação entre nitrogênio amoniacal e pH nos pontos: (a) Entrada; (b) Interior e (c) Saída.....	57
Figura 13 – Variação da concentração de ST dos pontos: Entrada, Interior e Saída.....	58
Figura 14 – Variação da concentração de AGV em função do tempo.....	59
Figura 15 – Produtividade de biogás e rendimento de metano em função do tempo.....	60
Figura 16 – Variação da composição do biogás no biodigestor em função do período analisado.....	61
Figura 17 – Concentração de DQO real e estimada	65
Figura 18 – Análise de componentes principais: (a) contribuição das variáveis e (b) biplot (variáveis e indivíduos)	66
Figura 19 – Aplicação das equações para estimativa de metano	69

LISTA DE FOTOGRAFIA

Fotografia 1 – Exemplo de Reator Híbrido DSG	35
Fotografia 2 – Equipamentos série de sólidos: I forno mufla, II dessecador, cadinhos e pinça, III balança analítica, IV estufa de circulação de ar forçada.....	38
Fotografia 3 – Equipamentos: I pHmetro, II medidor de potencial de óxido redução, III condutivímetro, IV termômetro digital, V oxímetro.....	40
Fotografia 4 – Equipamentos e materiais utilizados para determinação da DQO: I tubo de ensaio com solução digestora e reagente ácido, II bloco digestor, III espectrofotômetro UV-VIS)	42
Fotografia 5 – Cromatógrafo utilizado para realizar a análise das amostras.....	45
Fotografia 6 – Cromatógrafo utilizado para determinação da composição do biogás	45
Fotografia 7 – Substrato e digestato: (a) Entrada e (b) Saída	51

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Principais impurezas do biogás e problemas gerados	32
Quadro 2 – Caracterização do soro de queijo	34
Quadro 3 – Métodos analíticos indicados para as análises físico-químicas de caracterização e monitoramento do substrato e digestato	36
Quadro 4 – Limites de estabilidade de componentes do sistema	46
Quadro 5 – Modelos de regressão para estimar a concentração DQO.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Faixa de pH ótima para diferentes microrganismos participantes do processo de digestão anaeróbia	24
Tabela 2 – Efeito da relação AI/AP sobre a carga do biodigestor	26
Tabela 3 – Relação de potencial redox e respiração	27
Tabela 4 – Composição média da mistura gasosa do biogás para diferentes resíduos orgânicos.....	31
Tabela 5 – Equivalência energética para um metro cúbico de biogás perante outras fontes	31
Tabela 6 – Caracterização do substrato e digestato dos pontos Entrada e Saída do biodigestor.....	48
Tabela 7 – Matriz de correlação de Pearson (r) entre os parâmetros	63
Tabela 8 – Teores de nutrientes.....	68
Tabela 9 – Testes de correção de pH com soda cáustica a 50% de concentração ..	68

LISTA DE SÍMBOLOS

AI	Alcalinidade Intermediária
AL	Amônia Livre
AP	Alcalinidade Parcia
AT	Alcalinidade Tota
CD	Condutividade Elétrica
CH ₄	Metano
C:N	Relação Carbono Nitrogênio
CO ₂	Dióxido de Carbono
COT	Carbono Orgânico Total
CV	Coefficiente de Variação
DA	Digestão Anaeróbia
DQO	Demanda Química De Oxigênio
H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
NA	Nitrogênio Amoniacal
NaOH	Hidróxido De Sódio
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
OD	Oxigênio Dissolvido
ORP	Potencial Redox
PB	Proteína Bruta
SBR	Bactérias Redutoras de Sulfatos
ST	Sólidos Totais
SF	Sólidos Fixos
SV	Sólidos Voláteis
T	Temperatura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivo geral.....	17
2.2	Objetivos específicos.....	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	Indústria de derivados de leite	18
3.2	Digestão anaeróbia	19
3.2.1	Hidrólise	19
3.2.2	Acidogênese.....	20
3.2.3	Acetogênese	21
3.2.4	Metanogênese.....	21
3.2.5	Sulfetogênese.....	22
3.3	Indicadores de estabilidade de reatores anaeróbios	23
3.3.1	Potencial hidrogeniônico (pH)	23
3.3.2	Temperatura	25
3.3.3	Alcalinidade e acidez.....	26
3.3.4	Potencial redox.....	27
3.3.5	Relação carbono: nitrogênio.....	27
3.3.6	Ácidos graxos voláteis.....	28
3.3.7	Concentração de amônia	29
3.3.8	Oxigênio	29
3.3.9	Concentração de sulfeto de hidrogênio	30
3.4	Biogás	30
3.4.1	Considerações sobre a produção de biogás de produtos lácteos	33
4	MATERIAL E MÉTODOS	35
4.1	Caracterização do local de estudo	35
4.2	Métodos analíticos para caracterização do substrato e digestato ..	36
4.2.1	Descrição dos métodos analíticos	37
4.2.1.1	Série de sólidos	37
4.2.1.2	<u>Potencial hidrogeniônico (pH), potencial redox, condutividade elétrica, temperatura e oxigênio dissolvido (OD)</u>	<u>39</u>
4.2.1.3	<u>Alcalinidades (parcial, intermediária e total)</u>	<u>40</u>

4.2.1.4	Demanda química de oxigênio	41
4.2.1.5	Nitrogênio total Kjeldahl e amônia.....	42
4.2.1.5.1	<i>Nitrogênio total Kjeldahl</i>	42
4.2.1.5.2	<i>Amônia</i>	43
4.2.1.6	Proteína bruta.....	44
4.2.1.7	Ácidos graxos voláteis.....	44
4.3	Produção e composição de biogás	45
4.4	Análise estatística de dados	46
4.4.1	Controle estatístico do processo	46
4.4.2	Correlação entre os parâmetros de monitoramento	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1	Caracterização inicial do substrato e digestato	48
5.2	Parâmetros de monitoramento do biodigestor	49
5.2.1	Redução de carga poluidora	49
5.2.2	Temperatura e oxigênio dissolvido	51
5.2.3	pH e alcalinidade total	53
5.2.4	Amônia livre e pH	55
5.2.5	Nitrogênio amoniacal e pH	56
5.2.6	Sólidos totais	57
5.2.7	Ácidos graxos voláteis.....	58
5.3	Produção de biogás	60
5.3.1	Composição do biogás	61
5.4	Correlação entre os parâmetros de monitoramento	62
5.5	Sugestões de melhorias do processo	67
6	CONCLUSÃO	70
	REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

A cadeia produtiva do leite possui relevância socioeconômica para o Brasil e possui aproximadamente 1,3 milhões de produtores de leite distribuídos em 99% dos municípios do território nacional. No *ranking* mundial, o Brasil foi o quarto maior produtor de leite em 2019 e contribuiu com cerca de 24,4 milhões de toneladas para a cadeia produtiva de laticínios. Dentre os produtos derivados do leite destacam-se o queijo e o leite em pó que representaram cerca de 775 mil toneladas e 597 mil toneladas, respectivamente, só no ano de 2019. (EMBRAPA, 2020; FAO, 2020).

Na fabricação do queijo, o soro é o principal subproduto gerado ao final do processo com produção de 9 litros de soro para cada quilo de queijo produzido. Esse subproduto possui alta biodegradabilidade e pode causar possíveis impactos adversos ao meio ambiente quando disposto de forma inadequada, como a poluição do solo e de corpos hídricos (FLORÊNCIO et al., 2013). Atualmente diversas industriais têm utilizado o soro de queijo para a produção de concentrados de proteína, porém, o efluente gerado ao final do processo possui elevada carga orgânica e precisa passar por processos de tratamentos antes de ser disposto em corpos hídricos. Dentre as tecnologias de tratamento disponíveis, a digestão anaeróbia tem se destacado como uma alternativa para transformar esse potencial poluidor em ativo econômico, com a produção e utilização do biogás nas indústrias.

O biogás é composto principalmente por gás metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), que pode ser convertido em energia térmica e elétrica para fins industriais ou transformado em biometano (teor acima de 90%) para ser utilizado como combustível veicular (ANP, 2015). Em 2020, a produção de biogás foi próxima de 1,83 bilhões de metros cúbicos normalizados, sendo que 73% desse volume foi utilizado para produzir energia elétrica e 19% foi utilizado como biocombustível na forma de biometano (CIBIOGAS, 2021).

Contudo, para que o biogás seja passível de ser convertido em energia e biocombustível é necessário ter o controle minucioso do processo de digestão anaeróbia a fim de garantir o poder calorífico do biogás e evitar possíveis colapsos no sistema, como o baixo teor de metano (CH_4) do biogás, o desequilíbrio da relação carbono e nitrogênio (C:N), baixo valor de pH, ausência de alcalinidade e aumento da concentração de ácidos graxos e de oxigênio.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar os principais parâmetros físico-químicos de um biodigestor alimentado com resíduos da indústria de lácteos e propor melhorias no processo para aumentar a produção de biogás.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Coletar e caracterizar os substratos e digestato;
- Realizar um diagnóstico dos fatores que influenciam na eficiência de redução da carga poluidora e da produção de biogás;
- Propor melhorias no processo visando a estabilidade do sistema e o aumento da produção de biogás.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Indústria de derivados de leite

A cadeia produtiva do leite e seus derivados assume importante relevância no cenário mundial e nacional. Somente no ano de 2019, foi registrada uma produção global de 852 milhões de toneladas de leite, sendo o Brasil responsável por 24,4 milhões de toneladas dessa produção. Dentre os produtos derivados do leite, foi produzido neste mesmo ano cerca de 775 mil toneladas de queijo e 597 mil toneladas de leite em pó (FAO, 2020; OCEPAR, 2019).

No processo de fabricação do queijo é gerado o soro como um subproduto líquido, obtido por meio da coagulação do leite. Esse subproduto contém, aproximadamente, 55% dos nutrientes do leite e corresponde cerca de 85% a 90% do volume de leite utilizado no processo. A quantidade de soro depende do tipo de queijo a ser produzido, sendo que, em média, é gerado 9 litros de soro para cada 1 quilograma de queijo produzido (ALMEIDA; BONASSI; ROÇA, 2001; FLORÊNCIO et al., 2013; PINHEIRO ALVES et al., 2014).

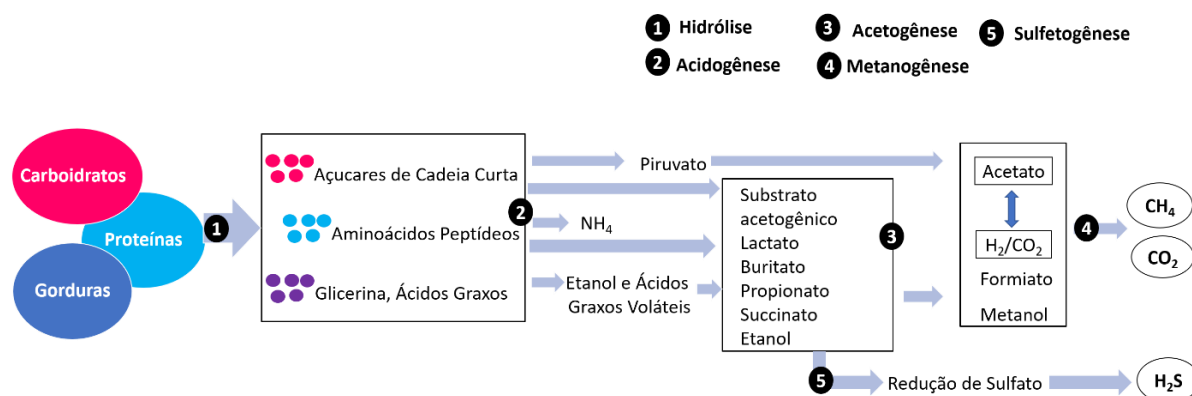
Essa alta relação de volume de soro de queijo produzido, bem como a alta disponibilidade de nutrientes proteicos, são características interessantes para as indústrias lácteas que buscam agregar valor ao soro com aplicação em diversos produtos, como concentrados de soro de queijo, excipientes farmacêuticos, soro em pó ou condensado utilizados na alimentação animal e na produção de bioprodutos com ácidos orgânicos, vitaminas e aminoácidos (FIB, 2017; GUIMARÃES et al., 2018; LEITE; BARROZO; RIBEIRO, 2012). Dessa forma, a produção de soro de queijo mostra-se positiva quando vista do viés econômico, mas ressalta-se que durante o processo de aproveitamento do soro são gerados efluentes com alta carga orgânica biodegradável que podem causar impactos ao meio ambiente. Portanto, são fontes de poluição e necessitam passar por processos de tratamentos antes da sua destinação final (CHENG, 2007).

Dentre as tecnologias de tratamento disponíveis, a digestão anaeróbia tem se destacado como uma alternativa vantajosa, pois permite a redução do potencial poluidor e a recuperação de nutrientes e energia contida nos resíduos orgânicos, por meio da geração do biogás e digestato (CIBILOGAS, 2020).

3.2 Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é um processo bioquímico de conversão de matéria orgânica complexa (carboidratos, proteínas e lipídeos) em compostos mais simples como dióxido de carbono e metano, por meio do metabolismo de microrganismos em condições anaeróbias. O processo de digestão anaeróbia pode ser dividido em quatro etapas principais: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. Cada etapa do processo é feita por diferentes tipos de microrganismos que atuam em simbiose em diferentes condições ambientais. Na Figura 1 pode-se observar uma ilustração das etapas da digestão anaeróbia (CHENG et al., 2020).

Figura 1 – Etapas da digestão anaeróbia (hidrólise, acidogênese, acetogênese, metanogênese e sulfetogênese)



Fonte: Adaptado de Kunz et al. (2019)

3.2.1 Hidrólise

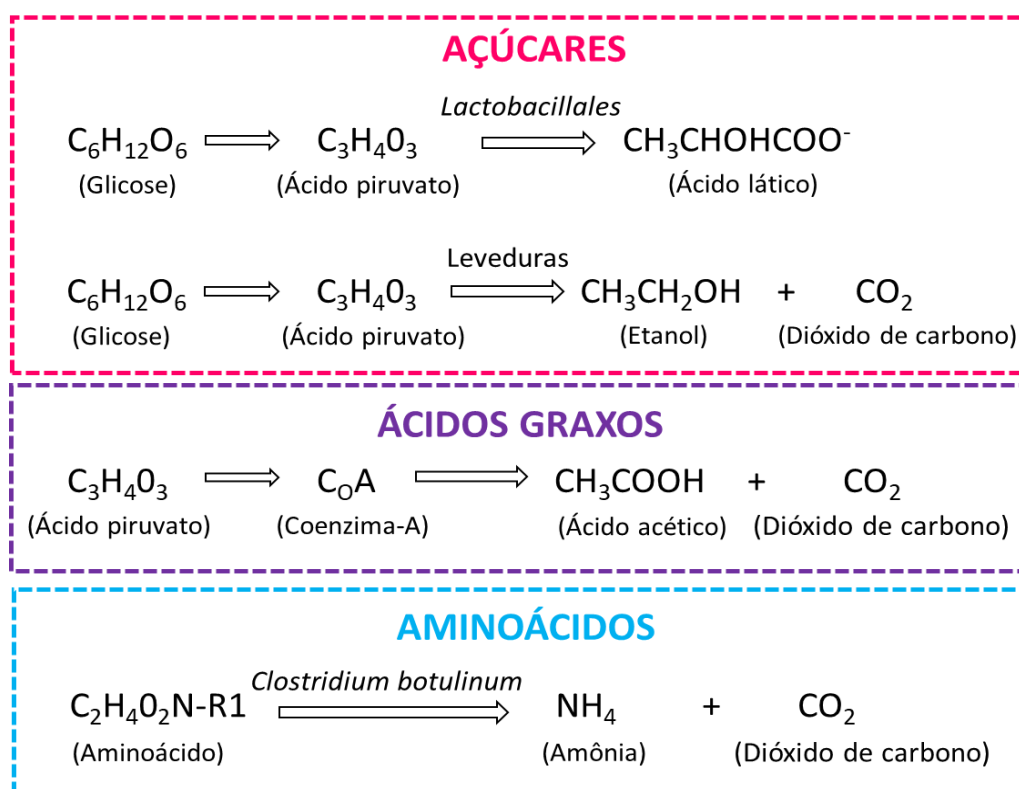
A hidrólise, primeira etapa do processo de digestão anaeróbia, é realizada por meio da ação enzimática excretada pelas bactérias hidrolíticas, chamadas hidrolases. Essa etapa consiste na quebra de matéria orgânica complexa como lipídios, polissacarídeos e proteínas em compostos solúveis mais simples (açúcares, aminoácidos e ácidos graxos de cadeia longa) para que possam ser assimilados pelos microrganismos. A velocidade de degradação da matéria orgânica na etapa de hidrólise depende da composição bioquímica do substrato, sendo que substratos que possuem estrutura complexa e de difícil degradação se tornam um fator limitante na velocidade global da degradação anaeróbia (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019).

Outros fatores que interferem na etapa de hidrólise são pH, temperatura, tempo de retenção, tamanho e distribuição das partículas (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019). No entanto, Monnet (2003) afirma que a velocidade de degradação da etapa de hidrólise pode ser acelerada por meio de pré-tratamentos que condicionam ao aumento da produção de metano.

3.2.2 Acidogênese

Na etapa de acidogênese, os monômeros formados na fase anterior são degradados por microrganismos acidogênicos (bactérias anaeróbias e facultativas) que formam ácidos orgânicos de cadeia curta (1 a 5 átomos de carbono) (ex. ácidos butírico, propionico e acético), álcoois, óxidos de nitrogênio, sulfeto de hidrogênio, hidrogênio e dióxido de carbono. Nessa etapa os carboidratos, como glicólise, são transformados em piruvatos e, posteriormente, degradado em ácido láctico por *Lactobacillales* ou etanol pelas leveduras. A *Acetobacter* degrada os ácidos graxos por β -oxidação e forma acetato, enquanto que o *Clostridium Botulinum* degrada os aminoácidos em pares, através da reação de *Stickland*, gerando o acetato, amônia e dióxido de carbono (Figura 2) (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011).

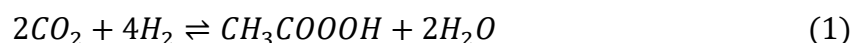
Figura 2 – Equações de degradação de monômeros



Fonte: Adaptado de Deublein e Steinhauser (2011) apud Bastos (2020)

3.2.3 Acetogênese

A etapa de acetogênese é limitante ao processo, sendo realizada por bactérias acetogênicas que estabelecem relações de simbiose com as arqueas metanogênicas e bactérias homoacetogênicas. Nessa etapa as reações são endotérmicas e os ácidos de cadeia longa (mais que 9 átomos de carbono) são convertidos em ácidos com apenas um ou dois átomos de carbono (fórmico e acético), com a produção simultânea de hidrogênio e dióxido de carbono (Equação 1) (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019).



3.2.4 Metanogênese

A metanogênese é a última etapa de degradação da matéria orgânica e ocorre em condições estritamente anaeróbias. As arqueas metanogênicas são responsáveis

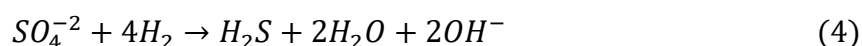
pela produção de metano e dióxido de carbono, sendo que as reações são consideradas como exotérmicas (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019).

