



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO
SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Aproveitamento Energético de Resíduos Sólidos de Curtume

Autor: Carlos Augusto Bispo da Silva

Orientadora: Mariliz Gutterres Soares

Porto Alegre

2022

Autor: Carlos Augusto Bispo da Silva

Aproveitamento Energético de Resíduos Sólidos de Curture

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do
Rio Grande do Sul como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química

Orientadora: Mariliz Gutterres Soares

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Jorge O. Trierweiler, UFRGS

M. Sc. Taysnara Simioni, UFRGS

Porto Alegre
2022

RESUMO

A indústria coureira desempenha um papel importante na economia brasileira, mostrando, ao longo do tempo, destaque no setor nacional e mundial devido ao seu desenvolvimento e qualidade na produção de artigos de couro para diversos setores. Através do processo de curtimento de couros, desde a etapa de ribeira até a etapa de acabamento, ocorre a produção de resíduos sólidos, como, por exemplo, gorduras, aparas, farelos do processo de rebaixamento, entre outros. Estes resíduos, com o passar do tempo, foram tratados através da logística de coleta, transporte, tratamento, destinação e disposição dos rejeitos em aterros controlados de resíduos industriais perigosos do tipo classe I, conforme as leis vigentes para este tipo de resíduo. Desta forma, com o avanço das pesquisas e tecnologias, os novos conceitos na forma de utilização dos recursos naturais objetivando a menor quantidade de matéria-prima a ser consumida em conjunto com as necessidades de preservação ambiental e desenvolvimento sustentável, trouxeram a necessidade de apresentar uma nova abordagem para os rejeitos finais. Através destes motivos, gera uma força motriz para a busca de formas que aproveitam os resíduos através de alguma técnica viável e atual, conectando a ideia de sustentabilidade, os custos associados ao seu gerenciamento e os riscos à imagem das empresas, em decorrência de problemas ambientais, bem como os riscos para o meio ambiente e para a sociedade como um todo. Uma abordagem para os resíduos está associada ao seu reaproveitamento em diversas formas, como fertilizantes e energéticos. Neste caso, o presente estudo visa analisar o seu reaproveitamento com técnicas de obtenção energética. Por exemplo, através dos resíduos de curtume, como aparas e pó de polimento, essas fontes de matéria orgânica podem ser convertidas na produção de carvão, líquido e gás através da técnica de pirólise, ou ainda energia térmica, para que possa alimentar uma caldeira. A digestão anaeróbica e a pirólise foram as técnicas escolhidas para este estudo. Assim sendo, este trabalho tem a finalidade de analisar os resultados obtidos de diversas publicações científicas através de uma revisão bibliográfica.

Palavras-chave: Resíduos de curtume. Reaproveitamento energético. Biogás. Pirólise.

ABSTRACT

The leather industry plays an important role in the Brazilian economy, showing, over time, prominence in the national and world sector due to its development and quality in the production of leather articles for various sectors. Through the leather tanning process, from the stream stage to the finishing stage, solid waste is produced, such as fat, trimmings, crumbs from the lowering process, among others. These residues, over time, were treated through the logistics of collection, transport, treatment, destination and disposal of tailings in controlled landfills of hazardous industrial waste of type I, in accordance with the laws in force for this type of waste. In this way, with the advancement of research and technologies, the new concepts in the way of using natural resources aiming at the smallest amount of raw material to be consumed together with the needs of environmental preservation and sustainable development, brought the need to present a new approach to final waste. Through these reasons, it generates a driving force for the search for ways to use waste through some viable and current technique, connecting the idea of sustainability, the costs associated with its management and the risks to the image of companies, as a result of environmental problems. , as well as risks to the environment and society as a whole. An approach to waste is associated with its reuse in various ways, such as fertilizers and energy. In this case, the present study aims to analyze its reuse with techniques for obtaining energy. For example, through tannery residues, such as shavings and polishing powder, these sources of organic matter can be converted into the production of coal, liquid and gas through the pyrolysis technique, or even thermal energy, so that it can be fed into a boiler. Anaerobic digestion and pyrolysis were the techniques chosen for this study. Therefore, this work aims to analyze the results obtained from several scientific publications through a bibliographic review.

Keywords: Tanning waste. Energy reuse. Biogas. Pyrolysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 : Produtos da Conversão por Meio da Pirólise

14

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Quantidade de Resíduo Gerado	8
Tabela 2: Quadro Tecnológico e de Mercado para Biogás	11
Tabela 3: Resumo dos Trabalhos de Digestão Anaeróbica	17
Tabela 4: Resumo dos Trabalhos para Pirólise	23

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Processamento do Couro	3
2.1.1	Ribeira	3
2.1.2	Curtimento	4
2.1.3	Acabamento Molhado	5
2.1.4	Pré-Acabamento	5
2.1.5	Acabamento	6
2.2	Resíduos de Curtume	6
2.2.1	Resíduos Sólidos não Curtidos	9
2.2.2	Resíduos Sólidos Curtidos	9
2.2.3	Lodo de Estação de Efluente Líquido	9
2.3	Reaproveitamento Energético	10
2.3.1	Digestão Anaeróbica - Biogás	10
2.3.2	Pirólise	12
2.3.3	Combustão	15
3	Materiais e Métodos	16
4	Resultados	17
4.1	Digestão Anaeróbia (Biogás)	17
4.2	Pirólise	22
4.3	Análise de Resultados	26
4.3.1	Digestão Anaeróbica	26
4.3.2	Pirólise	29
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	31
	Referências	32

1 Introdução

A indústria do couro desempenha um importante papel na economia brasileira atendendo os mais diversos e exigentes mercados nacionais e internacionais. Aliando os atributos naturais do couro, a tecnologia e as pesquisas resultam em artigos que agregam beleza e sofisticação com acabamentos de qualidade. Desta forma, a indústria curtidora brasileira possui forte inserção nos segmentos moveleiro, calçadista e automotivo devido à produção de artigos com status qualitativo, quantitativos, eficientes e ligados à sustentabilidade.

Ao longo dos anos, a indústria do couro tornou-se um setor forte e fundamental para economia do país, responsável por um volume de exportações de couros e peles em torno de 172,3 milhões de metros quadrados para o ano de 2021, conforme relatório de exportações produzido pelo Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil (CICB), também incentivado por programas e iniciativas que buscam manter o couro brasileiro à frente das tendências do mercado mundial, pautado pela gestão responsável empregando mais de 30 mil trabalhadores.

No âmbito ambiental, o setor vem se dedicando em ações para reciclagem de águas, descarte adequado de resíduos e melhora de processos em que os mais modernos meios tecnológicos são empregados para a otimização industrial, o aprimoramento das condições de trabalho e redução de impactos ambientais geraram resultados significativos nas últimas décadas (Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil – CICB, 2022).

Desta forma, ao longo dos anos, observou-se a necessidade de uma nova destinação para os resíduos sólidos do processo, como, por exemplo, aparas caleadas e não caleadas, carnaças, aparas, farelo da rebaixadeira, pó de lixadeira e aparas de couro acabado. Os aterros de resíduos perigosos foram utilizados para a destinação mais viável para o descarte controlado destes materiais, porém a redução da disponibilidade dos aterros ao longo dos anos e os possíveis perigos que possam ocorrer com este material, como a produção de chorume, atentaram a necessidade de uma nova abordagem para este material visando a redução dos riscos, reaproveitamento do material de uma forma mais eficiente para a sociedade e uma destinação mais nobre.

Pensando em técnicas para o tratamento deste tipo de resíduo, a ideia de transformar esta matéria orgânica em uma forma rentável de energia torna-se o ponto de partida para pensar na decomposição do material na forma mais adequada para o seu uso. Pode ser utilizado em forma de biogás através do processo de digestão anaeróbica, em que ocorreria a decomposição da matéria para o seu uso, por exemplo, sistema de aquecimento, motores ou geração de energia elétrica.

Além da produção do biogás, podemos pensar no seu uso na forma de carvão, através da pirólise do material, adequando os parâmetros do processo para o tipo de matéria-prima disponível e as quantidades das frações oriundas da técnica que queremos obter. Através da pirólise é possível obtermos frações de líquido, sólido e gás para ser utilizado. Temos também a possibilidade de pensarmos nas técnicas de combustão do material.

Neste contexto, os objetivos gerais do trabalho consistiram em apresentar um apanhado geral do processo de curtimento, por níveis e por suas etapas, a descrição dos resíduos gerados e as novas rotas de destinação para estes com o intuito de reaproveitar o material descartado de forma energética através de processos que possam surtir menores riscos ambientais comparados com os aterros de resíduos perigosos. Com isso, este trabalho abordará os seguintes métodos para a destinação dos resíduos sólidos mencionados: gestão anaeróbica, pirólise e combustão.

Por fim, o trabalho dividiu-se em 5 capítulos:

No capítulo 1 são apresentados o tema do trabalho, o contexto que motiva a sua realização e as alternativas técnicas para a situação motivadora.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão das etapas do processo, abordando de forma sucinta cada etapa juntamente com o fluxograma. Além do processo, também serão abordados os resíduos gerados no processo com uma breve definição dos mesmos; e para finalizar este capítulo serão abordadas as formas de reaproveitamento energético, a metodologia utilizada e os parâmetros de controle.

No capítulo 3 é descrita a metodologia que foi utilizada para a realização do trabalho, as fontes de pesquisa e a forma como foram delimitados os tópicos abordados.

No capítulo 4 serão abordados os dados da literatura para os diferentes métodos citados na revisão bibliográfica, em conjunto com análises para cada técnica, sugerindo a possibilidade de melhorias ou abordagens para a execução dos testes.

No capítulo 5 é descrita a conclusão do tema realizando uma análise global do objetivo e os possíveis caminhos para trabalhos que possam ser desenvolvidos posteriormente.

2 Revisão Bibliográfica

Nesta seção serão abordados de forma breve tópicos para a compreensão deste trabalho. Assim sendo, nos itens apresentados neste capítulo constam o processamento de couro, os resíduos sólidos gerados e sua destinação. Ainda, nesta seção, serão abordadas as possibilidades para o seu aproveitamento energético através das técnicas de digestão anaeróbica, pirólise e uma abordagem referente à combustão.

2.1 Processamento do Couro

O processo de transformação da pele em couro possui diversas etapas e consome grandes quantidades de água e insumos químicos. Inicialmente, após a retirada da pele do animal, esta pode aguardar até quatro horas para o processamento sem utilização de conservantes. Entretanto, acima deste período é fundamental conservar a pele, para interromper os processos que favorecem sua decomposição (Streit, 2011).

