



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS UNIDADE
ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**



MARCUS VINICIUS ALBUQUERQUE DE OLIVEIRA

**PRODUÇÃO DE METANO ATRAVÉS DA CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA DE SORO
DE LEITE E RESÍDUOS CAPRINOS**

Maceió2023

MARCUS VINICIUS ALBUQUERQUE DE OLIVEIRA

**PRODUÇÃO DE METANO ATRAVÉS DA CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA DE SORO
DE LEITE E RESÍDUOS CAPRINOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim

Coorientador: Prof. Dr. Dayana de Gusmão Coêlho

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

O48p Oliveira, Marcus Vinícius Albuquerque de.
Produção de metano através da co-digestão anaeróbia de soro de leite e
resíduos caprinos / Marcus Vinícius Albuquerque de Oliveira . – 2023.
35 f. il. : figs. ; tabs. color.

Orientador: Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim.
Coorientadora: Dayana de Gusmão Coêlho.
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química).
Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2023.

Bibliografia: f. 31-32.
Apêndices: f. 33-35.

1. Metano. 2. Resíduos agroindustriais. 3. Energia renovável. I. Título.

CDU:620.92



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA



MARCUS VINÍCIUS ALBUQUERQUE DE OLIVEIRA

***PRODUÇÃO DE METANO ATRAVÉS DA CO-DIGESTÃO ANAERÓBIA DE
SORO DE LEITE E RESÍDUOS CAPRINOS***

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
gov.br EDUARDO LUCENA CAVALCANTE DE AMOR
Data: 26/05/2023 11:32:09-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim (orientador)

Documento assinado digitalmente
gov.br DAYANA DE GUSMÃO COELHO
Data: 30/05/2023 11:52:12-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^ª. Dr^ª. Dayana de Gusmão Coêlho (co-orientadora)

Documento assinado digitalmente
gov.br MARITZA MONTOYA URBINA
Data: 26/05/2023 11:56:19-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^ª. Dr^ª. Maritza Montoya Urbina

Documento assinado digitalmente
gov.br MANOEL MARIANO NETO DA SILVA
Data: 26/05/2023 19:01:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Manoel Mariano Neto

RESUMO

No contexto energético atual, a busca por fontes de energia renovável e limpa está em constante crescimento. Assim, o metano surge como uma das alternativas de energia renovável, assumindo um papel ecológico de grande importância, sendo um dos principais motivos a sua capacidade de gerar apenas gás carbônico e água durante seu processo de combustão completa. Dessa forma, o presente trabalho teve o objetivo de avaliar a produção de metano a partir da mistura entre o soro do leite e resíduos caprinos. No presente estudo, o metano foi obtido através da fermentação anaeróbia de soro de leite e resíduos caprinos, diminuindo os impactos gerados no meio ambiente pelo despejo incorreto desses materiais, com isso aderindo à ideia de sustentabilidade e de baixo custo. Como fonte de nutrientes, foram utilizados soro de leite e resíduos caprinos. Para a produção biológica de metano, foram utilizados reatores em batelada, nos quais, condições operacionais foram adotadas, como temperatura de 35°C e pH inicial de 7,0, sendo adotado os valores de: 5g/L de DQO sem agitação e composição de SL₂₅/RC₇₅ para o reator 1 (R1), 5g/L de DQO com agitação de 120rpm e composição de SL₂₅/RC₇₅ para o reator 2 (R2), 10g/L de DQO sem agitação e composição de SL₅₀/RC₅₀ para o reator 3 (R3) e 10g/L de DQO com agitação de 120rpm e composição de SL₅₀/RC₅₀ para o reator 4 (R4). Além disso, em cada reator foram utilizadas composições mássicas diferentes dos resíduos, seguindo o modelo pré-estabelecido. Com a realização das análises em duplicata, foi utilizado um total de 4 reatores no experimento. Equipamentos como cromatógrafo gasoso (GC) e incubadora shaker e softwares como o Origin e MINITAB foram utilizados para obtenção dos resultados, sendo esses ajustados com modelo de regressão não-linear, representado pela função sigmoideal de Gompertz. Através dos resultados obtidos, verificou-se que em termos de produção específica de Metano, o reator 3 (R3) obteve um melhor resultado em relação aos demais utilizados, tendo este uma produção acumulada de 1221,24mL de CH₄ (metano). Dessa forma, esses números provam que existe uma saída para o problema do grande acúmulo de resíduos e seu descarte incorreto.

Palavras-Chave: Metano, resíduos agroindustriais, energia renovável.

ABSTRACT

In the current energy context, the search for renewable and clean energy sources is constantly growing. Thus, methane emerges as one of the alternative renewable energies, assuming an ecologically significant role, with one of the main reasons being its ability to generate only carbon dioxide and water during its complete combustion process. Therefore, the present study aimed to evaluate methane production from the mixture of whey and goat waste. In this study, methane was obtained through the anaerobic fermentation of whey and goat waste, reducing the environmental impacts caused by the improper disposal of these materials and adhering to the idea of sustainability and low cost. Whey and goat waste were used as nutrient sources. Batch reactors were used for the biological production of methane, in which operational conditions such as a temperature of 35°C and an initial pH of 7.0 were adopted. The following values were used: 5g/L of COD (Chemical Oxygen Demand) without agitation and a composition of SL₂₅/RC₇₅ for reactor 1 (R1), 5g/L of COD with agitation at 120rpm and a composition of SL₂₅/RC₇₅ for reactor 2 (R2), 10g/L of COD without agitation and a composition of SL₅₀/RC₅₀ for reactor 3 (R3), and 10g/L of COD with agitation at 120rpm and a composition of SL₅₀/RC₅₀ for reactor 4 (R4). Additionally, different mass compositions of the waste were used in each reactor, following a pre-established model. Duplicate analyses were performed using a total of 4 reactors in the experiment. Equipment such as a gas chromatograph (GC) and a shaker incubator, as well as software such as Origin and MINITAB, were used to obtain the results, which were adjusted with a non-linear regression model represented by the Gompertz sigmoidal function. Based on the results obtained, it was found that in terms of specific methane production, reactor 3 (R3) achieved the best result compared to the others used, with an accumulated production of 1221.24 mL of CH₄ (methane). Thus, these numbers prove that there is a solution to the problem of the large accumulation of waste and its improper disposal.

Keywords: Methane, agroindustrial waste, renewable energy.

AGRADECIMENTOS

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

A CASAL, por ter me proporcionado uma experiência profissional de grande valia e principalmente por ter presenteado minha vida com pessoas incríveis. Não esquecendo os meus amigos de trabalho que tanto me ajudaram durante o meu processo de aprendizagem na empresa.

Aos membros do PET Ciência e Tecnologia, que foram de extrema importância para a minha formação. Agradeço a Deus por ter conhecido cada um deles. Somos uma família.

Aos meus amigos de graduação Erick, Leon, Iury, Tertuliano e Gabrielle pela companhia e capacidade de me trazer paz na correria de cada semestre.

Aos meus amigos e quase irmãos Erick, Alana, Valéria, Rayssa, Jadson, Mário e Leon que sempre torceram por mim e pela conquista dos meus sonhos. Agradeço pela amizade, pelos conselhos, torcida e experiências compartilhadas.

Agradeço a Antônio Carlos, meu companheiro de laboratório, por ter me apresentado essa área tão vasta e importante e também me auxiliar nos momentos de desespero.

A minha namorada, Victoria Mayumi, com quem escolhi compartilhar minha vida e sonhos, por sempre estar do meu lado e confiar em mim quando eu mesmo não confiava.

Ao meu orientador Prof. Dr. Eduardo Lucena, e minha co-orientadora Prof^a Dayana de Gusmão pelo aceite de orientação, pelo empenho dedicado à elaboração deste trabalho, por todas as orientações profissionais e pessoais.