As arqueas metanogênicas são classificadas conforme suas vias metabólicas em acetoclástica e hidrogenotróficas. As arqueas metanogênicas acetoclásticas (*Methanosarcina* e *Methanosaeta*) utilizam o acetato como fonte de energia e produzem dióxido de carbono e metano (Equação 2). Já as arqueas metanogênicas hidrogenotróficas (*Methanobacterium* e *Methanospirillum*) utilizam o hidrogênio e o gás carbônico como fonte de energia e produzem metano (Equação 3) (SOARES; FEIDEN; TAVARES, 2017).



3.2.5 Sulfetogênese

A sulfetogênese pode ocorrer na digestão anaeróbia quando bactérias sulfato redutoras degradam a matéria orgânica que contém enxofre e geram o sulfeto de hidrogênio (H₂S) (GUAIMACUTO; FUENTES, 2015). Esse grupo de microrganismos utiliza moléculas de acetato e de hidrogênio para o próprio metabolismo e compete com as bactérias metanogênicas por substratos disponíveis no meio. As Equações 4 e 5 representam as reações que ocorrem no meio com a presença de moléculas de hidrogênio e acetado para formar o sulfato de hidrogênio (CALLADO; DAMIANOVIC; FORESTI, 2017; GERARDI, 2003).



Segundo Deublein e Steinhauser (2008), o sulfeto de hidrogênio pode desprender-se como composição do biogás ou pode permanecer dissociado na forma de íon sulfídrico (HS⁻) ou íon sulfeto (S⁻²) com o equilíbrio químico realizado pelo pH do meio. Quando o pH estiver ácido, o sulfeto será volatilizado como sulfeto de

hidrogênio (H_2S) e, em condições de neutralidade, a forma predominante é o íon de sulfídrico (HS^-). Já em condições alcalinas a forma predominante é o íon sulfeto (S^{2-}).

Portanto, é fundamental acompanhar os parâmetros de monitoramento de um sistema anaeróbio para prever possíveis instabilidade e aplicar ações corretivas eficientes.

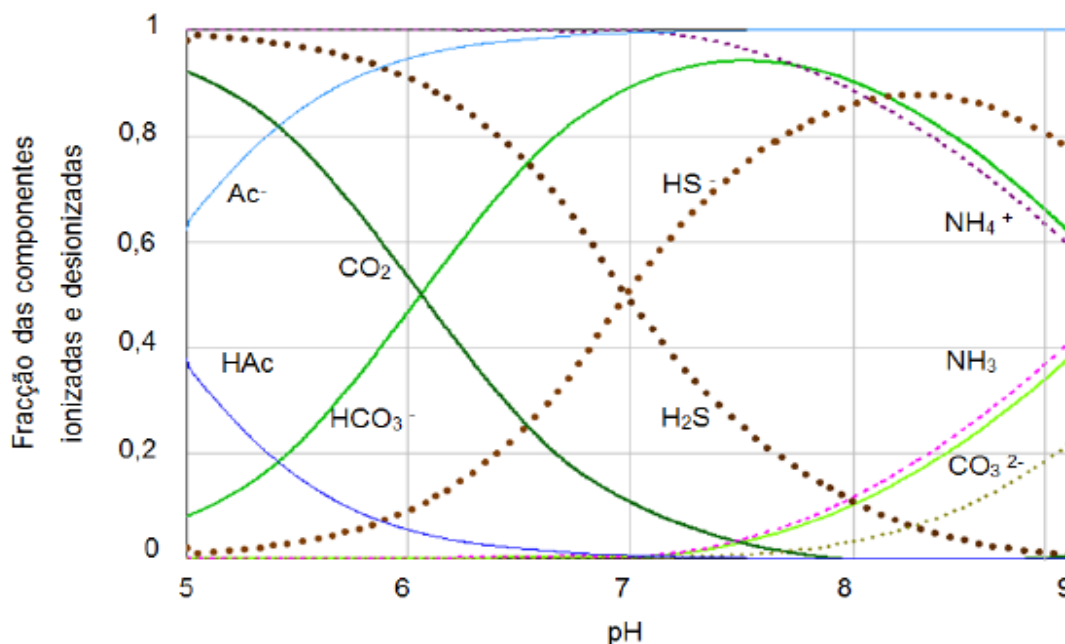
3.3 Indicadores de estabilidade de reatores anaeróbios

Os sistemas de monitoramento são baseados em indicadores de estabilidade que incluem parâmetros físico-químicos e biológicos, proporcionando assim, uma visão minuciosa do processo de digestão anaeróbia. Para tanto, esses indicadores devem ser avaliados de forma conjunta e não isolada, visto que a diversidade de fenômenos que ocorrem no biodigestor torna o processo dinâmico e complexo (MCCARTY, 1964; SUN et al., 2019).

3.3.1 Potencial hidrogeniônico (pH)

O valor de pH do sistema regula a atividade enzimática dos microrganismos, pois modifica a estrutura das proteínas e contribui para o aumento da toxicidade dos ácidos graxos voláteis (AGV), sulfeto de hidrogênio (H_2S) e azoto amoniacal, como pode ser observado na Figura 3 (GONÇALVES, 2012).

Figura 3 - Frações dissociadas e protonadas da amônia, ácido sulfídrico, dióxido de carbono e ácido acético em função do valor de pH



Fonte: Gonçalves (2012)

A atividade dos microrganismos que participam do processo de digestão anaeróbia apresentam diferentes faixas ótimas de pH para o seu desenvolvimento (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019) (Tabela 1). Apesar de cada grupo de microrganismos possuir uma faixa ideal de desenvolvimento, Prado et al. (2010) e Ward et al. (2008) recomendaram que a operação de reatores seja próxima a neutralidade (pH=7,0) para que se obtenha uma maior produção de metano.

Tabela 1 - Faixa de pH ótima para diferentes microrganismos participantes do processo de digestão anaeróbia

Grupo de microrganismos	Faixa de pH ótimo
Hidrolíticas	7,2 - 7,4
Acidogênicas	± 6
Acetogênicas	7,0 - 7,2
Metanogênicas	6,75 - 7,5
Redutoras de Sulfatos	7,3 - 7,6

Fonte: Adaptado de Gonçalves (2012)

A alteração no valor de pH pode ser um indicativo de problemas no sistema, tendo em vista que a diminuição do pH pode indicar o aumento na concentração de

AGV (BOE et al., 2010; PRADO; CAMPOS; SILVA, 2010). Apesar disso, o emprego isolado do pH como indicador de estabilidade do sistema, mostra-se pouco sensível ao acúmulo de ácidos graxos em sistemas com boa capacidade tamponante, causando variações lentas e tardias no pH (BJÖRNSSON; MURTO; MATTIASSON, 2000).

Além disso, o valor de pH influencia diretamente na concentração de dióxido de carbono (CO_2) que pode evidenciar desempenho inadequado do sistema, tendo em vista que altos teores de dióxido de carbono ocasionam baixos teores de metano. Contudo, em algumas situações o pH do sistema afeta a composição do biogás sem necessariamente afetar a produção de metano no biodigestor (BOE et al., 2010). Dessa forma, o monitoramento da estabilidade do processo deve ser realizado de forma conjunta através da correlação entre os parâmetros de pH, CO_2 e alcalinidade. (GONÇALVES, 2012).

3.3.2 Temperatura

Atualmente diversos trabalhos têm avaliado a influência da temperatura no processo de digestão anaeróbia em substratos de derivado de leite, especialmente na faixa mesofílica de (30 a 38° C) (CHARALAMBOUS; VYRIDES, 2021; IVANCHENKO; YELATONTSEV; SAVENKOV, 2021; RINCÓN-PÉREZ et al., 2021).

Assim como o pH, a temperatura exerce grande influência na taxa de crescimento dos microrganismos atuantes no processo de digestão anaeróbia, e consequente desempenho positivo do biodigestor (GERARDI, 2003). O aumento da temperatura provoca um efeito positivo na taxa metabólica das bactérias, contudo, traz como consequência o aumento da concentração de amônia livre. Já diminuição da temperatura ocasiona a estabilização do sistema de forma lenta, sendo estabelecido a temperatura mínima de 20°C para que o processo ocorra de forma adequada. Além disso, diversos autores ressaltam a importância da estabilidade da temperatura durante o processo de digestão, tendo em vista que mudanças frequentes e bruscas de temperatura afetam a atividade biológica das bactérias, especialmente as arqueas metanogênicas. Falhas no biodigestor podem ocorrer com variações maiores que 1 °C d⁻¹, e alterações maiores que 0,6 °C d⁻¹ devem ser evitadas,

visando um processo mais estável e seguro (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008b; TUROVSKIY; MATHAI, 2006).

3.3.3 Alcalinidade e acidez

A relação alcalinidade intermediária (alcalinidade por bicarbonato) e alcalinidade parcial (alcalinidade proveniente dos ácidos voláteis) é um indicador de estabilidade do processo por permitir a identificação do tamponamento do sistema e a produção indireta dos ácidos durante o processo de digestão anaeróbia. Além disso, essa relação indica o risco de acidificação do meio e mostra a influência da carga adicionada no reator (Tabela 2) (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019).

Tabela 2 - Efeito da relação AI/AP sobre a carga do biodigestor

AI/AP	Carga do Reator	Estabilidade
> 0,4	Reator com sobrecarga	Instável
0,3 - 0,4	Reator com carga adequada	Estável
< 0,3	Reator com subcarga	Instável

Fonte: Adaptado de Mézes,Tamas e Borbely (2011)

A alcalinidade é responsável pelo tamponamento do sistema e tem a capacidade de neutralizar os ácidos produzidos durante a digestão, o que evita variações bruscas no pH. As arqueas metanogênicas consomem os ácidos voláteis e produzem alcalinidade na forma de dióxido de carbono, amônia e bicarbonato, sendo que a alcalinidade do bicarbonato é a principal fonte de carbono para a produção de metano (GERARDI, 2003).

Em contrapartida, o acúmulo de ácidos voláteis e o consumo de alcalinidade pela digestão anaeróbia ocasionam a diminuição da capacidade tamponante do meio e, conseqüentemente, reduz os valores de pH. Portanto, para garantir a estabilidade do pH é preciso manter um elevado nível de alcalinidade no sistema com a adição de substratos capazes de garantir o tamponamento do sistema (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019).

3.3.4 Potencial redox

O potencial redox (ORP) é um indicador significativo do tipo de respiração e termodinâmicas das reações da digestão anaeróbia predominantes no sistema, pois corresponde a capacidade de uma molécula em doar (oxidação) ou receber (redução) elétrons. A identificação do tipo de respiração pode ser realizada pela Tabela 3 (GERARDI, 2003).

Tabela 3 - Relação de potencial redox e respiração

Respiração	Aceptor final elétrons	Potencial Redox (mV)
Aeróbia ou oxida	O ₂	> 50
Anaeróbia ou anóxica	NO ₃ ⁻	+ 50 a - 50
Anaeróbia ou redução sulfato	SO ₄ ²⁻	<-50
Anaeróbia ou fermentação de ácido e álcoois	CH ₂ O	< -100
Anaeróbia ou produção de metano	CO ₂ (carbonato)	<-300

Fonte: Adaptado de Gerardi (2003)

3.3.5 Relação carbono: nitrogênio

Diversos autores relatam que a relação entre carbono e nitrogênio (C:N), presente na matéria orgânica, é ótima na faixa entre 20 a 30, sendo considerado um bom indicador para verificar a estabilidade do sistema (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019; SYAICHURROZI, 2018; WANG et al., 2017, 2012; XU et al., 2018; XUE et al., 2020).

No caso de altos valores da relação C:N é observado a deficiência de nitrogênio que ocasiona a redução de nova biomassa. Já no caso de baixos valores da relação C:N verifica-se que no processo de degradação da matéria orgânica gera volume excessivo de amônia que causa a inibição das bactérias metanogênicas. Como consequência, verifica-se a diminuição do teor de metano e possível acumulação de ácidos graxos voláteis (AGVs) (SYAICHURROZI, 2018).

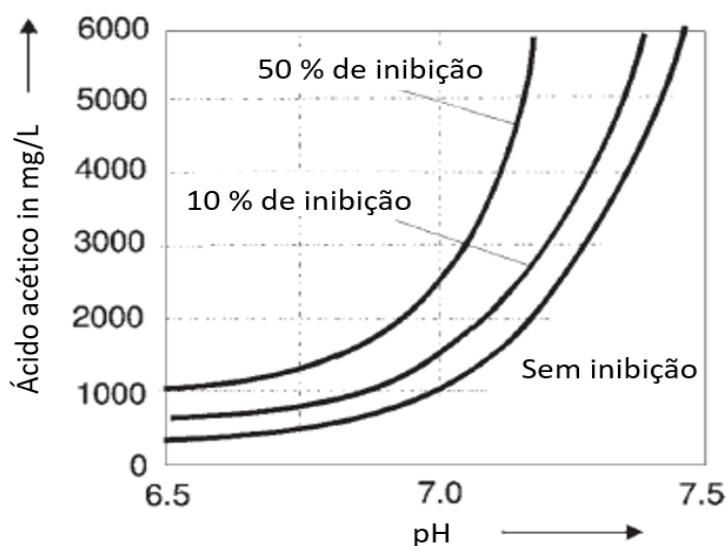
3.3.6 Ácidos graxos voláteis

Os ácidos graxos voláteis (AGV) são formados durante a digestão anaeróbia e são essenciais para a produção de metano. São diferenciados pelas características químicas, especialmente no comprimento da cadeia de carbono, sendo que os ácidos de cadeia curta volatilizam quando estão em condições de pressão atmosférica. Aproximadamente, 85% dos ácidos do sistema são compostos por ácido acético, e o restante é constituído em sua maioria por propiônico, butírico, valérico e capróico. Especialmente, o ácido capróico não é degradado pelas bactérias metanogênicas devido ao seu peso molecular e pode acumular no biodigestor caso não ocorra sua conversão à cadeia mais simples e de fácil assimilação pelas bactérias (GERARDI, 2003).

O aumento da concentração de AGV's causa variação na alcalinidade e no pH do sistema devido ao desequilíbrio metabólico dos microrganismos. Como consequência, o consumo da alcalinidade e a redução do pH interfere no crescimento dos microrganismos metanogênicos e sintrofos (AQUINO; CHERNICHARO, 2005).

Os ácidos graxos de cadeia longa se dissolvem na parede celular de bactérias acetoclásticas e metanogênicas, causando a inibição das atividades metabólicas. Portanto, observa-se a baixa produção de metano quando a concentração desses ácidos estão acima de 500 g L^{-1} e o pH está abaixo de 7,0 (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008; GERARDI, 2003) (Figura 4).

Figura 4 - Inibição do ácido acético em função do pH



Fonte: Adaptado de Deublein e Steinhauser (2008)

3.3.7 Concentração de amônia

O nitrogênio amoniacal presente no biodigestor se encontra em equilíbrio na forma de íon amônio (NH_4^+) e amônia livre (NH_3) e depende de fatores como temperatura e pH. Em pH 7, o nitrogênio total reduzido é composto por aproximadamente 0,5% de amônia livre (BAERE et al., 1984; GERARDI, 2003).

O íon amônio é utilizado como fonte de nitrogênio pelos microrganismos, já a amônia livre é tóxica, especialmente as bactérias metanogênicas (GERARDI, 2003). Segundo McCarty (1964) concentrações de 1,5 a 3 g L⁻¹ causam inibição apenas em pH variando de 7,4 a 7,6, podendo ser tolerado em outras faixas de pH. Contudo, a literatura aponta uma faixa de concentrações de amônia que causaram redução na ordem de 50% de metano e que variam de 1,7 a 14 g L⁻¹, mostrando que o efeito de inibição possui dependência de fatores como tipo de substrato, inóculo, temperatura, pH e tempo de aclimatação (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008a).

3.3.8 Oxigênio

Por se tratar de um sistema anaeróbio, a presença de oxigênio pode causar toxicidade e inibição dos microrganismos atuantes no processo de digestão anaeróbia e prejuízos ao sistema, devido ao risco de explosão quando misturado com metano,

oxidação parcial de substrato orgânicos, obstrução de tubulação em razão da formação de depósitos de enxofre elementar e diluição do metano (KRAYZELOVA et al., 2015).

3.3.9 Concentração de sulfeto de hidrogênio

Em meio anaeróbio bactérias redutoras de sulfatos (SBR) utilizam o sulfato como um acceptor de elétrons e o reduz a sulfeto (GUAIMACUTO; FUENTES, 2015). A redução de sulfato é feita por dois grandes grupos de SBR, sendo o grupo das oxidantes incompletos que reduzem compostos como lactato, acetato e CO_2 , e o grupo das oxidantes completos que convertem o acetato em CO_2 e HCO_3^- . Em ambos os casos, ocorre a conversão de sulfato (SO_4^{2-}) a sulfetos de hidrogênio (H_2S). Em pH 8 predomina-se a forma solúvel e em pH 6 predomina-se a forma gasosa, sendo o H_2S tóxico em ambas as formas (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008).

A redução do sulfato pode causar dois níveis de inibição: (i) ocorre devido a competição por substrato entre as bactérias sulfato redutora e arqueas metanogênicas e (ii) ocorre devido a toxicidade causada pelo H_2S a outros grupos de bactérias (CHEN; CHENG; CREAMER, 2008a).

A inibição das atividades metabólicas das bactérias metanogênicas causada pelo H_2S é maior em meio ácido, se comparada a meio alcalino e neutro, devido ao sulfeto não ionizado possuir a capacidade de penetrar a membrana celular das bactérias. Além disso, a toxicidade do sulfeto normalmente ocorre em cargas orgânicas baixas (CALLADO; DAMIANOVIC; FORESTI, 2017).

Um indicador da competição entre as SBR e bactérias formadoras de metano é a relação entre demanda química de oxigênio (DQO) e a concentração de sulfato, onde valores mais baixos da relação DQO/sulfato favorecem as SBR devido a maior afinidade pelo substrato (CALLADO; DAMIANOVIC; FORESTI, 2017).

3.4 Biogás

O biogás é um gás inflamável, constituído principalmente por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), além de outros gases em menores quantidades, como

hidrogênio (H₂), amônia (NH₃), sulfeto de hidrogênio (H₂S), nitrogênio (N₂) e oxigênio, formados durante o processo de digestão anaeróbia de resíduos orgânicos em plantas de aproveitamento de resíduos (biodigestores). Sendo o teor dos gases que compõem o biogás dependente das características do substrato e do tipo de biodigestor utilizado. (CIBIOGAS, 2020; GOMEZ, 2013). Na Tabela 4 é apresentada uma composição média da mistura gasosa do biogás para diferentes resíduos orgânicos.