Com a finalidade de impedir a sua decomposição e garantir a integridade até o início do beneficiamento, substâncias como o sal comum, ou substâncias extraídas de vegetais (taninos) são utilizadas para preservação das peles contra o efeito da degradação. Atualmente, existem sistemas de conservação de curta duração modernos em que ocorre a utilização de agentes antissépticos e não sendo mais necessário a utilização de sal (Hauber, 2015).

Assim, o processo industrial de curtimento pode estar estruturado para situações em que ocorrem as etapas de beneficiamento conforme abaixo:

2.1.1 Ribeira

Conjunto de etapas composta por operações em meio aquoso. Nesta fase devem ser removidos os materiais que não compõem a formação do couro. Esta limpeza é efetuada através de procedimentos com água, auxiliares químicos e operações mecânicas (Aquim, 2009). As principais etapas que compreendem a ribeira e precedem o curtimento são listadas a seguir:

Pré-remolho: processo no qual são retirados resquícios de sujeira, de sal e para pequena hidratação da pele através do uso de fulão. Esta etapa é relevante para que não ocorram danos no pré-descarne devido à umidade adquirida (Aquim, 2009);

Pré-descarne: operação mecânica através da máquina de descarnar. Esta etapa tem a finalidade de retirar da parte inferior da pele (carnal) resíduos de gordura, restos de carne ou fibras não removidas na esfolagem do animal (Streit, 2011);

Remolho: tem a finalidade de repor o teor de água apresentado pela pele anteriormente, a eliminação de impurezas aderidas aos pelos e a extração de proteínas e materiais interfibrilares. Conforme as características da pele ou o tipo de conservação, o processo ocorre em fulões, molinetes ou tanques de remolho (Barronio, 2007);

Descarne: é a operação mecânica que elimina restos carnis, tecido subcutâneo e tecido adiposo. Também se retiram os resíduos de gorduras para facilitar a penetração dos produtos químicos que serão aplicados nas etapas seguintes (Haubert, 2015);

Depilação/Caleiro: tem como função a destruição da pele e da epiderme da pele, também o inchamento da estrutura fibrilar através do emprego de produtos químicos. Dentro desta etapa, ocorre um afrouxamento da trama de fibras de colágeno e a saponificação parcial das gorduras naturais (Barronio, 2007);

Divisão: operação que divide a pele em uma camada superior, denominada “flor”, de uma camada inferior denominada “raspa” (Streit, 2011). A camada superficial, em conjunto com a parte da camada reticular, forma o couro, parte mais nobre. A camada inferior forma a camurça. A máquina que realiza essa divisão baseia-se na ação de rolos de transporte em conjunto com o movimento da navalha (Aquim, 2009);

Desencalagem: etapa na qual se busca a remoção de cal e também é revertido o inchamento da pele já desprovida de pelos (Haubert, 2015);

Purga: etapa de limpeza da estrutura fibrosa da pele por ação enzimática. Na purga, enzimas proteolíticas limpam a pele dos restos de epiderme, pelo e gordura, obtendo, assim, uma flor fina e sedosa. As peles não submetidas ao tratamento de purga possuem sensibilidade áspera, atenuando alguns defeitos nas operações complementares (Aquim, 2009);

Píquel: etapa salino-ácida que visa preparar as fibras colágenas para a penetração dos agentes curtentes (Streit, 2011). Esse processo complementa a desencalagem, a desidratação das peles e a interrupção da atividade enzimática. A operação de purga é importante para a etapa de curtimento, atribuindo um caráter ácido à pele para que, quando entre em contato com o curtente, este penetre para além do curtimento superficial (Aquim, 2009).

O processo de curtimento transforma as peles tratadas na ribeira em couro, transformando o material mais estável e imputrescível (Angeli, 2021).

2.1.2 Curtimento

Nesta etapa, ocorre a transformação da pele em um material estável e imputrescível denominado de couro. A quantidade de substâncias capazes de agir como curtentes são

pequenas, sendo, assim, os produtos utilizados como curtentes inorgânicos, por exemplo, sais de cromo, zircônio, alumínio e ferro. Para os produtos orgânicos, temos os taninos vegetais, sintéticos, aldeídos e parafinas sulfocloradas. Um dos couros mais estáveis é aquele no qual a matéria-prima passou pelo processo com sais de cromo. A partir do curtimento ao cromo, podem ser obtidos couros para as mais diversas finalidades devido às propriedades de maciez e flexibilidade que este curtente confere. O curtimento com taninos é, de modo geral, usado para obtenção de couros pesados, como couros industriais e solas (Basageio, 2004).

2.1.3 Acabamento Molhado

O acabamento molhado engloba etapas realizadas em fulões com o objetivo de garantir algumas das qualidades finais de um artigo, como enchimento, firmeza de flor, tamanho de poro (Aquim, 2009).

Enxugamento: operação mecânica que visa remover o excesso de água dos couros, possibilitando a realização das etapas posteriores (Streit, 2011);

Rebaixamento: operação mecânica que visa igualar e definir a espessura do couro (Aquim, 2009);

Neutralização: processo que tem por objetivo eliminar ácidos livres existentes nos couros (Aquim, 2009);

Recurtimento: processo complementar ao curtimento e que define as características finais do couro (Aquim, 2009);

Tingimento: processo que tem por finalidade conferir cor ao couro (Streit, 2011);

Engraxe: processo que busca dar maciez ao couro. Utilizam materiais de engraxe para lubrificação com a ideia de evitar a aglutinação das mesmas durante a secagem. Melhoram as características físico-mecânicas do couro, ocorre a impermeabilização em maior ou menor grau (Aquim, 2009).

2.1.4 Pré-Acabamento

O pré-acabamento agrega as etapas de operações físico-mecânicas com a finalidade de dar algumas das propriedades físicas finais aos couros, como, por exemplo, a maciez e a lisura (Pacheco, 2005).

Secagem - operação que visa eliminar o excesso de água que o couro apresenta após o último processo em fulão (Streit, 2011);

Condicionamento - operação que tem por finalidade reumidificar os couros, elevando o teor de umidade para 28% a 32% (Streit, 2011);

Amaciamento - operação mecânica que tem por objetivo conferir aos couros reumedecidos melhor flexibilidade e toque macio (Streit, 2011);

Estaqueamento - operação mecânica que visa retirar parte da elasticidade do couro, aumentando sua área útil (Streit, 2011);

Recorte - operação mecânica realizada manualmente, com facas, visando retirar dobras e partes inaproveitáveis, uniformizando o contorno do couro (Streit, 2011);

Lixamento - operação mecânica na qual são executadas correções na flor (superfície do couro onde se encontravam os pelos), com o objetivo de atenuar defeitos (Streit, 2011);

Desempenamento - operação mecânica que tem a finalidade de remover o pó proveniente do lixamento (Streit, 2011).

2.1.5 Acabamento

As operações de acabamento conferem ao couro sua apresentação e aspecto definitivo (Pacheco, 2005). Nesta etapa se confere as características finais, como o brilho e o toque necessários ao couro, de acordo com a sua aplicação (Basegio, 2004), uniformidade, resistência mecânica, impermeabilidade, coloração, estampas, maciez, entre outras relacionadas à finalização das peças. O acabamento é dividido em três etapas (Angeli, 2021):

Acabamento molhado – Esta etapa, realizada após o curtimento, confere algumas propriedades físicas e mecânicas desejáveis ao couro;

Pré-acabamento - nesta etapa, realizam-se as últimas transformações no couro, constituindo suas propriedades finais, como coloração e estampa;

Acabamento final - este é o conjunto das etapas anteriores mais as operações realizadas antes da expedição dos lotes, como prensagem e medição.

Para a utilização do couro em itens como calçados e outros produtos, a pele é submetida ao tratamento por diversas etapas que se iniciam no momento em que é retirada a pele do animal e se estendem até o couro ficar pronto para uso (Haubert, 2015). Desta forma, para maiores conhecimentos destas etapas, será abordada de forma breve cada uma delas para o melhor entendimento.

2.2 Resíduos de Curtume

A produção de couros sempre foi considerada uma atividade com grande potencial poluidor, com geração de resíduos sólidos, líquidos e gasosos. O aumento da poluição tem

origem na limitada capacidade de degradação de substâncias poluentes no meio ambiente. Ao longo dos anos, houve o reconhecimento da seriedade dos problemas ambientais, observando que as estratégias ambientais do passado melhoraram a qualidade ambiental, porém não eliminaram as substâncias contaminantes (Streit, 2011).

O Brasil é um dos principais produtores de peles com produção dos mais variados tipos de couro. Em 1993, o processo de curtimento gerou cerca de 54 mil toneladas de resíduos contendo sal de cromo (III). Dentre os principais resíduos sólidos da indústria de curtume contendo cromo, o farelo do rebaixamento da espessura do couro e o pó da máquina de lixar/desempear couros foram as principais fontes contaminadoras do solo, devido à disposição inadequada (Ribeiro, 2006).

Os resíduos diferem de um curtume para outro devido às diferenças nas técnicas operacionais, equipamentos, origem da matéria-prima, insumos químicos utilizados e produtos finais obtidos. A destinação do resíduo sólido é um problema mundial devido à atenção menor dada aos resíduos sólidos em relação ao seu potencial poluidor em comparação com os efluentes e as emissões atmosféricas, já que os órgãos oficiais atuam com a finalidade de tratar os efluentes líquidos, uma vez que o aspecto visual de um rio tem forte impacto sobre qualquer observador ou sobre o comprometimento da qualidade do ar ao redor da indústria devido às emissões atmosféricas de particulados e solventes. Portanto, o resíduo sólido é um problema da indústria coureira e, em sua grande maioria, parte dos resíduos são dispostos em aterros de resíduos industriais perigosos (Basegio, 2004).

Por fim, no que se refere aos efluentes líquidos, se algum curso de água for momentaneamente atingido, em alguns anos a vida aquática estará restabelecida devido à sua capacidade autodepuradora. Quanto às emissões atmosféricas, a contaminação do meio ambiente cessará tão logo as atividades poluidoras deixem de existir (Basegio, 2004).

Os resíduos sólidos de curtume são agrupados nos três grupos a seguir:

- a) Resíduos não curtidos: aparas brutas, aparas caleiradas e carnaças;
- b) Resíduos curtidos: farelo do rebaixamento, pó do lixamento do couro e aparas de couro curtido, semiacabado e acabado;
- c) Lodos de Estação de tratamento de efluentes (ETE), lodos de túneis de pintura e outros materiais.

Na Tabela 1 são apresentados valores para a quantidade de resíduos gerados na indústria de curtume.

