



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



Produção de biogás a partir de resíduos oleosos da indústria coureira

Autor: Luíza Caroline Zardo

Orientadora: Prof^a. Doutora Caroline Borges Agustini

Porto Alegre, setembro de 2023

Autor: Luíza Caroline Zardo

Produção de biogás a partir de resíduos oleosos da indústria coureira

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: Profa. Doutora Caroline Borges Agustini

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Débora Jung Luvizetto Faccin, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Departamento de Engenharia Química

Dr.^a Taysnara Simioni, Doutora pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UFRGS

Porto Alegre

2023

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial Pai, Mãe, Fe e Ana pelo suporte, amor e incentivo incondicional ao longo da minha graduação e durante a conclusão dessa etapa.

À minha orientadora, Caroline Agustini, pela confiança, ensinamentos e oportunidade de desenvolvimento deste trabalho no LACOURO.

Aos demais integrantes do LACOURO – Vânia, Bruno e Duda – pelo apoio no laboratório e nas análises.

Às amigas, pelo privilégio de tê-los por perto durante os últimos anos.

À UFRGS, pela oportunidade de desenvolvimento e educação de excelência.

*“Vou mostrando como sou
E vou sendo como posso
Jogando meu corpo no mundo
Andando por todos os cantos
E pela lei natural dos encontros
Eu deixo e recebo um tanto”*

RESUMO

A indústria do couro, setor de grande importância para a economia nacional, envolve uma série de processos que utilizam uma quantidade substancial de energia, água e produtos químicos. Como consequência, também está a grande quantidade de resíduos sólidos e líquidos produzidos por esse setor. De modo geral, houve, nos últimos anos, uma crescente preocupação social e ambiental, a qual tem exigido a adoção de métodos mais sustentáveis e utilização de fontes de energia renováveis. Nesse contexto, surge a digestão anaeróbia, processo capaz de englobar a biodegradação dos resíduos sólidos produzidos pela indústria coureira e gerar energia a partir dele, por meio da produção de biogás. A partir desses conceitos, o presente trabalho propôs a realização de ensaios de codigestão anaeróbia, empregando lodo de tratamento primário, proveniente de uma estação de tratamento de efluentes de curtumes, e óleo de engraxe como fonte de carbono em biorreatores de bancada. O objetivo principal, portanto, foi determinar o potencial de geração de biogás com alto teor de metano a partir da biodegradação conjunta dos dois resíduos e comparar a geração de biogás obtida por meio da digestão conjunta de lodo e óleo (Condição I) com a digestão anaeróbia realizada utilizando-se somente lodo (Condição II). Os experimentos foram realizados no LACOURO (Laboratório de estudos em couro e meio ambiente) da UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul) e os biorreatores tiveram um tempo de incubação de 60 dias, período em que não foi possível realizar a medição do volume de biogás gerado. Após, foram realizadas análises químicas com as quais foi possível determinar e quantificar a concentração dos principais compostos presentes no gás gerado, a presença de fenóis no líquido e quantificaram a matéria orgânica encontrada em amostras sólidas e líquidas retiradas dos biorreatores. Os resultados permitiram concluir que a digestão anaeróbia foi capaz de degradar resíduos da indústria do couro, com a produção de metano na Condição II, ainda que esse processo tenha sido parcialmente inibido em consequência da presença de fenóis no lodo utilizado. Para a Condição I, é possível afirmar que o processo foi inibido, tanto pela presença de fenóis, mas especialmente na etapa de metanogênese, implicando que o óleo de engraxe utilizado possui componentes inibitórios. Dessa forma, sugere-se a realização de experimentos de pré-tratamento do óleo, e testes de diferentes teores de adição de óleo, com o intuito de obter maior produção de metano e um processo de digestão anaeróbia pleno.

Palavras-chave: couro, resíduos sólidos, codigestão anaeróbia, biogás

ABSTRACT

Leather industry, a sector of great importance to the national economy, involves a series of processes that use a substantial amount of energy, water, and chemicals. As a consequence, a significant quantity of solid and liquid waste is also generated by this sector. In general, there has been a growing social and environmental concern in recent years, which has demanded the adoption of more sustainable methods and the use of renewable energy sources. In this context, anaerobic digestion emerges as a process capable of encompassing the biodegradation of solid waste produced by the leather industry and generating energy from it through biogas production. In this context, the present study proposed the conduction of anaerobic co-digestion tests, employing primary treatment sludge from a tannery effluent treatment plant and grease oil as a carbon source in bench-scale bioreactors. The main objective was to determine the potential for generating biogas with a high methane content through the combined biodegradation of the two wastes and to compare the biogas generation obtained from the co-digestion of sludge and oil (Condition I) with anaerobic digestion performed using only sludge (Condition II). The experiments were performed at Laboratório de estudos em couro e meio ambiente) at UFRGS (Universidade Federal do Rio Grande do Sul), and the bioreactors were incubated for a period of 60 days, during which it was not possible to measure the generated biogas volume. Subsequently, chemical analyses were conducted to determine the concentration of the main compounds present in the generated gas, the presence of phenols in the liquid, and to quantify the organic matter in solid and liquid samples taken from the bioreactors. The results led to the conclusion that anaerobic digestion was capable of degrading leather industry waste, with methane production in Condition II, even though this process was partially inhibited due to the presence of phenols in the sludge used. For Condition I, it can be affirmed that the process was inhibited, both by the presence of phenols, but especially in the methanogenesis stage, implying that the grease oil used possesses inhibitory components. Thus, it is suggested to conduct oil pre-treatment experiments and tests with different oil addition levels, aiming to achieve higher methane production and a complete anaerobic digestion process.

Keywords: *Leather, solid waste, anaerobic co-digestion, biogas*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma da produção de couro e respectivos resíduos gerados.....	3
Figura 2. Esquema ilustrativo das etapas e microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia.....	8
Figura 3. Configuração dos biorreatores.....	15
Figura 4. Esquematização (direita) e aparato (foto (esquerda)) utilizado para a medição de volume de biogás gerado nos experimentos	16
Figura 5. FTIR dos seis ensaios experimentais	20
Figura 6. Biorreatores após os 60 dias de incubação.....	21
Figura 7. Distribuição média de carbono nas fases dos biorreatores para as duas condições experimentais.....	22

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Níveis de utilização dos produtos químicos mais relevantes empregados no processo convencional de produção de couro a partir de peles bovinas.	4
Tabela 2. Possível demanda global de alguns dos produtos químicos empregados em curtumes.	5
Tabela 3. Condições experimentais	15
Tabela 4. Composição da solução de nutrientes adicionada aos ensaios.....	16
Tabela 5. Composição dos materiais e reagentes do ensaio de Folin-Ciocalteau.....	17
Tabela 6. Caracterização dos ensaios de biodegradação	19
Tabela 7. Concentração média de fenóis nos biorreatores.....	19
Tabela 8. Porcentagens volumétricas médias determinadas pela análise cromatográfica das amostras nas duas condições experimentais	21

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	2
2.1	Indústria do couro	2
2.1.1	Contextualização, importância e aplicação	2
2.1.2	Processo de produção	2
2.1.3	Emprego de produtos químicos	3
2.1.4	Resíduos	5
2.1.5	Tratamento de resíduos sólidos	6
2.2	Digestão anaeróbia	7
2.2.1	Etapas da digestão anaeróbia	7
2.2.1.1	Hidrólise	8
2.2.1.2	Acidogênese	8
2.2.1.3	Acetogênese	9
2.2.1.4	Metanogênese	9
2.3	Biogás	9
2.3.1	Caracterização do biogás	10
2.4	Biodigestores	10
2.5	Fatores importantes para a produção de biogás em biorreatores	11
2.5.1	Substrato	11
2.5.2	Teor de água	11
2.5.3	Temperatura	11
2.5.4	pH	12
2.5.5	Período de detenção hidráulica	12
2.5.6	Inibidores	12
2.6	Codigestão anaeróbia de resíduos orgânicos	12
3	Materiais e Métodos	14
3.1	Substratos	14
3.1.1	Lodo	14
3.1.2	Óleo	14
3.2	Ensaio de Digestão Anaeróbia	14
3.2.1	Composição de teste dos biorreatores	15
3.2.2	Produção de Biogás	16
3.2.3	Análise da composição do biogás	16
3.3	Análise Químicas	17
3.3.1	Carbono orgânico total (TOC)	17
3.3.2	Fenóis	17
3.3.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	17
4	Resultados	19
4.1	Caracterização química dos ensaios	19
4.2	Produção de biogás	20

4.3	Distribuição de Carbono nas fases do biorreator	22
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	24
	REFERÊNCIAS	25

1 Introdução

Atualmente, o constante avanço tecnológico e o notável aumento populacional têm se aliado ao excessivo uso dos recursos naturais disponíveis. Além disso, a produção energética necessária para atender a esse desenvolvimento é o principal fator responsável pela emissão de gases do efeito estufa, majoritariamente liberados pela queima de combustíveis fósseis.

Esses aspectos dão origem também a um outro grande problema ambiental, que afeta a gestão sanitária e bem-estar da sociedade: a geração crescente de resíduos.

A indústria do couro, ao longo de suas etapas de transformação da pele em couro, tem contribuído de forma significativa com a poluição ao meio ambiente, gerando quantidades expressivas de resíduos sólidos e líquidos, os quais possuem substâncias tóxicas em sua composição, provenientes dos inúmeros produtos químicos empregados no processamento. Assim, o destino usual dos resíduos sólidos, como o lodo gerado nas estações de tratamento de efluentes (ETEs) dos curtumes, tem sido os aterros industriais de resíduos perigosos.

Dessa forma, houve, nos últimos anos, um aumento na preocupação com as questões ambientais, aliada à promoção de um desenvolvimento sustentável e impulsionada pela busca de avanços tecnológicos pautados a favor de alternativas energéticas renováveis. Nesse sentido, a digestão anaeróbia se tornou atrativa, pois trata diferentes tipos de resíduos, convertendo-os em biogás com alto teor de metano.