Aos meus irmãos, Guilherme e Anne Caroline, por partilhar juntos a vida e pela união.

Aos meus pais Julieta Albuquerque de Oliveira e Ronivaldo Ferreira de Albuquerque, pelo amor, incentivo, apoio incondicional e que mesmo com todas as dificuldades, nunca deixaram de acreditar nas minhas conquistas, não medindo esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

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

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 Esquema ilustrativo da digestão anaeróbia	16
Figura 2- Montagem dos reatores.	20
Figura 3 – Cromatógrafo gasoso utilizado durante o experimento	22
Figura 4 – Produções cumulativas de metano ajustadas ao modelo de Gompertz Modificado	25
Figura 5 – Gráfico de pareto dos efeitos A e B.....	27
Figura 5 – Gráfico de valores preditos X valores observados para o potencial máximo de produção de metano.....	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Caracterização do inóculo e substratos utilizados	18
Tabela 2: Análises previstas para o controle operacional dos reatores.....	19
Tabela 3: Resumo das condições experimentais.	20
Tabela 4: Composição da mistura entre SL e RC.....	20
Tabela 5: Produções volumétricas finais de CH ₄ para os reatores da Etapa 2.....	26
Tabela 6: Parâmetros cinéticos do Modelo de Gompertz Modificado	26
Tabela 7: ANOVA para os efeitos A e B e sobre o potencial máximo de produção de CH ₄ .	27
Tabela 8: Parâmetros indicadores de desempenho para as condições avaliadas	29

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGV	-	Ácidos Graxos Voláteis
ANOVA	-	Análise de Variância
CH ₄	-	Metano
DA	-	Digestão Anaeróbia
DQO	-	Demanda Química de Oxigênio
ETE	-	Estação de Tratamento de Esgoto
GL	-	Grau de Liberdade
MQ	-	Média Quadrática
RC	-	Resíduos Caprinos
SQ	-	Soma Quadrática
SL	-	Soro de Leite
UASB	-	Reator anaeróbio de fluxo ascendente de manta de lodo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	OBJETIVOS	12
2.2	Específicos	12
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1	Energia a partir dos resíduos e biomassa	13
3.2	Resíduos oriundos da agroindústria	13
3.3	Produção biológica de biogás.....	14
3.4	Processo Fermentativo – Digestão anaeróbia	15
	Hidrólise	15
	Acidogênese	15
	Acetogênese	15
	Metanogênese	15
3.5	Fatores que interferem na produção de Metano	16
4	METODOLOGIA.....	18
4.1	Materiais	18
4.2	Análises Físico-Químicas	19
4.3	Planejamento Experimental	19
4.4	Ensaio em batelada	20
5	RESULTADOS OBTIDOS.....	25
5.1	Produção de Metano e parâmetros cinéticos	25
5.2	Rendimento de CH₄.....	29
6	CONCLUSÃO.....	30
	REFERÊNCIAS	31
	APÊNDICE I – DADOS DE PRODUÇÃO VOLUMÉTRICA DE CH₄ AO LONGO DO TEMPO E GRÁFICOS DE PRODUÇÃO ACUMULADA DE DE CH₄ PARA OS REATORES.....	33

1 INTRODUÇÃO

A busca por fontes de energia para suprir as necessidades energéticas globais aumenta cada vez mais com o crescimento populacional, sendo um dos objetivos principais, diante desse cenário, a substituição dos combustíveis fósseis por fontes de energia renováveis. Além disso, a preservação ambiental é um dos fatores que influenciam diretamente nessa busca, tendo em vista que os efeitos de combustíveis produzidos por fontes não-renováveis causam um maior impacto ambiental. Neste sentido o estudo do uso da biomassa como fonte de energia limpa e renovável tem sido desenvolvido e aprimorado. (HAN et al. 2015).

A biomassa está entre as fontes de produção de energia com maior potencial de desenvolvimento, sendo considerada uma das principais alternativas para a diversificação da matriz energética. A partir da sua utilização, será proporcionada a diminuição da dependência dos combustíveis fósseis (NETO et al., 2010). O Brasil dispõe de condições climáticas favoráveis para explorar a imensa energia oriunda das biomassas, proporcionando, com isso, a redução de uma significativa parcela de importação de derivados do petróleo (NETO et al., 2010).

O reaproveitamento de resíduos como matéria-prima para a produção de biogás apresenta-se como uma alternativa energética renovável interessante. Esta ação possibilita a criação de fontes de suprimentos descentralizadas e em pequena escala por setores ou indústrias que busquem desenvolvimento sustentável e que apostem em novas tecnologias para o atendimento de suas demandas de energia (BOHN et al., 2014).

A produção de biogás no Brasil é uma atividade ainda em crescimento, mas que apresenta grande potencial de desenvolvimento, principalmente pela grande quantidade de resíduos orgânicos gerados em diversos setores da economia. Segundo dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), em 2019 foram gerados 60,6 milhões de toneladas de resíduos sólidos no país, dos quais apenas 14,2% foram tratados de forma adequada, ou seja, receberam algum tipo de tratamento ambientalmente correto. Essa situação representa uma grande oportunidade para a produção de biogás a partir desses resíduos.

Outra fonte importante de biomassa para a produção de biogás no Brasil são os resíduos agroindustriais, como restos de culturas, palhas, bagaços, entre outros. Esses resíduos são abundantes no país, sobretudo nas regiões agrícolas, e podem ser utilizados na produção de biogás, contribuindo para a geração de energia limpa e redução de emissões de gases de efeito estufa.

Dessa forma, este trabalho avaliou a produção de metano pela co-digestão

anaeróbia em reatores anaeróbios em batelada a partir de resíduos agroindustriais, sendo esses resíduos formados por extrato do soro do leite e dejetos caprinos, estando à utilização dos reatores anaeróbios diretamente ligada ao fato dos mesmos apresentarem alta eficiência para a produção de metano e tempos de detenção curtos.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

- Avaliar a produção de metano utilizando Soro de leite e dejetos caprinos em reatores anaeróbios em batelada.

2.2 Específicos

- Avaliar a influência da demanda química de oxigênio (DQO) através do planejamento experimental escolhido;
- Avaliar a influência da agitação na mistura inóculo-substrato através do planejamento 2², visando a condição mais eficiente dentro desses parâmetros.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Energia a partir dos resíduos e biomassa

No cenário energético atual, o termo biomassa compreende os derivados de organismos vivos utilizados como combustíveis ou na produção dos mesmos, já sob o aspecto ecológico refere-se à quantidade total de matéria viva presente em um ecossistema ou população animal ou vegetal. Para a geração de energia, a definição de biomassa não contabiliza os tradicionais combustíveis fósseis, mesmo estes sendo derivados da vida animal (petróleo e gás natural) ou vegetal (carvão mineral) e que necessitam de milhões de anos para acontecerem as várias transformações que o obtém como resultado. Sendo assim a biomassa pode ser considerada um recurso natural renovável, ao contrário dos combustíveis fósseis (URBANIEC, 2015)

3.2 Resíduos oriundos da agroindústria

Atualmente, as atividades agrícolas e agroindustriais produzem uma grande parcela de subprodutos que constituem diversas ameaças ao meio ambiente (JEGUIRIM et al, 2019). Além disso, a produção agrícola tem sido fortemente criticada não só pela alta produção de subprodutos agrícolas, mas também pela alta demanda por fertilizantes inorgânicos, combustíveis, emissões de gases de efeito estufa, que aumentam a economia linear no sistema de produção (ACEVEDO et al., 2020). No caso da pecuária, seus números têm crescido junto com a população humana devido à demanda por proteína de origem animal (KERNEBEEK et al., 2016). Consequentemente, uma grande quantidade de resíduos agropecuários é produzida todos os anos em todo o mundo. Apenas uma parte deles é aproveitada, sendo o restante inutilizado e transformado em potenciais poluentes com altos custos de descarte. A principal limitação para os produtores de resíduos é a falta de conhecimento em tratamentos alternativos (DOWINING et al., 2017).