Tabela 1: Quantidade de Resíduo Gerado

Resíduo Gerado	Quilograma de Resíduo por Tonelada de Pele <i>in</i>	
	<i>natura</i>	processada
Aparas Caleadas e não Caleadas		120
Carnaças		150
Aparas Curtidas ao Cromo		115
Farelo da Rebaixadeira		175
Pó de Lixadeira		75
Aparas de Couro Acabado		32
Loto da ETE		350

Fonte: Ribeiro, 2006

Globalmente, os padrões sobre efluentes e disposição de resíduos estão se tornando rigorosos, sendo que o depósito direto em aterro de resíduos deve ser utilizado como último recurso. Além disso, indústrias de curtumes apresentam problemas de gerenciamento, ou seja, existe dificuldade em efetuar a remoção dos resíduos da área industrial e em encontrar um local adequado para sua disposição (Ribeiro, 2006).

Dentro do processo de curtimento, para cada tonelada de peles salgadas, há geração de 200 a 250kg de couro acabado. A grande maioria dos resíduos da indústria coureira do Brasil é destinada aos aterros de resíduos perigosos, gerando problemas, como a necessidade de grandes áreas para aterro que, posteriormente, ficam comprometidas por décadas para o seu uso (Haubert, 2015).

O condicionamento em aterros, nos quais os resíduos são lentamente degradados em condições anaeróbias, geram volumes elevados de chorume e gases (biogás) que devem ser adequadamente tratados. Segundo a FEPAM, em 1993, havia cinco aterros industriais privados/próprios e três centrais de resíduos industriais perigosos (resíduos de diversas atividades industriais) licenciados. Em 2003, eram sessenta e cinco aterros privados/próprios e trinta e seis centrais de resíduos licenciados e, nesta época, o setor coureiro destinava 85% do seu resíduo perigoso para estes locais. Conforme o levantamento realizado, dentre os resíduos dispostos no Rio Grande do Sul, o farelo do rebaixamento de couro apresentou grande redução de disposição nos últimos 10 anos, e o resíduo que continua sendo o mais disposto é o lodo contendo cromo (Priebe, 2016).

Outro problema da disposição de resíduos está associado às transformações físico-químicas e biológicas da geração de chorume combinado com a água da chuva que infiltra o aterro. Dessa forma, a degradação desse resíduo tem elevado potencial poluidor. O chorume

pode apresentar em sua composição concentrações elevadas de matéria orgânica, metais tóxicos, compostos orgânicos clorados, sais inorgânicos e nitrogênio na forma amoniacal (Grasselli, 2015).

2.2.1 Resíduos Sólidos não Curtidos

Classifica-se em resíduo sólido não curtido todo resíduo anterior ao curtimento, sendo os principais resíduos as aparas não caleiradas, carnaça, aparas e raspas caleiradas. Resíduos não curtidos podem ser vistos como subprodutos através de processos simples para aplicabilidade em diversas formas, desde incorporação a solos agrícolas, como fonte de nutrientes, até a indústria de adesivos (Priebe, 2016).

As aparas caleiradas ou da descarnadeira (testa, cabeça, garras, rabo, rebarbas de carnaça) já submetidas às operações de depilação e caleiro representam entre 7 e 8% do peso total da pele caleirada com composição de 75% água, 21% proteínas, 3% inorgânicos e 1% graxas, apresentando portanto grandes possibilidades de utilização juntamente com as raspas caleiradas geradas na operação de divisão, uma vez que pouco diferem quanto à composição e, conjuntamente, representam entre 17 e 19% do peso total da pele caleada (Basegio, 2004).

2.2.2 Resíduos Sólidos Curtidos

Estes resíduos surgem das operações de rebaixamento, lixamento e recorte que geram serragem do rebaixamento, pó do lixamento e aparas de couro, respectivamente. Tais resíduos são um problema aos curtumes devido ao alto volume e à presença de cromo. O maior volume é a serragem do rebaixamento, responsável por 90% dos resíduos sólidos curtidos (Basegio, 2004).

A serragem, devido ao seu baixo peso específico, ocupa grande volume, tornando muito difícil seu transporte e disposição final. Devido a esta realidade, o número de pesquisas visando o aproveitamento deste resíduo cresceu significativamente (Basegio, 2004).

2.2.3 Lodo de Estação de Efluente Líquido

Os lodos são gerados através dos tratamentos biológicos e físico-químicos, sendo estes que contêm cromo destinados aos aterros (Priebe, 2016). Este tipo de efluente possui uma mistura complexa de poluentes orgânicos e inorgânicos, como, por exemplo, fenóis clorados, Cr^{3+} , entre outros potencialmente perigosos. Para a formação do lodo, o efluente é conduzido ao processo de desaguamento com a finalidade de reduzir o seu volume e atingir o teor de umidade adequado para a disposição (Kokkinos, et al, 2019).

O curtume gera entre 20.000 a 80.000 litros de águas residuais para cada tonelada de pele. Além de possuir altas concentrações de DQO e cromo, os efluentes também possuem sulfeto, alto teor de gordura e material sólido disperso em suspensão e sedimentável. Além disso, as águas residuais também contêm patógenos e pesticidas adicionados como conservantes da pele (Pugazhendi et al, 2022).

As tecnologias para tratamento dos efluentes líquidos podem incluir processos avançados de oxidação, tratamento eletroquímico, coagulação e floculação, microfiltração e osmose reversa, porém a desvantagem está no consumo energético e químico, o que resulta em um alto custo financeiro (Pugazhendi et al, 2022).

Este tipo de efluente possui uma mistura complexa de poluentes orgânicos e inorgânicos, como, por exemplo, fenóis clorados, Cr^{3+} , entre outros potencialmente perigosos. Para a formação do lodo, o efluente é conduzido ao processo de desaguamento com a finalidade de reduzir o seu volume e atingir o teor de umidade adequado para a disposição (Kokkinos, et. al, 2019).

Algumas abordagens foram propostas e testadas como possibilidade de descarte seguro em escala piloto ou industrial, como aplicação no solo após estabilização, compostagem, digestão anaeróbia, combustão para recuperação de energia e pirólise. Entretanto, devido ao alto teor de cromo, não existe um método ou tecnologia consolidada para a reutilização segura. Além disso, a legislação e práticas podem divergir de forma ampla entre os países (Kokkinos et. al, 2019).

2.3 Reaproveitamento Energético

2.3.1 Digestão Anaeróbica - Biogás

O biogás pode desempenhar um papel na matriz energética, pois é uma fonte multilateral de energia renovável com capacidade de produzir calor, energia e também combustível gasoso em aplicações automotivas (Aquinas et. al, 2017). O biogás é o principal produto da digestão anaeróbia (DA). A sua composição está relacionada com a composição da matéria orgânica, principalmente a proteína, submetida ao processo de fermentação, sendo convertida principalmente em metano e dióxido de carbono (Gheorghe et. al, 2017). A cadeia da matéria orgânica é quebrada para formar a mistura gasosa a qual possui composição de metano (50% - 75%) e dióxido de carbono (25% - 50%) e, dependendo do substrato, pequenas quantidades de sulfeto de hidrogênio (<0,8%) e amônia (<1%) (Kasinath et. al, 2021).

O biogás possui vantagens devido à sua eficiência energética e tecnologia sustentável e, em comparação com os combustíveis fósseis, a tecnologia de digestão anaeróbica pode reduzir as emissões de gases de efeito estufa (GEE) utilizando fontes disponíveis locais e com possibilidade de uso do subproduto dessa tecnologia, denominado digestato, como fertilizante de alto valor para o cultivo agrícola (Aquinas et. al, 2017). Devido ao alto teor de proteína animal encontrado nos resíduos da indústria do couro, a produção de biogás tornou-se uma opção para os resíduos orgânicos e uma fonte de energia (Gheorghe et. al, 2017).

O biogás pode ser facilmente transportado e armazenado, para produzir calor e eletricidade, abastecer veículos e ser transportado através de redes de gás. Além disso, sua produção está altamente alinhada com a bioeconomia circular, o que pode ajudar a gerenciar os recursos de biomassa localmente, porém a vantagem mencionada pode se tornar uma limitação dependendo da localização e das condições climáticas do local de planejamento para a sua instalação (Kasinath et. al, 2021).

Diversas substâncias são utilizadas para a produção de biogás, como, por exemplo, palha de trigo, milho, bagaço de cana-de-açúcar, resíduos florestais, restos de alimentos, lodo de esgoto, resíduos de gado, esterco, resíduos urbanos triados na fonte e águas residuais com alto conteúdo orgânico (Kasinath et. al, 2021).

Assim sendo, a demanda energética das usinas de DA depende de sua escala, do avanço tecnológico do processo, fontes do biogás e diversos aspectos que, combinados, formam o quadro tecnológico e de mercado da forma apresentada na tabela 2:

Tabela 2: Quadro Tecnológico e de Mercado para Biogás

Específicos da Biomassa	Cultivo e colheita (importante para culturas energéticas) e o transporte para a planta DA.
Específicos do Processo	Demandas de pré-tratamento de biomassa (mecânica/térmica/química/biológica/híbrida), reação anaeróbia, controle de pH, mistura, bombeamento e serviços.
Deposição do Digerido Final (subproduto)	Aplicação no solo (transporte) ou incineração (transporte e manuseio de cinzas).
Mercado	Regulação de preços de energia, impostos, subsídios e cotas

Fonte: Kasinath, 2021.

A DA é um processo de quatro etapas (hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese) realizado por associações sinérgicas de consórcios de microrganismos (Kasinath, 2021):

- Na hidrólise, as enzimas hidrolíticas excretadas pelas bactérias quebram polímeros insolúveis, carboidratos, lipídios e proteínas em mono e oligômeros solúveis, que estão diretamente disponíveis para os microrganismos;
- Na acidogênese, açúcares simples, aminoácidos e ácidos graxos são degradados em acetato, dióxido de carbono e hidrogênio e em ácidos graxos voláteis e álcoois;
- Na acetogênese, ácidos graxos voláteis e álcoois são posteriormente degradados em H₂ e ácido acético;
- Por fim, a metanogênese transforma a mistura de CO₂, H₂, formiato, metanol e acetato no produto final, que é o metano. Esta etapa final é realizada principalmente através das vias acetoclástica e hidrogenotrófica.