O biogás é um gás combustível gerado pelo metabolismo de microrganismos através da decomposição de matéria orgânica, em um processo denominado digestão anaeróbia. Sua composição pode variar, dependendo principalmente da composição do substrato (relação carbono/nitrogênio), mas geralmente é constituída majoritariamente por 50% a 70% de metano (CH_4), 30-40% de dióxido de carbono (CO_2), além de pequenas quantidades de outros gases como sulfeto de hidrogênio (H_2S) e vapor d'água. O metano é o componente de maior importância, no contexto do trabalho, devido ao seu alto potencial calorífico.

Óleos são muito utilizados nos curtumes durante a etapa de engraxe. Por conta de suas propriedades, podem ser empregados como suplemento no processo de digestão anaeróbia. Devido a sua natureza lipídica, em codigestão com lodos de estação de tratamento, por ser rico em carbono, é possível observar um incremento significativo na geração de biogás e metano, justamente porque sua fonte de carbono suplementa e equilibra a relação C/N (carbono/nitrogênio) (BACKES, 2011).

Neste contexto, a motivação deste trabalho foi avaliar em escala laboratorial a produção de biogás por codigestão anaeróbia de óleo de engraxe e lodo de tratamento primário proveniente de curtume, combinando a redução da massa e carga orgânica desses resíduos com a produção de energia renovável.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Indústria do couro

2.1.1 Contextualização, importância e aplicação

O couro é o produto obtido a partir de um processo de várias etapas denominado curtimento, o qual transforma a pele dos animais – subproduto da indústria de carnes – em um material de valor agregado que pode ser empregado em diversos ramos da indústria como calçados, vestuário, móveis e automobilística (TANG et al., 2021).

Dessa forma, é possível afirmar que a indústria de couro participa de diversas cadeias produtivas, pois depende da pecuária de corte, dos frigoríficos, que fornecem sua principal matéria-prima, e especialmente dos curtumes, os quais fabricam o produto final (couro) (KIPPER, 2013).

Quando observado do aspecto econômico global, pode-se dizer que o couro desempenha um papel significativo, por ser uma das mercadorias mais comercializadas. Os países em desenvolvimento representam cerca de 60% da produção desse material pelo baixo custo de mão de obra e regulamentações menos rigorosas (MPOFU; OYEKOLA; WELZ, 2021).

Até meados dos anos 50, o abate no Brasil girava em torno de 10 milhões de cabeças de gado bovino por ano (CICB, 2020). Nos dias atuais, a indústria de couro no país demonstra ter se desenvolvido expressivamente, sendo o Brasil o 5º maior produtor de couro no mundo (SILVA, 2019). De acordo com o Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil (CICB, 2021), atualmente, o país industrializa em torno de 40 milhões de quilos de couros, possui 244 plantas curtidoras, gera 30 mil empregos diretos e movimenta cerca de US\$ 2 bilhões a cada ano.

2.1.2 Processo de produção

Nos curtumes, o processo de produção de couro a partir das peles é composto por inúmeras etapas. Em sua maioria, os procedimentos englobam adições de água e diversos produtos químicos, além de pesagem, lavagem e operações mecânicas (GUTTERRES; MELLA, 2015). Usualmente, essas etapas são agrupadas em três fases: ribeira, curtimento e acabamento (DETTMER, 2012).

Na ribeira, são realizados procedimentos de limpeza, visando eliminar as substâncias da pele que não irão constituir o couro acabado, além da preparação da matriz de fibras, para que esta reaja de modo adequado aos produtos químicos empregados nas etapas seguintes (curtimento e acabamento) (GUTTERRES; MELLA, 2015). As principais operações dessa fase são: pré-descarne, remolho, depilação/caleiro, descarne, divisão, desencalagem, purga e píquel (DETTMER, 2012).

Ao final desta etapa, a pele encontra-se limpa, mas ainda carece de características físicas e estabilidade química presentes no material final. Assim, o material segue para a etapa de curtimento, onde as peles tratadas na etapa anterior (ribeira) são transformadas em couro, gerando um material estável e imputrescível (ANGELI, 2021).

O processo de curtimento é realizado a partir da adição de sais de metais ou de extratos tanantes vegetais ou sintéticos com grupos reativos na estrutura proteica da pele e ocorre a partir de duas etapas: difusão e fixação do curtente (EL-SHEIKH et al., 2011). Diversos são os tipos de curtimento, sendo o mais utilizado o curtimento ao cromo, que dá origem ao couro *wet-blue*, empregando sulfato básico de cromo como agente curtente. Aproximadamente 90% dos couros produzidos no Brasil são curtidos com sais de cromo, apesar do impacto ambiental gerado por esse agente (HAUBERT, 2015). Compostos de taninos vegetais são exemplos de outros agentes de curtimento também empregados nesse processo (DHAYALAN et al., 2007).

Para finalizar o processo, o couro segue para o acabamento, que compreende diversas operações agregadas em três etapas: acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento de fato. Após essas operações, são finalmente observadas as características finais do produto, como firmeza, cor e maciez, de acordo com a finalidade a que se destina o couro (GUTTERRES; MELLA, 2015). A Figura 1 apresenta uma esquematização do processo realizado em curtumes, além dos resíduos gerados em cada fase.

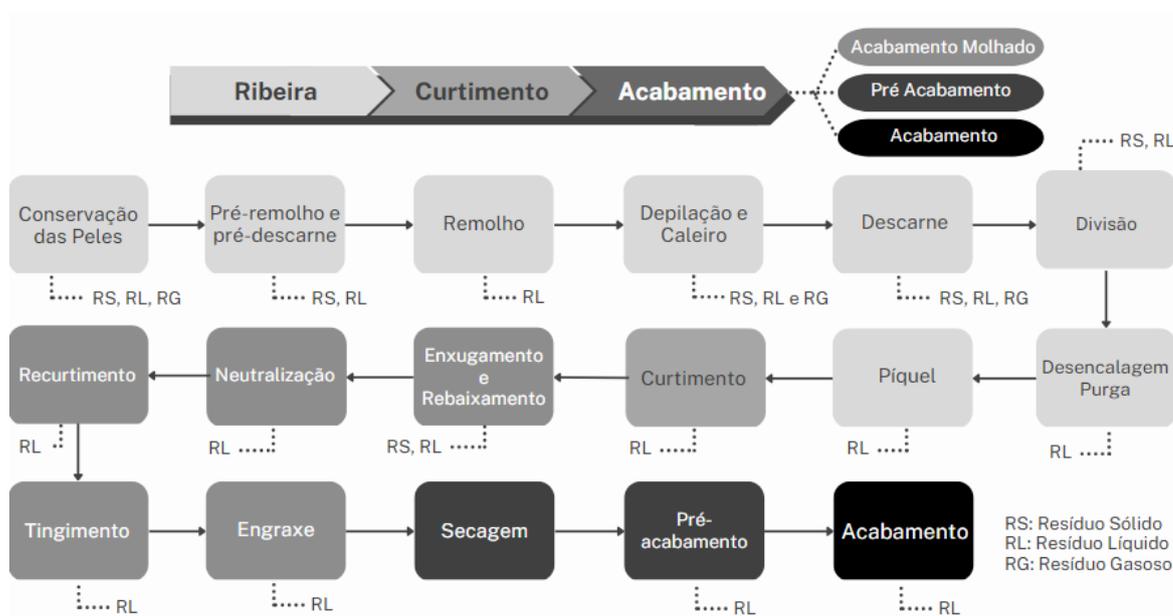


Figura 1. Fluxograma da produção de couro e respectivos resíduos gerados.

Fonte: a própria autora.

2.1.3 Emprego de produtos químicos

Para o processamento da pele animal em couro acabado, é necessária uma grande quantidade de água, energia e, especialmente, produtos químicos. Dessa forma, a indústria do couro se tornou um mercado estratégico à indústria química, que produz diversos materiais, desde produtos comuns até produtos especiais desenvolvidos para o acabamento, com as mais diversas funções no segmento coureiro (GUTTERRES; SANTOS; MORTARI, 2006; LEAL, 2007). Estima-se que cerca de 500 kg de produtos químicos são gastos para o processamento de 1000 kg de peles salgadas, que geram em torno de 200-250 kg de couro acabado (PACHECO, 2005).

A quantidade e tipo de insumos varia de acordo com a etapa produtiva. Na etapa de conservação de peles, o cloreto de sódio, bem como alguns inseticidas, fungicidas e bactericidas são os produtos mais utilizados. Já na etapa de ribeira, abrangendo todas as fases, podem ser utilizados álcalis, hipoclorito de sódio, ácidos graxos, soda cáustica, sulfeto de bário, diversos tipos de ácidos, enzimas e variados tipos de solventes (CLASS; MAIA, 1994; PACHECO, 2005). A Tabela 1 apresenta os níveis de consumo dos produtos químicos mais significativos utilizados em um processo de obtenção convencional de couros a partir de peles de bovino (LEAL, 2007):

Tabela 1. Níveis de utilização dos produtos químicos mais relevantes empregados no processo convencional de produção de couro a partir de peles bovinas.

Produtos Químicos	%
Produtos químicos inorgânicos com exceção do sal de cura, dos ácidos, das bases, dos sulfuretos e dos produtos químicos contendo amônio	40
Produtos químicos de curtimento (sais de cromo, agentes de curtimento de origem vegetal ou sintético)	23
Produtos químicos para acabamentos (pigmentos, produtos químicos que conferem propriedades especiais, aglutinantes e agentes de reticulação)	10
Agentes de engraxe	8
Produtos químicos orgânicos com exceção dos mencionados acima (ácidos, bases, sais)	7
Solventes orgânicos	5
Agentes de tingimento e auxiliares	4
Tensoativos	1
Enzimas	1
Outros (agentes sequestrantes, agentes molhantes, agentes complexantes)	0,8
Biocidas	0,2
Total	100

Cerca de 15% dos produtos químicos são utilizados na etapa de ribeira, 40% no curtimento, recurtimento, engraxe e tingimento, 30% no acabamento e 15% na conservação da matéria-prima (LEAL, 2007). A demanda global por diversos produtos químicos essenciais na indústria do couro é apresentada na Tabela 2 (GUTTERRES; SANTOS, 2005):

Tabela 2. Possível demanda global de alguns dos produtos químicos empregados em curtumes.