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

3.3 Produção biológica de biogás

O biogás é gerado por meio do processo de digestão anaeróbia, seu ciclo possui um sistema integrado entre o processo fisiológico do metabolismo microbiano e o energético (MAO et al., 2015). Qualquer tipo de biomassa pode ser empregue como substrato para a produção da bioenergia, desde que contenham carboidratos, proteínas, gorduras, celulose e hemiceluloses em sua composição (GRANDO et al., 2017). Os microrganismos responsáveis pela degradação da matéria orgânica e a produção do biogás possuem alta sensibilidade a variações nas condições operacionais aplicadas, ou seja, a instabilidade do sistema resulta em redução da produção de biogás (MAO et al., 2015).

A remoção de matéria orgânica pode ser quantificada através da DQO, assim como o potencial de produção de metano (METCALF et al., 2016). O biogás consiste em uma mistura gasosa composta majoritariamente de metano e dióxido de carbono gerados a partir de águas residuais, estrume, culturas e resíduos sólidos na fermentação anaeróbia com grande aplicabilidade energética (BARDUCO, 2016). O uso de efluentes agroindustriais é um atrativo para o mercado brasileiro no que diz respeito a codigestão anaeróbia, uma vez que o aumento do setor agrícola gera grandes volumes de subprodutos com alto risco ambiental (GAIDA et al., 2017; PAZUCH et al., 2017).

3.4 Processo Fermentativo – Digestão anaeróbia

O processo fermentativo biológico da DA (digestão anaeróbia) de resíduos orgânicos é destaque para a geração de metano, pois a sua aplicação não é tão agressiva em relação aos demais métodos, sendo ressaltada a utilização de matérias-primas renováveis. A digestão anaeróbia ocorre com a atuação de microrganismos que convertem compostos orgânicos complexos em subprodutos de cadeias mais simples como: metano, gás carbônico, água, gás sulfídrico e amônia (SILVA, 2009). As principais etapas do processo de digestão anaeróbia são: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. A Figura 1 esquematiza as etapas do processo.

Hidrólise

Esta primeira etapa consiste na degradação das moléculas mais complexas em substâncias mais simples, tendo essas substâncias um peso molecular menor, essa conversão é feita através de exoenzimas que são excretadas por bactérias fermentativas hidrolíticas, facilitando a assimilação das substâncias produzidas pelas bactérias fermentativas (BENGTSSON, 2008). Nessa etapa são produzidos compostos como: aminoácidos, açúcares e ácidos graxos.

Acidogênese

Nesta fase bactérias acidogênicas fermentativas absorvem os produtos gerados na hidrólise e estes são excretados como substâncias orgânicas ainda mais simples como ácidos graxos voláteis (AGV), álcoois, fórmico, propiônico, butírico e láctico, além do etanol (BENGTSSON, 2008). Nesta etapa também são produzidos compostos como gás carbônico, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio, além de novas células bacterianas.

Acetogênese

Nesta etapa os produtos gerados na fase acidogênica em substrato apropriado são metabolizados por bactérias acetogênicas para as bactérias metanogênicas. Alguns dos produtos gerados pelas bactérias acetogênicas são: hidrogênio, o dióxido de carbono e o acetato.

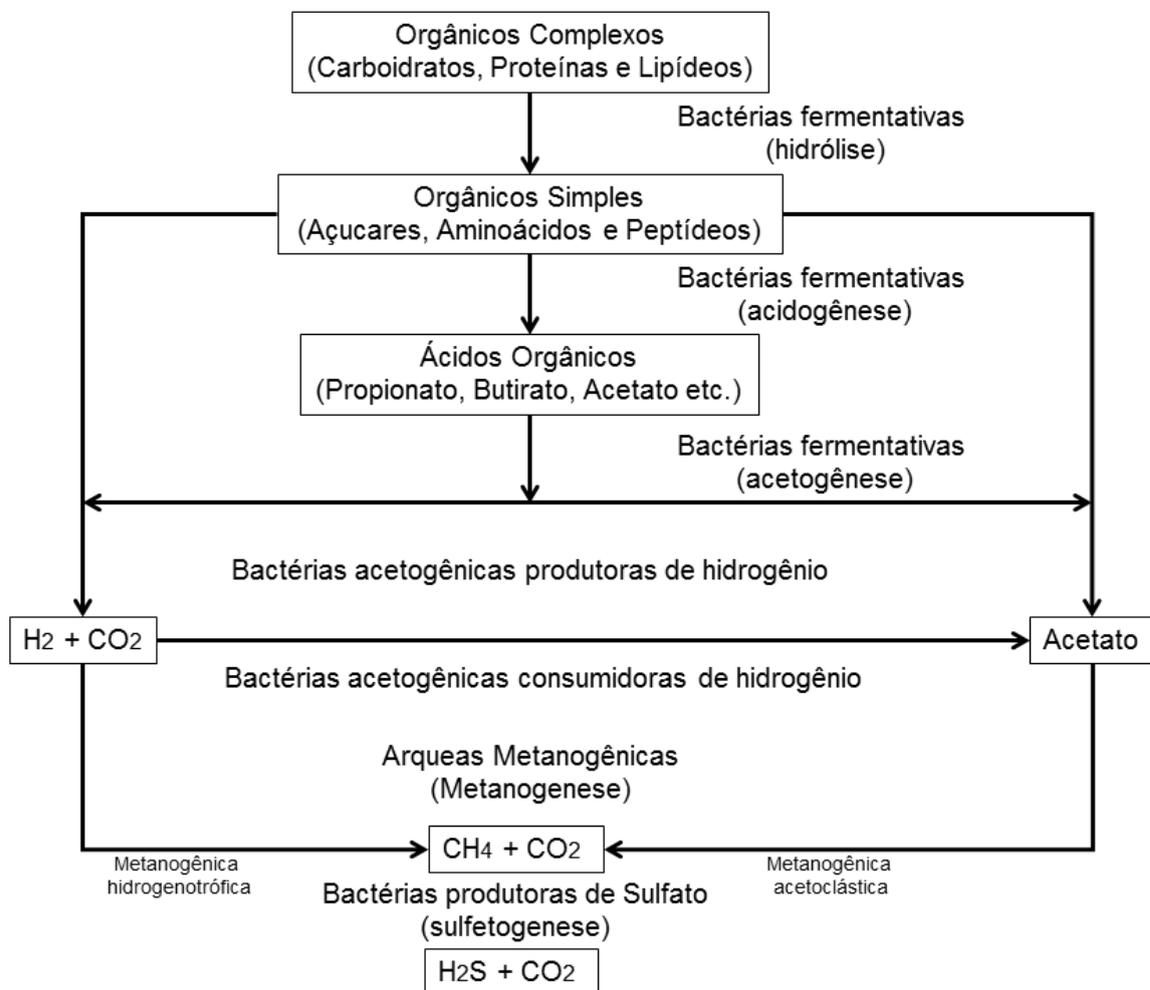
Metanogênese

Esta é a etapa final do processo, a qual a degradação anaeróbia de compostos orgânicos em metano e dióxido de carbono ocorre através das arqueas metanogênicas. As bactérias metanogênicas por possuírem afinidade por substrato e magnitude de produção de metano, são divididas em:

Metanogênicas acetoclásticas: formam metano a partir de metanol ou do ácido acético. São consideradas os microrganismos predominantes na digestão anaeróbia, responsáveis por cerca de 60 a 70 % de toda a produção de metano.