A digestão termofílica tem vantagens sobre a mesofílica, como a fermentação mais rápida do que a digestão mesofílica, rendimento maior de biogás devido ao menor tempo de retenção devido a reações bioquímicas elevadas, redução efetiva de matéria orgânica e voláteis. Além disso, apresenta melhoria das propriedades reológicas do lodo digerido em relação aos sólidos suspensos, a capacidade de suportar cargas orgânicas mais altas devido a taxas de reação mais rápidas e alta eficiência de inativação de patógenos. Entretanto, existem algumas desvantagens do tratamento termofílico como o processo requer mais energia para manter a temperatura, a biomassa de alimentação deve entrar em alta temperatura e a flutuação da temperatura é problemática para a produção de biogás. Sendo assim, o digestor mesofílico apresenta maior uso devido à sua estabilidade de operação em relação a temperatura, economia e produção de biogás (Kasinath et. al, 2021). A vantagem da produção do biogás é o seu grau de escala, podendo ser larga ou pequena, de forma descentralizada em zonas rurais e o seu subproduto possuir propriedades ricas em nutrientes como forma complementar de fertilizantes, lembrando que o seu uso dependerá das leis reguladoras do local em questão (Kasinath et. al, 2021).

2.3.2 Pirólise

A técnica de pirólise pode ser caracterizada como um tratamento térmico por meio de decomposição química de um material orgânico, na ausência ou com deficiência na concentração de oxigênio abaixo do nível de estequiométrico de combustão (Bittencourt,

2007), em que as moléculas constituintes de um material são convertidas em moléculas menores (Canôas, 2018). Os produtos sólidos formados no processo são as cinzas, carvão e constituintes da biomassa não degradados, estes influenciados pelas condições da pirólise (Tôrres, 2014), enquanto que o material degradado termicamente gera gases e líquidos com poder calorífico superior médio entre 10,7 MJ/kg a 47 MJ/kg no estado gasoso (Canôas, 2018).

Os gases apresentam alto poder calorífico, podendo ser queimados para aquecer o reator pirolítico (Bittencourt, 2007), quando, normalmente, os gases são caracterizados pelo seu baixo peso molecular (Canôas, 2018). Com a possibilidade de uso em combustível, o líquido pode ser separado em fração aquosa (licor pirolenhoso) e fração orgânica (alcatrão), compostos por hidrocarbonetos, álcoois, óleos e água (Canôas, 2018), e o sólido pode ser caracterizado pela sua quantidade de carbono fixo e cinzas (Bittencourt, 2007). Este método pode reduzir o volume do resíduo em até 90%, possibilitar o fornecimento de matérias-primas em vários segmentos industriais, como produtos com grande potencial energético, um intermediário para a gaseificação ou processos de combustão (Tôrres, 2014).

Durante a pirólise ocorrem diversas reações de craqueamento, polimerização, coqueificação, isomerização e desidratação. O resíduo inicialmente passa por uma secagem para posteriormente ocorrer o fracionamento de forma gradual à medida que o material passa pelas zonas de calor do reator pirolítico. Este processo pode ser energeticamente autossustentável ou gerador de excedente de energia (Canôas, 2018). Diferente da incineração, a pirólise é um processo inicialmente endotérmico, numa faixa de temperatura da ordem de 300 a 600 °C, com o menor risco potencial de formação de dibenzodioxinas e dibenzofuranos policlorados (Tôrres, 2014).

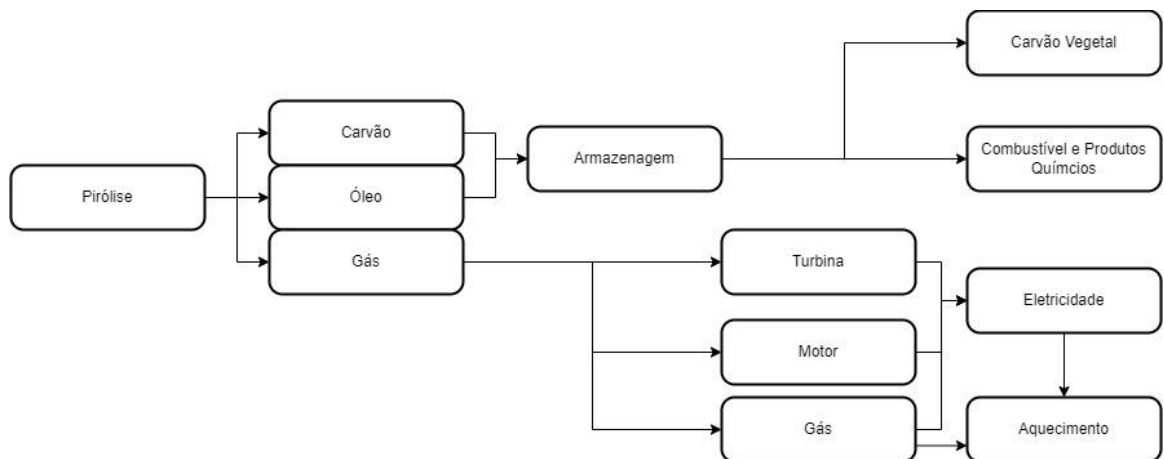
O controle dos parâmetros da pirólise pode afetar qualitativamente e quantitativamente a formação de produtos, surgindo a possibilidade de otimizar a produção de substâncias de maior interesse energético. Tais parâmetros associados são: velocidade de aquecimento, temperatura, tempo de residência, dimensões do material, teor de umidade, concentração de oxigênio, entre outros (Canôas, 2018).

A pirólise é uma alternativa para tratamento dos resíduos sólidos de curtumes, podendo ser gerados produtos nas formas sólida, líquida e gasosa. Os sólidos contendo carbono e a fase gasosa podem ser usados como combustíveis; já o óleo pode ser usado como matéria-prima para a indústria química (Canôas, 2018). Como aplicação do produto carbonizado da pirólise, em baixa temperatura (200°C e 400°C), ocorre a produção do biochar, este com a função de tratamento dos solos contaminados por metais pesados. O biochar pode ser utilizado para

remediação de solos, porém existe a importância de se estabelecer taxas de aplicação adequadas para esse produto (Tôrres, 2014).

Através da pirólise é possível produzir substâncias sólidas, líquidas e gases, e, para melhor demonstrar, a Figura 1 ilustra o fluxograma convencional desde a entrada de massa de resíduo no início do processo até o destino final com a sua finalidade.

Figura 1 : Produtos da Conversão por Meio da Pirólise



Fonte: Canôas, 2018.

2.3.2.1 Modelos de Pirólise

As condições da pirólise afetam a qualidade e os rendimentos dos produtos. Assim sendo, existem alguns modos de produção em função da metodologia utilizada no processo (Canôas, 2018). A produção de sólidos necessita de condições com longo tempo de residência e baixas temperaturas, mas para a mesma condição de tempo de residência. Entretanto, operando com altas temperaturas, ocorre o favorecimento da conversão da matéria-prima em gases. Por fim, para o favorecimento de líquidos, a forma de operação necessita de temperaturas moderadas e de curtos tempos de residência (Torrês, 2014).

Pode-se classificar os métodos de pirólise conforme o tempo de residência do resíduo no reator, a temperatura de reação e o tempo de aquecimento conforme a seguir (Canôas, 2018):

- A pirólise lenta utiliza baixas velocidades de aquecimento, baixas temperaturas, próximas a 400°C e tempos mais elevados de residência do resíduo. Este processo é usado principalmente para produção de carvão.

- A pirólise rápida utiliza rápidas velocidades de aquecimento, com moderadas temperaturas, em torno de 600°C, e menor tempo de residência do resíduo. Este tipo de pirólise é utilizado principalmente para a produção de óleo e gás.
- A pirólise flash utiliza velocidades de aquecimento ainda mais rápidas, temperaturas mais elevadas, acima de 800°C, e tempos de residência do resíduo ainda menores. Esta operação está associada ao aumento na produção de fração líquida e redução na produção de coque.

2.3.3 Combustão

Apenas como conhecimento, uma técnica comum para diversos tipos de materiais seria a técnica de combustão. Como uma técnica termoquímica, na combustão direta ocorre a transformação da biomassa em calor através da oxidação completa em uma atmosfera com excesso de oxigênio, gerando como produtos dióxido de carbono e água (Silva, 2021).

Considerada uma técnica termoquímica, na combustão direta ocorre a transformação do resíduo em calor através da oxidação completa em uma atmosfera com excesso de oxigênio. Esta técnica é utilizada para fins energéticos em caldeiras e turbinas, processos de cogeração de energia (Silva, 2021), mas a sua aplicação de forma viável se restringe para materiais com teores de umidade menores de 50% (Coelho, 2020). O processo de combustão pode ser dividido em duas etapas.

Na primeira etapa ocorrem o aquecimento para a secagem e a liberação de substâncias voláteis e partículas até o aumento da temperatura alcançar o ponto de ignição e iniciar a queima dos voláteis gerados (Silva, 2021). Nesta etapa, o aquecimento inicial promove hidrólise, oxidação, desidratação e pirólise da biomassa, com o decorrer da elevação da temperatura (Coelho, 2020). Na segunda etapa ocorre a oxidação das substâncias geradas da etapa anterior, necessitando de temperaturas superiores a 340°C e ar suficiente em fluxo turbulento para a mistura dos produtos (Silva, 2021). Para temperaturas superiores a 340°C é percebido que favorecem a combustão completa e emissão de material particulado com menores diâmetros (Coelho, 2020).

3 Materiais e Métodos

O presente trabalho teve por objetivo agrupar trabalhos referentes ao tema de reaproveitamento energético dos resíduos de curtume. A indústria coureira gera no seu processo resíduos sólidos orgânicos, e, desta forma, com o avanço da tecnologia, a ideia é abordar novos métodos para o tratamento e destinação deste resíduo.

O trabalho foi realizado através de pesquisa na literatura disponível em bancos de dados como Science Direct, Google Acadêmico e Lume. Os artigos foram selecionados considerando as etapas dos processos industriais, os métodos de reaproveitamento do resíduo sólido por meio de biogás, pirólise e combustão, filtrando os trabalhos desenvolvidos a partir do ano de 2000.

A procura de artigos para o processo de biogás iniciou com pesquisas com o foco no processo de produção de forma mais abrangente, em que, através da leitura da introdução dos artigos, analisava-se qual a possível filtragem na qual o autor iria seguir. Foram utilizadas as palavras-chave: "Biogas Process", "Tannery Biogas", "Tannery Solid Wastes Biogas Production", "Biogás Curtume" e "Processo Biogás".