Produto Químico	Demanda global (10 ³ ton)
Tensoativo	120
Sulfeto de sódio	200
Hidróxido de cálcio	300
Cloreto de Sódio	270
Óxido de cromo III	400
Taninos Sintéticos	300
Engraxantes	400
Corantes	90
Ligantes	200

2.1.4 Resíduos

As atividades relacionadas ao processamento do couro geram uma grande quantidade de resíduos sólidos, líquidos e emissões atmosféricas a partir do extenso consumo de água, energia e produtos químicos (SIMIONI, 2021). Em razão disso, o setor coureiro se tornou um dos seguimentos com maior impacto ambiental, não possuindo tecnologias capazes de tratar adequadamente seus remanescentes, em especial os efluentes (RODRIGUES, 2010). Para cada tonelada de pele processada, gera-se cerca de 450 a 730 kg de resíduos sólidos, 15 a 50 toneladas de resíduos líquidos (AGUSTINI; GUTTERRES, 2017a), bem como odores, gases poluentes, compostos orgânicos voláteis (SIMIONI, 2021).

Considerando o fato de que grande parte das etapas de produção do couro acabado utiliza água, sendo o consumo desse insumo variável de 25 a 80 m³ por tonelada de matéria-prima processada, os efluentes, normalmente contendo altas concentrações de compostos orgânicos, inorgânicos e nitrogenados, recebem a maior parcela da carga de poluentes (AGUSTINI, 2018; SIMIONI, 2021).

Os efluentes líquidos gerados pelo processamento realizado em curtumes são conduzidos a estações de tratamento de efluentes (ETEs). O processo geralmente inclui tratamentos físico-químicos (tratamento primário), dando origem ao lodo primário da ETE e a um efluente residual que é tratado biologicamente (tratamento secundário), originando o lodo secundário da ETE e água residuária final. Essa pode, por fim, seguir para tratamento terciário (tratamento de polimento), que é incomum ou, dependendo da qualidade, ser lançada ao meio ambiente (MPOFU; OYEKOLA; WELZ, 2021). Estima-se que 500 kg de lodo, com um teor de sólidos de 40%, é gerado para o efluente líquido produzido no processamento de 1 tonelada de pele (HU et al., 2011).

Quanto aos resíduos sólidos, gerados também em quantidades substanciais, estes são agrupados em três categorias (SILVA, 2022):

- Resíduos não curtidos: aparas brutas, aparas caleiradas, carnaças e demais resíduos da etapa da ribeira (provenientes da conservação da pele, descarte e divisão);
- Resíduos curtidos: farelo de couro (serragem), pó do lixamento do couro e aparas de couro curtido, semiacabado e acabado;
- Lodos de Estação de tratamento de efluentes (ETE), lodos de túneis de pintura e outros materiais.

Tanto as aparas e a serragem de couros provenientes da etapa de curtimento, geralmente ao cromo, quanto o lodo gerado no tratamento de efluentes líquidos dessa mesma fase têm em sua constituição o cromo trivalente (KIPPER, 2013). Dessa forma, de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas, a Norma Brasileira de Regulamentação nº 10004 (ABNT, 2004), esses resíduos são classificados como perigosos Classe I (SILVA, 2022).

Quando dispostos de modo inadequado no solo os resíduos classificados como Classe I podem de atingir rios, reservatórios, ou serem absorvidos por plantas, indiretamente contaminando o ser humano (HAUBERT, 2015).

2.1.5 *Tratamento de resíduos sólidos*

A grande maioria dos resíduos da indústria coureira do Brasil é destinada aos aterros de resíduos perigosos (HAUBERT, 2015). Apesar disso, pelo esgotamento rápido desses locais, há uma recorrente necessidade de criação de novos depósitos, abrangendo uma grande quantidade de terras. Além disso, os residuais sólidos desse ramo da indústria acabam comprometendo o meio ambiente devido ao extenso período de degradação de alguns materiais, além da permanência de resíduos não biodegradáveis resultando na inutilização por vezes permanente do solo. Por fim, os resíduos classificados como classe I, podem comprometer o solo e até lençóis freáticos devido à presença de cromo (KIPPER, 2013).

Diversas pesquisas têm avaliado a possibilidade de minimizar, antes da disposição final, as quantidades de resíduos sólidos gerados através de avanços nos processos produtivos, reciclagem, segregação ou aproveitamento de resíduos. Alguns exemplos de alternativas possíveis são a utilização de resíduos da indústria do couro na produção de recurtentes ou pigmentos e produção de diversos compostos como: cromato de sódio das cinzas dos resíduos de couro através de tratamento térmico, carvão ativado, oleína a partir de resíduos de descarte do couro obtenção de óleos combustíveis, hidrolisado proteico para uso no recurtimento, obtenção de gases de pirólise e energia de resíduos de curtume, borracha de butadieno de acrilonitrilo, recuperação de fibras de colágeno, gelatina, pigmentos para cerâmicas, entre outras (AGUSTINI, 2014).

Ainda, existem técnicas alternativas para o aproveitamento energético dos resíduos sólidos de curtumes, sendo algumas delas: gaseificação, pirólise, combustão e digestão anaeróbia (ANANIAS; PACCA, 2009; SILVA, 2022). Especialmente, a fração orgânica presente nos resíduos sólidos de curtumes tem tornado a digestão anaeróbia uma alternativa viável como tratamento sustentável e integrado para estes resíduos, tornando a produção de biogás uma opção atrativa e uma boa fonte de energia (GHEORGHE et. al, 2017).

2.2 Digestão anaeróbia

A digestão anaeróbia é um processo que ocorre na ausência de oxigênio e consiste na degradação da matéria orgânica e inorgânica por meio do crescimento de microrganismos (LASTELLA et al., 2002). Durante essa decomposição, ocorre a produção de biogás e digestato, composto por resíduos orgânicos ricos em minerais, principalmente nitrogênio (GEORGACAKIS; SIEVER; IANNOTTI, 1982).

Esse processo é um dos tratamentos biológicos mais estudados para o gerenciamento de resíduos sólidos urbanos e águas de tratamentos residuais (RAMÍREZ-SÁENZ et al., 2009) e se torna atrativo pois pode converter de forma eficaz a grande maioria das formas de biomassa, inclusive resíduos orgânicos tóxicos, em biogás, sendo capaz de agir simultaneamente na produção de energia e no tratamento de resíduos (MEESTER *et al.*, 2012).

2.2.1 Etapas da digestão anaeróbia

Durante o processo de digestão anaeróbia, a decomposição da matéria orgânica ocorre por meio de algumas etapas, pois as moléculas que compõem a material biológico são formadas por estruturas complexas como lipídeos, proteínas, celulose, hemicelulose e outras o que as tornam complexas para serem digeridas e transformadas em energia por meio de uma só fase (SIMIONI, 2022). Além disso, os microrganismos presentes têm diferentes necessidades nutricionais, pois são específicos para cada etapa da decomposição (KHALID *et al.*, 2011). Assim, a cada etapa, uma parcela de bactérias degrada o substrato, que é empregado para sua própria nutrição, e, posteriormente, outro grupo de microrganismos utiliza os subprodutos do grupo anterior como sua matéria-prima, formando uma cadeia sinérgica (ADU-GYAMFI *et al.*, 2012).

De forma simplificada, a digestão anaeróbia é usualmente dividida, em quatro fases: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (Figura 2).

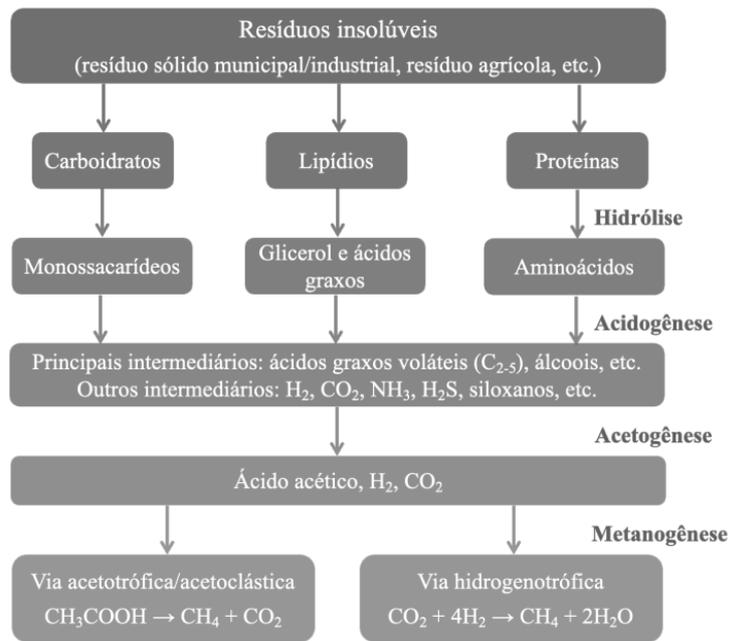


Figura 2. Esquema ilustrativo das etapas da digestão anaeróbia.
Fonte: (JUNG et al., 2021).

2.2.1.1 Hidrólise

Na primeira etapa do processo, ocorre a degradação dos compostos orgânicos de alta massa molar em moléculas solúveis mais simples. Nessa fase, os microrganismos hidrolíticos, através de enzimas exocelulares, convertem os compostos orgânicos mais complexos em moléculas menores, e, posteriormente, esses compostos são degradados novamente até monômeros simples (AGUSTINI, 2014). Para as proteínas, ocorre a conversão para aminoácidos, enquanto para os lipídeos, a conversão ocorre dos ácidos graxos polissacarídeos para monossacarídeos, e, por fim, os carboidratos são convertidos a açúcares simples (LI et al., 2011).