Tabela 4 - Composição média da mistura gasosa do biogás para diferentes resíduos orgânicos

Composição	Porcentagem (%)
Metano (CH ₄)	50-70
Dióxido de Carbono (CO ₂)	25-50
Hidrogênio (H ₂)	0-1
Sulfeto de Hidrogênio (H ₂ S)	0-3
Oxigênio (O ₂)	0-2
Amoníaco (NH ₃)	0-1
Nitrogênio (N ₂)	0-7

Fonte: CETESB (2020)

O metano (CH₄), principal constituinte do biogás, atribui características de alto poder calorífico e pode ser empregado como fonte de energia térmica, elétrica e combustível veicular (CIBIOGAS, 2020).

De acordo com Coldebella et al. (2006), o potencial energético do biogás é propiciado principalmente pelo metano (CH₄) e que, quando em condições normais de pressão (1 atm) e temperatura (0 °C), possui um poder calorífico inferior (PCI) de 9,9 kWh/m³. Quando o teor de metano está numa faixa de 50 e 80% no biogás, obtêm-se o poder calorífico inferior entre 4,95 e 7,92 kWh/m³. A Tabela 5 ilustra a equivalência energética média do biogás em relação a outros combustíveis.

Tabela 5 - Equivalência energética para um metro cúbico de biogás perante outras fontes

Combustível	Ferraz & Mariel (1980)	Sganzerla (1983)	Nogueira (1986)	Santos (2000)
Gasolina (L)	0,61	0,613	0,61	0,6
Querosene (L)	0,58	0,579	0,62	-
Diesel (L)	0,55	0,553	0,55	0,6

Tabela 5 - Equivalência energética para um metro cúbico de biogás perante outras fontes (continuação)

GLP (kg)	0,45	0,454	1,43	-
Álcool (L)	-	0,79	0,80	-
Carvão Mineral (kg)	-	0,735	0,74	-
Lenha (kg)	-	1,538	3,5	1,6
Eletricidade (KWh)	1,43	1,428	-	6,5

Fontes: Adaptado de Coldebella et al. (2006)

De acordo com Santos (2000) independentemente da utilização do biogás, seja para energia elétrica, térmica ou combustível, este irá gerar uma economia de recursos financeiros, ou seja, o biogás gera receita e economia, o que aumenta o interessante por essa tecnologia.

Apesar do potencial energético do biogás, é importante ressaltar que a presença de impurezas pode reduzir o potencial calorífico do biogás (Quadro 1). Dentre as principais impurezas destacam-se o sulfeto de hidrogênio (H₂S), dióxido de carbono (CO₂) e amônia (NH₃) (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2008).

Quadro 1 - Principais impurezas do biogás e problemas gerados

Impureza	Efeito adverso
Água	<ul style="list-style-type: none"> • Corrosão de equipamentos pela formação de ácidos com H₂S, NH₃ e CO₂ • Acumulação de água nos dutos • Condensação ou congelamento por pressão
Material particulado	<ul style="list-style-type: none"> • Entupimento de equipamentos
Oxigênio	<ul style="list-style-type: none"> • Perigo de misturas explosivas
Amônia	<ul style="list-style-type: none"> • Corrosão pela dissolução em água
Sulfeto de Hidrogênio (H ₂ S)	<ul style="list-style-type: none"> • Corrosão de equipamentos • Concentrações tóxicas no biogás (> 5 cm³ m⁻³) • Formação de SOx pela combustão
Dióxido de Carbono (CO ₂)	<ul style="list-style-type: none"> • Formação de SiO₂ e quartzo microcristalino
Siloxanos	<ul style="list-style-type: none"> • Baixo valor energético
Halogênios	<ul style="list-style-type: none"> • Corrosão

Fonte: Adaptado de Kunz et al. (2019)

A presença de H₂S é um problema devido às suas características de corrosividade, toxicidade, solubilidade e por gerar um odor desagradável nas plantas de biogás. Essas características podem reduzir a vida útil dos equipamentos e causar consequências graves na saúde humana (METCALF; EDDY, 2004).

Da mesma forma é observado para a presença de NH_3 no biogás. A característica de corrosividade e toxicidade também causa impactos nos equipamentos e na saúde humana, além de gerar óxidos nitrosos (NO_x) quando o biogás entra em combustão. Esses óxidos, quando liberados para a atmosfera, possuem alto poder de poluição e pode contribuir para a chuva ácida (PERSSON; JONSSON; WELLINGER, 2006).

Outra impureza presente no biogás é o CO_2 , que devido ao seu efeito inerte a combustão afeta o poder calorífico do mesmo, além de ocupar um expressivo volume do meio (20 a 30% em substratos advindos de resíduos agroindustriais) (WELLINGER; MURPHY; BAXTER, 2013).

3.4.1 Considerações sobre a produção de biogás de produtos lácteos

O efluente derivado de produtos lácteos possui grande capacidade de aproveitamento energético por meio da digestão anaeróbia. Em 2019, a região sul do Brasil teria capacidade de gerar 69 milhões de Nm^3 de biogás por ano caso todo o volume de efluente de laticínios fosse enviado para biodigestores. Dentre os estados do sul, o Paraná teria capacidade de gerar 44,3% do volume total de biogás estimado com potencial de produção de 30,6 milhões de $\text{Nm}^3 \text{ano}^{-1}$ (FREDDO; MARTINEZ; BASTOS, 2019).

Essa capacidade de tratamento do efluente de laticínios por digestão anaeróbia destaca o soro de queijo como substrato potencial para a produção de biogás devido a característica de biodegradabilidade. Além disso, a alta carga orgânica em tratamentos aeróbios, como o lodo ativado mostram-se inadequados (GAVALA; SKIADAS; LYBERATOS, 1999). Dessa forma, processos de tratamento anaeróbio em biodigestores são atrativos, pois oferecem redução de carga poluidora e geração de energia, que podem ser aplicadas para suprir as necessidades da indústria (ERGÜDER et al., 2001).

Contudo, a composição do efluente de soro de queijo pode ocasionar problemas em biodigestores devido ao tipo de fabricação, extração de proteína, acondicionamento e entre outros processos utilizado por cada indústria (FLORÊNCIO et al., 2013) (Quadro 2). Segundo Rico et al. (2015), a maioria desses problemas se

deve aos baixos valores de alcalinidade e a rápida acidificação, que podem causar o esgotamento da capacidade tamponante e levar a queda no pH e acúmulo de ácidos graxos voláteis.

Quadro 2 – Caracterização do soro de queijo

Parâmetro	Ergüder et al. (2001)	Gelegenis et al. (2007)	Kavacik e Topaloglu (2010)	Rico et al. (2015)
pH	3,92	3,5	6,6	-
ST (%)	-	7,8	5,9	-
SV (%)	-	4,8	71,5	-
COD (g L ⁻¹)	-	74,9	-	57,5
NTK (mg L ⁻¹)	145,6	1020	-	-
DQO (mg L ⁻¹)	74.500	-	-	-
C:N	-	24,1	2,2	22,1
PT (mg L ⁻¹)	124	300	0,56	200
T (°C)	-	22	-	-
NH ₃ (g L ⁻¹)	-	0,06	-	-
NH ₄ (g L ⁻¹)	-	-	-	0,2
Proteína (% ST)	-	0,6	-	-

Fonte: Adaptado de (Ergüder et al. (2001), Gelegenis et al. (2007), Kavacik e Topaloglu (2010) e Rico et al. (2015)

Além disso, a dificuldade em obter granulação adequada e a tendência do soro de queijo em produzir excesso de materiais exopoliméricos viscosos, diminuem de forma acentuada a sedimentação e podem ocasionar a lavagem da biomassa em biodigestores de alta carga (MALASPINA et al., 1995).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Caracterização do local de estudo

As amostras de efluente (substrato e digestato) para o presente estudo foram coletadas de uma empresa do ramo alimentício, localizada no estado do Paraná, que utiliza o soro de queijo como matéria prima para fabricar produtos com diferentes concentrações de proteína. A empresa gera, em média, $950 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ de efluentes, sendo composto por permeado de soro de queijo e águas residuárias de limpeza de equipamentos. Parte do tratamento é realizado por um biodigestor, denominado de Reator Híbrido DSG (Fotografia 1), que opera por meio de reação de hidrólise aeróbia seguida de fermentação anaeróbia, sendo é alimentado com o efluente advindo da lagoa de equalização (GENÉTICA, 2021). O reator possui volume útil de 11.896 m^3 , eficiência de projeto de 90% de remoção de matéria orgânica e sistema de microaeração na parte interna do biodigestor.

O biogás gerado no interior do biodigestor é encaminhado por uma tubulação para a caldeira ou para o queimador. Na parte interna dessa tubulação existe um sensor ultrassônico (Marca Endress+Hauser Ceraphant, modelo PTC31B) e um sensor de temperatura (Marca Endress+Hauser Ceraphant, modelo TT-23) integrados. Por meio desses sensores são realizadas as medições de temperatura e vazão do biogás gerado e a concentração de metano em 24 horas. Os dados de medição são interligados com um painel de controle e tabela de Excel. O estudo foi realizado utilizando amostras do reator híbrido DSG.

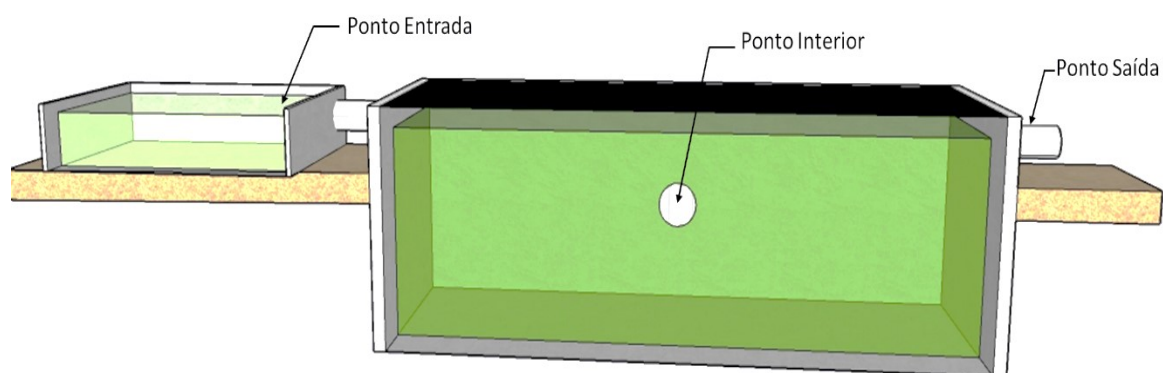
Fotografia 1 – Exemplo de Reator Híbrido DSG



Fonte: Genética (2021)

Foram coletadas amostras do efluente de três pontos do biodigestor (Entrada, Interior e Saída). O ponto Entrada corresponde a amostragem do substrato bruto coletado na lagoa de equalização que antecede o biodigestor, o ponto Interior foi amostrado em uma válvula de segurança localizada entre o meio e a parte superior do biodigestor e o ponto Saída corresponde ao digestato que foi amostrado em uma tubulação de saída do biodigestor, localizada na parte superior do reator. Na Figura 5 são ilustrados os pontos de amostragem.

Figura 5 – Localização dos pontos de amostragem: Entrada, Interior e Saída.



Fonte: Autoria própria (2021)

4.2 Métodos analíticos para caracterização do substrato e digestato

A caracterização do substrato e digestato foi realizada por meio de análises físico-químicas, conforme os métodos analíticos apresentados no Quadro 3.

Quadro 3 - Métodos analíticos indicados para as análises físico-químicas de caracterização e monitoramento do substrato e digestato

Análise	Frequência da amostragem	Denominação do Método Analítico	Pontos de Amostragem no Biodigestor	Referência do Método Analítico
Potencial hidrogeniônico (pH)	Diária	4500 H ⁺	Entrada, Interior e Saída	APHA (2012)
Potencial redox		2580 B	Interior	APHA (2012)
Condutividade elétrica		Condutividade elétrica	Entrada, Interior e Saída	Parron et al. (2011)
Temperatura		2550 A	Entrada, Interior e Saída	APHA (2012)

Quadro 3 - Métodos analíticos indicados para as análises físico-químicas de caracterização e monitoramento do substrato e digestato (continuação)

Oxigênio dissolvido	Diária	Potenciômetro	Entrada, Interior e Saída	Parron et al. (2011)
Alcalinidade total, intermediária e parcial		Potenciométrico L5.102	Entrada, Interior e Saída	CETESB (1992)
Demanda química de oxigênio (DQO)		5220 D	Entrada, Interior e Saída	APHA (2012)
Sólidos totais, voláteis e fixos	3 vezes por semana	2540 2540-B 2540-E	Entrada, Interior e Saída	APHA (2012)
Amônia	Semanal	Micro-Kjeldahl	Entrada, Interior e Saída	Kunz et al. (2019)
Ácidos graxos voláteis		HPLC	Interior	Penteado (2012)
Nitrogênio total Kjeldahl (NTK)	Caracterização inicial	Micro-Kjeldahl	Entrada e Saída	Malavolta (1989)
Proteína		Composição centesimal	Entrada e Saída	Instituto Adolfo Lutz (2008)
Carbono orgânico total (COT)		Estimativa realizada dividindo o teor de sólidos voláteis pelo fator 1,8	Entrada e Saída	KIEHL (2010)
Relação C:N		Razão entre o COT e NTK	Entrada e Saída	-

Fonte: Autoria própria (2021)

4.2.1 Descrição dos métodos analíticos

Nos itens de 4.2.1.1 a 4.2.1.7 são descritos, detalhadamente, todos os métodos analíticos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

4.2.1.1 Série de sólidos

A quantificação da série de sólidos (totais, voláteis e fixos) foi realizada no substrato e no digestato, seguindo a método 2540-B para determinar os sólidos totais e 2540-E para os sólidos voláteis e fixos (APHA, 2012).

O método consistiu em, primeiramente, realizar a calcinação dos cadinhos a 550 °C por uma hora e meia. Em seguida, os cadinhos foram transferidos para uma estufa de circulação de ar forçada com temperatura de 103 °C, permanecendo na estufa por uma hora. Posteriormente foram transferidos para um dessecador para resfriamento em ambiente sem umidade. Após os cadinhos atingirem a temperatura

ambiente foi realizada a determinação de sua massa em balança analítica. Denominou essa massa obtida de P_1 .

Posteriormente foram adicionados aos cadinhos cerca de 10 mL de amostra e realizada a pesagem dos mesmos em balança analítica (P_2). Seguidamente os cadinhos foram transferidos para uma estufa de circulação de ar forçada com temperatura de 103 °C por um período de 13 horas. Após esse período os cadinhos foram colocados novamente no dessecador para atingir temperatura ambiente e então, foi realizada a pesagem da massa seca (P_3).

Por fim os cadinhos foram colocados em forno mufla em temperatura de 550 °C, por um período de duas horas. Ao final desse período, os cadinhos foram novamente colocados em dessecador para resfriar e foi realizada a pesagem da massa de cinzas (P_4). Na Fotografia 2 pode-se observar os equipamentos utilizados durante a metodologia de análise descrita.

Fotografia 2 - Equipamentos série de sólidos: I - forno mufla, II - dessecador, cadinhos e pinça, III - balança analítica, IV - estufa de circulação de ar forçada



Fonte: Autoria própria (2021)

A concentração de sólidos totais, fixos e voláteis, foi obtida por meio das Equações 6, 7 e 8 respectivamente:

$$ST = \frac{(P_3 - P_1) \cdot 100}{P_2} \quad (6)$$

$$STF = \frac{(P_4 - P_1) \cdot 100}{(P_3 - P_1)} \quad (7)$$

$$STV = 100 - STF \quad (8)$$

Sendo:

ST = sólidos totais (%);

STV = sólidos totais voláteis (%);

STF = sólidos totais fixos (%).

4.2.1.2 Potencial hidrogeniônico (pH), potencial redox, condutividade elétrica, temperatura e oxigênio dissolvido (OD)

As medições dos parâmetros pH, condutividade elétrica, potencial redox, temperatura e OD foram realizadas para as amostras de substrato e digestato.

A leitura de pH foi efetuada conforme o método potenciométrico 4500 H⁺ (APHA, 2012) com aproximadamente 50 mL da amostra e um pHmetro (marca AKSO, modelo AK95).

A mensuração do potencial redox foi feita segundo a método 2580 B (APHA, 2012), com um medidor de potencial de óxido redução (marca AKSO, modelo AK60).

A determinação da condutividade elétrica foi executada conforme o método proposto por Parron et al. (2011), com um condutivímetro (marca Digimed, modelo CT 13).

As medições de temperatura foram realizadas conforme o método 2550 A (APHA, 2012), por meio de um termômetro digital com sensor da marca Endress+Hauser Ceraphant modelo TT-23.

A concentração de OD, foi medida utilizando oxímetro (marca HANNA, modelo HI 9146), conforme a metodologia apresentada por Parron et al. (2011). Na Fotografia 3 estão ilustrados os equipamentos que foram utilizados durante as análises.

Fotografia 3 - Equipamentos: I - pHmetro, II - medidor de potencial de óxido redução, III - condutivímetro, IV - termômetro digital, V - oxímetro



Fonte: Autoria própria (2021)

4.2.1.3 Alcalinidades (parcial, intermediária e total)

A medição dos valores de alcalinidade, foi realizada para as amostras de substrato e digestato, seguindo a método L5.102 (CETESB, 1992). Inicialmente foram adicionados 100 mL de amostra em um béquer, em seguida, foi introduzido um peagâmetro na amostra e realizado a titulação com a solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (0,1 N) até atingir o pH de 5,75. Esse volume foi utilizado para determinar a alcalinidade parcial (Equação 9). Em seguida, com o peagâmetro ainda introduzido na amostra, continuou-se a titulação com o ácido até atingir o pH de 4,30 (o volume gasto foi utilizado para determinar a alcalinidade intermediária, Equação 10). A alcalinidade total foi obtida por meio da soma da fração de alcalinidade parcial e intermediária.

$$AP = \frac{V_1 \cdot N \cdot 10^5}{V} \quad (9)$$

Sendo:

AP = alcalinidade parcial ($mgCaCO_3 L^{-1}$);

V_1 = volume gasto na titulação até pH 5,75 (mL);

N = normalidade do ácido (N);

V = volume da amostra (mL).

$$AI = \frac{V_2 \cdot N \cdot 10^4}{V} \quad (10)$$

AI = alcalinidade intermediária ($\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$);

V_2 = volume gasto na titulação até pH 4,3 (mL).

4.2.1.4 Demanda química de oxigênio

O método colorimétrico para determinação da demanda química de oxigênio (DQO) foi utilizado para as amostras de substrato e digestato, conforme a método 5220 D (APHA, 2012).

O método consistiu em adicionar 2,5 mL de amostra ou água deionizada (branco), 1,5 mL de solução digestora (dicromato de potássio) e 3,5 mL de ácido sulfúrico com sulfato de prata em tubos de ensaio com volume de 11 mL. Após o preparo das amostras e branco, os tubos foram fechados com as respectivas tampas, agitados e transferidos para um bloco digestor pré-aquecido a temperatura de 150 °C, permanecendo os tubos por período de duas horas no bloco.