A metodologia e os critérios utilizados para obtenção de artigos para o biogás foram as mesmas para as outras técnicas deste artigo; o que difere foram as palavras-chave utilizadas para cada caso. Para a pirólise, foram utilizadas as palavras-chave: "Processo de Pirólise Resíduos", "Pyrolysis Process", "Pyrolysis Tannery" e "Pirólise Curtume". Como forma de conhecimento da técnica, para o processo termoquímico de combustão foram utilizadas as palavras-chave: "Processo Termoquímico Combustão", "Tannery Sludge Combustion Characteristics", "Thermal Process", "Solid Tannery Waste", "Process of Combustion", "Leather Tannery Waste", "Tannery Wastes Combustion Methods" e "Combustion Tannery". Por fim, para o processo de curtimento as palavras-chave são: "Processo de Curtimento", "Curtume", "Tannery", "Tannery Process".

O estudo foi desenvolvido nas seguintes etapas:

Etapa 1: Seleção das fontes de consulta.

Etapa 2: Pesquisa e coleta de bibliografia.

Etapa 3: Avaliação do contexto dos artigos abordando os conceitos dos métodos, os tipos rejeitos, as alternativas, através da leitura dos artigos selecionados.

Etapa 4: Leitura direcionada, com a finalidade de selecionar os trabalhos mais específicos, com as estratégias adotadas para debater neste trabalho.

Etapa 5: Análise e discussão dos dados.

4 Resultados

A seguir, com base nos artigos abordados, serão apresentados os resultados para o reaproveitamento energético dos resíduos de curtume para os métodos de digestão anaeróbia (biogás) e pirólise. A partir dos dados, para cada técnica será realizada uma análise em relação à eficiência dos processos.

4.1 Digestão Anaeróbia (Biogás)

Os resultados focam a eficiência do processo como uma alternativa viável para cada um dos resíduos e em diversas regiões. A Tabela 3 mostra um compilado dos resultados obtidos a partir de cada experimento realizado comparando os tipos de resíduos, o tempo aproximado dos experimentos, a temperatura aplicada nas amostras e suas composições e resultados obtidos.

Tabela 3: Resumo dos Trabalhos de Digestão Anaeróbia

Referência	Resíduo	Escala dos Experimentos	Tempo da Digestão Anaeróbia	Pré Tratamento	Temperatura do Processo (°C)	Composição das Amostras	Resultados
Ljaz et. al (2020)	Lodo Seco, Gordura, Aparas de Couro e Esterco de vaca	Digestor Anaeróbico de 2,5 litros	39 dias	Remoção de sólidos grosseiros, lavagem e tratamento térmico, tritramento	32 a 35	Proporção de 1:1 entre lodo seco e esterco. Proporção 1:3 entre gorduras, aparas de couro com esterco	1623,5±26,1 ml/kg _{amostra} (lodo seco/esterco). 473,5±9,19 ml/amostra (gordura e aparas de couro)
Jemec et. al (2009)	Carnes, aparas, lodo de curtume e lodo municipal	Digestor Anaeróbico em escala piloto e Reator ASBR _{modificado}	140 dias para método convencional e 7 dias para o modelo de reator ASBR	Trituramento da amostra (1-4mm), tratamento térmico	55	Carnes, aparas e lodo de curtume na proporção 4:1:5 respectivamente	Método convencional gerou 1,592 m ³ _(metano) m ⁻³ (digerido por dia) ASBR gerou 1,506 m ³ _(metano) m ⁻³ (digerido por dia)

Agustini et. al (2018)	Resíduos de couro e lama com agentes curtentes de cromo e tanino vegetal	Digestores de 300 ml	170	Tratamento Térmico em algumas Amostras	35	25ml de lodo para cada 1g de resíduo de couro	Agente Curtente Cromo: Volume = 19,6±2,1 ml de biogás/g(Sólido Suspensos Voláteis) Agente Curtente Taninos Vegetais Volume = 0,4±0,05 ml de biogás /g(Sólido Suspensos Voláteis)
Simioni et. al (2020)	Apara de couro e lodo com agente de curtimento de cromo	Reatores de 300ml	120 dias	-	35	25ml de lodo para cada 1g de apara de couro	Volume: 30,14 mL _{(biogás)/g(VSS)} e 10,93mL _{(metano)/g(VSS)}
Agustini et. al (2018)	Lodo e aparas curtidas com cromo	Escala de laboratório (300ml com volume de trabalho de 226ml) e semi-piloto (2,5L com volume de trabalho de 1,13L)	150 dias	-	35	25ml de lodo para cada 1g de apara de couro	Escala de Laboratório: Volume = 20,94±4,39 mL _{biogás/gvss} Volume: 9,42±2,06 mL CH ₄ /gvss. Escala Semi-Piloto Volume = 29,91±2,51 mL _{biogás/gvss} Volume = 11,50±1,22 mL CH ₄ /gvss.

Ljaz et. al (2020) avaliaram a produção de biogás a partir de lodo seco de efluentes de curtume e de resíduos de gorduras e aparas juntamente com esterco. Através de um biodigestor de 2,5 litros, realizaram diversas análises com composições variadas entre esterco

com lodo seco e esterco com restos de gorduras e aparas de couro. Após o experimento, observaram que a maior produção média de biogás produzida para as amostras foi obtida com o uso de lodo seco de curtume em mistura com esterco na proporção de 1:1. Esta mistura levou a um volume de $1623,5 \pm 26,1$ ml por quilo de amostra misturada. Realizando a mesma análise, porém com as gorduras e aparas com esterco, de todas as composições analisadas, a proporção de gorduras e aparas com esterco de 1:3 obteve o maior resultado possível para a produção de biogás gerando um volume total de $473,5 \pm 9,19$ ml por quilo de amostra. Comparando com a mistura obtida com lodo seco, a quantidade gerada de biogás foi muito menor, tornando-se pouco rentável comparando as amostras. Para as amostras puras, foi perebido a inexistência de produção de biogás, isso devido à necessidade de microrganismos que funcionem como fermentador no digestor, e para este experimento, o esterco de vaca desempenha este papel. Ainda referente aos experimentos, os autores analisaram os dados com relação ao tempo de residência das amostras, observando que para ambas as situações, a produção de biogás trilhou um comportamento semelhante por iniciarem a produção a partir do 6º dia e a após o 39º dia não encontrarem mais atividades relevantes de produção nas amostras. A eficiência para as gorduras e aparas pode ter sido prejudicada pelos sais persistentes mesmo após o pré-tratamento do material. A relação C:N inadequada resulta na biossíntese de amônia e redução na produção de biogás, e a inserção de esterco melhorou a razão C:N e a formação de biogás.

Jemec et. al (2009) estudaram a produção de biogás a partir de amostras de resíduos na proporção de 50% lodo, 40% restos de carne 10% aparas de pele através de duas técnicas, uma sendo a convencional semicontínua e a outra através do ASBR (Anaerobic Sequencing Batch Reactor). Para os dois casos, as amostras foram adicionadas aos biodigestores que continham um lodo de estação de efluentes municipal utilizado como substrato e mantidos a uma temperatura de 55°C para facilitar a liquefação das aparas e carnes. No método convencional, após 45 dias para estabilização do digestor, foi adicionada a amostra de resíduo de curtume conforme a composição anteriormente informada. Após 100 dias ocorreram os experimentos. Os autores investigaram também os resultados obtidos através do uso de um reator ASBR, este possuindo um ciclo de 7 dias, sendo alimentado durante 5 dias. Ambos passaram por diferentes taxas de carregamento orgânico, ou seja, a quantidade de massa (kg) de sólidos suspensos voláteis por volume (m^3) de digestor por dia. Para o digestor convencional, após a estabilização, com um fluxo de $3,02 \pm 0,02 \text{ kg}_{(\text{Sólido Suspenso Voláteis})} m^{-3} \text{ dia}^{-1}$, a taxa de produção de metano média foi de $1,592 m^3_{(\text{metano})} m^{-3}_{(\text{digerido por dia})}$, com produtividade específica de metano de $0,521 m^3_{(\text{metano})} \text{ kg}^{-1}_{(\text{VSS inserido})}$, remoção média de 62,5% de sólidos

suspensos voláteis (VSS) e uma degradação em torno de 81,6% para a demanda química total de oxigênio. Para o reator ASBR, os resultados mostraram que com um fluxo de $3,96 \text{ kg}_{(\text{Sólido Suspense Voláteis})} \text{ m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$, a taxa de produção de metano média foi de $1,506 \text{ m}^3_{(\text{metano})} \text{ m}^{-3}_{(\text{digerido por dia})}$, produtividade específica de metano foi de $0,596 \text{ m}^3_{(\text{metano})} \text{ kg}^{-1}_{(\text{VSS inserido})}$ com uma remoção média de 71,4% de sólidos suspensos voláteis e uma degradação de 76,4% para a demanda química total de oxigênio. Por fim, para cada experimento, a concentração usual de CH_4 estava entre 55% e 70%, a concentração de H_2S ficou entre 0,6% e 1,0%, e o restante foi CO_2 . Os autores constataram que o método convencional possui melhor rendimento para remoção de sólidos suspensos voláteis devido ao maior tempo de reação e à maior produção de biogás necessitando de um reator ASBR de volume maior para igualar; porém, o reator ASBR pode ser acoplado direto na descarga dos resíduos, enquanto que o convencional necessita de tanques para distribuição de alguns resíduos.

Agustini et al (2018) avaliaram a digestão anaeróbia de misturas de resíduos de couro curtidos com agente curtente de cromo e de tanino vegetal em conjunto com os lodos das estações de tratamento de efluentes dos respectivos processos de curtimento. Visando analisar qual composição renderia maior produção de biogás, foram reproduzidas diversas amostras possíveis para o material, além da realização de um pré-tratamento térmico em apenas algumas amostras antes de iniciar os experimentos. Os ensaios foram realizados nos frascos de 300ml e, destas amostras, os processos que continham o uso do lodo de cromo obtiveram maior rentabilidade na obtenção de biogás, produzindo em média $263,4 \pm 26,5$ ml de biogás acumulado, ou seja, em torno de $19,6 \pm 2,1$ ml de biogás cumulativo/g(Sólido Suspense Voláteis). Por outro lado, os estudos com a aplicação de resíduos oriundos de agentes curtentes de tanino vegetal apresentaram uma produção média insatisfatória, sendo ela um acumulado de biogás igual a $5,9 \pm 0,8$ ml, sendo, assim, uma rentabilidade média de em torno de $0,4 \pm 0,05$ ml de biogás cumulativo/g(Sólido Suspense Voláteis) adicionado, mostrando esta baixa rentabilidade. Os parâmetros relativos à matéria orgânica mostraram uma redução média de 40% para o lodo de cromo, fato contrário ao lodo composto de taninos, que obteve uma redução de 2% oriunda da possível toxicidade dos taninos para o desenvolvimento dos microrganismos. Apesar dos baixos rendimentos na aplicação de agentes curtentes de taninos vegetais, a técnica não pode ser descartada totalmente em comparação à destinação destes resíduos aos aterros. O uso do tratamento térmico não foi benéfico para o tratamento com lodo de cromo, pois apresentou menor redução dos sólidos voláteis suspensos provavelmente devido à degradação excessiva da matéria orgânica que seria digerida. Entretanto, para o resíduo curtido com taninos, o pré-tratamento mostrou redução da toxicidade provavelmente oriunda dos compostos fenólicos.