O tempo dessa etapa varia de acordo com o substrato, se tornando uma grande influência na velocidade global de degradação durante a digestão anaeróbia, podendo ser considerada limitante nos casos em que a matéria orgânica é complexa e de difícil decomposição (EMBRAPA, 2022). Além disso, a hidrólise é determinante na eficiência da conversão da matéria prima em biomassa (LI et al., 2011).

2.2.1.2 Acidogênese

Nessa etapa, os produtos formados durante o processo hidrolítico são empregados como substrato por diferentes bactérias anaeróbias e degradados em ácidos orgânicos de cadeia curta, como ácido acético, ácido fórmico, ácido propiônico, ácido butírico e ácido láctico, além de álcoois, óxidos de nitrogênio, sulfeto de hidrogênio, hidrogênio e dióxido de carbono (BACKES, 2011).

Durante esse processo, o principal fator envolvido é a presença de hidrogênio, que afeta o estado de oxidação dos produtos. Em uma concentração muito elevada, o hidrogênio

interfere negativamente, causando o acúmulo de ácidos orgânicos. Com isso, o pH da mistura é reduzido e o processo é afetado (EMBRAPA, 2022).

2.2.1.3 Acetogênese

A acetogênese é a etapa em que materiais resultantes da acidogênese são degradados por diferentes bactérias denominadas acetogênicas, em ácido etanóico, hidrogênio e gás carbônico (LASTELLA et al., 2002).

As bactérias dessa etapa estabelecem uma relação de sinergia com os microrganismos da etapa seguinte, as arqueas metanogênicas. Assim, essa é uma das fases mais importantes para a manutenção do equilíbrio do processo, uma vez que é necessário que a quantidade de hidrogênio gerado seja consumida pelas arqueas responsáveis pela metanogênese posteriormente (BAUER; LEBUHN; GRONAUER, 2009).

2.2.1.4 Metanogênese

Na última fase do processo, ocorre a estabilização da matéria orgânica (DAMASCENO, 2013) e arqueas anaeróbias, conhecidas como arqueas metanogênicas, convertem o acetato, o dióxido de carbono e o hidrogênio a metano, produto final do processo de digestão anaeróbia (LI et al., 2011).

Duas vias metabólicas dividem as arqueas metanogênicas nessa etapa: a acetoclástica e a hidrogenotrófica. Na primeira, as arqueas metanogênicas acetoclásticas produzem metano a partir da redução do metil presente no ácido acético, oxidando o grupo acoplado à molécula formando gás carbônico, de acordo com a reação química (1) (MONTEIRO, 2015):



Já na segunda via, as bactérias arqueas metanogênicas hidrogenotróficas reduzem o gás carbônico enquanto oxidam o hidrogênio, que fornece os elétrons para a reação química (2), tendo por fim a formação de água e metano, conforme descrito (EDWIGES, 2017):



2.3 Biogás

O biogás é classificado como um recurso renovável por fazer parte do ciclo biogeoquímico do carbono. Até poucas décadas atrás, esse gás era considerado apenas um subproduto obtido através da decomposição anaeróbia de resíduos urbanos, resíduos animais e resíduos obtidos de estações de tratamento de esgoto doméstico (VILLELA & SILVEIRA 2005).

Seu estudo, no Brasil, se iniciou na década de 1970, fomentado pela crise do petróleo e a consequente ampliação de pesquisas por fontes alternativas de energia (NOGUEIRA, 1986). Nos anos 80 foi implementado, na região do nordeste brasileiro, o primeiro projeto de biodigestores, com o intuito de reduzir a carga orgânica das atividades rurais através da geração de energia (CEMPRE, 2019). Hoje, dados estimam que a produção brasileira desse gás tem potencial para gerar 460 milhões de MMBTU de gás natural até 2030 (ABILOGÁS, 2023).

O biogás é um bem econômico promotor da economia circular e da descarbonização, por ser uma fonte de energia limpa, produzida a partir de resíduos e com aplicação em diversos setores. Sua tecnologia é aplicável em diversas escalas produtivas, podendo ser inserido em caldeiras, fornos e estufas, em substituição aos combustíveis fósseis; implementado em processos de cogeração de eletricidade e calor, como forma de aumentar a eficiência energética de processos industriais e, por fim, pode ainda ser utilizado na geração de eletricidade para autoconsumo ou comercialização em redes isoladas e integradas ao sistema nacional. Cerca de 86% do biogás produzido hoje mundialmente é utilizado na geração de energia elétrica, 10% na geração de energia termal, enquanto 3% e 1% são empregados na produção de biometano e energia mecânica, respectivamente (SEBRAE, 2023).

2.3.1 Caracterização do biogás

A concentração dos gases presentes na composição do biogás depende diretamente das condições de operação do processo, bem como da matéria-prima que sofreu a degradação. Usualmente, os fatores mais significativos para sua composição são o substrato utilizado, relação carbono/nitrogênio (C/N), quantidade de sólidos voláteis presente, temperatura, umidade, pH do meio e tipo de reator (SILVA, 2007).

Além da composição formada majoritariamente por metano e dióxido de carbono, o biogás habitualmente possui traços de sulfeto de hidrogênio (H_2S), dissulfetos (R-S-S-R'), tióis (R-S-H), siloxanos, oxigênio molecular (O_2), gás hidrogênio (H_2) e amônia (NH_3) (APPELS et al., 2008; DA SILVEIRA, 2007; KHALID et al., 2011). A presença dos gases não combustíveis como CO_2 , H_2S e vapor d'água faz com que se torne necessário purificar ou enriquecer esse gás a partir de mecanismos de absorção/adsorção de dióxido de carbono e impurezas (H_2S e siloxanos), ou por meio de outros métodos como decomposição microbiana do sulfeto, separação criogênica e separação por membranas (APPELS et al., 2008; HEBERLE, 2013).

O potencial energético do biogás é intrinsecamente ligado ao teor de metano presente, pois é este que determina seu valor calórico. Uma mistura que contém 70% de metano apresenta um poder calorífico de $5587,95 \text{ kcal/m}^3$ de biogás, enquanto o gás natural possui $8914,91 \text{ kcal/m}^3$ de poder calorífico (PROSAB, 2003).

2.4 Biodigestores

A produção de metano em biodigestores é uma tecnologia baseada na degradação da matéria orgânica por microrganismos, proporcionada pela digestão anaeróbia, em que são aprimoradas as condições de processo e dos resíduos submetidos a ele, como adição de substratos diversos e maior controle dos fatores que influenciam a produção de biogás como o pH, temperatura entre outros (KARAKASHEV; BATSTONE; ANGELIDAKI, 2005). Em reatores de biogás, o ambiente é anaeróbio, proporcionando um ecossistema mais estável, onde se há maior conhecimento sobre a comunidade microbiana presente (ZHU et al., 2011).

Além disso, nesse processo é possível utilizar inóculos que sejam adaptados às condições imputadas aos reatores, proporcionando uma população adicional de microrganismos típicos da digestão anaeróbia, a fim de ampliar a produção de biogás (XAVIER, 2010).

2.5 Fatores importantes para a produção de biogás em biorreatores

Por se tratar de um processo biológico, em que o biogás é metabolizado por diversas bactérias e arqueas e considerando a interdependência entre as etapas de degradação do material orgânico em biogás, muitas são as variáveis que podem impactar o meio ideal para a atuação dos microrganismos, sendo as principais: o substrato utilizado, o teor de água presente, a faixa de temperatura utilizada, o pH, o tempo de detenção hidráulica e a presença de inibidores.

Quando configurados de maneira adequada, esses parâmetros são capazes de melhorar a atividade e o crescimento de microrganismos anaeróbicos essenciais, potencialmente resultando em uma estabilidade de processo significativamente aprimorada e em um rendimento de biogás maior (WU et al., 2021).

2.5.1 Substrato

A composição e complexidade do substrato afeta diretamente a taxa de digestão anaeróbia, e, conseqüentemente o rendimento de metano no biogás produzido. Esse fator impacta justamente as reações envolvidas em cada etapa, pois para diferentes fontes de carbono, há diferentes grupos de microrganismos capazes de degradá-las (KHALID et al., 2011).

Como já descrito, uma relação adequada entre carbono/nitrogênio é fundamental para uma maior eficiência de degradação anaeróbia, sendo considerada favorável uma faixa de 20 a 30 (KHALID et al., 2011). Estudos mostram que, tratando-se de relações muito elevadas, na faixa de 50, há uma deficiência de nutrientes, e, por consequência, decréscimo no rendimento de metano produzido (PELLERA & GIDARAKOS, 2017). Outros nutrientes, como fósforo, enxofre e micronutrientes como ferro, cobalto e tungstênio também são descritos como cofatores importantes para a biodigestão descrita (ROMERO-GÜIZA et al., 2016).

2.5.2 Teor de água

Apesar da dificuldade de se manter a umidade constante durante a digestão anaeróbia, um alto teor de água usualmente facilita a reação (KHALID et al., 2011). Ainda que dependa das matérias-primas destinadas ao processo, esse valor deve variar em 60 e 90% do peso total do conteúdo (PECORA, 2006).

2.5.3 Temperatura

Diferentes faixas de temperaturas já foram operadas para a produção de biogás, a fim de se obter o melhor rendimento e taxa de volatilização da matéria orgânica (SAIDU et al., 2013). Em temperaturas baixas (<25°C), ocorre uma diminuição do crescimento microbiano bem como da taxa de digestão anaeróbia. Ao contrário, utilizando faixas de temperatura elevadas (65°C) ocorre a desnaturação das enzimas (KHALID et al., 2011).

Usualmente, as reações metabólicas são ideais, com maior grau de estabilidade e menor gasto de energia, quando realizadas em temperaturas compreendidas entre 30 a 40°C, chamada de condição mesófila (AGUSTINI, 2014).