Após o fim da digestão, os tubos foram retirados do bloco e colocados em uma grade para que esfriassem em temperatura ambiente e em local sem incidência de luz. Por fim os tubos foram agitados e realizou-se a leitura de absorbância em espectrofotômetro UV-VIS (marca, SHIMADZU, modelo UV-128), no comprimento de onda de 436 nm para análises de baixo teor e 605 nm para análises de alto teor. Para a realização da leitura foi elaborado uma curva de calibração para se obter uma equação de primeiro grau, a fim de converter o valor de absorbância obtido em valores de concentração de DQO. Na Fotografia 4 pode-se observar os materiais e equipamentos utilizados.

Fotografia 4 - Equipamentos e materiais utilizados para determinação da DQO: I - tubo de ensaio com solução digestora e reagente ácido, II - bloco digestor, III - espectrofotômetro UV-VIS



Fonte: Autoria própria (2021)

4.2.1.5 Nitrogênio total Kjeldahl e amônia

A concentração de nitrogênio total e amônia foram obtidas conforme o método micro-Kjedahl (MALAVOLTA, 1989), sendo aplicado nas amostras de substrato e digestato.

4.2.1.5.1 Nitrogênio total Kjeldahl

Para obtenção do teor de nitrogênio total, inicialmente foi pesado, aproximadamente, 10 g de amostra em balança analítica e transferida para os tubos de Kjeldahl. Em seguida foi acrescentado 2,5 g de mistura catalítica (10 g sulfato de potássio (K_2SO_4) P.A e 1 g sulfato de cobre penta hidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)) e 10 mL de ácido sulfúrico P.A aos tubos, sendo estes colocados em bloco digestor à 50 °C por uma hora.

Posteriormente a temperatura do bloco (marca Tecnal, modelo NT 352) foi aumentada gradativamente até atingir 350 °C. No momento em que o líquido se tornou límpido e transparente, adquirindo tonalidade azul-esverdeada, os tubos foram retirados do bloco, colocados para esfriar e foi acrescentado ± 10 mL de água.

Em seguida ocorreu a etapa de destilação, onde um Erlenmeyer de 250 mL com 15 mL de solução de ácido bórico 4% e 4 gotas de indicador misto (0,132 g de

vermelho de metila e 0,06 g de verde de bromocresol diluídos em 200 mL de solução de álcool etílico 70%) foi conectado ao destilador de nitrogênio Kjeldahl (marca Tecnal, modelo te-0363). Sequencialmente, o tubo de Kjeldahl foi colocado no destilador, sendo acrescida a solução de hidróxido de sódio 50%, até a solução apresentar coloração negra.

Posteriormente foi realizada a destilação, coletou-se o volume de 75 mL do destilado. Por fim, a solução coletada foi titulada com solução padrão de ácido clorídrico (HCl) 0,1 N, até o ponto de viragem do indicador (coloração róseo-avermelhado). A porcentagem de nitrogênio foi obtida pela Equação 11.

$$NTK = \frac{(V_a - V_b) \cdot N \cdot f \cdot 1,4}{m} \quad (11)$$

Sendo:

NTK= nitrogênio total Kjeldahl (%);

V_a = volume de solução HCl gasto na titulação da amostra (mL);

V_b = volume de solução HCl gasto na titulação do branco (mL);

N = normalidade teórica da solução do HCl (N);

f = fator de correção da solução HCl;

m = massa da amostra (g).

4.2.1.5.2 Amônia

Para determinação de amônia livre, a análise foi realizada conforme a etapa de destilação do nitrogênio total. Em destilador de nitrogênio (marca Tecnal, modelo TE-0363) foi realizada a destilação de 10 g de amostra em tubo Kjeldahl adicionada de 15 mL de solução de hidróxido de sódio (50%), a solução destilada foi coletada em um Erlenmeyer de 250 mL contendo 15 mL de solução de ácido bórico 4% e 4 gotas de indicador misto, até atingir volume de 75 mL. Por fim, a solução coletada foi titulada com solução padrão de ácido clorídrico (HCl) 0,1 N, até o ponto de viragem do indicador (coloração róseo-avermelhado). A concentração de amônia livre foi obtida por meio da Equação 12, proposta por Anthonisen et al. (1976):

$$AL (NH_3) = \frac{17}{14} \frac{(NTK) 10^{pH}}{e^{[6344/(273+T)]+10^{-pH}}} \quad (12)$$

Sendo:

AL = concentração de amônia livre (mg L⁻¹);

NTK = nitrogênio total Kjeldahl (%);

T = temperatura ambiente (°C);

pH = valor de pH da amostra.

4.2.1.6 Proteína bruta

A quantificação do teor de proteína bruta (PB) foi realizada no substrato e digestato conforme o método da composição centesimal. O método consistiu em multiplicar a concentração de NTK pelo fator de conversão de 6,38 (fator para leite e produtos lácteos) (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

4.2.1.7 Ácidos graxos voláteis

A determinação dos ácidos graxos voláteis (AGV), foi realizada conforme o método descrito por Penteado (2012) por cromatografia líquida de alta eficiência (marca Thermo Scientific, modelo UltiMate 3000) composta de coluna (marca BioRad, modelo HPX-87H), fluxo de 0,60 mL min⁻¹ de solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,05 M, fase móvel e detector ultravioleta.

Para o preparo das amostras foram adicionados 10 mL de amostra e 400 µL de solução de ácido sulfúrico 2 M, em tubo Falcon de 15 mL, sendo armazenadas em temperatura de -20 °C. No dia da análise as amostras foram descongeladas e, posteriormente, centrifugadas a 3000 rpm, por um período de 10 minutos. Em seguida as amostras foram filtradas em filtro de 0,45 µm (marca Filtrilo, modelo SFAC-2545). Por fim, as leituras das amostras foram realizadas no HPLC. A Fotografia 5 ilustra o equipamento.

Fotografia 5 - Cromatógrafo utilizado para realizar a análise das amostras



Fonte: A autoria própria (2021)

4.3 Produção e composição de biogás

O monitoramento diário da produção volumétrica de biogás e metano foi realizado por meio de sensor (marca Endress+Hauser Ceraphant, modelo PTC31B) e painel de controle.

A análise da composição do biogás foi realizada por meio de cromatografia gasosa (ASTM, 2014) em um Cromatógrafo (marca PerkinElmer, modelo Clarus 680) com detector de condutividade térmica, coluna empacotada Plot Q, sendo utilizado o gás hélio como gás de arraste com uma vazão de 30 mL min^{-1} (Fotografia 6).

Fotografia 6 - Cromatógrafo utilizado para determinação da composição do biogás



Fonte: A autoria própria (2021)

Para obtenção dos teores de metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂), sulfeto de hidrogênio (H₂S) e oxigênio (O₂) foi realizada a conversão das áreas identificadas nos cromatogramas com base nas áreas do biogás de concentração padrão.

O biogás foi coletado no biodigestor e armazenado em tubos a vácuo até o momento da análise. A análise foi realizada por meio da amostragem de 0,5 mL de biogás padrão por meio de uma seringa *gastight*. Posteriormente a seringa foi disposta no leito do cromatógrafo, sendo realizada a injeção de toda amostra. Em seguida foi realizado o mesmo procedimento com as amostras de biogás a serem analisadas, obtendo como resultado a correlação das áreas da amostra padrão e amostra de biogás.

4.4 Análise estatística de dados

Durante o período de estudo foram realizadas análises estatísticas de média, desvio-padrão, coeficiente de variação, controle estatístico de processo, PERMANOVA, teste de correlação de Pearson e componentes principais.

4.4.1 Controle estatístico do processo

O controle estatístico dos componentes do processo (CEP) foi feito por meio de cartas de controle, onde foram estabelecidos limites superiores e inferiores de estabilidade para as componentes do sistema, conforme apresentados no Quadro 4.

Quadro 4 - Limites de estabilidade de componentes do sistema

Componente	Unidade	Limite Inferior	Limite Superior	Referência
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	6,8	7,2	Gonçalves (2012)
Potencial redox	mV	-	-300	
Temperatura	°C	30	38	
Sólidos totais	%	6	10	
Oxigênio dissolvido	mg L ⁻¹	-	0,1	Probiogás (2010)
Nitrogênio amoniacal	mg L ⁻¹	-	3.500	
Amônia livre	mg L ⁻¹	-	80	Deublein e Steinhauser (2008)
Dióxido de carbono	%	-	2	
Metano	%	70	-	Cassini (2003)
Sulfeto de hidrogênio	ppm	-	1000	IEA Bioenergy (2000)

Fonte: Autoria própria (2021)

4.4.2 Correlação entre os parâmetros de monitoramento

A análise de variância foi realizada por meio da PERMANOVA (ANOVA multivariada permutacional) no *software R Studio Cloud*.

Inicialmente utilizando o pacote *Vegan* e função *Adonis2*, foi verificado o nível de diferença significância (pr) entre os parâmetros e semanas, sequencialmente entre parâmetros e pontos de amostragem. Em seguida foi analisada a influência da dispersão sobre a PERMANOVA utilizando a função *Permidist* do pacote *Betapart*. Para a construção da matriz base da PERMANOVA foi utilizada a distância métrica euclidiana, pelo método *Euclidean* do pacote *Vegan*. Posteriormente, foi realizada a análise de correlação de dados paramétricos pelo método de Pearson e desenvolvimento de modelos estatísticos através de regressões simples e multivariadas. E, por meio da função *Summary* do pacote *FactoMiner*, foi realizada a análise de componentes principais (PCA) (MARTI, 2001).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização inicial do substrato e digestato

A caracterização do substrato do ponto Entrada e digestato do ponto Saída do biodigestor são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Caracterização do substrato e digestato dos pontos Entrada e Saída do biodigestor

Ponto	ST (%)	SV (%)	COT (% ST)	NTK (% ST)	PB (% ST)	C:N	pH
Entrada	0,59±0,07	68,8±0,07	38,25±2,88	0,25±0,01	1,63±0,08	150,75±18,60	6,06±0,00
Saída	0,55±0,02	49,9±0,03	27,71±2,04	0,39±0,02	2,51±0,14	70,66±9,12	5,03±0,07

Legenda: ST = Sólidos totais; SV = Sólidos voláteis; COT = Carbono orgânico total; NTK = Nitrogênio total Kjeldahl; PB= Proteína bruta; C:N = Relação carbono/nitrogênio.

Fonte: Autoria própria (2021)

O substrato do ponto Entrada apresentou teor de ST de 0,59% e SV de 68,8%, em base seca, e foram inferiores aos reportados por Rincón-Pérez et al. (2021) que variavam de 0,9697% e 88,95%, respectivamente. Essa diferença entre os valores de sólidos totais pode estar relacionada com a diluição do substrato no processo de fabricação dos queijos. Contudo, os valores obtidos neste estudo ainda são considerados adequados para o tratamento por digestão anaeróbia (DA), uma vez que o substrato possui elevado teor de SV (68,8%), parâmetro que evidencia um maior potencial de conversão de matéria orgânica em biogás (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019).

O teor de nitrogênio obtido foi de 0,25% e 0,39% para os pontos Entrada e Saída, respectivamente, e foram inferiores aos obtidos por Kavacike e Topaloglu (2010) que obtiveram um teor de 19%. Já os valores de proteína foram de 1,63% e 2,51% para o ponto Entrada e Saída, respectivamente, sendo superiores aos reportados por Gelegenis et al. (2007) e Serpa et al. (2009) que obtiveram teores de 0,6% e 0,84%, respectivamente. As diferenças encontradas tanto no teor de nitrogênio quanto no teor de proteína do substrato podem estar relacionadas com o tipo de processo de extração de proteína do soro de queijo que se diferenciam conforme o produto requerido.

Já a relação C:N obtida nos pontos Entrada e Saída do biodigestor foram superiores ao recomendado pela literatura (20:1 a 30:1) com valores de 151:1 e 71:1, respectivamente. Esses valores obtidos tanto no ponto Entrada quanto no ponto Saída, provavelmente, são ocasionados pelo alto teor de COT e baixa presença de nitrogênio no substrato. Em trabalhos semelhantes Gelegenis et al. (2007) e Rico et al. (2015) obtiveram relações C:N de 24,1:1 e 22,1:1, respectivamente. A diferença observada provavelmente está relacionada com os processos de fabricação do queijo, tendo em vista que durante a etapa de extração de proteína do soro de queijo parte do nitrogênio é removido, elevando os valores da relação C:N.

Ao comparar a relação C:N entre os pontos Entrada e Saída, observou-se que o processo de digestão anaeróbia reduziu a quantidade de carbono do efluente no ponto Saída, porém não foi suficiente para gerar uma relação C:N abaixo do recomendado pela literatura (20:1 a 30:1). Com base nisso, é possível identificar que a deficiência de nitrogênio no substrato reduz a formação de nova biomassa celular devido a inibição causada pelas enzimas fundamentais a assimilação de carbono (KUNZ; STEINMETZ; AMARAL, 2019; SYAICHURROZI, 2018).

Os valores de pH obtidos nos pontos Entrada e Saída foram 6,06 e 5,03 respectivamente, sendo inferiores aos sugeridos pela literatura para o melhor desempenho da DA (6,8 a 7,2) (GONÇALVES, 2012; WARD et al., 2008). Em trabalhos similares Ergüder et al. (2001) e Kavacik e Topaloglu (2010) obtiveram valores de pH de 3,92, e 6,6 respectivamente, evidenciando que o processo de fabricação do queijo influencia na composição do efluente do soro de queijo. Essa diferença observada nos valores de pH pode estar relacionada também com o uso de produtos de limpeza utilizados na higienização dos maquinários.

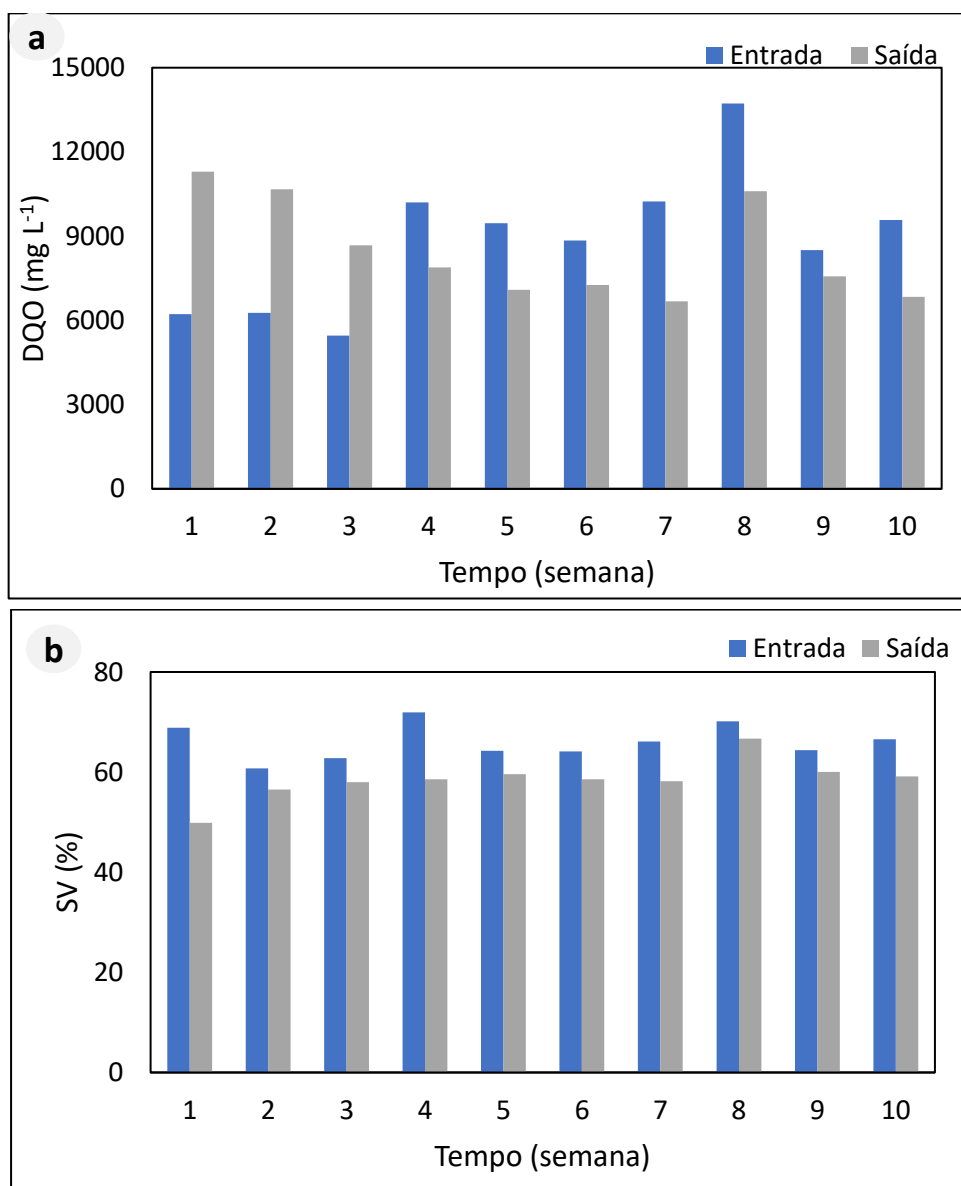
5.2 Parâmetros de monitoramento do biodigestor

5.2.1 Redução de carga poluidora

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) e os sólidos voláteis (SV) são medidas indiretas da matéria orgânica disponível no sistema anaeróbio. Com base nisso, observou-se que a eficiência média de remoção da matéria orgânica do

biodigestor foi de 23,22% para DQO (Figura 6a) e 11,14% para SV (Figura 6b), quando relacionado os valores de DQO e SV do ponto Entrada e Saída (Figura 6). Dessa forma, entende-se que o sistema possui baixa eficiência de remoção por não apresentar valor próximo à 90%, como estimado pelo projeto inicial.

Figura 6 – Variação da carga orgânica no biodigestor em função do tempo: (a) DQO; (b) SV



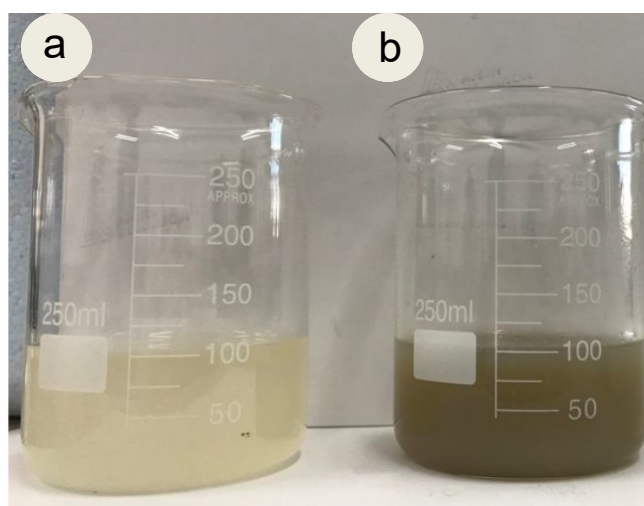
Fonte: Autoria própria (2021)

Em um trabalho similar Huertas et al. (2013) obtiveram eficiência de remoção de DQO na ordem de 26%. Segundo os autores, a baixa remoção foi ocasionada

devido aos baixos valores de pH do substrato que dificultaram o processo de digestão anaeróbia.