Simioni et. al (2020) abordaram o papel do substrato no processo de digestão anaeróbica dos resíduos de curtume, pois este tipo de resíduo comumente não possui uma proporção ideal de nutrientes para manter a produção de biogás. Então, o experimento busca avaliar uma série de soluções nutritivas visando a otimização do processo equilibrando rendimento, economia e a biodegradação dos resíduos. Foram preparadas amostras de lodo com resíduos de couro e amostras de diferentes concentrações e matéria-prima como forma de solução nutritiva para os testes e os procedimentos foram realizados em biorreatores com um volume de 300ml. Analisando os resultados para cada amostra, todas tiveram um aumento da produção de biogás, independente da solução nutritiva, e vale ressaltar que o lodo possui alta carga microbiana, e que auxiliou como inóculo. Quanto à evolução da composição do gás ao longo do processo, uma das amostras apresentou um processo bem estabelecido conforme o esperado. Em geral, a quantidade de oxigênio deve ser mantida próxima de zero para não afetar a concentração de metano produzido, a concentração de N_2 deve apresentar diminuição, e as concentrações de CO_2 e CH_4 devem aumentar. Neste caso, para a solução nutritiva formada por extrato de levedura (2g/L), fosfato dipotássico (K_2HPO_4) (7g/L) e fosfato monopotássico (KH_2PO_4) (3g/L) foi encontrado um rendimento máximo de 63,63% para amostra, apresentando em valores um volume final de metano acumulado por sólidos suspenso voláteis adicionados igual a $10,93 \text{ mL}_{(\text{metano})}/\text{g}_{(\text{VSS})}$ e um volume cumulativo de biogás por sólidos suspensos voláteis adicionado de $30,14 \text{ mL}_{(\text{biogás})}/\text{g}_{(\text{VSS})}$. Outros parâmetros também demonstram a eficiência da DA através da mineralização dos resíduos, como a diminuição do teor de carbono total (TOC), fato que ocorreu na amostra com um percentual de em torno de 37.33%, e o aumento do carbono inorgânico (IC), em que foi observado ganho de 951,94%. Os dados mostram a necessidade de analisar a possibilidade de combinações para as soluções nutritivas, pois, dependendo da combinação, é possível obter com maiores eficiências ou mais equilibradas em termos de custos e viabilidade.

Com o objetivo de estudar o aumento de escala do processo de digestão anaeróbica dos resíduos de curtume, Agustini et. al (2018) estudaram as consequências do aumento da escala na produção de biogás através do uso de biorreatores em escala de laboratório, com um volume de 300ml, comparando os dados obtidos com os resultados experimentais para as amostras em escala semipiloto de volume igual a 2,5L. Assim, a escala de laboratório apresentou uma produção cumulativa de biogás de $20,94 \pm 4,39 \text{ mL}/\text{g}_{\text{VSS}}$ adicionado e uma produção cumulativa de metano de $9,42 \pm 2,06 \text{ mL } CH_4/\text{g}_{\text{VSS}}$ adicionado e um teor máximo de metano de $59,3 \pm 1,1\%$ por volume. Já para a escala semipiloto, houve produção acumulada de biogás de $29,91 \pm 2,51 \text{ mL}/\text{g}_{\text{VSS}}$ adicionado, uma produção cumulativa de metano de

11,50±1,22 mL CH₄/gvss adicionado, com um teor máximo de metano de 59,1 ± 0,1% por volume. Os resultados mostraram que o aumento de escala, em relação à obtenção de biogás e metano, manteve uma relação linear no aumento de escala. Porém, mesmo que a proporção tenha mantido uma relação linear, foi observado que, para a escala semipiloto, o processo de DA finalizou em torno de 20 dias antes comparado com a escala de laboratório. Esta observação mostra que o processo semipiloto apresenta maior velocidade, podendo ser caracterizada pela existência de maior concentração de sólidos para favorecer a velocidade do processo. A DBO dissolvida reduziu em ambas as escalas, apresentando redução de 47% para escala laboratorial e em torno de 50% para a escala semipiloto, mostrando que a matéria biodegradável não interferiu nos resultados para as duas situações. O TOC dissolvido reduziu em ambas as escalas, sendo de 68% para escala de laboratório e 76% para escala semipiloto, mostrando maior eficiência na destruição do carbono orgânico. A TC dissolvida permaneceu praticamente constante próximo de 2% para ambas as escalas, motivada pela redução do TOC na DA. A escala semipiloto foi mais eficiente, convertendo 35% do carbono do resíduo em CH₄, do que o processo em escala laboratorial, que converteu apenas 26%. O VSS médio diminuiu para ambos os sistemas, porém para escala laboratorial foi de 60 ± 1,1%, enquanto para a escala semipiloto foi de 33 ± 1,0%, mostrando que o biorreator de menor volume foi suscetível a variação de volume.

4.2 Pirólise

Diferente da digestão anaeróbica, a pirólise é um processo termoquímico e não fermentativo, mas que também ocorre na ausência de oxigênio. Nele é possível obter composições no estado sólido (carvão), líquido (bio-óleo), gás e a degradação do resíduo. Os resultados obtidos nos experimentos mostram as diversas frações possíveis através dos resíduos de curtume e ajudam a reduzir a quantidade de material descartado em aterros.

A Tabela 4 mostra um compilado dos resultados obtidos a partir de cada experimento realizado comparando os tipos de resíduos, a faixa de temperatura para a técnica realizada nas amostras e as composições mais expressivas definidas pelos autores.

Tabela 4: Resumo dos Trabalhos para Pirólise

Referência	Tipo de Resíduo	Pré-Tratamento	Temperatura do Processo (°C)	Composição das Amostras	Resultados
Zhang et. al (2022)	Pó de couro, aparas e lodo contendo cromo	Trituramento	25 a 1000	Amostras Puras e combinações de diferentes proporções	Lodo Puro: 70% de carvão, 22% de água, 2% de alcatrão e 6% de gás. Pó de couro (30%), as aparas (30%) e o lodo (40%): 36% carvão, 18% de gás, 22% de alcatrão e 24% de água.
Amdouni et. al (2021)	Pele de Curtume	Trituramento Secagem	500 a 700	Amostra Pura	Produção de 60% de bio-óleo e 33,5% de carvão a 600°C Produção de 35,9% de gás a 700°C
Kluska et. al (2018)	Aparas de Couro com Cromo	Trituramento Secagem	300 a 500	Amostra Pura	Fração de Sólidos: média de 33% para faixa de temperatura. Fração líquida: 42% a 400°C. Fração de Gás: 45% a 300°C
Yilmaz et. al (2007)	Aparas e pó de couro curtidas com cromo e taninos.	Trituramento	450 a 600	Amostras puras e misturadas	O maior rendimento para gás e carvão com curtimento vegetal de 22,4% e 48,5%, respectivamente, aos 450°C.
Gil et. al (2012)	Aparas e pó curtidos com taninos vegetais	Trituramento	750	Mistura de amostras	Frações adquiridas de 35,7% de carvão, 39,2% de líquido e de 25,1% de gás.

Zhang et. al (2022) realizaram os experimentos com amostras puras e misturas em diferentes proporções com resíduos de pó de couro curtido ao cromo, aparas de cromo e o

lodo de curtimento de uma indústria de couro. Após o preparo das amostras, foram realizados testes com variação da temperatura chegando próximo dos 1000°C. Através da pirólise dos materiais puros, foi possível verificar as características do processo para cada tipo de resíduo. O processo de pirólise para o lodo apresenta duas etapas, sendo a desvolatilização de substâncias macromoleculares e a leve decomposição contínua do carvão. Para as outras amostras, a perda de massa foi causada por liberação de voláteis, por conterem maiores teores de voláteis e menores teores de cinzas. Em seus resultados, foi obtido para o lodo puro uma composição total aproximada de 70% de carvão, 22% de água, 2% de alcatrão e 6% de gás. Para a produção de alcatrão, todas as amostras, exceto a de lodo puro, resultaram numa produção média em torno de 25%, porém levando em conta a geração de outros produtos que possam ser indesejáveis, a pirólise do pó de couro curtido ao cromo possui maior rendimento com 30% de alcatrão, 42% de água, 18% de carvão e 10% de gás. Por fim, a produção de gás teve um baixo rendimento, sendo mais eficiente a combinação do pó, as aparas e o lodo na proporção de 3:3:4 sendo a melhor composição devido média de 36% carvão, 18% de gás, 22% de alcatrão e 24% de água. Levando em conta o foco em reaproveitamento energético e um novo tratamento para o resíduo, a mistura possui melhor enquadramento para estes requisitos.

Na Tunísia, Amdouni et. al (2021) estudaram a pirólise através dos rejeitos de pele de curtume com alto teor de carbono 40,60%, triturados em pedaços de 2 – 4mm e secas ao ar por 5 dias. O experimento tinha como objetivo investigar a transformação em biocombustíveis e carvão através da pirólise lenta na faixa entre 500 a 700°C. Desta forma, promovendo um aquecimento numa taxa de 15°C/min, a geração de bio-óleo e carvão, para esta faixa de operação, apresentou o melhor rendimento próximo dos 600°C com uma porcentagem de 60% de óleo e 33,5% de carvão, porém o gás apresentou melhor resultado aos 700°C com a produção de 35,9% de gás em peso. Analisando a influência da taxa de aumento da temperatura, os estudos também mostraram que a produção de bio-óleo e carvão diminuem com o aumento da variação da taxa, enquanto que efeito semelhante para o gás ocorre somente com a diminuição da variação da taxa. Amdouni et. al (2021) caracterizaram o bio-óleo obtido e encontraram o maior rendimento na temperatura de 600°C, com um poder calorífico de 39,36 MJ/kg, mas com teor de água de 60% de óleo bruto, podendo ser um problema dependendo do seu uso. Os resultados obtidos para o gás indicam que a melhor composição do gás aos 700°C devido ao craqueamento térmico das cadeias de hidrocarbonetos, ofertando um poder calorífico em torno de 10MJ/Nm³. Por fim, o carvão não sofre fortes consequências no seu poder calorífico com a variação da temperatura, ficando

numa média aproximada de 12,72MJ/Kg na faixa de 500 até 700°C. Para o resíduo estudado, foi visto que é uma ótima forma de reaproveitamento energético para fins industriais.