2.5.4 pH

Muitos autores realizaram estudos reportando uma gama de valores de pH adequados para a digestão anaeróbia, sendo 7 o pH ideal para a fase de metanogênese (KHALID *et al.*, 2011). O pH se manterá próximo a neutralidade nos casos em que o processo se mantém dentro das condições normais, o que não afeta a eficiência da produção de biogás (CHERNICHARO, 2007). Em meio ácido, a atividade enzimática das arqueas é nula. Em um meio alcalino, a fermentação produz anidrido sulfuroso e hidrogênio (AGUSTINI, 2014).

2.5.5 Período de retenção hidráulica

O tempo de retenção hidráulica nada mais é do que o período de permanência do resíduo no biorreator. Esse fator pode variar de 4 a 60 dias, dependendo do substrato utilizado (OLIVEIRA, 2009).

2.5.6 Inibidores

Outro fator impactante para a atividade de microrganismos anaeróbios é a presença de compostos inibidores e/ou tóxicos que podem ser provenientes do próprio substrato introduzido, ou até mesmo gerados durante a degradação. Os elementos tóxicos mais comuns são metais pesados, amônia, sulfetos e compostos aromáticos (AGUSTINI, 2014).

Além dos elementos citados anteriormente, a presença de ácidos graxos como o ácido acético, propiônico, butírico e valérico, quando em concentrações elevadas no meio, em torno de 1500 mg/L (NESHAT *et al.*, 2017), podem inibir a metanogênese. Usualmente, esses ácidos atuam como indicadores do equilíbrio entre hidrólise, acidogênese e metanogênese, e são produtos intermediários que devem, posteriormente, ser convertidos CH₄ e CO₂ pelos microrganismos ativos (KUMAR; SAMADDER, 2020).

Compostos fenólicos, furanos, cianetos e óxidos de enxofre também são tóxicos para os microrganismos e inibem o processo de biodegradação, quando presentes em concentrações elevadas. Por fim, apesar de serem micronutrientes necessários para a sobrevivência dos microrganismos, elementos metálicos como metais leves (sódio, potássio, magnésio, cálcio e alumínio) e metais pesados (cromo, cobalto, cobre, zinco e níquel), quando em concentrações elevadas, podem inibir a digestão anaeróbia (SIMIONI, 2022).

2.6 Codigestão anaeróbia de resíduos orgânicos

A codigestão anaeróbia diz respeito a digestão conjunta de substratos a fim de maximizar a produção de biogás, aumentando a capacidade do biodigestor e a taxa de degradação da matéria orgânica (LABATUT; ANGENENT; SCOTT, 2014). Esse processo se torna atrativo quando comparado ao uso de um único substrato, pois esse, usualmente, apresenta um longo tempo de retenção, baixa composição de compostos orgânicos e até mesmo pouca produção de inibidores (MATA-ALVAREZ *et al.*, 2014).

Normalmente, na escolha dos cosubstratos é avaliado tanto o potencial de geração de metano, seus efeitos microbiológicos e químicos na degradação anaeróbia, quanto a presença de inibidores (metais pesados) ou patógenos (LFU, 2007).

Os lipídios, que são conhecidos como gorduras, óleos e graxas, por exemplo, quando comparados a carboidratos e proteínas, demonstram um aumento significativo na produção de metano, ao serem utilizados como fonte de carbono na digestão anaeróbia de resíduos orgânicos. Experimentos demonstraram que, digeridos junto com lodo de esgoto, os ácidos graxos contribuem para o acréscimo da relação C/N (PASTOR et al., 2013).

Nesse contexto, o objetivo desse estudo foi determinar o potencial de geração de biogás a partir da codigestão anaeróbia em testes experimentais, utilizando lodo de tratamento primário e óleo de engraxe como fonte de carbono, sendo ambos provenientes da indústria do couro. Além disso, comparar a geração de biogás obtida por meio da biodegradação conjunta de lodo e óleo com a digestão anaeróbia realizada utilizando-se somente lodo.

3 Materiais e Métodos

Nesta seção serão apresentados os materiais e métodos utilizados para a realização dos experimentos desse estudo, sendo eles:

- Materiais empregados nos testes de biodegradação, juntamente com suas origens;
- A montagem e os parâmetros dos ensaios de biodegradação;
- Metodologias e técnicas utilizadas no acompanhamento da eficiência da biodegradação dos resíduos.

Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.1 Substratos

3.1.1 Lodo

O lodo utilizado nos ensaios de biodegradação é proveniente da estação de tratamento de efluente do curtume Bender (Estância Velha - RS), que realiza o processamento completo do couro com sais de cromo, após o tratamento primário do efluente.

3.1.2 Óleo

O óleo utilizado foi CORIPOL® DX -1202, de fabricação da empresa TFL. Esse material é um agente engraxante sintético para calçado macio e artigos de vestuário, caracterizado por ser uma pasta branca de leve tom amarelado, fabricada a partir de hidrocarbonetos sulfonados, com boa estabilidade ao cromo, utilizado na indústria coureira por possibilitar um bom engraxe aos produtos.

3.2 Ensaios de Digestão Anaeróbia

Foram conduzidos cultivos em biorreatores de bancada, afim de se avaliar a potencial produção de metano a partir da biodigestão dos resíduos. Os ensaios foram realizados em biorreatores de vidro, com volume útil de 50 mL (Figura 3), vedados com tampa de silicone e incubados em uma estufa para cultura bacteriológica modelo DL-CBE18L da marca DeLeo a 35 °C (temperatura mesofílica). A montagem dos experimentos seguiu a metodologia estabelecida em estudo anterior (AGUSTINI, 2018).

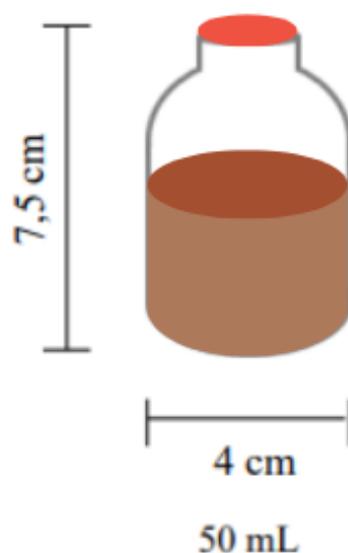


Figura 3. Configuração dos biorreatores.

Fonte: a própria autora.

3.2.1 Composição de teste dos biorreatores

Duas condições foram testadas, em triplicata: com adição de lodo e óleo ou apenas com adição de lodo. A razão entre as quantidades de lodo e óleo foi estipulada de 5 mL de lodo/ 1 mL de óleo. Para garantir uma condição favorável para a biodegradação, 20 mL de uma solução de nutrientes foi adicionada aos ensaios. A Tabela 3 estabelece as diferenças entre cada tipo de amostra. A composição da solução de nutrientes é mostrada na Tabela 4.

Tabela 3. Condições experimentais.

CONDIÇÃO	VOLUME DE LODO	VOLUME DE ÓLEO	VOLUME DE NUTRIENTES
I (BIORREADORES 1, 2 E 3)	5 mL	1 mL	20 mL
II (BIORREADORES 4, 5 E 6)	5 mL	-	20 mL

Tabela 4. Composição da solução de nutrientes adicionada aos ensaios.

COMPONENTE	CONCENTRAÇÃO (G/L)
EXTRATO DE LEVEDURA	2
PEPTONA	1
K ₂ HPO ₄	7
KH ₂ PO ₄	3

3.2.2 Produção de Biogás

A fim de quantificar o volume de biogás gerado durante o tempo de incubação, que foi de 60 dias, foram utilizadas seringas com agulha, inseridas no silicone da tampa dos biorreatores. Dessa forma, baseado no deslocamento do êmbolo da seringa, causado pela pressão criada a partir dos gases produzidos, mensurar-se-ia a produção de biogás. Ainda, para que não houvesse perda de gases, os biorreatores foram vedados com parafina. O aparato utilizado para medição é mostrado na Figura 4.

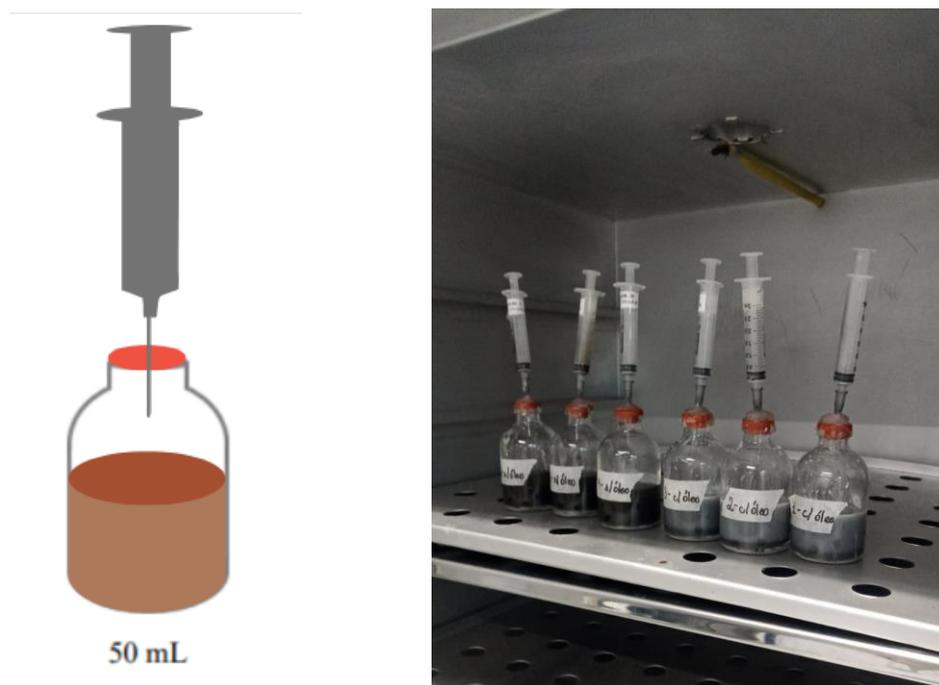


Figura 4. Aparato (foto (esquerda)) e esquematização (direita) utilizado para a medição de volume de biogás gerado nos experimentos.

Fonte: a própria autora.