Na Figura 6a ainda pode-se observar que durante as três primeiras semanas do estudo, a DQO do ponto Saída foi superior a DQO do ponto Entrada, o que pode estar relacionado com o fato de que nesse período o digestato apresentava uma grande quantidade de lodo, como pode ser observado na Fotografia 7. Dessa forma, a matéria orgânica do lodo foi contabilizada, ocasionando o aumento na concentração de DQO do ponto Saída. Em contrapartida, após a quarta semana observou-se a diminuição da quantidade de lodo na amostra e a redução do valor de DQO do ponto Saída.

Fotografia 7 – Substrato e digestato: (a) Entrada e (b) Saída



Fonte: Autoria própria (2021)

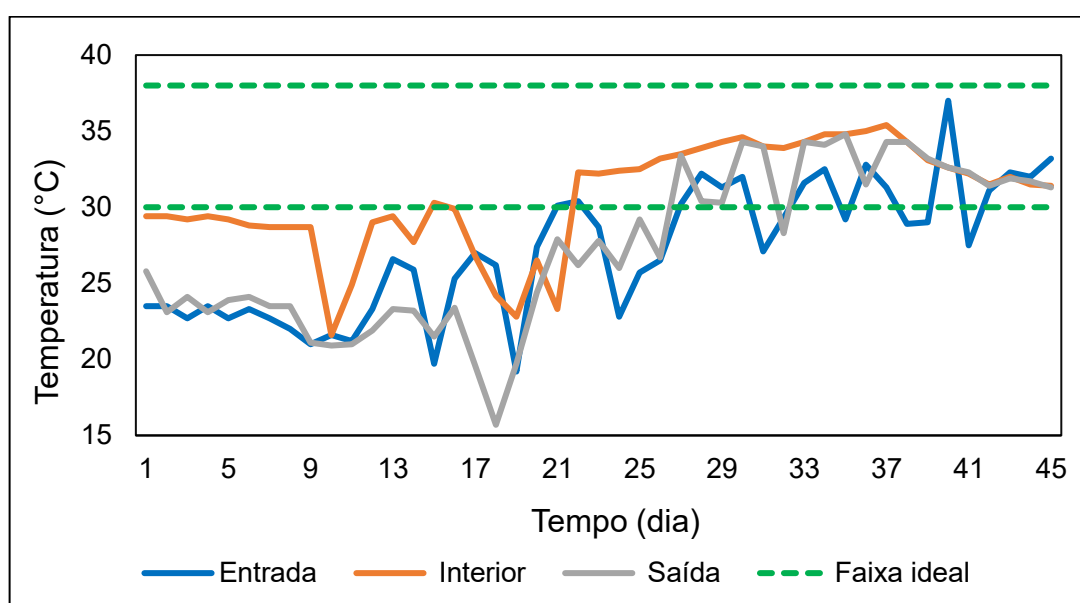
5.2.2 Temperatura e oxigênio dissolvido

O ponto Interior apresentou os menores valores de temperatura no 10º, 19º e 21º dia, o que pode estar relacionado a estação de inverno no período em que o estudo foi realizado. Além disso, pode-se observar na Figura 7, que os pontos Entrada e Saída apresentam temperaturas mais baixas durante esses dias, pois estavam expostos a temperatura ambiente.

O substrato atingiu temperaturas ideais para o processo de digestão anaeróbia (30 a 38 °C) a partir do 22º dia (CHARALAMBOUS; VYRIDES, 2021;

RINCÓN-PÉREZ et al., 2021). Contudo, observa-se na Figura 7 que entre os dias ocorreram variações bruscas na temperatura ($>1^{\circ}\text{C}$), com destaque para o 20º dia que apresentou variação de temperatura de $8,2^{\circ}\text{C}$ para o ponto Entrada, $3,7^{\circ}\text{C}$ para o ponto Interior e $4,7^{\circ}\text{C}$ para o ponto Saída. Turovskiy e Mathai (2006) relatam em seu estudo que mudanças frequentes e bruscas de temperatura afetam a atividade biológica das bactérias, e que variações maiores que 1°C d^{-1} , podem causar falha no biodigestor.

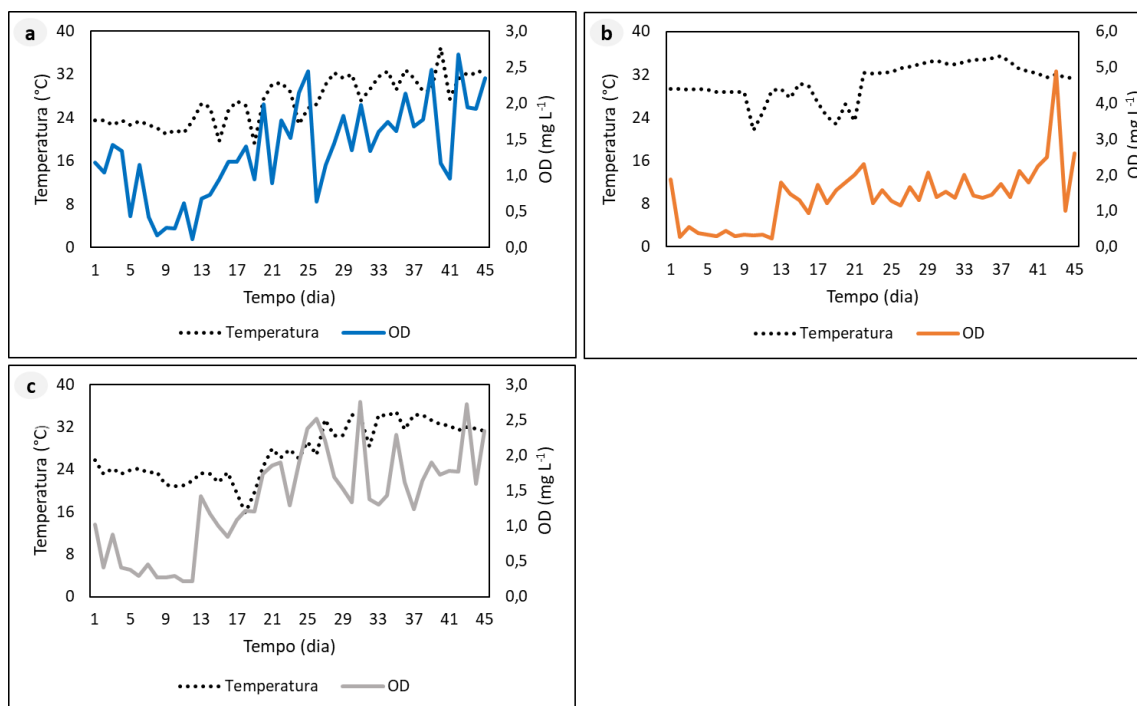
Figura 7 – Gráfico de controle da variação da temperatura em função do tempo nos pontos de Entrada, Interior e Saída



Fonte: Autoria própria (2021)

Com relação à influência da temperatura e a disponibilidade de oxigênio no meio, observou-se que a temperatura aumentou enquanto a concentração de oxigênio no meio diminuiu (Figura 8). Conforme a Lei de Henry, a solubilidade de um gás dissolvido varia em função da temperatura, ou seja, a solubilidade do gás oxigênio diminui com o aumento da temperatura (HENRY, 1810).

Figura 8 – Relação entre temperatura e OD: (a) Entrada; (b) Interior e (c) Saída



Fonte: Autoria própria (2021)

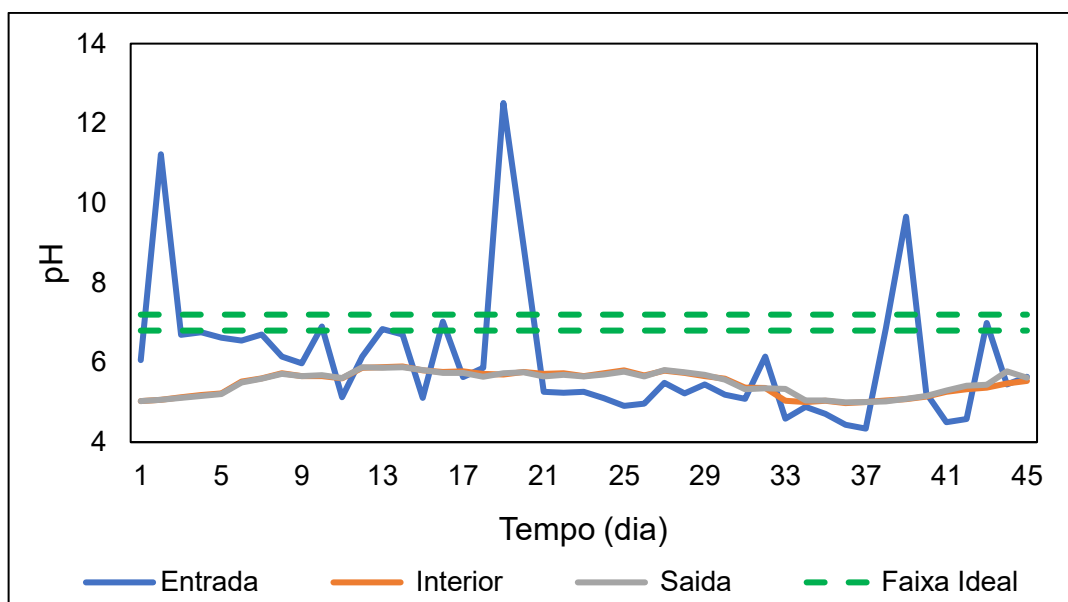
A concentração média de oxigênio no ponto Interior foi de 1,4 mg L⁻¹ apresentando concentração superior ao limite de inibição das arqueas metanogênicas anaeróbias obrigatórias (0,1 mg L⁻¹) (PROBIOGÁS, 2010). A concentração excessiva de oxigênio pode estar relacionada ao fato de ser adicionado oxigênio dentro do interior do biodigestor para realização do processo de microaeração para purificação do biogás.

5.2.3 pH e alcalinidade total

Os valores de pH do ponto de Entrada apresentaram oscilação durante o tempo de acompanhamento do estudo, com destaque para o 2º, 19º, 20º e 39º dia que apresentaram os maiores valores na ordem de 11, 12, 9 e 10 valores de pH respectivamente e com variações próximas a 5. Essa variação abrupta do pH para os dias em destaque pode estar relacionada com o efluente proveniente do CIP (*Clean In Place*) que foi incorporado ao substrato do ponto Entrada e possui solução de soda caustica (hidróxido de sódio) para remoção de impurezas dos maquinários. Já os

valores de pH dos pontos Interior e Saída do biodigestor apresentaram média de 5,5, apresentando pouca variação entre os dias do estudo (Figura 9).

Figura 9 – Gráfico de controle para pH dos pontos: Entrada, Interior e Saída



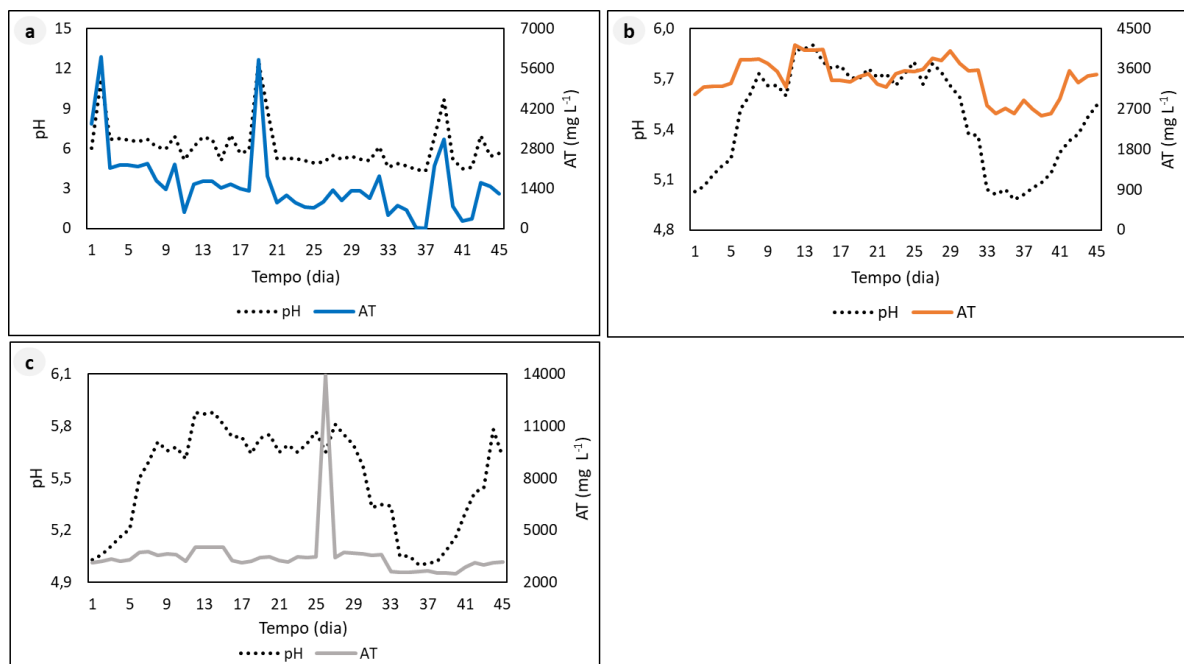
Fonte: Autoria própria (2021)

Sabendo que a DA é composta por um grupo de microrganismos que requerem condições específicas para o seu desenvolvimento, observou-se que o sistema favoreceu a etapa de acidogênese da DA onde a faixa ótima de pH é próxima a 6, contudo desfavoreceu as etapas posteriores da digestão anaeróbia conhecidas como acetogênese e metanogênese, onde os microrganismos requerem condições de pH próximos a neutralidade para o seu melhor desempenho e consequente produção de metano. Ward et al. (2008) verificaram em seu trabalho que embora cada grupo de microrganismos tenha sua faixa de pH ideal de desenvolvimento, as maiores produções de metano foram obtidas em reatores anaeróbios operando em pH a próximo a neutralidade.

Devido aos baixos valores de pH, a alcalinidade total (AT) obtida nos pontos Interior e Saída (Figura 10b e 10c) são representados apenas pela alcalinidade intermediária (AI), pois a alcalinidade parcial (AP) não pôde ser determinada, devido ao fato de que o valor de pH do substrato foi inferior a faixa de pH que representa a capacidade de neutralização de ácidos referente a AP, o que indica problemas com a capacidade de tamponamento do sistema. Segundo Kunz et al. (2019) o acúmulo de

ácidos orgânicos voláteis em conjunto com o consumo de alcalinidade pela digestão anaeróbia provoca a redução da capacidade tamponante do meio e consequente redução do pH.

Figura 10 – Relação entre pH e AT nos pontos: (a) Entrada; (b) Interior e (c) Saída



Fonte: Autoria própria (2021)

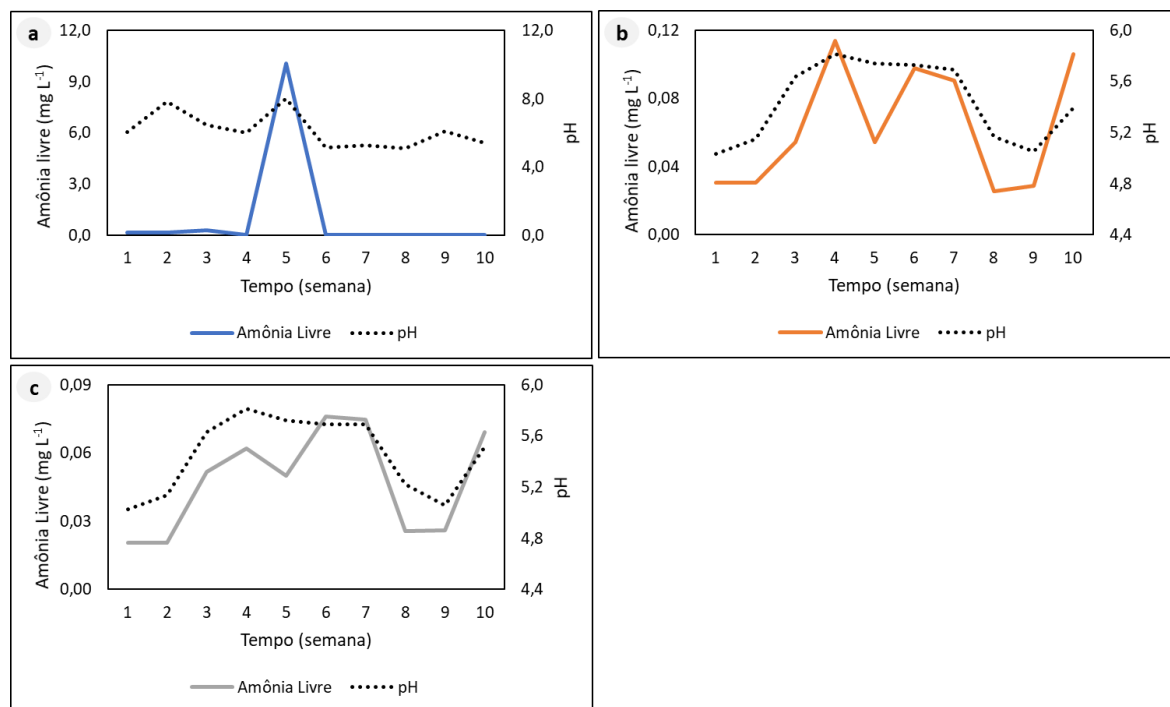
Ergüder et al. (2001) e Kalyuzhnyi et al. (1997) relatam em seus estudos que algumas das dificuldades da digestão anaeróbia com substrato de soro de queijo são a baixa capacidade de tamponamento e a rápida acidificação, que ocasionam queda no pH, acúmulo de AGVs e consequentemente colapso do biodigestor.

5.2.4 Amônia livre e pH

Os valores de amônia livre encontrados nos pontos Entrada, Interior e Saída (Figura 11) foram em média 1,07, 0,06 e 0,05 mg L⁻¹, respectivamente. Observa-se na Figura 11a que a concentração de amônia livre do ponto Entrada apresentou pequenas variações durante o período de estudo, com exceção da quinta semana que apresentou um pico de concentração de 10,07 mg L⁻¹. Sabendo que a fórmula de amônia livre leva em consideração o pH e a temperatura, a variação abrupta da amônia livre dessa semana pode estar relacionada a data de amostragem, pois a

amostragem da quinta semana correspondeu ao vigésimo dia do estudo, onde o pH do substrato do ponto Entrada apresentou valor elevado.