- *Metanogênicas hidrogenotróficas*: são capazes de produzir metano a partir de hidrogênio e dióxido de carbono.

Figura 1 Esquema ilustrativo da digestão anaeróbia



Fonte: Adaptado de Foresti et al. 1999

3.5 Fatores que interferem na produção de Metano

A fermentação requer cuidados com algumas variáveis do processo, como parâmetros

nutricionais, ambientais e de processamento, tendo em vista a otimização do processo. A seguir são descritos alguns dos parâmetros mais importantes do processo.

Substrato – São adotados alguns critérios para o substrato para que a produção do Metano a partir do processo fermentativo seja considerada sustentável, assim, devem apresentar grande quantidade de carboidratos disponível, ser produzido a partir de recursos renováveis, possuir concentração suficiente para que a fermentação e a recuperação da energia sejam energeticamente favoráveis e que, no caso de algum tratamento prévio ser necessário, este seja de baixo custo (LAMAISON, 2009).

Temperatura – A temperatura está diretamente associada com a solubilidade do Metano na fase aquosa e com a atividade microbiana. Segundo a lei de Henry, temperaturas elevadas reduzem a solubilidade de gases na fase aquosa, e assim, sua interação com microrganismos presentes no processo, desfavorecendo o consumo do gás para a geração de outros produtos do processo fermentativo. A maioria dos microrganismos metanogênicos tem uma faixa de temperatura ótima para a produção de metano, que varia de 30°C a 55°C (LAZARO, 2014).

Wang et al. (2016) relatou que haveria um aumento da capacidade dos microrganismos produtores de Metano com o aumento da temperatura em uma faixa adequada, no entanto temperaturas a níveis muito elevados poderiam causar a diminuição da atividade das produtoras de Metano. Segundo METCALF (1979), a separação do biogás da fase líquida durante a operação do sistema pode ser facilitada com o aumento da temperatura.

pH - O controle do pH é muito importante no processos, pois influencia diretamente a ação dos microrganismos metanogênicos. Para as atividades bacterianas a melhor faixa de pH está entre 6 e 7, sendo no pH 7 um melhor rendimento em relação a produção de Metano (JUNQUEIRA, 2014).

4 METODOLOGIA

4.1 Materiais

O soro de leite (SL), obtido através do processo de fabricação de queijo, e os resíduos de caprino (RC) foram fornecidos pelo Instituto Federal de Alagoas *Campus* Satuba. A escolha desses insumos se baseou na localização geográfica, já que, ambos se localizam na mesma região. O inóculo utilizado foi o lodo proveniente de um reator anaeróbico de fluxo ascendente de manta de lodo (UASB) da ETE que trata esgotos domésticos da cidade Maceió-AL, o qual estava sendo mantido sob temperatura de 19 °C.

Na Tabela 1 a seguir são apresentadas as principais características físico-químicas dos substratos e do inóculo utilizados nas montagens dos reatores.

Tabela 1: Caracterização do inóculo e substratos utilizados

Parâmetros	SL	RC	Inóculo (Lodo de ETE)
DQO total (g/L)	99,0	25,0	23,76*
Carboidratos totais (g/L)	71,52	5,6	-
Sólidos totais (g/L)	59,2	16,2	30
Sólidos voláteis totais (g/L)	52,9	11,1	24
Sólidos totais fixos (g/L)	6,3	5,1	20,7
pH	5,34	7,13	6,38

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

Fonte: Autor (2023).

Pode-se verificar através da tabela 1 que inóculo de lodo de ETE utilizado no experimento apresenta carboidratos em sua composição, contribuindo como fonte de energia para o crescimento dos microrganismos produtores de Metano além dos carboidratos presentes no substrato.

Além disso, o alto valor de DQO é observado, indicando o poder de degradação ambiental que o mesmo pode causar no meio ambiente caso seja descartado de forma

incorreta.

Ao associar essas características da DQO e dos carboidratos, além dos sólidos suspensos voláteis, que indicam o crescimento dos microrganismos presentes, percebe-se que a utilização do mesmo é de grande importância não só por minimizar os impactos da poluição ambiental, mas também por serem utilizados no processo de digestão anaeróbia para a geração de energia renovável.

4.2 Análises Físico-Químicas

As análises físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) do Centro de Tecnologia (CTEC) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), Campus A.C. Simões, localizado na cidade de Maceió - AL.

Na Tabela 2 a seguir, se encontram os tipos de análise e as metodologias empregadas:

Tabela 2- Análises previstas para o controle operacional dos reatores.

Análise	Metodologia
pH	APHA: Standard Methods for
DQO	Examination of Water and
	Wastewater (1998).
Sólidos (sólidos totais – ST, sólidos suspensos totais – SST, sólidos suspensos voláteis – SSV)	
Metano	Medidor MilliGascounter (Ritter)
	Cromatografia gasosa (GC Shimadzu 2010-Plus)
Ácidos Orgânicos Voláteis e Alcoóis	Cromatografia gasosa (GC Shimadzu 2010-Plus)
Carboidratos	Dubois <i>et al.</i> (1956)

Fonte: Silva (2014).

4.3 Planejamento Experimental

Foi adotado o planejamento experimental fatorial 2², através da variação da DQO do meio (5 e 10 g/L) e agitação (0 e 120 rpm), sendo os valores adotados, baseados nos experimentos de BATISTA (2014). Conforme descrito na Tabela 3 a seguir.

Além disso, foram fixadas as composições volumétricas do soro do leite (SL) e

dos resíduos caprinos (RC), baseados nos experimentos de BATISTA (2014) e IMENI (2019). Como mostrado na tabela 4.

Foram analisados os parâmetros cinéticos do modelo de Gompertz Modificado (potencial máximo de produção de metano, taxa máxima de produção de metano e duração da fase lag) e avaliados os rendimentos e as taxas de produção volumétricas de metano e as eficiências de remoção de matéria orgânica (DQO) e de carboidratos.

Tabela 3:Resumo das condições experimentais.

DQO aplicada (g/L)	Agitação (rpm)	Identificação do Reator
5,0	0	R 1
5,0	120	R 2
10,0	0	R 3
10,0	120	R 4

Fonte: Autor (2023).

Tabela 4:Composição da mistura entre SL e RC.

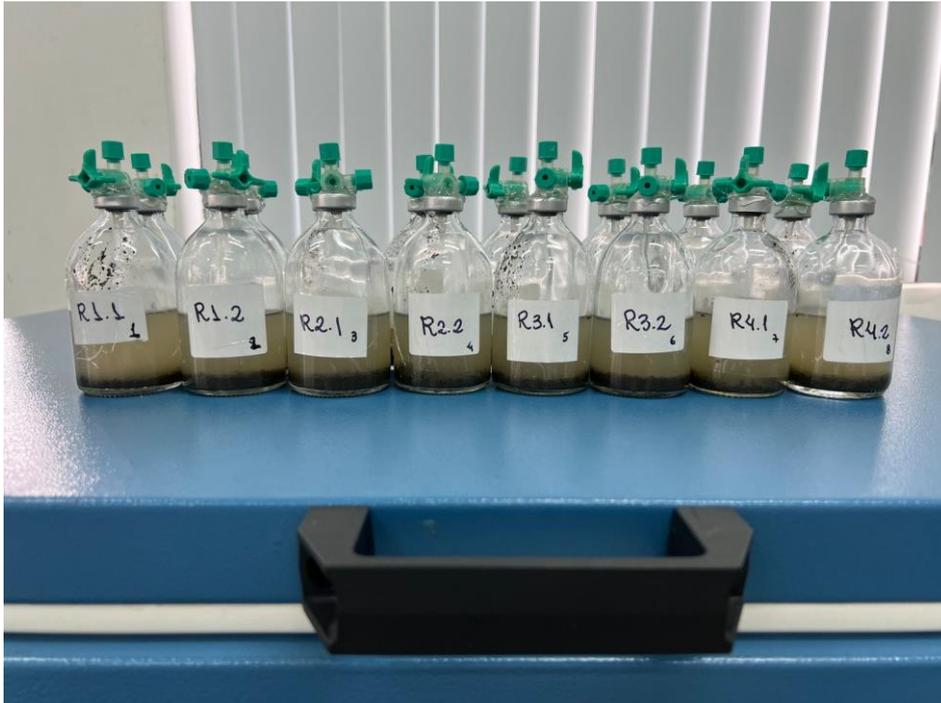
SL(%)	RC(%)	Identificação do Reator
25,0	75,0	R 1 (SL ₂₅ /RC ₇₅)
25,0	75,0	R 2 (SL ₂₅ /RC ₇₅)
50,0	50,0	R 3 (SL ₅₀ /RC ₅₀)
50,0	50,0	R 4 (SL ₅₀ /RC ₅₀)