3.2.3 Análise da composição do biogás

Análises de amostras retiradas dos biorreatores foram realizadas, a fim de verificar a presença de O₂, N₂, CO₂ e CH₄, analisando a composição do biogás produzido. Essa análise foi realizada em um cromatógrafo gasoso GC-2014 Shimadzu, equipado com um detector de

condutividade térmica (TCD). Para esse processo, utilizou-se Hélio (White Martins 5.0) como gás de arraste na coluna Shin Carbon ST. Para as temperaturas, o injetor foi condicionado e permaneceu a 200 °C, enquanto o detector a 250 °C. O forno iniciou sua atuação a 40 °C e teve um acréscimo de temperatura de 15 °C/min até alcançar 150 °C, onde se manteve por 0,67 minutos.

3.3 Análise Químicas

3.3.1 Carbono orgânico total (TOC)

O método de Carbono Orgânico Total (Total organic carbon - TOC) foi realizado com o objetivo de quantificar a matéria orgânica nos biorreatores. A matéria orgânica é a matéria constituída por substâncias que contém carbono na sua estrutura molecular.

Essa análise foi realizada tanto em amostras sólidas quanto líquidas, na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química. O método consiste em uma combustão, seguida por detecção por infravermelho não dispersivo e os resultados são registrados em concentração de carbono inorgânico (CI) e carbono total (CT). O valor de carbono orgânico total, portanto, é determinado pela diferença das duas medidas anteriores, de acordo com a Equação 1:

$$COT = CT - CI \quad (1)$$

3.3.2 Fenóis

A quantificação dos fenóis totais foi estimada como equivalentes de ácido tânico, conforme procedimento do ensaio de Folin-Ciocalteu (MIRON et al., 2011). Os materiais e reagentes utilizados são mostrados na Tabela 5. Ainda, para os biorreatores contendo óleo, foi realizada uma diluição de 1:100. Após um período de repouso de 30 minutos no escuro, a absorbância das amostras foi registrada a 760 nm por meio de um espectrofotômetro modelo 1600A, da marca Pro Análise.

O cálculo da concentração de fenóis totais derivou-se da equação linear obtida por meio da curva de calibração padrão do ácido gálico.

Tabela 5. Composição dos materiais e reagentes do ensaio de Folin-Ciocalteu

SOLUÇÃO	QUANTIDADE
AMOSTRA	0,5 mL
FOLIN-CIOCALTEU 10% (V/V)	2,5 mL
CARBONATO DE SÓDIO (NA ₂ CO ₃) 4%	2 mL
AMOSTRA	0,5 mL

3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Frontier, Perkin Elmer) foi empregada para identificar ligações características do óleo no digestato. Essa análise consiste em expor a amostra a um feixe de luz infravermelha, o qual compreende uma

série de comprimentos de onda. A luz que incide age com as moléculas da amostra, proporcionando absorção em frequências características correspondentes às vibrações moleculares.

Assim, o espectrômetro coleta a luz refletida ou transmitida pela amostra, que passa então pelo interferômetro de Fourier. Esse equipamento distingue o feixe de luz em dois caminhos, em que um passa pela amostra e outro não. Posteriormente, os feixes são recombinados, gerando um interferograma que apresenta as informações de absorção de luz em diferentes frequências características. Finalmente, submete-se o interferograma gerado a uma transformada de Fourier, que gera o espectro infravermelho, o qual representa a intensidade de absorção em função do comprimento de onda.

4 Resultados

4.1 Caracterização química dos ensaios

Os ensaios de biodegradação em ambas as condições, para os seis biorreatores, foram caracterizados por meio das análises de carbono orgânico total, carbono inorgânico e carbono total. Os resultados médios das duas condições analisadas estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6. Caracterização dos ensaios de biodegradação

CONDIÇÃO	CT (%)	CI (%)	COT (%)
I – Lodo + Óleo	34,11±1,37	1,74±0,40	32,37±1,74
II – Lodo	11,25±1,24	2,65±0,35	8,60±0,93

Uma diferença significativa é constatada quanto à porcentagem de carbono orgânico total encontrada nos biorreatores para as duas condições. Isso se deve, principalmente, devido a presença de óleo de engraxe nos biorreatores da condição I, o que resulta em uma maior carga orgânica por parte desses experimentos.

Apesar disso, a porcentagem de biodegradação não está atrelada a quantidade de matéria orgânica total, ou seja, não necessariamente, pela maior presença de carbono, haverá maior biodisponibilidade dos resíduos, uma vez que outros fatores como presença de estruturas inibitórias e/ou relação C/N também influenciam no processo de digestão anaeróbia.

A avaliação dos fenóis totais foi expressa em miligramas equivalentes de ácido gálico por litro, e encontra-se na Tabela 7.

Tabela 7. Concentração média de fenóis nos biorreatores

CONDIÇÃO	CONCENTRAÇÃO (mgEAG/L)
I – Lodo + Óleo	39,84±8,47
II – Lodo	24,44±9,02

Os compostos fenólicos são tóxicos para as etapas finais da digestão anaeróbia (AGUSTINI et al., 2018a, 2018b). No caso dos experimentos realizados, foi possível observar a presença de fenóis em ambas as condições de teste, o que pode ajudar a justificar os resultados obtidos quanto a produção de biogás, uma vez que os fenóis podem ter afetado a atividade dos microrganismos envolvidos no processo de digestão anaeróbia, reduzindo sua eficiência e diminuindo a taxa de degradação da matéria orgânica.

Os espectros infravermelhos apresentaram bandas características dos grupos funcionais presentes nos ensaios de biodegradação, de acordo com a Figura 5.

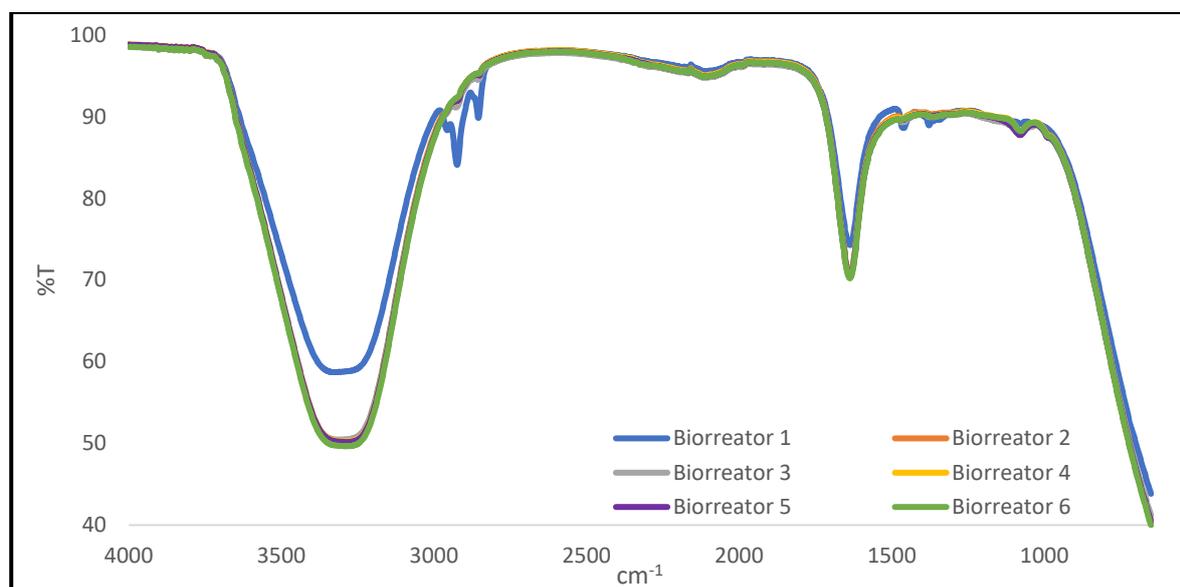


Figura 5. FTIR dos seis ensaios experimentais.

Fonte: a própria autora.

Observam-se diferenças entre os biorreatores das duas condições testadas. Os picos em torno de 1540 cm^{-1} são referentes à vibração simétrica das ligações N–H e C–N, características dos resíduos de couro, conhecida como banda característica de amida no infravermelho. Já o pico em aproximadamente $3000\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ corresponde à vibração de estiramento da ligação O–H, representando a molécula de água.

Para o biorreator 1 (condição I), é possível observar as bandas 2.924 cm^{-1} e 2.872 cm^{-1} , que indicam a presença dos grupos funcionais CH_3 e CH_2 (ZHANG ET AL., 2012), além do comprimento de onda em aproximadamente 1.635 cm^{-1} , típico de ligações C=C (Ozbay et al., 2008). A banda em 1.445 cm^{-1} é peculiar às ligações C-H. Essas ligações provavelmente são características do óleo adicionado a esses ensaios.

4.2 Produção de biogás

Durante o período de detenção hidráulica, que foi de 60 dias, não foi possível realizar medições de volume positivo de biogás gerado, pois a pressão dos gases produzidos não foi suficientemente expressiva para vencer o êmbolo da seringa, e empurrá-lo. Ainda assim, na abertura dos ensaios após o período de incubação, para coleta de amostras a serem analisadas, foi possível observar que os biorreatores estavam pressurizados.

Além disso, para os biorreatores de codigestão anaeróbia (adição de lodo e óleo), notou-se uma coloração esbranquiçada e flocos, indicando a hidrolisação do óleo, como evidenciado pela Figura 6.



Figura 6. Biorreatores após os 60 dias de incubação.
Fonte: a própria autora.

As análises cromatográficas foram realizadas após o tempo de incubação dos biorreatores, e caracterizaram os gases produzidos nos biorreatores, detectando os principais compostos presentes: nitrogênio (N₂), oxigênio (O₂), hidrogênio (H₂), metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂). Os cromatogramas gerados do experimento, para as duas condições experimentais, apresentaram as concentrações de cada gás de acordo com a Tabela 8.

Tabela 8. Porcentagens volumétricas médias determinadas pela análise cromatográfica das amostras nas duas condições experimentais.