Figura 11 – Relação entre amônia livre e pH nos pontos: (a) Entrada; (b) Interior e (c) Saída



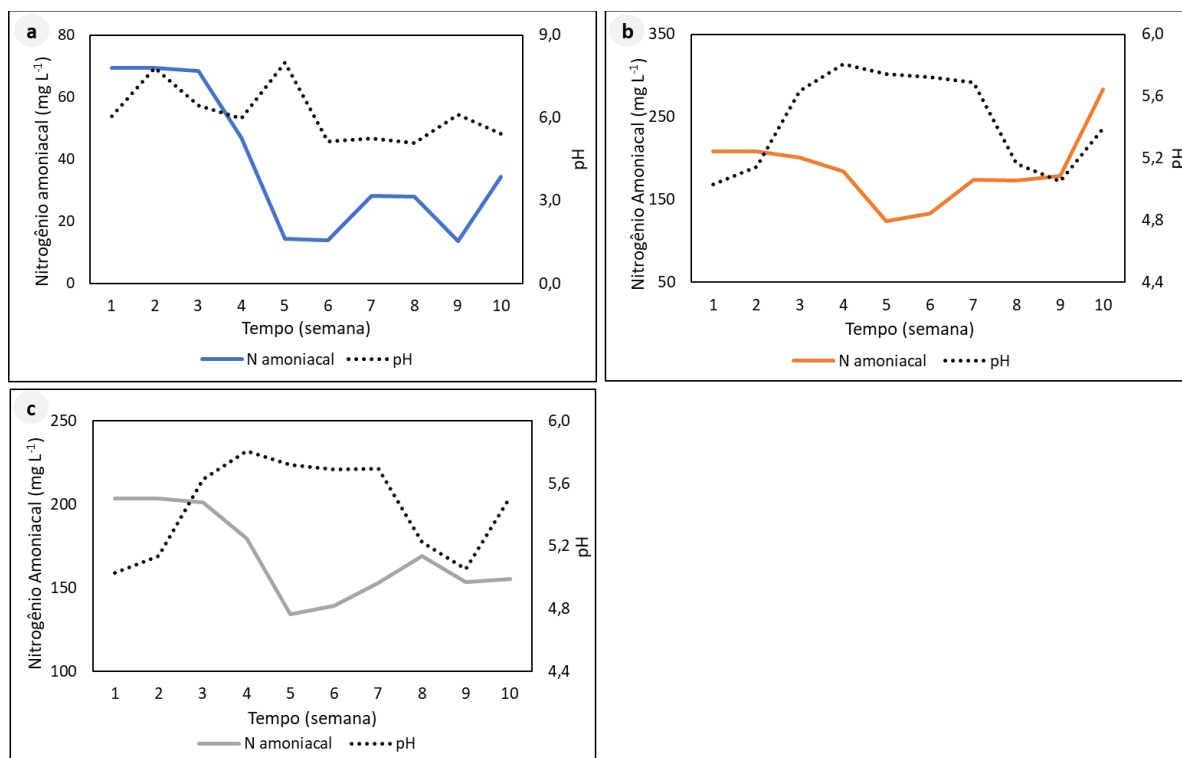
Fonte: Autoria própria (2021)

Deublein e Steinhauser (2008) relataram que a concentração inicial para inibição por amônia livre em reatores anaeróbios é de 80 mg L⁻¹ e o efeito de toxicidade quando a concentração é de 150 mg L⁻¹. Ao avaliar a concentração de amônia livre dos pontos Entrada, Interior e Saída obteve-se uma faixa de concentração entre 0,003 e 10,07 mg L⁻¹, indicando valores abaixo do limite de inibição proposto pelo autor.

5.2.5 Nitrogênio amoniacal e pH

A concentração de nitrogênio amoniacal variou entre 14 e 70 mg L⁻¹ para o ponto Entrada, entre 124 e 286 mg L⁻¹ para o ponto Interior e entre 104 e 283 mg L⁻¹ para o ponto Saída, evidenciando uma grande oscilação desse parâmetro durante o período de estudo (Figura12). Ao avaliar o efeito inibitório do nitrogênio amoniacal, observou-se que os valores de concentração ficaram abaixo do limite de inibição proposto pela literatura que é de 3.500 mg L⁻¹ (PROBIOGÁS, 2010).

Figura 12 – Relação entre nitrogênio amoniacal e pH nos pontos: (a) Entrada; (b) Interior e (c) Saída



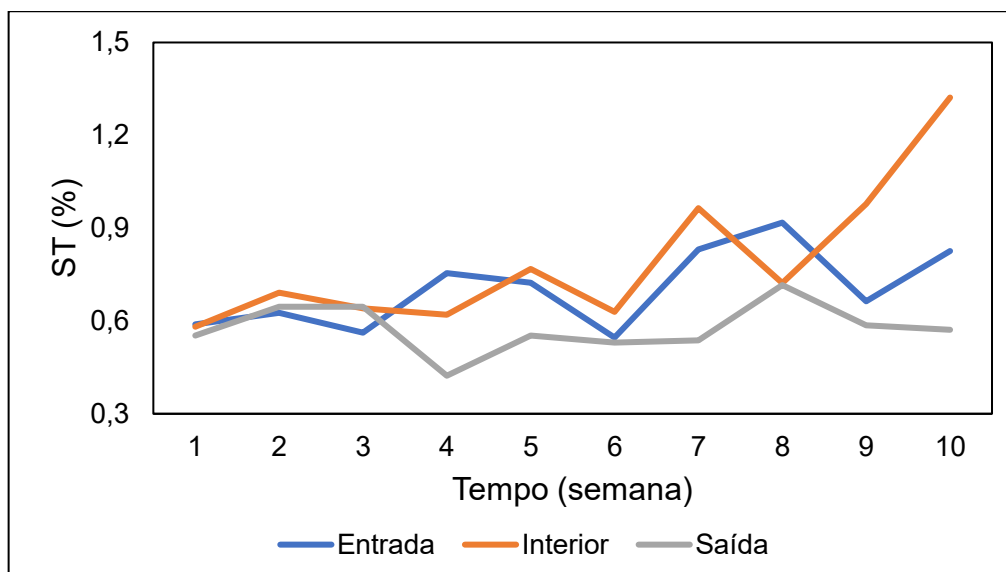
Fonte: Autoria própria (2021)

Segundo Souza (1984), nos casos em que o pH do substrato apresenta valor menor que 7,2, a probabilidade de inibição dos microrganismos por nitrogênio amoniacal é menor, visto que nessas condições o equilíbrio da reação $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$ encontra-se a maior parte deslocado para a esquerda. Além disso, o autor ainda conclui que concentrações menores que 1.000 mg L^{-1} de nitrogênio amoniacal não causam efeitos adversos na digestão anaeróbica.

5.2.6 Sólidos totais

O teor de sólidos totais (ST) variou entre 0,4% e 1,3%, apresentando valores abaixo dos recomendados por Gonçalves (2012) para digestão anaeróbica por via úmida que é entre 6% e 10% (Figura 13). O autor ainda relata que diluições extremas em sistema DA por via úmida causam problemas operacionais, como, o assentamento das partículas sólidas no fundo do biodigestor.

Figura 13 – Variação da concentração de ST dos pontos: Entrada, Interior e Saída



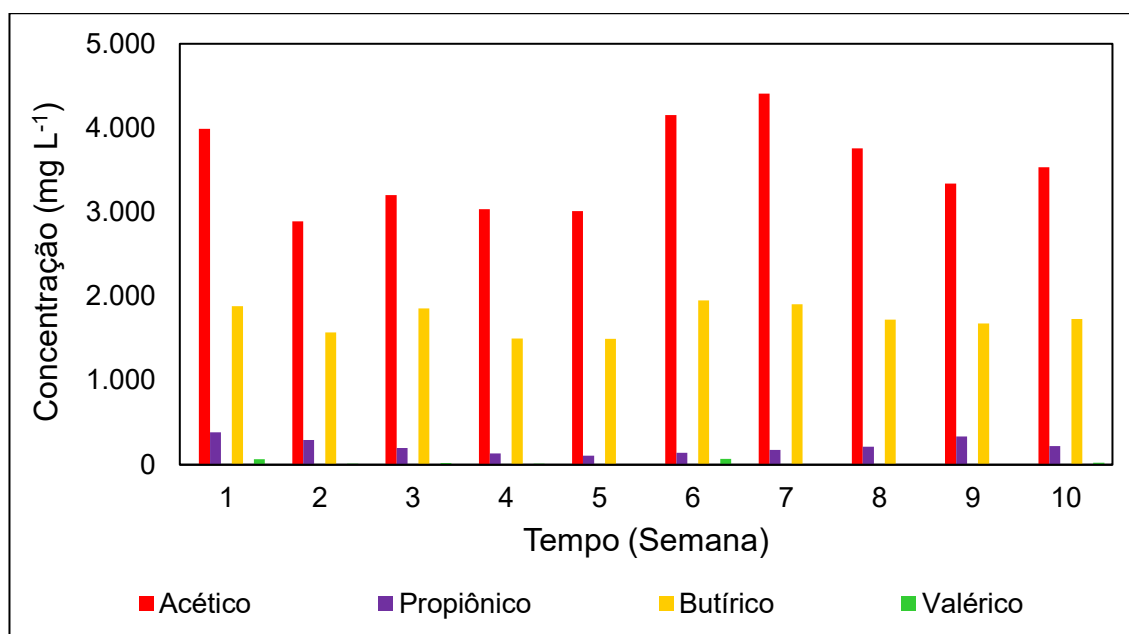
Fonte: Autoria própria (2021)

Em trabalhos semelhantes, Kavacik e Topaloglu (2010) obtiveram teor de ST de 5,9% e Gelegenis et al. (2007) teor de 7,8%. A diferença no teor ST pode estar relacionada com processos de diluição, tendo em vista que o substrato do ponto Entrada é parcialmente composto por água de limpeza de equipamentos.

5.2.7 Ácidos graxos voláteis

O biodigestor apresentou oscilações na concentração absoluta de AGV, variando entre 4.622 mg L⁻¹ e 6.498 mg L⁻¹, sendo identificados os ácidos acético, butírico, propiônico e valérico. Amani et al. (2010) afirmou que o acúmulo de AGV é tóxico para os microrganismos anaeróbios quando estão em concentrações acima de 10.000 mg L⁻¹. Contudo, ao comparar esse valor com o encontrado neste estudo observa-se que a concentração total de AGV ficou abaixo do limite proposto pelo autor (Figura 14).

Figura 14 – Variação da concentração de AGV em função do tempo



Fonte: Autoria própria (2021)

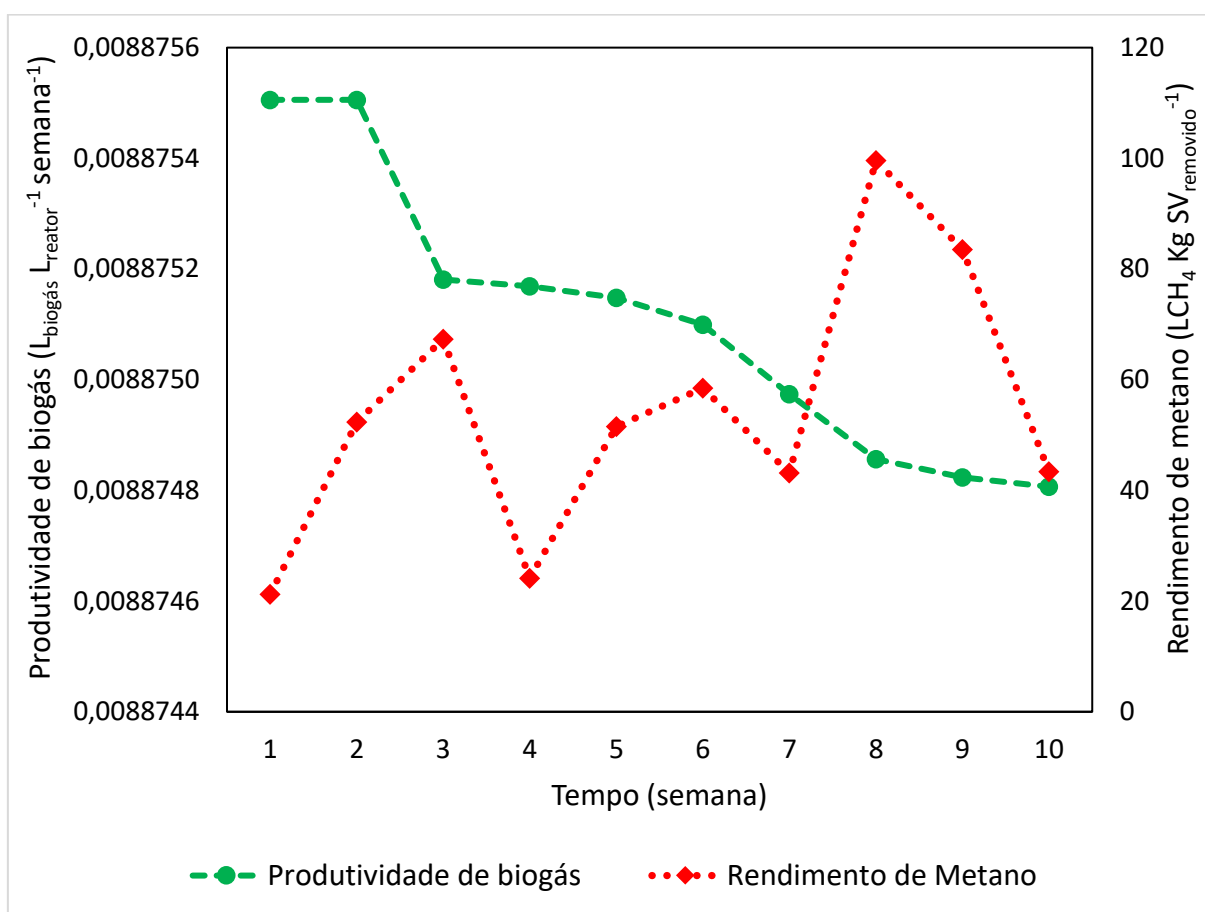
O ácido acético e butírico estavam em maior quantidade no meio e corresponderam a 64% e 31% da concentração total de AGV. Provavelmente esses ácidos foram formados devidos aos baixos valores de pH do sistema que favorecem os microrganismos fermentativos que produzem os ácidos acético e butírico. Além disso não foram encontrados os ácidos fórmico, isobutírico e isovalérico que são abordados em diversos estudos da literatura.

Durante a etapa da acetogênese os ácidos produzidos tendem a reduzir o pH a valores que inibem os microrganismos consumidores desses ácidos, acumulando-se no biodigestor e causando efeitos tóxicos e inibitório aos microrganismos em diferentes concentrações (FRANKE-WHITTLE et al., 2014). Dentre os ácidos produzidos nessa etapa, o ácido propiônico segundo Demirel e Yenigün (2010) pode causar inibição do processo de DA quando apresenta concentrações superiores a 951 mg L⁻¹. No entanto, a concentração desse ácido variou entre 106 mg L⁻¹ e 384 mg L⁻¹ durante o estudo, ficando abaixo da concentração de inibição proposto pelo autor.

5.3 Produção de biogás

No processo avaliado, observou-se uma produtividade média de biogás de $0,0088751 \text{ L}_{\text{biogás}} \text{ L}_{\text{reator}}^{-1} \text{ semana}^{-1}$, com diminuição da produtividade ao longo do estudo (Figura 15). Dessa forma, entende-se que o sistema apresentou baixa produtividade de biogás devido as condições não favoráveis à DA como o desequilíbrio entre os parâmetros observadas no item 5.2.

Figura 15 – Produtividade de biogás e rendimento de metano em função do tempo



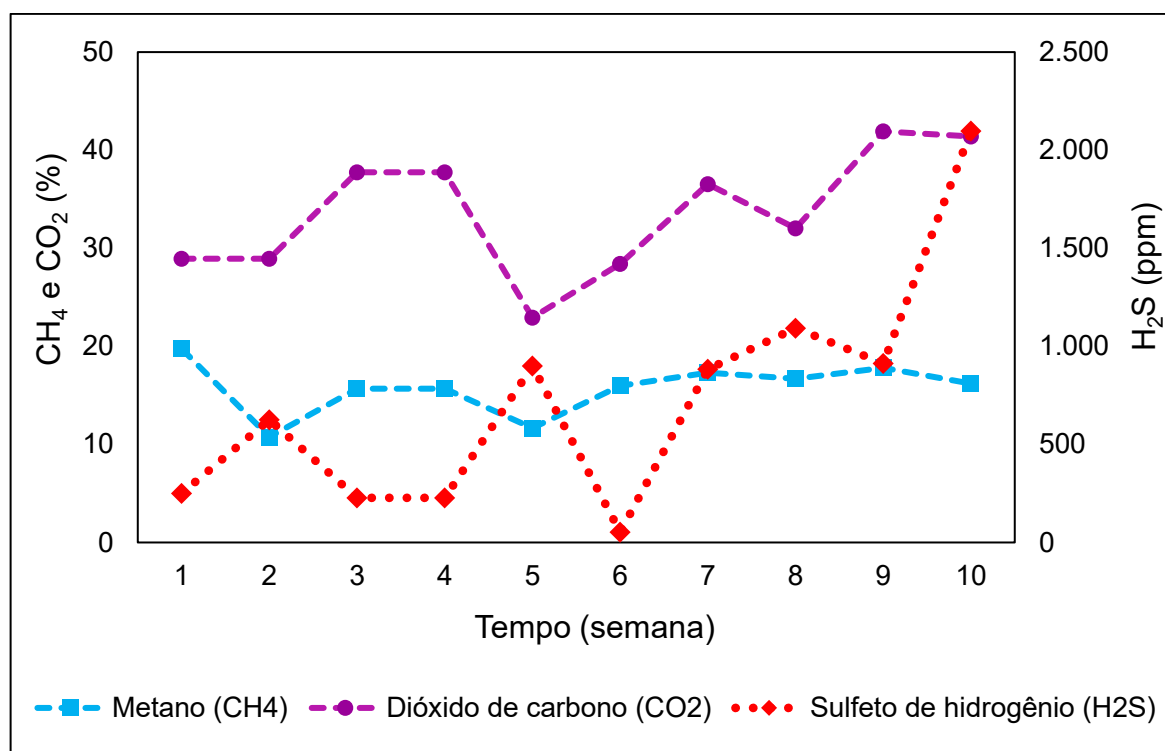
Fonte: Autoria própria (2021)

Devido à baixa produtividade de biogás e concentração de SV do sistema como visto no item 5.2.1, foi observado um rendimento médio de metano de $54 \text{ LCH}_4 \text{ KgSV}_{\text{removido}}^{-1}$.

5.3.1 Composição do biogás

A análise da composição do biogás foi realizada para identificar o teor de metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e o sulfeto de hidrogênio (H_2S). Durante o período de estudo, o gás sulfeto de hidrogênio apresentou concentração recomendada por IEA Bioenergy (2000) para aplicação em caldeiras (< 1.000 ppm), com exceção da 8ª e 10ª semana que apresentaram concentrações de 1.092 e 2.097 ppm (Figura 16). Os baixos valores de H_2S provavelmente foram alcançados devido ao processo de dessulfurização que acontece dentro do biodigestor durante a digestão anaeróbia pelo processo de microaeração. Díaz et al. (2010) obteve elevada eficiência de remoção de H_2S em seu trabalho utilizando dosagem limitada de ar atmosférico (microaeração), contudo, o ar provocou uma diminuição na concentração de metano no biogás.