Fonte: Autor (2023).

4.4 Ensaios em batelada

Os experimentos foram realizados em reatores de capacidade 100 mL para a etapa do experimento, sendo o volume reacional a metade da capacidade volumétrica total de cada reator, como mostrado na Figura 2. O pH inicial dos sistemas reacionais foi ajustado para valores próximos de 7. Após o condicionamento do meio, um fluxo de nitrogênio foi aplicado no sistema para que o mesmo se mantenha inerte impedindo a presença de oxigênio no reator, garantido o bom desenvolvimento do processo anaeróbio. Os frascos foram vedados com uma rolha de borrachabutílica e operados em condições mesofílicas (35 ± 1 °C) em câmara incubadora refrigeradora, modelo MA380. Os ensaios foram feitos em duplicata visando maior veracidade nos resultados.

Figura 2- Montagem dos reatores.



Fonte: Autor, 2023

4.5 Método analítico

Os componentes do biogás coletados no *headspace* dos reatores em batelada, conseqüentemente do CH₄, foram determinados através da utilização de um cromatógrafo gasoso ilustrado na figura 3, possuindo o mesmo um detector de condutividade térmica (QIU et al. 2016) e uma coluna (Supelco Carboxen 1010 Plot) com 30 m de comprimento e diâmetro interno de 0,53 mm.

Seguem algumas condições operacionais para a realização da cromatografia gasosa:

- Gás de arraste: Argônio sob fluxo de 21,9 cm. s⁻¹
- Temperaturas do forno: 30 °C
- Temperatura da coluna: 200 °C
- Temperatura do detector: 230 °C

Figura 3– Cromatógrafo gasoso utilizado durante o experimento



Fonte: Autor (2023).

Para a quantificação dos gases formados nos reatores, faz-se necessária injeção de amostras gasosas coletadas no *headspace* dos reatores utilizando-se uma seringa de vidro para realização do processo, na coluna cromatográfica.

As temperaturas da porta de injeção, forno e detector foram fixadas em 80, 60 e 100 °C, respectivamente. O Argônio foi utilizado como o gás de transporte a uma taxa de fluxo de 30 mL / min (MAINTINGUER et al. 2011). Em cada intervalo, o volume total de produção de biogás foi medido por um método de deslocamento de êmbolo usando uma seringa de vidro de 100 µL.

Os reatores foram operados até a estabilização da produção de CH₄ (variação máxima de 5% do volume acumulado de gás). O gás CH₄ foi analisado 3-5 vezes por semana. O pH inicial foi ajustado entre 7,0 e 7,1. Após ajuste do pH, para garantir o ambiente anaeróbio dentro dos reatores durante o período operacional, purgou-se gás nitrogênio puro por cerca de 2 minutos.

Os efeitos sinérgicos ou antagônicos do soro de leite (SL) e dos resíduos de caprino (RC) na mistura foram analisados pelo planejamento aplicado, tendo como variáveis resposta (dependentes) o rendimento volumétrico de metano por carga aplicada (MY_{DQOapl} - Equação 1) e a taxa de produção volumétrica de CH₄ por carga aplicada (MPR_{DQOapl} – Equação 2).

$$MY_{DQOapl} \left(\frac{mL-CH_4}{g-DQO_{apl}} \right) = \frac{mL \text{ de } CH_4 \text{ acumulado } [M(t)]}{grama \text{ de } DQO \text{ aplicada na partida}} \quad (1)$$

$$MPR_{DQOapl} \left(\frac{mL-CH_4}{g-DQO_{apl} \cdot d} \right) = \frac{mL \text{ de } CH_4 / \text{ dia } (R_m)}{grama \text{ de } DQO \text{ aplicada na partida}} \quad (2)$$

M(t) e R_m são parâmetros estimados pelo ajuste dos dados experimentais ao modelo de Gompertz Modificado (Equação 3) aliado ao software OriginPro® 8. Para ensaios em bateladas este é um dos modelos mais utilizados para descrever a produção de metano (HOLLAS et al., 2021; OJEDIRAN et al., 2021; GONZÁLEZ et al, 2017)

$$M(t) = P \exp \left\{ -\exp \left[\frac{R_m e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad (3)$$

Sendo:

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

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

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

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

t = tempo (h);

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

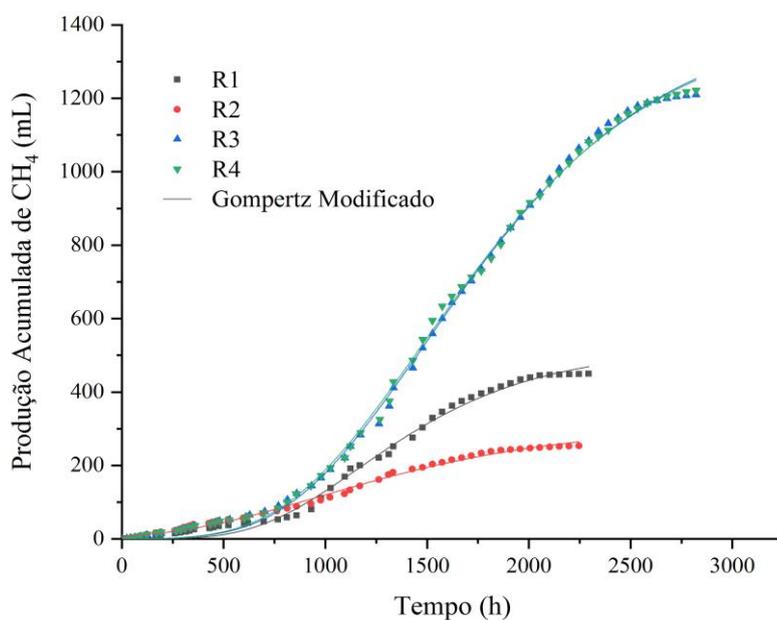
A equação modificada de Gompertz é baseada na consideração de que a taxa de produção de biogás pelas arqueias metanogênicas corresponde a sua taxa de crescimento específica em um reator batelada. A função sigmóide é crescente em todo intervalo de variação de tempo, não possui pontos extremos – máximos e mínimos, mas possui o ponto de inflexão.

5 RESULTADOS OBTIDOS

5.1 Produção de Metano e parâmetros cinéticos

A Figura 4 representa os dados experimentais de produção acumulada de metano em relação ao tempo para as oito condições operacionais do planejamento 2^2 , bem como a curva dos dados ajustados com o modelo de Gompertz Modificado. Além disso, na Tabela 4 são apresentados os valores finais de produção volumétrica de metano e o tempo final para cada condição adotada nos reatores.