COMPONENTE	CONCENTRAÇÃO (PPM)	
	CONDIÇÃO I Lodo + Óleo	CONDIÇÃO II Lodo
H ₂	0,75±0,10	0,35±0,35
O ₂	1,22±0,38	1,09±0,22
N ₂	89,58±10,73	72,46±11,47
CO ₂	8,44±5,96	25,81±11,24
CH ₄	0,00±0	0,29±0,37
TOTAL	100,00	100,00

Quanto a concentração de oxigênio determinada, esta poderia indicar a existência de vazamentos de ar nos cultivos, mas essa hipótese é descartada devido a pressurização observada na abertura dos sistemas. Dessa forma, é possível afirmar que essa presença ocorre, pois, a biodegradação dos ensaios não foi capaz de consumir todo o gás oxigênio presente inicialmente no sistema. Em relação a presença de nitrogênio, ele é considerado um gás inerte porque não reage com outras substâncias dos ensaios de biodegradação.

Apesar das concentrações de metano atingidas serem menores do que o esperado para a produção usual de biogás (50 - 70 %), a presença de metano nos ensaios da condição II confirma o estabelecimento da digestão anaeróbia pelas duas vias metabólicas (acetoclástica e hidrogenotrófica).

Ainda assim, para que a digestão anaeróbia seja considerada plenamente desenvolvida, seria necessário estabelecer uma relação de 60:40 entre o metano e o gás carbônico produzidos, o que não ocorreu em nenhuma das condições experimentais. A presença muito superior de gás carbônico em relação ao metano nos ensaios da condição II, indica, portanto, a ocorrência de acetogênese no sistema, a qual produz esse gás, mas também a inibição parcial da metanogênese.

Essa hipótese é sustentada também pela presença de hidrogênio nos ensaios de ambas as condições. Em uma digestão anaeróbia bem estabelecida, não haveria presença desse gás, que teria sido, na fase de metanogênese, convertido em metano pelas bactérias arqueas metanogênicas hidrogenotróficas. Assim, infere-se que houve inibição parcial dessa fase.

Em relação aos ensaios experimentais da condição I, houve produção de gás carbônico, mas não houve produção de metano. Acredita-se, portanto, que a presença do óleo de engraxe inibiu a metanogênese, bem como inibiu parcialmente as demais fases da digestão anaeróbia.

4.3 Distribuição de Carbono nas fases do biorreator

O pequeno volume reacional dos biorreatores, atrelado a baixa taxa de biodegradação de resíduos durante o período de incubação são dois dos motivos que justificam a baixa produção de gases pelos ensaios experimentais. Consequentemente, a baixa pressão positiva exercida pelo sistema impossibilitou a medição, pelo êmbolo da seringa, do volume de gases gerados.

Ainda assim, através das análises realizadas, foi possível determinar a distribuição de carbono nas fases sólida e líquida (TOC) e gasosa (GC) dos biorreatores após os 60 dias de biodegradação (Figura 7).

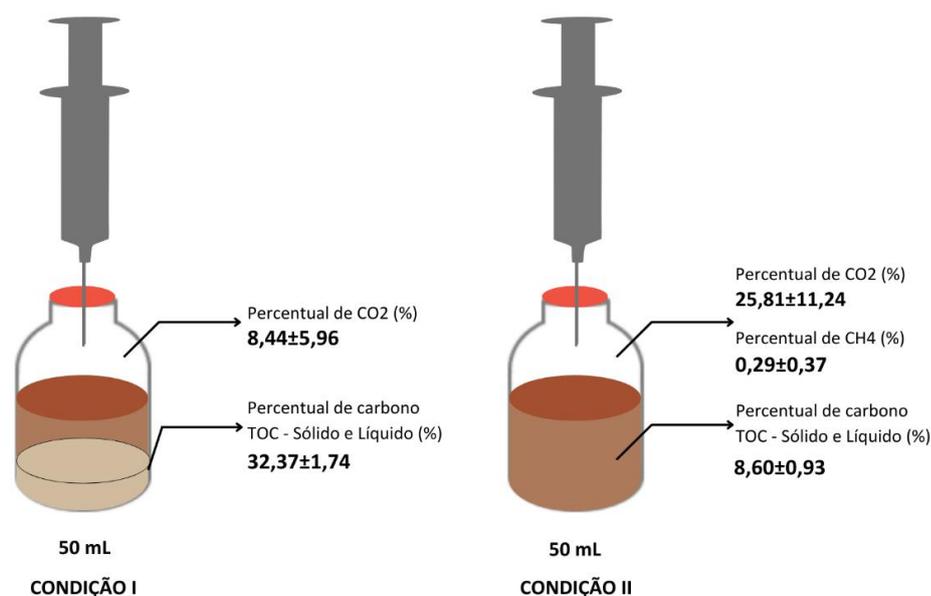


Figura 7. Distribuição média de carbono nas fases dos biorreatores para as duas condições experimentais.

Fonte: a própria autora.

É possível observar diferenças significativas entre as duas condições testadas: os ensaios de codigestão anaeróbia naturalmente apresentam uma carga orgânica maior de sólidos e líquidos, devido a presença do óleo de engraxe, e percentual consideravelmente menor de carbono nos gases, enquanto que, para a condição I, infere-se o contrário.

Isso ocorre justamente pela inibição da digestão anaeróbia do sistema na condição I, que não foi capaz de biodegradar completamente os resíduos. Para os ensaios em condição II, apesar do baixo volume de gases gerados, houve digestão anaeróbia bem estabelecida, com presença de metano (CH_4) e um percentual maior de gás carbônico (CO_2), confirmando a hipótese de que o óleo de engraxe possui em sua composição, moléculas inibitórias ao sistema.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

É reconhecida a importância dos estudos referentes a medidas tecnológicas capazes de combater os problemas ambientais decorrentes dos resíduos sólidos oriundos da indústria coureira. Após a realização dos experimentos e análise dos resultados, é possível afirmar que a digestão anaeróbia é capaz de degradar resíduos da indústria do couro. Além disso, comprovou-se, para a condição II, a geração de metano no período de incubação dos biorreatores, o que confirma o possível aproveitamento energético desse tratamento.

Ainda assim, esse tratamento apresenta limitações quando a geração de biogás, visto o baixo teor de metano produzido. Acredita-se que esse resultado foi causado por alguns fatores principais como: (I) a presença de fenóis no lodo de tratamento primário utilizado, sendo esses comprovadamente inibitórios em fases da biodegradação, (II) tempo e condições limitadas para a realização do estudo e, especificamente para os ensaios da condição I (III), presença de componentes no óleo de engraxe capazes de inibir a principal fase da digestão anaeróbia, a metanogênese.

Nesse sentido, destacam-se as seguintes sugestões de trabalhos futuros, a fim de consolidar a codigestão anaeróbia como alternativa eficaz para o tratamento de resíduos oleosos da indústria coureira:

- Realizar ensaios com maior período de detenção hidráulica e em uma escala de maior volume reacional, com possibilidade de medição de volume de biogás produzido;
- Realizar um pré-tratamento no óleo de engraxe utilizado, a fim de que este apresente uma matéria orgânica mais prontamente disponível (hidrolisada), bem como reduza sua toxicidade;
- Obter uma relação C/N ótima da mistura, através de combinação adequada de resíduos, testando diferentes teores de adição de óleo de engraxe.

REFERÊNCIAS

- ABIOGAS, Associação Brasileira de Biogás e de Biometano. 2023. Disponível na internet: <https://abiogas.org.br/>. Acesso em 05/08/2023.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. Resíduos Sólidos: Classificação: NBR 10.004:2004. Pg.2-5, Rio de Janeiro, 2004.
- ADU-GYAMFI, N.; RAVELLA, S. R.; HOBBS, P. J. Optimizing anaerobic digestion by selection of the immobilizing surface for enhanced methane production. *Bioresource Technology*, 120, 248-255, 2012.
- AGUSTINI, C. B. Isolamento microbiano na biodegradação de resíduos de curtumes. 128 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
- AGUSTINI, C. B. et al. Biogas production for anaerobic co-digestion of tannery solid wastes under presence and absence of the tanning agent. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 130, p. 51–59, 2018a.
- AGUSTINI, C. B. et al. 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, 2018b.
- AGUSTINI, C. B.; GUTTERRES, M. The Range of Organic Solid Wastes from Anaerobically Digested Tanneries. In: ARTEMIO, A. V. AND N. (Ed.). *Biogas: Production, Applications and Global Developments*. 1. ed. Nova York: Nova Science Publishers, 2017.
- ANANIAS, E. A.; PACCA, S. A. Tecnologias Ambientais para Curtumes e sua Adequação como Projetos do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL). *Anais do 2º International Workshop Advances in cleaner production*, São Paulo, 20 a 22 maio 2009. p. 1-10.
- ANGELI, J. T. S. K. Implicação ambiental no uso do composto de lodo de curtume em aplicação agrícola. (2021). Dissertação (Mestrado em Ciência Ambiental) - Instituto de Energia e Ambiente, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- APPELS, L.; BAEYENS, J.; DEGRÈVE, J.; DEWIL, R. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 755-781, 2008.
- BACKES, M. G. Avaliação do processo de digestão anaeróbia na geração de energia a partir de dejetos suínos e bovinos de leite com suplementação de glicerina residual bruta oriunda da produção de biodiesel. Dissertação (Mestrado). Curso de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento, Centro Universitário Univates, Lajeado, 2011.
- BAUER, C.; LEBUHN, M.; GRONAUER, A. Mikrobiologische Prozesse in land wirts chaft lichen Biogas an lagen. *Schriftenreihe Der Bayerischen Landesanstaltfür Landwirts chaft*. Bayer is cheLandesanstaltfürLandwirtschaftFreising, 2009.

CEMPRE, Cadastro Central de Empresas. Disponível na internet: <https://cempre.org.br/cempre-review/>. Acesso em 05/08/2023.

CHERNICHARO, C. A. L. Biological Wastewater Treatment Series: Anaerobic Reactors. 4. ed. Londres: IWA Publishing, 2007. p.38.