Figura 16 – Variação da composição do biogás no biodigestor em função do período analisado



Fonte: Autoria própria (2021)

O teor de metano produzido variou entre 16 e 20% (Figura 16), apresentando valores abaixo do recomendado pela literatura que é entre 70 e 80% (CASSINI, 2003;

PRADO; CAMPOS; DA SILVA, 2010). Em estudo semelhante, Ergüder et al. (2001) obteve teor médio de 77% de metano. Os baixos teores de metano obtidos podem estar relacionados aos desequilíbrios entre os parâmetros operacionais, bem como a utilização do processo de microaeração. Além disso, foi observado durante o estudo a ausência de queima do biogás, confirmando os baixos teores de metano obtidos durante o estudo, tendo em vista, que segundo Kunz et al. (2019) quando a concentração de metano é inferior a 15% são verificados problemas com a combustão do biogás.

O dióxido de carbono (CO_2) possui efeito inerte a combustão e ocupa um volume no meio entre 20 e 30% (WELLINGER; MURPHY; BAXTER, 2013). Com base nisso, observou-se que o teor médio de CO_2 obtido foi de 33%, sendo 17 vezes superior ao recomendado por Kunz et al. (2019) para uma melhor produção de biometano. Dessa forma, entende-se que a alta concentração CO_2 no meio contribui para a não queima do biogás, acumulando-se e elevando a pressão do biodigestor, sendo necessária a abertura das válvulas de segurança do mesmo para alívio da pressão ao final da décima semana do estudo. O alto teor de CO_2 , assim como o baixo teor de CH_4 , provavelmente foi ocasionado devido ao desequilíbrio dos parâmetros analisados no item 5.2.

Outros gases que compõem o biogás como oxigênio, amônia, vapor de água e hidrogênio não foram determinados pela ausência de equipamentos.

5.4 Correlação entre os parâmetros de monitoramento

A PERMANOVA (ANOVA multivariada permutacional) apresentou valores p de 0,001 tanto para parâmetro e semana quanto para parâmetro e pontos de amostragem, indicando que existe diferença significativa ($p < 0,05$) entre os pontos de amostragem, semanas e parâmetros analisados no estudo. Além disso, o teste do efeito de dispersão apresentou valor de significância de 0,945, confirmando que houve dispersão entre os dados (heterogeneidade), e dessa forma, a análise de variância PERMANOVA foi válida e os valores de p não foram influenciados pela dispersão dos dados. A diferença significativa entre os parâmetros, pontos de amostragem e semanas analisadas no estudo podem estar relacionadas com as interações que

acontecem com o substrato ao longo do tempo, sendo investigada por meio da matriz de correlação de Pearson (Tabela 7) a partir do coeficiente de correlação e o nível de significância (p-valor).

Tabela 7 – Matriz de correlação de Pearson (r) entre os parâmetros

	pH	CD	ORP	T	OD	AI	ST	SF	SV	NA	AL
CD	-0,28										
ORP	-0,14	-0,46									
T	-0,44	0,13	0,58								
OD	-0,18	-0,19	0,53	-0,64							
AI	0,03	0,52	-0,59	-0,08	-0,11						
ST	-0,13	-0,10	0,27	0,44	0,38	-0,24					
SF	-0,05	0,54	-0,43	-0,39	-0,33	0,32	-0,70				
SV	0,05	-0,54	0,43	0,39	0,33	-0,32	0,70	-1,00			
NA	-0,45	0,73	-0,50	0,16	-0,06	0,69	0,11	0,27	-0,27		
AL	0,46	-0,21	-0,25	-0,37	-0,19	0,37	-0,16	0,02	-0,02	0,03	
DQO	-0,41	0,16	0,13	0,42	0,35	-0,17	0,81	-0,41	0,41	0,34	-0,44

Legenda: CD= Condutividade elétrica; ORP= Potencial Redox; T= Temperatura; OD= Oxigênio dissolvido; AI= Alcalinidade Intermediária; ST = Sólidos totais; SF= Sólidos fixos; SV = Sólidos voláteis; NA= Nitrogênio Amônia; AL= Amônia Livre. Coeficientes com $p < 0,05$ estão destacados em cinza. $r < |0,40|$ correlação fraca; $|0,40| < r < |0,70|$ correlação moderada; $r > |0,70|$ correlação forte.

Fonte: Autoria própria (2021)

Correlações lineares moderadas positivas foram encontradas entre DQO e os parâmetros SV e T (Tabela 7), visto que, a T aumenta a taxa metabólica dos microrganismos atuantes no processo de DA e os SV representam a quantidade de matéria orgânica do sistema que será convertida em biogás (GERARDI, 2003). Assim, a concentração de DQO deve ser intensificada por meio da maximização dos parâmetros de SV e T, visando um melhor processo de DA. Contudo, o biogás é gerado por meio da quantidade de DQO convertida ou removida do sistema, dessa forma, os parâmetros que apresentam correlação negativa como o pH também devem ser intensificados, ou seja, é necessário que haja um equilíbrio entre as variáveis, e que a maximização respeite os limites adequados a cada parâmetro, como visto no item 5.2.

Visando estimar a concentração de DQO do sistema foram desenvolvidos modelos estatísticos a partir de análises de regressão simples e multivariada (Quadro 5) utilizando os parâmetros que apresentaram os valores mais altos de correlação parcial de Pearson (Tabela 7), além disso, foram adicionados os demais

parâmetros a fim de melhorar a precisão dos modelos e a correlação entre os valores de DQO estimados e medidos.

Quadro 5 - Modelos de regressão para estimar a concentração DQO

Modelo	Nº var.	Equação	S.E	R ²
1	1	$DQO=17809,58-1450,27 \cdot pH$	2450,96	0,16
2	1	$DQO=2630,131+246,2748 \cdot T$	2461,11	0,15
3	1	$DQO=1193,446+12106,9379 \cdot ST$	1479,43	0,69
4	1	$DQO=-198,757+16920,28 \cdot SF$	2362,31	0,22
5	1	$DQO=-2956,43+198,7671 \cdot SV$	2362,31	0,22
6	3	$DQO=10499,2-1303,8 \cdot pH-79,248 \cdot T+12473,02 \cdot ST$	1290,34	0,79
7	4	$DQO=15372,73-2037,95 \cdot pH-103,341 \cdot T+12198,57 \cdot ST+406,51 \cdot AL$	1167,80	0,83
8	5	$DQO=8654,506-1797,58 \cdot PH-76,2858 \cdot T+14185,8 \cdot ST+88,37994 \cdot SF+395,4167 \cdot AL$	1121,33	0,85
9	10	$DQO=7361,8-1317,5 \cdot pH-697,8 \cdot CD-3 \cdot ORP-5,9 \cdot T+507,9 \cdot OD-0,7 \cdot AI+12266,9 \cdot ST+79,9 \cdot SF+10,6 \cdot NA+356,4 \cdot AL$	1092,30	0,89

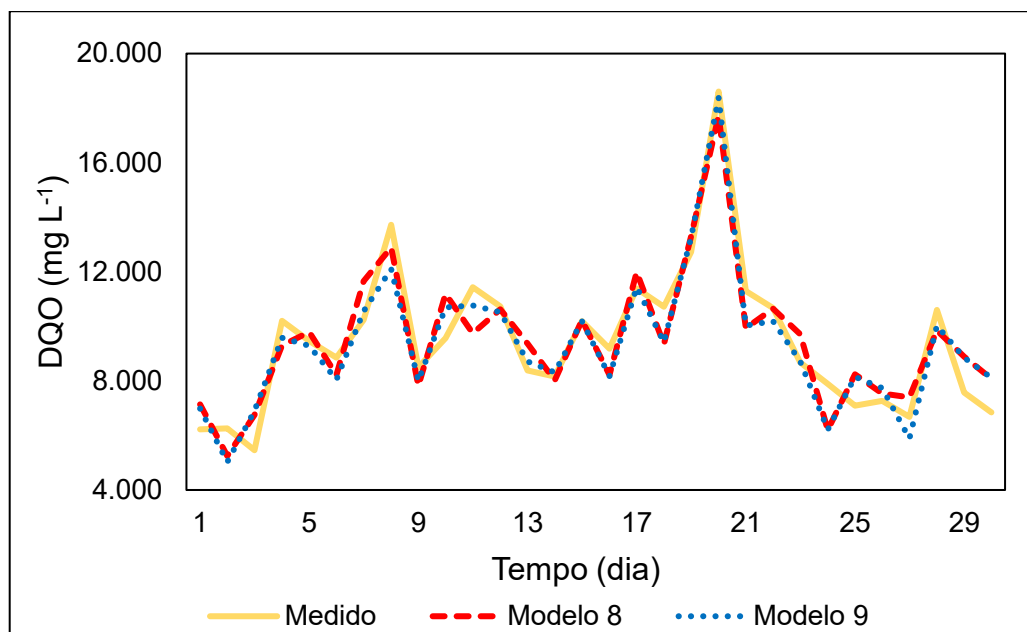
Legenda: Nº var.: número de variáveis utilizadas no modelo; CD= Condutividade elétrica; ORP= Potencial Redox; T= Temperatura; OD= Oxigênio dissolvido; AI= Alcalinidade Intermediária; ST = Sólidos totais; SF= Sólidos fixos; SV = Sólidos voláteis; NA= Nitrogênio Amoniacal; AL= Amônia Livre; S.E= Erro padrão.

Fonte: Aatoria própria (2021)

Conforme o Quadro 5, os modelos que apresentaram os maiores valores de correlação (R²) foram os modelos 8 e 9, o que pode estar relacionado ao fato desses modelos apresentarem um maior número de variáveis. Além disso, o aumento no número de variáveis é vantajoso, no sentido de retratar melhor as condições reais de um biodigestor, tendo em vista, que todas as variáveis analisadas influenciam direta ou indiretamente no comportamento do sistema e conseqüentemente na concentração final de DQO.

Nesse sentido, os modelos 8 e 9 são compostos de variáveis negativas como pH, T, AI, CD e ORP, que contribuem para a remoção de DQO, devendo dessa forma serem maximizadas, e variáveis positivas como ST, SF, NA, AL e OD, que contribuem para o aumento da DQO, devendo ser minimizadas. Contudo a maximização e a minimização dos parâmetros devem ser realizadas de acordo a faixa adequada ao processo de DA. A Figura 17 demonstra os valores estimados de DQO pelo modelo 8 e 9 em comparação com dados medidos durante o estudo.

Figura 17 – Concentração de DQO real e estimada



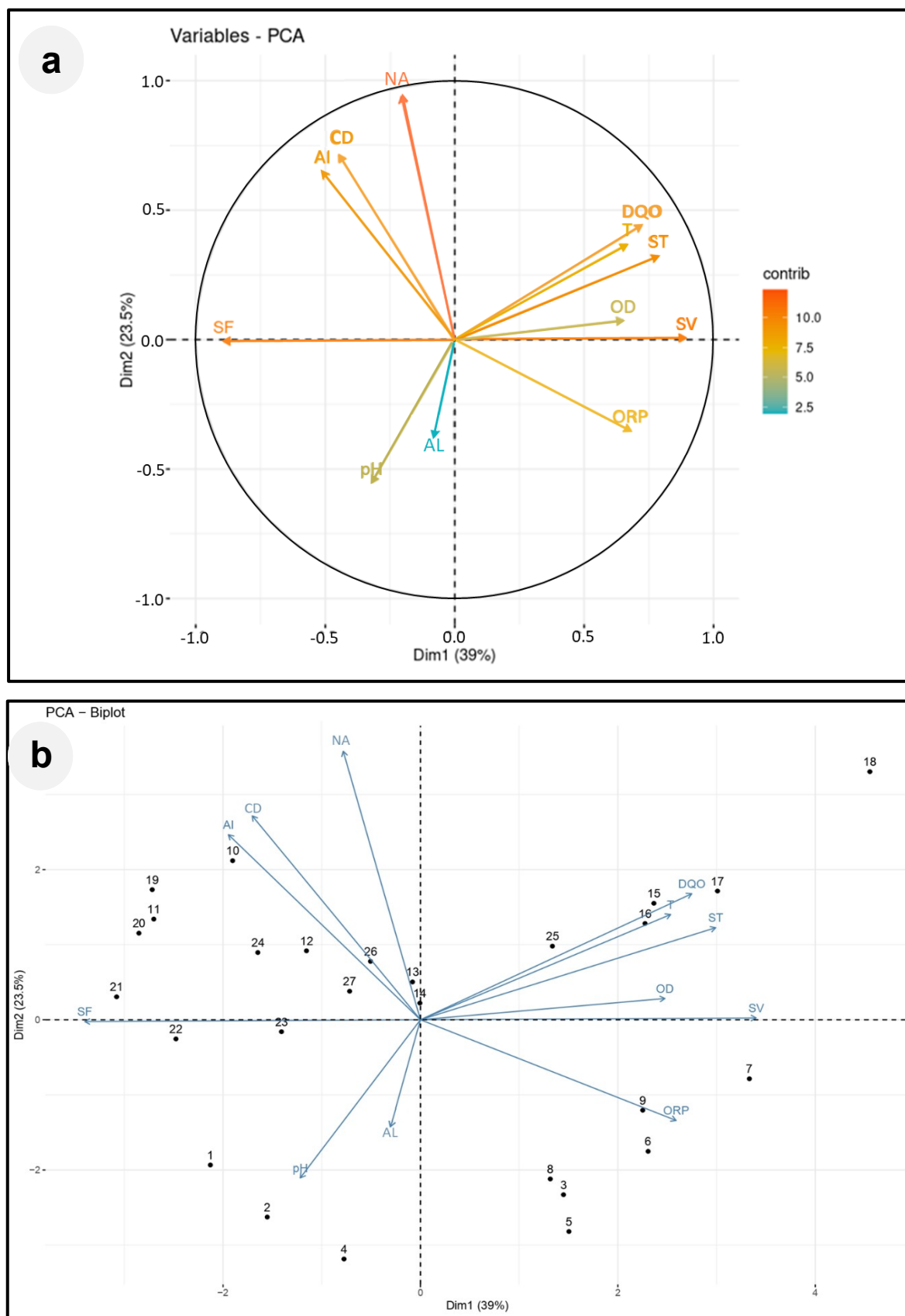
Fonte: Autoria própria (2021)

Observa-se na Figura 17 que ambos os modelos apresentam comportamentos similares e próximos ao real, indicando que nesse caso os modelos podem ser utilizados para determinar a concentração de DQO do sistema.

Segundo Chernicharo (2007), o volume de metano produzido em um biodigestor é a razão entre a DQO removida e um fator de correção de temperatura (64g de DQO produzem 16g de CH₄). Dessa forma, as baixas concentrações de metano observadas durante o estudo, podem ser explicadas devido as baixas remoções de DQO.

Como visto nos modelos 8 e 9 diversos parâmetros influenciam na remoção de DQO, contudo alguns desses parâmetros encontram-se fora de sua faixa adequada como visto no item 5.2. Visando compreender a real situação do biodigestor, foi verificado por meio da PCA (Figura 18) os parâmetros que mais causam dispersão dos dados analisados.

Figura 18 – Análise de componentes principais: (a) contribuição das variáveis e (b) biplot (variáveis e indivíduos)



Fonte: Autoria própria (2021)

Os eixos que compõem a PCA explicam 62,5% da dispersão do conjunto de dados analisados no estudo e os parâmetros que mais contribuíram para a dispersão foram o nitrogênio amoniacal (NA) e sólidos (ST, SF e SV), como pode ser observado na Figura 18. Essa dispersão de dados pode estar relacionada ao desequilíbrio da relação C:N do sistema, vista no item de caracterização inicial do substrato.

Além disso, os parâmetros analisados na Figura 18 com exceção da amônia livre, apresentaram altas contribuições nessa dispersão, o que pode estar relacionado a instabilidade do processo, tendo em vista que esses parâmetros discutidos no item 5.2 apresentaram-se fora dos limites adequados para DA.

Nesse contexto, é importante que medidas para correção dos parâmetros sejam realizadas, visto que o aproveitamento térmico do metano é dependente da remoção de DQO, que por sua vez é dependente de uma série de parâmetros como os analisados no item 5.2. Além disso, existem as interações entre os microrganismos responsáveis pela DA, que por sua vez requerem um sistema adequado e específico para que possam se desenvolver e produzir metano de boa qualidade.

5.5 Sugestões de melhorias do processo

O resíduo de soro de queijo possui potencial para a produção de biogás desde que os parâmetros operacionais estejam de acordo com os parâmetros requeridos para sistemas anaeróbios, como abordado nos itens 5.1 e 5.2. Contudo, durante o período de estudo foi observado que o resíduo de soro de queijo apresentou baixos valores de pH, desequilíbrio da relação C:N e baixa eficiência de remoção da matéria orgânica, o que tornaram o ambiente não favorável à DA. Dentre as principais consequências identificadas neste estudo, a falta da capacidade tamponante do sistema foi um fator extremamente importante e que pode ter contribuído com o acúmulo de AGV e, conseqüentemente, a redução do teor de metano.

Para resolver os problemas mencionados acima, sugere-se a codigestão do resíduo de soro de queijo com esterco animal (aves, bovinos e/ou suínos) a fim de complementar o sistema anaeróbio com nutrientes importantes. O esterco de animal pode fornecer a capacidade de tamponamento necessária para a estabilidade do sistema e fornecer nitrogênio para balancear a relação C:N, o que garante um ambiente mais favorável à DA e, conseqüentemente, o aumento da produção de

metano. Na Tabela 8, estão dispostas informações sobre a composição de esterco de animais que podem contribuir para a codigestão com resíduos de soro de queijo.

Tabela 8 – Teores de nutrientes

Substrato	MS (%)	MOS (% MS)	N (% MS)	NH₄ (% MS)	P₂O₅ (% MS)	K₂O (% MS)
Esterco líquido bovino	6-11	75-82	2,6-6,7	1-4	0,5-3,3	5,5-10
Esterco líquido suíno	4-7	75-86	6-18	3-17	2-10	3-7,5
Esterco bovino	20-25	68-76	1,1-3,4	0,22-2	1-1,5	2-5
Esterco de aves	40	75	18,4	N.E	14,3	13,5

Legenda: MS= Matéria Seca; MOS= Matéria Orgânica Seca; N= Nitrogênio; NH₄= Amônia; P₂O₅= Fósforo; K₂O= Potássio; N.E= Não especificado.

Fonte: Probiogás (2010)

Diversos trabalhos têm relatado o sucesso da codigestão entre os resíduos de soro de queijo e o esterco animal para a DA, objetivando a produção de biogás (COMINO; RIGGIO; ROSSO, 2012; GELEGENIS et al., 2007; KAVACIK; TOPALOGLU, 2010; RICO; MUÑOZ; RICO, 2015). Kavacik e Topaloglu (2010) e Comino, Riggio e Rosso (2012) ao analisarem a codigestão entre o soro de queijo e o esterco bovino, obtiveram remoções de DQO na ordem de 54% e 82% e produção de metano de 60% e 55% respectivamente. Já a codigestão com esterco de aves avaliada por Gelegenis et al. (2007) resultou no aumento da produção de metano de 40%, quando comparada a produção advinda somente do dejetos.

Outra sugestão, é o ajuste do valor de pH do substrato com soda cáustica (NaOH) 50% para que o mesmo entre no biodigestor em condições adequadas a DA. Contudo, a dosagem deve ser realizada de forma cautelosa para evitar o processo de saponificação que pode ocorrer com a presença de moléculas de gordura do soro de queijo. Na Tabela 9, é apresentado dosagens de soda cáustica à 50% como sugestão para corrigir os valores de pH do resíduo de soro de queijo.