Figura 4– Produções cumulativas de metano ajustadas ao modelo de Gompertz Modificado



Fonte: Autor (2023).

Tabela 5: Produções volumétricas finais de CH₄ para os reatores

Reator	R1	R2	R3	R4
Tempo _{max} (h)	2295	2246	2822	2822
Produção Acumulada _{Max} de CH ₄ (mL)	449,44 ±5,27	253,43 ± 5,86	1221,24 ± 6,65	1209,96 ± 5,29

Fonte: Autor (2023)

A partir da análise da Figura 4 e da Tabela 5, as condições R3 e R4 apresentaram comportamentos de produção acumulada de metano em função do tempo muito semelhantes, assim em cerca de 118 dias (2822 horas) de operação a quantidade de CH₄ produzida para os mesmos foi de 1221,24 ± 6,65 e 1209,96 ± 5,29 mL-metano, respectivamente. Neste mesmo período, os demais reatores já haviam atingido o ponto máximo de produção de metano.

Com auxílio do software OriginPro® 8, os dados experimentais foram ajustados com o modelo de Gompertz Modificado, assim na Tabela 6 estão indicados os parâmetros cinéticos obtidos para o mesmo, podendo-se observar que o modelo ajustou-se bem aos dados experimentais, com o R² variando de 0,9945 - 0,9987.

Tabela 6: Parâmetros cinéticos do Modelo de Gompertz Modificado

Parâmetro	R1	R2	R3	R4
P_m (mL)	519,56 ±12,85	312,37 ± 8,27	1431,56 ± 19,48	1424,81 ± 17,73
R_m (mL/h)	0,38 ±0,01	0,16 ±0,00	0,79 ±0,01	0,79 ±0,01
λ (h)	663,83±18,05	257,68 ±16,37	821,19 ± 10,64	804,15 ± 9,87
R²	0,9945	0,9949	0,9984	0,9987

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

Fonte: Autor (2023)

Os maiores valores de potencial máximo de produção (P_m) foram observados nas condições R3 (1431,56 ± 19,48 mL-CH₄) e R4 (1424,81 ± 17,73 mL-CH₄). Esses valores representaram cerca de 4,55 vezes o valor alcançado pelo reator que apresentou o menor potencial máximo de produção de metano (R2).

No reator com DQO 5g/L e sem agitação (R1) houve um aumento do P_m em relação ao reator com DQO 5g/L e agitação constante de 120rpm (R2). O mesmo comportamento foi observado para os reatores com DQO 10g/L sem agitação (R3) e DQO 10g/L e agitação constante de 120rpm (R4). Esse efeito se deu provavelmente devido a agitação elevada, o que

pode ter acarretado na danificação dos microorganismos responsáveis pela produção do biogás.

Na Tabela 7 são fornecidos os resultados obtidos da análise de variância (ANOVA) dos efeitos da agitação (B) e DQO aplicada (A) no potencial máximo de produção de CH₄.

Tabela 7: ANOVA para os efeitos A e B e sobre o potencial máximo de produção de CH₄

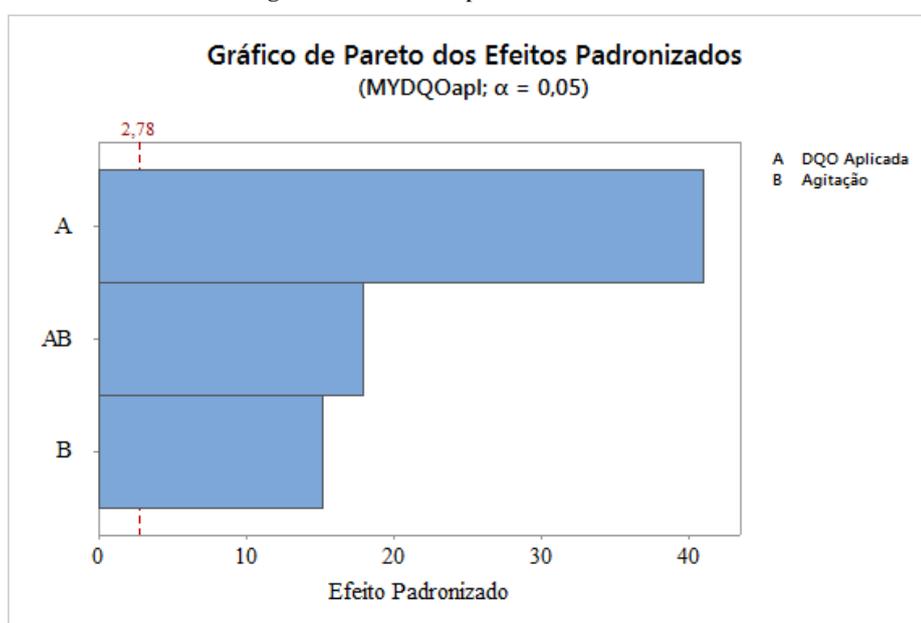
R ² = 0,9987	SQ	GL	MQ	Valor - F	Valor - p
A	781434	1	781434	2583,85	0
B	4870	1	4870	16,10	0,003052
AB	25698	1	25698	84,97	0,000007
Error	2722	9	302		

Fonte: Autor (2023)

De acordo com a Tabela 7 é possível verificar que os valores obtidos na ANOVA para os efeitos A e B sobre P_m são estatisticamente significativos (95%) uma vez que todos os valores de p foram inferiores a 0,05. Além disso, o valor de R² 0,9987 confirma o bom ajuste para os dados.

Na figura 5 está ilustrado o gráfico de pareto dos efeitos A e B sobre o potencial máximo de produção de CH₄.

Figura 5 – Gráfico de pareto dos efeitos A e B



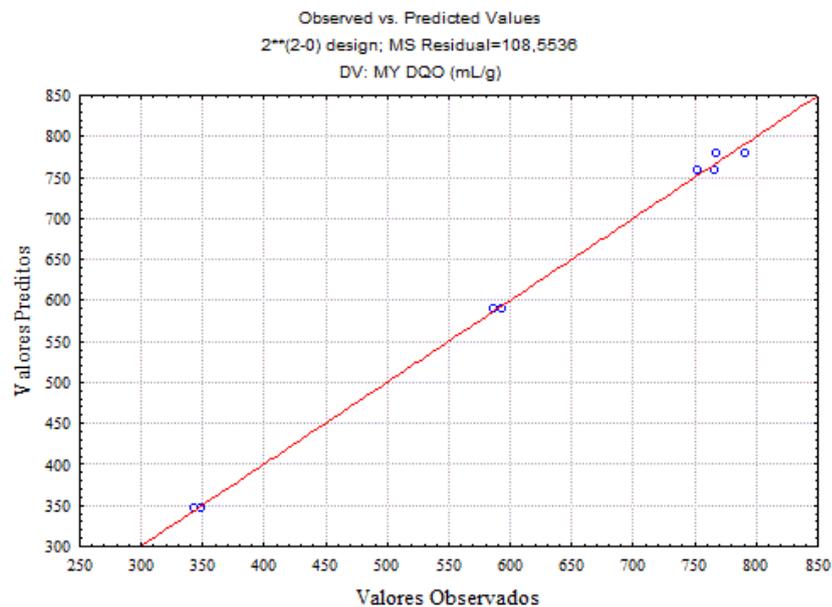
Fonte: Autor (2023).