Kluska et. al (2018) propuseram um estudo referente a temperatura como uma variável de influência no processo de pirólise dos resíduos em relação à composição do produto final obtido. Sendo assim, com a existência de experimentos e estudos para a pirólise em temperaturas na faixa de 450 até 800°C por outros autores, resolveram estudar a técnica para uma faixa de temperatura entre 300 até 500°C. Foram utilizados material residual de uma empresa polonesa de curtimento, sendo estes aparas de couro curtidas com cromo. Antes do experimento, o material foi triturado em tamanhos de 0,2mm e seco a uma temperatura de 105°C. Para o experimento, foram estipuladas temperaturas finais a cada 50°C, com início aos 300°C e término aos 500°C. Foi visto que a fração de sólidos mantém uma proporção quase constante de 33% no processo de aquecimento até alcançar próximo dos 500°C e reduzir sua composição para 29%. Isso devido aos componentes moleculares, que não puderam ser totalmente decompostos em temperaturas baixas, sendo quebradas apenas as ligações mais fracas. O seu poder calorífico não possui grandes variações, sendo o seu maior valor encontrado próximo dos 21,18 MJ/Kg para a temperatura de 450°C. O aumento de temperatura de 300 para 500°C aumentou o rendimento da fase líquida de 21 a 40%, com valor máximo de 42% a 400 °C. Analisando a fração gasosa, em 300°C foi obtido a maior quantidade de gás, sendo ela aproximadamente de 45%, porém nestas temperaturas a quantidade de dióxido de carbono foi maior comparadas com a de hidrogênio e metano, resultando num poder calorífico de 0,64 MJ/ kg de combustível. Com o acréscimo na temperatura, ocorreu a redução da quantidade de gás; entretanto, ocorreu um aumento nas quantidades de metano e hidrogênio elevando o poder calorífico do biogás para até 3,34 MJ/kg de combustível. Além disso, os autores perceberam que a composição de bio-óleo teve aumento, chegando à fração máxima de 42% aos 400°C, podendo indicar uma temperatura próxima do ideal para a fase líquida.

Yilmaz et. al (2007) investigaram a produção de materiais úteis a partir de diferentes resíduos de couro, sendo eles aparas com agente curtente de cromo e vegetal. Estes materiais foram triturados para o procedimento de pirólise em um reator de leito fixo para temperaturas de 450 até 600 °C. Aos 450 °C, o maior rendimento para a geração de gás e carvão foi para os resíduos com curtimento vegetal, com frações brutas de 22,4% e 48,5%, respectivamente, enquanto que a maior fração de líquido bruto obtido foi encontrado no pó de couro com 36,9%. Ainda, os autores analisaram os mesmos materiais em temperatura de pirólise de 600 °C, sendo que os resultados não tiveram tamanha variação quando comparados com os

anteriores, mas, para este caso, as aparas de curtimento vegetal e com cromo tiveram o mesmo valor para a fração de gás com 23,6%. O pó de couro manteve um resultado maior que os demais para a fração de líquido bruto com 38,6% e, por fim, as aparas com curtimento vegetal mantiveram o maior rendimento da fração de carvão com 48,5%

Gil et. al (2012) estudaram a decomposição térmica dos rejeitos sólidos de couro tais como aparas e pó curtidos com mistura de taninos vegetais. Os resíduos foram triturados (1mm de tamanho) e misturados na mesma proporção para o início do processo. A amostra passou por um aquecimento inicial de 25°C até 750°C. Após o experimento, foi verificado que as frações adquiridas do processo foram de 35,7% de carvão, 39,2% de líquido e de 25,1% de gás. Para este caso, foi verificado também que o gás e o carvão produzidos resultaram em um considerável poder calorífico de 20 MJ/kg e de 28,4 MJ/kg, respectivamente, tornando assim uma ótima fonte energética.

4.3 Análise de Resultados

A partir dos artigos estudados ao longo deste trabalho em relação às técnicas de pirólise e digestão anaeróbica (biogás), será realizada uma análise individual para cada técnica e, posteriormente, uma análise global. Vale ressaltar que os dados obtidos são de experimentos com foco no resíduo sólido oriundo da indústria de curtumes.

4.3.1 Digestão Anaeróbica

Os artigos estudados referem-se às possibilidades de produção de biogás e redução de rejeito sólido do processo de curtimento. A técnica possui vários parâmetros que podem ser utilizados para otimização do processo com o objetivo de maior rendimento, redução de custos e tratamento final para os resíduos.

Fazendo um compilado dos trabalhos, todos em sua grande maioria utilizaram resíduos como lodo, aparas de couro curtidos com cromo ou taninos vegetais, carnes e gorduras e também outros materiais como esterco de vaca e lodo de estação de tratamento municipal, estes dois como auxiliares na nutrição do processo. O tempo médio gasto para os processos foi em torno de 100 dias, sendo o mais rápido para o processo convencional de digestão anaeróbica em torno de 39 dias, enquanto que o experimento de maior tempo foi de 170 dias. Temos também um reator ASBR (anaeróbio em batelada sequencial) utilizado para fins de comparação, em que a duração do processo fica em torno de 7 dias. Como um ponto a se avaliar, tem-se o tempo de residência necessária para o processo de produção de biogás, tendo em vista que é um processo que necessita de tempos longos. Os principais pré-tratamentos

que algumas amostras receberam foram remoção de sólidos em lodos, a lavagem dos materiais e tratamento térmico antes dos procedimentos e trituração das amostras. Os experimentos com as amostras foram realizados nas temperaturas de regiões mesofílica e termofílica, sendo a primeira na faixa de 35°C, enquanto a segunda numa temperatura de 55°C. Apenas um dos trabalhos foi realizado na faixa de temperatura termofílica devido ao material gorduroso se liquefazer com maiores facilidades acima de 50°C. Desta forma, em sua grande maioria, houve a combinação de amostras com a finalidade de obter um melhor produto comparando as matérias na forma pura.

Ljaz et. al (2020) estudaram a técnica de forma a desenvolver uma mistura que pudesse gerar melhores rendimentos. A ideia da utilização de mais de um componente se torna válida por poder apresentar um material que seja melhor em termos de produção e ao mesmo tempo reduzir mais de um tipo de resíduo descartado. Para o estudo, os autores utilizaram resíduos de couro com agente curtente de cromo, lodo oriundo desta mesma empresa produtora do resíduo e esterco. Dentro das várias amostras, foi percebido que os melhores resultados foram para a combinação de lodo com esterco, mostrando que a viabilidade de uma mistura pode ser maior que os materiais puros. O esterco auxiliou no aumento da produção como um agente fermentador devido aos microrganismos existentes. Os resultados mostraram que, para o lodo com esterco, houve um volume de $1623,5 \pm 26,1$ ml/kg_{amostra} enquanto que, para as aparas, gorduras e esterco foi de $473,5 \pm 9,19$ ml/kg_{amostra}, mesmo sendo utilizado 75% de esterco para a segunda amostra. Isso mostra que, para este material, a combinação com outro material pode ter sido pouco eficiente, porém deve-se avaliar se, entre ter uma baixa produção ou descartar de outra maneira, qual método é melhor. O esterco de vaca funcionou como um fermentador no digestor, pois para as amostras puras não ocorre o processo de digestão, enquanto que o processo foi semelhante em termos de dias.

Agustini et. al (2018) avaliaram a DA de misturas de resíduos de couro curtidos com agentes de cromo e de taninos vegetais em conjunto com seus respectivos lodos. O experimento contou com diversas amostras e passando ou não por pré-tratamento térmico. Os resultados foram satisfatórios para os resíduos com cromo, enquanto que, para os resíduos oriundos do processo com agentes taninos, pode-se dizer que não teve uma DA. As propriedades dos agentes curtidos dos taninos podem ter intoxicado os microrganismos que realizam o processo, ocasionando este resultado. Porém, para os materiais curtidos com taninos, o efeito térmico ajuda a degradação do material e prejudica os curtidos com cromo devido à redução na degradação do material. Podemos perceber que, aparentemente, os materiais curtidos com cromo possuem melhores propriedades para o processo de DA.

Simioni et. al (2020) demonstraram o papel do substrato no processo de digestão anaeróbica, e, como dito, há vários parâmetros que podem ser analisados para o processo. O substrato do processo deve ser levado em consideração, pois é através dele que será concebido o processo de produção de biogás, já que o resíduo de curtume não apresenta quantidade ideal de nutrientes para o processo. Melhores combinações de nutrientes podem ser analisadas através das reduções de carbono orgânico, aumento de biogás e carbono inorgânico. Devemos pensar que as soluções nutritivas são de alta importância, e podemos dizer que elas são semelhantes a catalisadores do processo. Uma solução nutritiva bem determinada pode aumentar a produção e reduzir custos em um dado processo.

Jemec et al (2009) compararam dois modelos de DA, o convencional e o com reator ASBR. Em termos de economia de tempo, o ASBR mostra-se superior ao método convencional já que, conforme os experimentos, o ciclo neste modelo de reator é de 7 dias. Outra vantagem está na possibilidade de acoplar direto no resíduo sem a necessidade de complementos de tanques. Todavia, o método convencional traz resultados melhores para a degradação do material, devido ao seu maior tempo, e maior rendimento de produção de biogás. Apesar do maior tempo de residência e da necessidade de uma estrutura maior para o processo, o método convencional aparenta a melhor opção já que tem resultados melhores e há menor risco de operação comparado com o ASBR. Ainda no enfoque do tipo de reator, Agustini et. al (2018) estudaram as consequências do aumento da escala na produção de biogás de biorreatores em escala de laboratório, com um de escala semipiloto. Para desconsiderar a interferência do material, ambos os biorreatores utilizaram a mesma composição e foi identificado uma produção linear de biogás. Mas para o reator de maior volume o processo cessou 20 dias antes em relação ao de escala de laboratório. Para a degradação do carbono orgânico e conversão em metano, o projeto de escala semipiloto mostrou melhores resultados; por fim, para os volumes sólidos suspensos, o biorreator de menor volume apresentou variação maior, mostrando o quão suscetível é para variação de volume.