Tabela 9 – Testes de correção de pH com soda cáustica a 50% de concentração

Ponto de amostragem	pH da amostra	Volume da amostra (L)	Volume de soda cáustica 50% (mL)		Custo (R\$)
			pH 7	pH 7,5	
Entrada	4	1	2	2,1	0,065
Entrada	5	1	0,5	0,6	0,018
Entrada	6	1	0,3	0,4	0,012

Fonte: Autoria própria (2021)

Após a correção dos valores de pH, alcalinidade e relação C:N, sugere-se que o acompanhamento do volume de metano seja realizado por meio dos modelos 8 e 9 em conjunto com a equação proposta por Chernicharo (2007), tendo em vista, que os equipamentos referentes a medição de gases possuem valores onerosos quanto a aquisição e manutenção. A Figura 19 demonstra a aplicação das equações para a estimativa de produção de metano.

Figura 19 – Aplicação das equações para estimativa de metano

Escolha do modelo:

- $DQO = 8654,506 - 1797,58 \cdot \text{pH} - 76,2858 \cdot T + 14185,8 \cdot \text{ST} + 88,37994 \cdot \text{SF} + 395,4167 \cdot \text{AL}$
- $DQO = 7361,8 - 1317,5 \cdot \text{pH} - 697,8 \cdot \text{C} - 3 \cdot \text{ORP} - 5,9 \cdot T + 507,9 \cdot \text{OD} - 0,7 \cdot \text{Al} + 12266,9 \cdot \text{ST} + 79,9 \cdot \text{SF} + 10,6 \cdot \text{NA} + 356,4 \cdot \text{AL}$

Aplicação na equação de Chernicharo (2007):

$$V_{\text{CH}_4} = \frac{DQO_{\text{CH}_4}}{K_t} \quad K_t = \frac{P \cdot K}{R(273 + T)}$$

Onde:

- V_{CH_4} = volume de CH₄ produzido (L);
- DQO_{CH_4} = DQO removida ou convertida a CH₄ (gDQO);
- K_t = fator de correção de temperatura operacional (gDQO L⁻¹);
- P = pressão atmosférica (1atm);
- K = DQO correspondente a 1 mol de CH₄ (64 gDQO mol (CH₄)⁻¹);
- R = constante de gases (0,08206 atm.L (mol.K)⁻¹);
- T = temperatura operacional do reator (°C)

Fonte: Autoria própria (2021)

Por fim, visando um processo com maior desempenho, qualidade e segurança, sugere-se que o monitoramento do biodigestor seja realizado com maior frequência e por um conjunto de parâmetros físico-químicos que representem as condições reais do sistema, como os parâmetros analisados no item 5.2. Além disso, recomenda-se que os resultados sejam avaliados de forma conjunta, utilizando ferramentas estatísticas, como o CEP, a fim de verificar de forma visual a estabilidade do processo por meio da identificação da causa e períodos de instabilidade. Dessa forma, é possível obter uma visão geral do sistema, prevendo possíveis falhas e facilitando a tomada de decisões.

6 CONCLUSÃO

O uso de resíduos de soro de queijo como substrato para biodigestores tem potencial para produzir biogás, desde que o monitoramento dos parâmetros físico-químicos do processo seja avaliado minuciosamente. No presente estudo, foram identificadas condições operacionais que dificultaram o processo de digestão anaeróbia como o desequilíbrio dos parâmetros operacionais (temperatura, pH, oxigênio dissolvido, alcalinidade, relação C:N, sólidos totais) que ocasionaram a produção de biogás de baixa qualidade.

Devido a essas condições, o sistema alcançou remoções de carga poluidora de 23,22% para DQO, sendo que os parâmetros que mais contribuíram para essa baixa remoção foram o pH de 5,5, variações de temperatura $>1^{\circ}\text{C}$ constantes, falta de alcalinidade tampão, concentração de oxigênio de $1,4\text{ mg L}^{-1}$, relação C:N de 151:1, indicando a deficiência de nitrogênio no substrato, necessário para formação de nova biomassa. Além disso, o sistema apresentou teor de dióxido de carbono 17 vezes superior ao recomendado pela literatura, ausência de queima do biogás e um expressivo aumento na pressão, que levou a abertura das válvulas de segurança para alívio da pressão na última semana do estudo. Diante desse cenário, a produção de metano variou entre 16 e 20%, mesmo com o substrato possuindo teor de SV de 68,8%.

Dessa forma, pode-se constatar que o biodigestor apresentou baixos teores de metano que inviabilizaram o seu aproveitamento térmico, devido a instabilidade dos parâmetros que compõem o sistema. Diante desse pressuposto, sugere-se que sejam empregados os processos de codigestão do resíduo de soro de queijo com esterco animal (aves, bovinos e/ou suínos) e correção de pH com soda cáustica 50% no substrato do ponto Entrada, visando fornecer as condições necessária para ao processo de DA e conseqüente estabilidade do sistema.

Para trabalhos futuros sugere-se analisar a aplicação dos modelos de regressão para estimar a concentração de DQO em diferentes resíduos lácteos e avaliar outros parâmetros como o ácido láctico, microbiologia do biodigestor e aplicação da codigestão com o esterco animal.

REFERÊNCIAS

- ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. A review of biogas purification. p. 42–71, 2008.
- ALMEIDA, K. E. DE; BONASSI, I. A.; ROÇA, R. O. Características físicas e químicas de bebidas lácteas fermentadas e preparadas com soro de queijo minas frescal. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n. 2, p. 187–192, 2001.
- AMANI, T.; NOSRATI, M.; SREEKRISHNAN, T. R. Anaerobic digestion from the viewpoint of microbiological, chemical, and operational aspects - A review. **Environmental Reviews**, v. 18, n. 1, p. 255–278, 2010.
- ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Resolução ANP nº 8, de 30 de janeiro de 2015. Estabelece as especificações dos derivados de petróleo, gás natural e seus derivados e biocombustíveis. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 02 fev. 2015. Disponível em: <https://www.in.gov.br/web/dou/-/resolucao-n-8-de-30-de-janeiro-de-2015-32367532>. Acesso em: 13 nov. 2021.
- ANTHONISEN, A. C. et al. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 48, p. 835-852, 1976.
- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington, D.C: American Public Health Association, 2012. v. 22
- AQUINO, S. F. DE; CHERNICHARO, C. A. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 152–161, 2005.
- ASTM. **D1945-14: Standard test method for analysis of natural gas by gas chromatography**. West Conshohocken: American Society For Testing And Materials, 2014.
- BAERE, D. E. et al. influence of high NaCl and NH₄ salt levels on methanogenic associations. v. 18, n. 5, p. 543–548, 1984.
- BJÖRNSSON, L.; MURTO, M.; MATTIASSON, B. Evaluation of parameters for monitoring an anaerobic co-digestion process. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 54, p. 844–849, 2000.
- BOE, K. et al. State indicators for monitoring the anaerobic digestion process. **Water Research**, v. 44, n. 20, p. 5973–5980, 2010.
- CALLADO, N. H.; DAMIANOVIC, M. H. Z.; FORESTI, E. Influência da razão DQO/[SO₄²⁻] e da concentração de Na⁺ na remoção de matéria orgânica e sulfato em reator UASB. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 2, p. 381–390, 2017.
- CASSINI, S.T. (Coord.). Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do Biogás. Rio de Janeiro: ABES/Rima, 2003. 210p. (Projeto PROSAB).

CETESB. Norma técnica L5. 102: Determinação de alcalinidade em águas - método da titulação potenciométrica até pH pré determinado: método de ensaio. **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo**, n. 11, 1992.

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, n. October 2020, p. 111651, 2021.

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process : A review. v. 99, p. 4044–4064, 2008a.

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 4044–4064, 2008b.

CHENG, C. Alternative energy in dairy industry : production and utilization of biogas in a small northern portuguese cheese factory. p. 157–161, 2007.

CHENG, S. Y.; TAN, X.; SHOW, P. L.; RAMBABU, K.; BANAT, F.; VEERAMUTHU, A.; LAU, B. F.; NG, E.P.; LING, T. C. Incorporating biowaste into circular bioeconomy: A critical review of current trend and scaling up feasibility. **Environmental Technology and Innovation**, v. 19, p. 101034, 2020.

CHERNICHARO, C. A. DE L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: reatores anaeróbios**. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.

CIBIOGAS. **Fundamentos do biogás: Conceitos básicos e digestão anaeróbia**. Foz do Iguaçu: Centro Internacional de Energias Renováveis, 2020.

CIBIOGAS. Nota Técnica: N° 001/2021 – Panorama do Biogás no Brasil 2020. **CIBiogas Energias Renováveis**, v. 1, n. 1, p. 1–15, 2021.

COLDEBELLA, A. et al. **Encontro de Energia no Meio Rural**, 2006.

COLLIER, R. **The Secret of the ages**. Dover Publications, 2012.

COMINO, E.; RIGGIO, V. A.; ROSSO, M. Biogas production by anaerobic co-digestion of cattle slurry and cheese whey. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 46–53, 2012.

DEMIREL, B.; YENIGÜN, O. **The effects of change in volatile fatty acid (VFA) composition on methanogenic upflow filter reactor (UFAF) performance**. [s.l.] Environmental Technology, 2010.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from waste and renewable resources: An Introduction**. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from waste and renewable resources:**

An Introduction. Germany: Wiley-VCH, Weinheim, Germany., 2011.

DÍAZ, I. et al. Performance evaluation of oxygen, air and nitrate for the microaerobic removal of hydrogen sulphide in biogas from sludge digestion. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 20, p. 7724–7730, 2010.

EMBRAPA. **Anuário leite 2019.** Minas Gerais: Embrapa Gado de Leite, 2019.

EMBRAPA. **Anuário Leite 2020.** Minas Gerais: Embrapa Gado de Leite, 2020.

ERGÜDER, T. H. et al. Anaerobic biotransformation and methane generation potential of cheese whey in batch and UASB reactors. **Waste Management**, v. 21, n. 7, p. 643–650, 2001.

FAO. Dairy market review. **Food and agriculture organization of the united nations** p. 1–15, 2020.

FIB. Proteínas do soro do leite. **Food ingredients Brasil**, n. 41, p. 26–49, 2017.

FLORÊNCIO, I. M. et al. Produção de etanol a partir de lactosoro industrial. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 10, p. 1088–1092, 2013.

FRANKE-WHITTLE, I. H. et al. Investigation into the effect of high concentrations of volatile fatty acids in anaerobic digestion on methanogenic communities. **Waste Management**, v. 34, n. 11, p. 2080–2089, 2014.

GAVALA, H. N.; SKIADAS, I. V.; LYBERATOS, G. On the performance of a centralised digestion facility receiving seasonal agroindustrial wastewaters. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 1, p. 339–346, 1999.

GELEGENIS, J. et al. Optimization of biogas production by co-digesting whey with diluted poultry manure. **Renewable Energy**, v. 32, n. 13, p. 2147–2160, 2007.

GENÉTICA. Genética Group Tecnologias Ambientais, 2021. Cases. Disponível em: <https://www.geneticagroup.com/cases-pt> . Acesso em: 24 nov. 2021.

GERARDI, M. H. **The microbiology of anaerobic digesters (wastewater microbiology)**. 1. ed. Wiley-Interscience, 2003.

GOMEZ, C. D. C. **Biogas as an energy option**. 1. ed. Germany: Woodhead Publishing Limited, 2013.

GONÇALVES, C. D. C. **Modelação do processo de digestão técnico lisboa**, 2012.

GUAIMACUTO, P. J. L.; FUENTES, J. L. Las bacterias sulfato-reductoras the sulfate-reducing bacteria as bacterias sulfato-reductoras. **Geominas**, v. 43, n. 67, p. 93–98, 2015.

GUIMARÃES, J. T. et al. Manufacturing a prebiotic whey beverage exploring the influence of degree of inulin polymerization. **Food Hydrocolloids**, v. 77, p. 787–795, 2018.

HENRY, W. **Elements of experimental chemistry**. 6th editio ed. London: printed for J. Johnson and Co., 1810.

HUERTAS, R. A. et al. Tratamiento de lactosuero ácido en un reactor UASB a diferentes cargas constantes y puntuales. **Producción + limpia**, v. 8, n. 2, p. 60–71, 2013.

IEA BIOENERGY. Biogas upgrading and utilisation. **International Energy Agency**, p. 3–20, 2000.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ.. **Métodos físicos-químicos para análise de alimentos**, 2008.

IVANCHENKO, A.; YELATONTSEV, D.; SAVENKOV, A. Anaerobic co-digestion of agro-industrial waste with cheese whey: Impact of centrifuge comminution on biogas release and digestate agrochemical properties. **Biomass and Bioenergy**, v. 147, n. February, p. 106010, 2021.

KALYUZHNYI, S. V.; PEREZ MARTINEZ, E.; RODRIGUEZ MARTINEZ, J. Anaerobic treatment of high-strength cheese-whey wastewaters in laboratory and pilot UASB-reactors. **Bioresource Technology**, v. 60, n. 1, p. 59–65, 1997.

KAVACIK, B.; TOPALOGLU, B. Biogas production from co-digestion of a mixture of cheese whey and dairy manure. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, n. 9, p. 1321–1329, 2010.

KRAYZELOVA, L. et al. Microaeration for hydrogen sulfide removal during anaerobic treatment: a review. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 14, n. 4, p. 703–725, 2015.

KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; AMARAL, A. C. DO. **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. Concórdia: Airton Kunz, Ricardo Luis Radis Steinmetz, André Cestonaro do Amaral (editores Técnicos), 2019.

LEITE, M. T.; BARROZO, M. A. D. S.; RIBEIRO, E. J. Canonical analysis technique as an approach to determine optimal conditions for lactic acid production by lactobacillus helveticus ATCC 15009. **International Journal of Chemical Engineering**, 2012.

MALASPINA, F. et al. Cheese whey and cheese factory wastewater treatment with a biological anaerobic—aerobic process. **Water Science and Technology**, v. 32, n. 12, p. 59–72, 1995.

MALAVOLTA, E. **ABC da adubação**. 5. ed. Agronômica Ceres, 1989.

MARTI, J. A. A new method for non-parametric multivariate analysis of variance. **Austral Ecology**, v. 26, n. 1, p. 32–46, 2001.

MCCARTY, P. L. Anaerobic waste treatment fundamentals. **Public Works**, v. 95, p. 91–94, 1964.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Wastewater engineering : treatment, disposal, and reuse**. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 2004.

MÉZES, L.; TAMAS, J.; BORBELY, J. Novel approach of the basis of FOS / TAC method. **International symposia "risk factors for environment and food safety" & "natural resources and sustainable development" & "50 years of agriculture researche in oradea"**, faculty of environmental protection, p. 803–807, 2011.

MONNET, F. An introduction to anaerobic digestion of organic wastes. **Remade Scotland**, r, p. 48, 2003.

OCEPAR. LÁCTEOS: Produção brasileira crescerá 2% em 2020, estima USDA. **Paraná Cooperativo**, p. 125037, 2019.

PARRON, L. M.; MUNIZ, D. H. DE F.; PEREIRA, C. M. Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água. **EMBRAPA - Documento 232**, p. 69, 2011.

PENTEADO, E. D. Influência da origem e do pré-tratamento do inóculo na produção de hidrogênio a partir de águas residuárias em biorreatores anaeróbios. p. 137, 2012.

PERSSON, M.; JONSSON, O.; WELLINGER, A. Biogas upgrading to vehicle fuel standards and grid. **IEA Bioenergy**, p. 1–32, 2006.

PINHEIRO ALVES, M. et al. Soro De Leite: Tecnologias para o processamento de coprodutos. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, v. 69, n. 3, p. 212, 2014.

PRADO, M. A. C.; CAMPOS, C. M. M.; DA SILVA, J. F. A study on the variation of methane concentration in biogas produced from coffee wastewater. **Ciencia e Agrotecnologia**, v. 34, n. 2, p. 475–484, 2010.

PRADO, M. A. C.; CAMPOS, C. M. M.; SILVA, J. F. DA. Estudo da variação da concentração de metano no biogás produzido a partir das águas residuárias do café. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 34, n. 2, p. 475–484, 2010.

PROBIOGÁS. Guia Prático do Biogás - Geração e Utilização. **Projeto Brasil Alemanha de fomento ao aproveitamento energético do biogás. Publicado pelas Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe**, v. 5, p. 233, 2010.

RICO, C.; MUÑOZ, N.; RICO, J. L. Anaerobic co-digestion of cheese whey and the

screened liquid fraction of dairy manure in a single continuously stirred tank reactor process: Limits in co-substrate ratios and organic loading rate. **Bioresource Technology**, v. 189, p. 327–333, 2015.

RINCÓN-PÉREZ, J. et al. 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.

SANTOS, P. **Guia Técnico de Biogás**. Portugal: Centro para a Conservação de Energia, 2000.

SERPA, L.; PRIAMO, W. L.; REGINATTO, V. Destino Ambientalmente Correto a Rejeitos de Queijaria e Análise de Viabilidade Econômica. **International Workshop | Advances in Cleaner Production**, v. 2, p. 10p, 2009.

SOARES, C. M. T.; FEIDEN, A.; TAVARES, S. G. Fatores que influenciam o processo de digestão anaeróbia na produção de biogás Factors that influence the anaerobic digestion process in biogas production. **Revista Nativa**, v. 5, p. 522–528, 2017.

SOUZA, M. E. DE. Fatores que influenciam a digestão anaeróbia. **Revista DAE**, 1984.

SUN, H. et al. Exploring stability indicators for efficient monitoring of anaerobic digestion of pig manure under perturbations. **Waste Management**, v. 91, p. 139–146, 2019.

SYAICHURROZI, I. Biogas production from co-digestion *Salvinia molesta* and rice straw and kinetics. **Renewable Energy**, v. 115, p. 76–86, 2018.

TUROVSKIY, I. S.; MATHAI, P. K. **Wastewater sludge processing**. United States of America: Wiley-Interscience, 2006.

WANG, M. et al. An alternative parameter to characterize biogas materials: Available carbon-nitrogen ratio. **Waste Management**, v. 62, p. 76–83, 2017.

WANG, X. et al. Optimizing feeding composition and carbon-nitrogen ratios for improved methane yield during anaerobic co-digestion of dairy, chicken manure and wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 120, p. 78–83, 2012.

WARD, A. J. W. et al. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 7928–7940, 2008.

WELLINGER, A.; MURPHY, J.; BAXTER, D. **The biogas handbook**. Oxford; Cambridge; Philadelphia; New Delhi: Woodhead Publishing Limited, 2013.

XU, R. et al. A critical review on the interaction of substrate nutrient balance and microbial community structure and function in anaerobic co-digestion. **Bioresource Technology**, v. 247, n. September 2017, p. 1119–1127, 2018.

XUE, S. et al. Interactive effects of carbohydrate, lipid, protein composition and carbon/nitrogen ratio on biogas production of different food wastes. **Bioresource Technology**, v. 312, p. 123566, 2020.