CICB, Centro das indústrias de curtumes do Brasil. Disponível na internet: http://www.cicb.org.br/?page_id=6369. Acesso em 12/08/2023.

CLAAS, I. C.; MAIA, R. A. M. Manual básico de resíduos industriais de curtume. Senai, 1994.

DAMASCENO, F. R. (2013). Doutorado. Aplicação de Preparado Enzimático e Biosurfactante no Tratamento Anaeróbico de Efluentes com Alto Teor de Gordura. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

DETTMER, 2012. Seleção, isolamento e otimização dos meios de cultivo de microrganismos produtores de enzimas para aplicação ao processamento de peles na etapa de depilação/caleiro. 115 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012

DHAYALAN, K.; FATHIMA, N. N.; GNANAMANI, A.; RAO, J. R.; NAIR, B. U.; RAMASAMI, T. Biodegradability of leathers through anaerobic pathway. Waste Management, 27, 760-767, 2007

EDWIGES, T. et al. Comparison of various pretreatment techniques to enhance biodegradability of lignocellulosic biomass for methane production. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 7, 2019.

EL-SHEIKH, M. A.; SALEH, H. I.; FLORA, J. R.; ABDEL-GHANY, M. R. Biological tannery wastewater treatment using two stage UASB reactors. Desalination, 276, 253-259, 2011.

GEORGACAKIS, D.; SIEVERS, D.; IANNOTTI, E. Buffer stability in manure digester. Agricultural Wastes, v. 4, n. 6, p. 427-441, 1982.

GHEORGHE, L. et al. Influence of energy characteristics of biogas obtained by anaerobic fermentation of animal proteins on combustion performance. IEEEExplore, out. 2017.

GUTTERRES, M.; MELLA, B. Chromium in Tannery Wastewater. In: SHARMA, S. Heavy metals in water: presence, removal and safety. PDF eISBN: 978-1-78262-017-4, 2015.

SANTOS, L. M., GUTERRES, M e MORTARI, T. C. Óleos de engraxe. ABQTIC. Revista do Couro. ISSN 0103-5827. Estância Velha: n.181, jan-fev 2006. p. 90-97

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.

HU, J.; XIAO, Z.; ZHOU, R.; DENG, W.; MA, S. Ecological utilization of leather tannery waste with circular economy model. Journal of Cleaner Production, Knoxville, v. 19, n. 2-3, p. 221-228, jan./fev. 2011.

JUNG, S. et al. Upgrading biogas into syngas through dry reforming. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 143, 2021.

KARAKASHEV, D.; BATSTONE, D.; ANGELIDAKI, I. Influence of environmental conditions on methanogenic compositions in anaerobic biogas reactors. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 71, p. 331–338, 2005.

KHALID, A.; ARSHAD, M.; ANJUM, M.; MAHMOOD, T.; DAWSON, L. The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Management*, 31, 1737-1744, 2011

KIPPER, E. Tratamento enzimático e produção de biogás por resíduos sólidos de curtumes. 109 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013

KUMAR, A.; SAMADDER, S. R. Performance evaluation of anaerobic digestion technology for energy recovery from organic fraction of municipal solid waste: A review. *Energy*, v. 197, n. 117253, 2020.

LABATUT, R.; ANGENENT, L.; SCOTT, N. Conventional mesophilic vs. thermophilic anaerobic digestion: a trade-off between performance and stability? *Water Res*, v. 53, p. 249–258, 2014

LASTELLA, G.; TESTA, C.; CORNACCHIA, G.; NOTORNICOLA, M.; VOLTASIO, F.; SHARMA, V. K. Anaerobic digestion of semi-solid organic waste: biogas production and its purification. *Energy Conversion and Management*, 43, 63-75, 2002

LEAL, O. B. R. Análise Técnica, Econômica e de Tendências da Indústria do Couro Brasileira e da sua Relação com a Indústria Química. Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

LFU, Bay L. FÜR U. Biogashandbuch Bayern. Biogas hand buch Bayern: Materialienband (in German) = BAY LFU. The Bavarian Biogas Handbook: A volume 86 of material. Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, Institut für Landtechnik und Tierhaltung, 2007.

LI, Y.; PARK, S. Y.; ZHU, J. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 821-826, 2011.

MATA-ALVAREZ, J.; MACÉ, S.; LLABRÉS, P. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology*, 74, 3-16, 2000.

MEESTER, S. D.; DEMEYER, J.; VELGHE, F.; PEENE, A.; LANGENHOVE, H. V.; DEWULF, J. The environmental sustainability of anaerobic digestion as a biomass valorization technology. *Bioresource Technology*, 121, 396-403, 2012.

MONTEIRO, M. R. (2015). Mestrado. PRODUÇÃO DE BIOGÁS A PARTIR DA BIODIGESTÃO ANAERÓBIA DE MANIPUEIRA E LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO. Universidade Federal de Pernambuco, Recife

MPOFU, A. B.; OYEKOLA, O. O.; WELZ, P. J. Co-digestion of tannery waste activated sludge with slaughterhouse sludge to improve organic biodegradability and biomethane generation. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 131, p. 235–245, 2019.

NESHAT, S. A. et al. Anaerobic co-digestion of animal manures and lignocellulosic residues as a potent approach for sustainable biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 79, p. 308–322, 2017.

NOGUEIRA, L. A. H. *Biodigestão: a alternativa energética*. 1. ed. São Paulo: Nobel, 1986. 93 p.

OLIVEIRA, R. D. *Geração de energia elétrica a partir do biogás produzido pela fermentação anaeróbica de dejetos em abatedouro e as possibilidades no mercado de carbono*. 2009. 98 f. Monografia (Graduação em Engenharia Elétrica) – Coordenadoria de Engenharia Elétrica, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009

PACHECO, J. W. F; Curtume, Série P+L. *Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB*, 76 p., São Paulo, 2005.

PASTOR L.; RUIZ L.; PASCUAL A.; RUIZ B. Co-digestion of used oils and urban landfill leachates with sewage sludge and the effect on the biogas production, *Applied Energy*, n.107, p.438–445, 2013.

PECORA, V.; *Implantação de uma unidade demonstrativa de geração de energia elétrica a partir do biogás de tratamento do esgoto residencial da USP: Estudo de Caso*. 2006. 153 f. Dissertação (Mestrado em Energia) – Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

PELLERA, F. M.; GIDARAKOS, E. (2017). Anaerobic digestion of solid agroindustrial waste in semi-continuous mode: evaluation of monodigestion and co-digestion systems. *Waste Management* 68, 103–119.

PROSAB: Programa de Pesquisas em Saneamento Básico; Rede Cooperativa de Pesquisas/ Digestão Anaeróbica de Resíduos Orgânicos e Aproveitamento de Biogás. Coordenador: Cassini, S. T., 2003.

RAMÍREZ-SÁENZ, D.; ZARATE-SEGURA, P. B.; GUERRERO-BARAJAS, C.; GARCÍAPEÑA, E. I. H₂S and volatile fatty acids elimination by biofiltration: Clean-up process for biogas potential use. *Journal of Hazardous Materials* 163, p. 1272–1281.

RODRIGUES, J. P. *Efeito da Adição de Óleo e Lipase Sobre a Biodigestão Anaeróbica de Dejetos Suínos*. Dissertação (Mestrado). Curso de Pós Graduação em Zootecnia, Universidade Federal da Grande Dourados – UFGD, Dourados, 2012

ROMERO-GÜIZA, M. S. et al. The role of additives on anaerobic digestion: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 58, p. 1486–1499, 2016.

SAIDU M.; YUZIR A.; SALIM M. R.; SALMIATI; AZMAN S.; ABDULLAH N. Influence of palm oil mill effluent as inoculum on anaerobic digestion of cattle manure for biogas production, *Bioresource Technology*, 2013

SEBRAE, Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. 2023. Disponível na internet: <https://www.sebrae.com.br/sites/PortalSebrae>. Acesso em 05/08/2023.

SILVA, A. G. da. Codisposição de Lodo de Esgoto Sanitário e Resíduos Sólidos Vegetais Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) UFPB/UEPB/PRODEMA, Campina Grande, 111p. 2007.

SILVA, F. A. da. Caracterização e análise de viabilidade do bloco confeccionado a partir da reciclagem de resíduos couro oriundos da indústria coureiro calçadista de França/SP. Universidade de São Paulo. Instituto de Arquitetura e Urbanismo. Programa de pós-graduação em Arquitetura e Urbanismo. São Carlos, 2019.

SILVA, C. A. B. da. Aproveitamento Energético de Resíduos Sólidos de Curtume. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2022 .

SIMIONI, T. Digestão anaeróbia de resíduos sólidos da indústria coureira, co-digestão com resíduos agrícolas e utilização de digestato em cultivo agrícola. 220 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2021.

TANG, Y. et al. Conversion of tannery solid waste to an adsorbent for high-efficiency dye removal from tannery wastewater: A road to circular utilization. *Chemosphere*, v. 263, 2021.

VILLELA & SILVEIRA 2005 - VILLELA, I. A. C.; SILVEIRA, J. L. Aspectos Técnicos da Produção de Biogás em um Laticínio. *Revista Janus*, Lorena SP, v. 2, n. 2, p. 99-107, 2004.

WU et al., 2021 - WU, D. et al. Commercial biogas plants: Review on operational parameters and guide for performance optimization. *Fuel*, v. 303, n. 121282, 2021

XAVIER, A. C.; JÚNIOR, J. L.; Parâmetros de dimensionamento para biodigestores batelada operados com dejetos de vacas leiteiras com e sem uso de inóculo. *Engenharia Agrícola*. Associação Brasileira de Engenharia Agrícola, v. 30, n. 2, p. 212-223, 2010.

ZHU C.; ZHANG J.; TANG Y.; XU Z.; SONG R. Diversity of methanogenic archaea in a biogasreactor fed with swine feces as the mono-substrate by mcrA analysis, *Microbiological Research* n.166, p.27-35, 2011.