Fazendo um apanhado geral, o processo de digestão anaeróbica se mostra mais efetivo para os materiais que passaram por um curtimento com agentes de cromo e seu lodo de efluente. Para melhores rendimentos ou até para tentar garantir algum rendimento, o uso de combinações de materiais é uma opção viável, podendo ajudar na redução de outros materiais que também são rejeitos de processos e para estas combinações, e novas pesquisas em relação aos substratos podem ajudar na eficiência. Para o material com agente curtente de taninos vegetais, torna-se bem relevante a ideia de novas procuras por substratos que possam

melhorar a degradação do material. Em termos de projeto, o tipo de reator pode ser crucial para o fim, e, desta forma, o método convencional traz maior confiabilidade; contudo, dependendo da escala e composição do material, não devem ser descartadas as possibilidades aparentes.

4.3.2 Pirólise

A pirólise é um processo termoquímico na ausência de oxigênio no qual o material pode ser decomposto em frações no estado sólido (carvão), líquido (bio-óleo) e gás. Partindo deste princípio, é possível obter novas matérias e reduzir a quantidade de resíduos.

Desta forma, Zhang et. al (2022) mostraram que experimentos com resíduos de pó de couro curtido ao cromo, aparas de cromo e o lodo de curtimento geram produtos que possam ser de interesse para a sociedade. Através de seus resultados, foi visto que as amostras puras geraram boas condições para a produção de carvão e alcatrão, porém em nenhum momento observaram para a geração de gás. Assim como para o biogás, na pirólise as misturas de componentes podem auxiliar na geração de melhores produtos, pois, a partir de uma proporção de pó de couro, aparas e o lodo, na proporção de 3:3:4, ocorreu uma produção de 18% de gás.

Amdouni et. al (2021) estudaram a pirólise através dos rejeitos de pele de curtume para a obtenção de biocombustível através da pirólise lenta na faixa entre 500 a 700 °C. Assim, a geração de bio-óleo e carvão possui melhores resultados de geração próximo dos 600°C, enquanto que o gás apresentou melhor resultado aos 700°C, mostrando que o bio-óleo e o carvão diminuem com o aumento da variação da taxa de aumento da temperatura, ao mesmo tempo que efeito semelhante para o gás ocorre somente com a diminuição da variação da taxa. É possível perceber que, para a obtenção de gases mais eficientes, a pirólise em altas temperaturas é a mais adequada, indicando melhor composição do gás aos 700°C, devido ao craqueamento térmico das cadeias de hidrocarbonetos.

Assim sendo, podemos ver que a pirólise dos materiais pode ser uma alternativa relevante para os resíduos da indústria do couro, pois através dela é possível obter materiais de três composições distintas. O fator necessário para avaliar é se a qualidade do produto obtido no fim atende às expectativas para sua nova destinação.

Desta forma, englobando ambos os métodos, as duas técnicas são oportunidades para uma destinação ao resíduo de curtumes. Dependendo do tipo de material como lodos, aparas, gorduras, couros curtidos com agentes de curtimento de cromo ou de taninos vegetais ou ainda materiais que não foram curtidos é necessário investigar a técnica mais adequada para

ser aplicada em termos de rendimento, retorno econômico, redução do material residual, local e valores de implementação. A adição de mais materiais em um processo é vista de forma positiva, pois pode agregar maior qualidade para o processo, como na produção de biogás, ou até favorecer a produção de alguma fração de produto num processo de pirólise. Porém, este não é o único fator a se cuidar, pois demais parâmetros podem ser fundamentais para os resultados e até tornar o processo mais econômico.

Por fim, ambos os métodos mostraram, através dos artigos, que a destinação dos resíduos de curtume pode seguir um caminho mais nobre e que, à medida que a tecnologia se desenvolve, é possível tornar processos comuns próximos de indústrias de couro como uma atividade secundária geradora de energia.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste trabalho, foram apresentadas diferentes abordagens para a utilização do resíduo de curtume, sendo eles curtidos ou não. As técnicas abordadas de pirólise e biogás podem ser consideradas como um recurso valioso para os rejeitos analisados e também para outros que não constam e divergem dos resíduos deste trabalho. Os materiais utilizados para o biogás mostraram que o lodo é um ótimo resíduo para os processos em comparação com os outros, como, por exemplo, aparas, pó e gordura. Vimos, ainda, que produtos que utilizam agentes curtentes de taninos vegetais podem apresentar dificuldades para uma destinação mais efetiva, porém mesmo com estes problemas é necessário seguir o caminho de novas pesquisas com este tipo de material.

O foco do tema tem grande importância para a sociedade, pois o couro é um material que dificilmente deixará de estar em nossas vidas devido à produção de animais para abate, sendo que a indústria coureira é uma destinação nobre para o couro do animal abatido. Desta forma, pesquisas com este tipo de resíduo que possam abrir novas possibilidades para uma destinação correta são o melhor caminho a seguir. A princípio, podem existir inúmeras possibilidades, como, por exemplo, a mistura com outros componentes fora do habitual, o uso de soluções nutritivas com outros aditivos, a variação dos parâmetros como temperatura, frações da mistura de matéria-prima, pH, catalisadores.

Como sugestão de trabalhos futuros, sugere-se o aprofundamento das técnicas através de misturas dos mais variados materiais orgânicos, pois a ideia de combinação de materiais tende a ser um ótimo caminho a seguir, já que, além da redução de maior quantidade de resíduos, pode também ajudar melhorando a eficiência da degradação dos rejeitos. Ainda, como sugestão, outros materiais podem ser gerados em larga escala, como resíduos sólidos urbanos. Existe a necessidade de uma análise em relação aos custos implementação das técnicas, a viabilidade e logística referente a quantidade de material para o funcionamento, os parâmetros que devem ser seguidos quanto à legislação ambiental vigente. Ainda, referente às técnicas estudadas, outra abordagem que possa ser relevante seria a combinação de ambas, podendo até, por exemplo, o biogás ser gerado como fonte de alimentação do processo de pirólise.

Referências

ACHINAS, S.; ACHINAS, V.; EUVERINK, G. J. W. A Technological Overview of Biogas Production from Biowaste. **Engineering**, v. 3, p. 299-307, jun. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/J.ENG.2017.03.002>.

AGUSTINI, C. B. Biogas from anaerobic co-digestion of chrome and vegetable tannery solid waste mixture: Influence of the tanning agent and thermal pretreatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 118, p. 24-31, ago. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.06.021>.

AGUSTINI, C. B; DA COSTA, M.; GUTTERRES, M. Biogas production from tannery solid wastes e Scale-up and cost saving analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 187, p. 158-164, 20 jun. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.185>.

ALMEIDA, S. G. C. **Valorização de biomassa residual da cana-de-açúcar através de processos**. 2020. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Faculdade de Química, Universidade Estadual de São Paulo, Araraquara, 2020. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/193576>.

AMDOUNI, S. *et al.* Tannery fleshing wastes conversion into high value-added biofuels and biochars using pyrolysis process. **Fuel**, v. 294, 15 jun. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120423>.

ANGELI, J. T. **Implicação ambiental no uso do composto de lodo de curtume em aplicação agrícola**. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciência Ambiental) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.11606/D.106.2021.tde-25052021-195813>.

AQUIM, P. M. de. **Gestão em Curtumes: Uso Integrado e Eficiente da Água**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/17356>.

BARRONIO, N. **Estudo dos parâmetros operacionais da desencalagem de peles**. 2007. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/198649>.

BASEGIO, T. M. **Imobilização do íon cromo oriundo de cinzas da incineração de serragem de couro em corpos cerâmicos vitrificados**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/4489>.

BITTENCOURT, F. R. **A pirólise como tecnologia para redução de emissões de gases de efeito estufa e sequestro de carbono**. 2007. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/ENGD-7AAQ4P>.

CANÔAS, E. A. **Pirólise dos resíduos sólidos de couro do tipo Wetblue em reator de leito fixo em escala de bancada**. 2018. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Universidade de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2018. Disponível em: <https://tede.unaerp.br/handle/12345/160>.

FILHO, A. T. **Aplicação do processo de pirólise para valoração, cogeração de energia e tratamento de resíduos**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Sanitária) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/BUOS-9QCHEK>.

GHEORGHE, L. *et al.* Influence of energy characteristics of biogas obtained by anaerobic fermentation of animal proteins on combustion performance. **IEEEExplore**, out. 2017. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/8123326>.

GIL, R. R. *et al.* Pyrolysis of biocollagenic wastes of vegetable tanning. Optimization and kinetic study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, p. 129-136, nov. 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.03.046>.

GRASSIELI, L. P. **Redução da carga orgânica de resíduos sólidos de curtumes através da biodegradação**. 2015. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/131300>.

HAUBERT, G. **Redução da Massa de Resíduos Sólidos de Curtumes ao longo da Biodegradação**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/131329>.

IJAZ, M. *et al.* Biogas Synthesis from Leather Industry Solid Waste in Pakistan. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 29, maio/2020. Disponível em: <https://doi.org/10.15244/pjoes/110444>.

KASINATH, A. Biomass in biogas production: Pretreatment and codigestion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 150, out. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111509>.

KLUSKA, J. *et al.* The influence of temperature on the physicochemical properties of products of pyrolysis. **Waste Management**, v. 88, p. 248-256, 1 abril 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.03.046>.

MARCILLA, A. *et al.* Upgrading of Tannery Wastes under Fast and Slow Pyrolysis Conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 3246-3255, 28 jan. 2012. Disponível em: [dx.doi.org/10.1021/ie201635w](https://doi.org/10.1021/ie201635w).

PRIEBE, G. P. da S. **Produção de biogás através da biodegradação anaeróbica de resíduos sólidos da indústria coureira**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/150737>.

RIBEIRO, E. M. P. **Produção e análise físico-química do adubo de descarte de couro bovino com ênfase no impacto ambiental e energético**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/8687>.

SILVA, S. de S. **Simulação do processo de combustão da biomassa residual de microalgas para avaliação do seu uso em um sistema de cogeração de energia**. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021. Disponível em: <https://monografias.ufma.br/jspui/handle/123456789/5193>.

SIMIONI, T. *et al.* Nutrient balance for anaerobic co-digestion of tannery wastes: Energy efficiency, waste treatment and cost-saving. **Bioresource Technology**, v. 308, jul. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123255>.

STREIT, K. F. **Estudo da aplicação de processos de separação com membranas no tratamento de efluentes de curtume: nanofiltração e eletrodialise**. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/32595>.

ZHANG, J. *et al.* The synergistic effect on the product distribution for the co-pyrolysis of tannery wastes. **Fuel**, v. 322, 15 ago. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124080>.

ZUPANČIČ, G. D.; JEMEC, A. Anaerobic digestion of tannery waste: Semi-continuous and anaerobic sequencing batch reactor processes. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 26-33, jan. 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852409008992#>.