A partir da Figura 4 é possível verificar que as variáveis, bem como as interações entre as mesmas, são significativas para o potencial máximo de produção de metano conforme já

observado através da Tabela 7. Além disso, é possível verificar que os efeitos da concentração de DQO aplicada (A) apresentam maior influência para P_m , sendo a interação A o maior deles. Para a interação B verifica-se um efeito negativo para o potencial máximo de produção de CH_4 assim quanto maior o valor de B, menor será o valor de R_m , já a variável B tem um efeito contrário sobre P_m . Logo, o efeito da agitação (B) mostrou-se pouco significativo em relação aos demais efeitos.

A Figura 6 apresenta o gráfico de valores preditos e observados para o potencial máximo de produção de metano.

Figura 6– Gráfico de valores preditos X valores observados para o potencial máximo de produção de metano



Fonte: Autor (2023).

A partir do gráfico, foi possível observar que os valores dos modelos se aproximam dos reais para o potencial máximo de produção de metano.

5.2 Rendimento de CH₄

Na Tabela 7 são apresentados os resultados de rendimento de CH₄, volumétricas, em relação a DQO e biomassa aplicada.

Tabela 8: Parâmetros indicadores de desempenho para as condições avaliadas

Parâmetros	Unidades	R1	R2	R3	R4
MY _{DQOapl}	mL-CH ₄ /g-DQO _{Apl}	589,80	345,80	779,3	759,97
MY _{DQOapl} - Rendimentos volumétrico por carga					

Fonte: Autor (2023)

O reator R3 apresentou o maior rendimento volumétrico em relação a DQO aplicada (779,30 mL-CH₄/g-DQO_{Apl}), sendo este valor 2,25 vezes maior que o rendimento do reator que apresentou o menor rendimento (R2) em relação às demais condições adotadas. Olugbemide et al. (2012) avaliaram codigestão anaeróbia de folhas de milho (ML) com capim elefante (EG) e investigaram os efeitos sinérgicos e antagonísticos dos substratos na produção de biogás. Concluíram que os digestores tiveram efeitos sinérgicos na produção de biogás com uma produção na faixa de 610 a 870 mL /g DQO. Imeni et al. (2019), avaliaram o potencial de produção de biogás, a partir da codigestão estrume animal e soro de queijo (vaca, cabra e ovelha) e relataram valores de rendimentos de produção de metano na faixa de 500 a 650 mL /g DQO, sendo o valor máximo relatados no presente estudo superior a estes.

6 CONCLUSÃO

Por meio do planejamento 2², observou-se que o modelo quadrático se mostrou mais representativo que o modelo linear, isso em comparação ao R², porém ambos foram estatisticamente significativos ($p < 0,05$). Verificou-se também que houve uma interação sinérgica entre SL e RC, contribuindo para a melhora do rendimento e da taxa de produção de metano.

Com a intenção de melhorar a produção de metano e torná-la mais estável a partir da codigestão dos substratos envolvidos, o estudo utilizou a melhor proporção entre os substratos juntamente com a variação da carga aplicada e agitação no sistema que foram adotadas e aplicadas no trabalho. Para esta etapa o sistema apresentou uma maior remoção de DQO no reator R3 (DQO 10g/L e sem agitação), com eficiências de remoção de 80,35%. Verificou-se também que, nos reatores que não estavam sob a influência de agitação a produção de metano foi mais expressiva, trazendo a idéia de que a agitação de 120rpm não era benéfica no sentido de taxa de produção e de rendimento do biogás

Apartir do planejamento experimental fatorial foi possível verificar que os rendimentos e potencial máximo de produção de metano, foram diretamente influenciados pela interação com DQO aplicada, e além disso, o fator agitação foi pouco significativo para as variáveis resposta.

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

Como sugestão para trabalhos futuros, é indicado estudar os efeitos da composição das diferentes fontes de nutrientes e também avaliar os demais parâmetros que contribuem diretamente na produção de biogás.

REFERÊNCIAS

- BATISTA, Eric Avilino. Produção de hidrogênio e metano a partir de efluentes de suinocultura e manipueira em reatores anaeróbios. 2019. 81 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) – Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2014.
- BOHN, C.; SCHIAVON MAIA, D.; NICLEVICZ, R. R.; PEREIRA, N. C.; GIMENES, M. L.; BENGTTSSON, O. Identification of common traits in improved xylose-growing *Saccharomyces cerevisiae* for inverse metabolic engineering. 2008.
- FRARE, L. M. Impacto econômico da purificação de biogás no processo de geração de energia elétrica em um frigorífico de aves in: XX COBEQ, Florianópolis: 2014. Disponível em: Acesso em: 20 jan. 2016.
- GRANDO, R. L.; ANTUNE, A. M. S.; FONSEXA, F. V.; SÁNCHEZ, A.; BARRENA, R.; FONT, X.. Technology overview of biogas production in anaerobic digestion plants: A European evaluation of research and development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.80, p.44-53, 2017. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.079>
- HAN, W. et al. Biohydrogen production from food waste hydrolysate using continuous mixed immobilized sludge reactors. *Bioresource Technology*, Hangzhou, v.180, p. 54-58, 2015.
- HOLLAS, C. E.; BOLSAN, A. C.; CHINI, A.; VENTURIN, B.; BONASSA, G.; CANDIDO, D.; ANTES, F. G.; STEINMETZ, R. L. R.; PRADO, N.V.; KUNZ, A. Effects of swine manure storage time on solid-liquid separation and biogas production: A life-cycle assessment approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 150, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111472>
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS). Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/industria/9223-pesquisa-industrial-anual-empresa.html?=&t=o-que-e>. Acesso em: 02 abr. 2023.
- IMENI, M. S.; PELAZ, L.; CORCHADO-LOPO, C.; BUSQUETS, A. M.; PONSÁ, S.; COLÓN, J. Techno-Economic assessment of anaerobic co-digestion of livestock manure and cheese whey (Cow, Goat & Sheep) at small to medium dairy farms. *Bioresource Technology*. v. 291, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121872>
- JUNQUEIRA, SLCD. Geração de energia através de biogás proveniente de esterco bovino: estudo de caso na fazenda aterrado. Universidade do Rio Janeiro, DEM/POLI/UFRJ, Rio de

Janeiro, 2014.

LAMAISON, F.C. Aplicação da água residuária do processamento da mandioca como substrato para a produção de hidrogênio por processo fermentativo. 2009. 83 f. Dissertação (Mestrado em engenharia de alimentos) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

LAZARO, C. Z et al. Sugarcane vinasse as substrate for fermentative hydrogen production: The effects of temperature and substrate concentration. *International Journal of Hydrogen Energy*, São Carlos, v. 39, p. 6407-6418, 2014.

MAO, C.; FENG, Y.; WANG, X.; REN, G.. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.45, p.540– 555, 2015. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.032>

METCALF, L.; EDDY, H. P.. *Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos*. Brasília: McGraw Hill Brasil, 2016.

NETO, E. D. D.; ALVARENGA, L. H.; COSTA, L. de M.; NASCIMENTO, P. H.; SILVEIRA, R. Z.; LEITE, L. H. de M. Implementação e avaliação de um biodigestor de produção descontínua. *Revista eletrônica E-xacta*, v. 3, n. 2, p. 1-8, 2010. DOI: <http://dx.doi.org/10.18674/exacta.v3i2.296>

OLUGBEMIDE, A. D.; IMASUEN, A. O.; OLEGHE, P. O.; EFOSA, J. O. Anaerobic co-digestion of fresh maize leaves with elephant grass. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*. v. 16, n. 1, p. 155 - 157, 2012.

PAZUCH, F. A.; SIQUEIRA, J.; FRIEDRICH, L.; LENZ, A. M.; NOGUEIRA, C. E. C.; SOUZA, S. N. M.. Co-digestion of crude glycerin associated with cattle manure in biogas production in the State of Paraná, Brazil. *Acta Scientiarum. Technology*, Maringá, v.39, n.2, p.149-159, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.4025/actascitechnol.v39i2.29167>

SILVA, W.R. Estudo cinético do processo de digestão anaeróbia de resíduos sólidos vegetais. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

URBANIEC, K; BAKKER, R.R. Biomass residues as raw material for dark hydrogen fermentation e A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, Plock, v. 40, p. 3648-3658, 2015.

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

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

R1				R2				R3				R4			
Tempo (h)	CH ₄ Ac (mL)			Tempo (h)	CH ₄ Ac (mL)			Tempo (h)	CH ₄ Ac (mL)			Tempo (h)	CH ₄ Ac (mL)		
0	0,00	±	0	0	0,00	±	0	0	0,00	±	0	0	0,00	±	0
17	0,83	±	0,01	24	0,97	±	0,01	24	1,12	±	0,02	25	1,17	±	0,02
41	1,69	±	0,00	42	2,43	±	0,00	42	2,49	±	0,06	43	3,29	±	0,05
64	2,76	±	0,01	65	4,80	±	0,04	64	4,48	±	0,34	65	6,09	±	0,05
95	4,36	±	0,02	92	8,81	±	0,05	94	6,87	±	0,34	92	9,07	±	0,13
122	6,03	±	0,01	123	12,84	±	0,03	125	9,54	±	0,44	124	12,16	±	0,16
167	7,93	±	0,04	166	16,10	±	0,14	169	12,41	±	0,36	170	15,42	±	0,34
191	9,90	±	0,00	190	18,90	±	0,17	193	15,54	±	0,36	194	18,08	±	0,52
263	14,42	±	3,70	260	22,80	±	0,23	265	19,86	±	0,33	267	21,67	±	0,31
287	16,80	±	3,67	284	26,70	±	0,14	289	23,76	±	0,59	291	24,99	±	0,74
314	19,23	±	3,82	305	31,83	±	0,38	315	27,59	±	0,82	311	28,42	±	0,56
334	21,95	±	3,61	332	35,71	±	0,30	338	31,35	±	0,88	339	31,98	±	0,76
356	25,32	±	3,82	352	39,59	±	0,25	357	34,97	±	0,95	360	35,74	±	0,60
431	28,55	±	3,77	427	42,70	±	0,25	434	39,32	±	0,87	435	39,60	±	0,66
450	31,04	±	3,69	445	46,00	±	1,20	458	43,81	±	0,84	458	43,60	±	0,58
477	33,98	±	3,81	472	49,68	±	1,51	480	48,28	±	0,73	481	47,44	±	0,77
525	36,97	±	4,11	523	53,26	±	1,77	530	52,83	±	0,54	528	51,26	±	1,03
602	39,92	±	4,22	596	56,68	±	1,71	608	58,80	±	0,41	602	55,49	±	1,27
621	42,98	±	4,23	615	61,92	±	1,71	628	65,30	±	0,22	623	60,99	±	1,36
698	47,11	±	4,06	692	69,00	±	1,96	702	74,79	±	1,17	697	70,75	±	1,15
768	52,85	±	4,24	762	76,04	±	1,97	769	90,00	±	1,92	767	83,24	±	0,79
812	58,14	±	4,31	812	82,94	±	1,93	814	106,18	±	3,26	812	99,86	±	0,63
860	63,75	±	4,31	858	88,80	±	1,50	859	123,65	±	5,24	857	122,47	±	0,67
932	80,37	±	18,01	930	95,99	±	1,58	932	144,31	±	5,79	929	144,83	±	2,41

980	110,89	±	13,51	977	105,12	±	1,61	979	165,93	±	7,79	980	172,27	±	1,22
1027	138,33	±	13,62	1023	113,35	±	1,71	1025	188,72	±	8,72	1025	193,46	±	0,44
1097	169,39	±	8,80	1094	122,91	±	1,76	1096	220,15	±	8,50	1095	220,18	±	0,24
1124	191,17	±	8,84	1121	133,29	±	0,83	1123	252,16	±	8,72	1123	252,12	±	0,51
1170	200,30	±	9,13	1170	144,43	±	0,98	1172	283,26	±	5,89	1173	288,50	±	0,94
1264	220,18	±	4,89	1263	161,85	±	0,12	1264	313,57	±	4,87	1268	325,05	±	0,15
1313	230,01	±	5,19	1311	174,82	±	6,61	1314	361,68	±	7,68	1315	375,05	±	0,76
1334	251,73	±	5,11	1333	181,01	±	6,38	1335	411,90	±	8,22	1335	427,37	±	0,61
1429	275,48	±	9,06	1428	190,13	±	6,42	1430	465,57	±	7,76	1430	486,14	±	0,18
1479	303,25	±	8,80	1478	194,84	±	6,77	1478	520,16	±	6,92	1478	543,23	±	0,05
1527	328,73	±	2,53	1526	203,72	±	6,28	1526	559,17	±	7,63	1526	594,36	±	0,08
1575	346,11	±	1,70	1574	208,60	±	6,32	1574	600,35	±	5,59	1574	633,27	±	0,09
1623	362,74	±	5,82	1622	215,35	±	6,36	1622	643,34	±	4,58	1622	660,58	±	0,29
1671	375,23	±	5,81	1670	221,12	±	6,35	1670	673,64	±	3,22	1670	686,54	±	1,76
1719	385,74	±	5,77	1718	226,66	±	6,30	1718	702,27	±	3,59	1718	712,31	±	2,62
1767	395,28	±	5,70	1766	233,41	±	6,34	1766	735,64	±	3,40	1766	729,51	±	0,03
1815	404,66	±	5,40	1814	237,98	±	5,94	1814	771,51	±	1,73	1814	763,41	±	0,68
1863	414,46	±	5,87	1862	241,17	±	6,04	1862	810,72	±	0,89	1862	801,77	±	0,67
1911	423,51	±	5,73	1910	243,22	±	6,17	1910	847,28	±	3,44	1910	848,31	±	2,03
1959	433,34	±	5,39	1958	244,96	±	6,02	1958	875,79	±	0,76	1958	888,49	±	11,27
2007	439,24	±	5,40	2006	246,69	±	6,00	2006	908,74	±	3,37	2006	915,46	±	14,54
2055	445,04	±	5,32	2054	248,38	±	6,02	2054	942,72	±	9,97	2054	934,29	±	13,30
2103	446,12	±	5,33	2102	250,07	±	5,92	2102	978,98	±	11,43	2102	968,40	±	12,79
2151	446,98	±	5,28	2150	251,44	±	5,87	2150	1007,26	±	12,41	2150	996,06	±	11,90
2199	447,80	±	5,25	2198	252,76	±	5,86	2198	1036,13	±	12,45	2198	1023,67	±	10,53
2247	448,63	±	5,29	2246	253,43	±	5,86	2246	1063,73	±	10,44	2246	1054,73	±	8,41
2295	449,44	±	5,27					2294	1084,75	±	9,52	2294	1080,71	±	6,20
								2342	1109,86	±	9,19	2342	1095,27	±	7,97

2390	1131,31	±	8,45	2390	1112,94	±	7,02
2438	1146,49	±	6,75	2438	1141,36	±	8,02
2486	1165,60	±	6,25	2486	1158,00	±	6,76
2534	1179,69	±	5,02	2534	1172,02	±	8,06
2582	1187,15	±	4,58	2582	1186,97	±	7,29
2630	1193,90	±	4,74	2630	1196,60	±	6,08
2678	1199,14	±	4,98	2678	1204,83	±	7,07
2726	1204,10	±	5,18	2726	1210,42	±	6,19
2774	1207,54	±	5,32	2774	1217,20	±	6,70
2822	1209,96	±	5,29	2822	1221,24	±	6,65