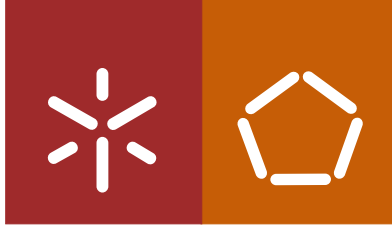




Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Tânia Marisa Teixeira Neves

**Produção de metano a partir de
cortiça contaminada com óleos vegetais**



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Tânia Marisa Teixeira Neves

**Produção de metano a partir de
cortiça contaminada com óleos vegetais**

Dissertação de Mestrado
Mestrado Integrado em Engenharia Biológica
Ramo Tecnologias Ambientais

Trabalho efetuado sob a orientação da
Doutora Ana Júlia Viana Cavaleiro
e co-orientação da
Doutora Diana Zita Machado de Sousa

outubro de 2014

Autor Tânia Marisa Teixeira Neves

Email taniamtneves@gmail.com

Título

Produção de metano a partir de cortiça contaminada com óleos vegetais

Methane production from cork contaminated with vegetable oils

Orientadores

Doutora Ana Júlia Viana Cavaleiro

Doutora Diana Zita Machado de Sousa

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITO DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, Outubro de 2014

Agradecimentos

Gostaria de expressar a minha gratidão às pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho e estiveram presentes nesta fase importante da minha vida.

Desde já, um muito obrigado à Corticeira Amorim, à ETAR do Freixo e ao Sr. Vilaça pela contribuição para este projeto disponibilizando os resíduos indispensáveis á realização do mesmo.

À orientadora, Doutora Ana Júlia Cavaleiro, pela orientação indispensável na realização desta dissertação, pela confiança e pela liberdade com que me deixou conduzir este projeto. Obrigada pela disponibilidade mesmo nas fases mais difíceis, pela atenção e pelos ótimos conselhos e ensinamentos. À co-orientadora, Doutora Diana Sousa, pela oportunidade, pela disponibilidade e pela orientação no caminho a seguir para o desenvolver de um projeto interessante.

À Doutora Madalena Alves, pelas condições disponibilizadas para a realização deste projeto e pela oportunidade de experimentar o bom ambiente que se pode sentir no LBA. Obrigada pela disponibilidade, pelo apoio e pelas sugestões.

Ao Sr. Santos e à Eng^a Madalena, pela constante disponibilidade em ajudar a resolver aqueles problemas que surgem sempre quando menos esperamos.

Aos colegas do LBA, pelo bom ambiente, companheirismo, pelo apoio e pelo ótimo acolhimento e integração no funcionamento do laboratório. Em especial à Ana Guedes, pelo apoio e disponibilidade nos momentos mais difíceis.

A todos os colegas de curso, por terem estado presentes nos bons e maus momentos, obrigada pela confiança e encorajamento constantes.

Aos meus amigos, sempre presentes e dispostos a dar uma ajuda. Obrigada pelas longas conversas de motivação, pela paciência e pelo carinho com que sempre me ouviram falar sobre este projeto e sobre as dificuldades destes anos de estudo. Obrigada por serem os melhores.

Por fim, agradeço às pessoas mais importantes da minha vida, aos meus pais, irmão e namorado, a quem dedico esta dissertação. Obrigado por sempre me encorajarem e por me terem possibilitado este momento. Agradeço o carinho, os conselhos e a preocupação constante. Obrigado pela confiança que sempre depositaram em mim.

A todos quantos fizeram parte desta fase importante da minha vida e marcaram a minha experiência académica um muito obrigada!



FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CIÊNCIA

Este trabalho foi financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Fatores de Competitividade – COMPETE, e por Fundos Nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia, no âmbito dos projetos com referência FCOMP-01-0124-FEDER-014784 (Referência FCT: PTDC/EBB-EBI/114364/2009) e FCOMP-01-0124-FEDER-027917 (Referência FCT: PTDC/AAG-TEC/3428/2012)

Sumário

Os derrames de óleo vegetal, embora pouco divulgados, constituem um grave problema ambiental. Este tipo de acidentes ocorre com frequência na translação deste produto entre diferentes países e no próprio armazenamento. A cortiça, matéria-prima com grande importância económica, social e ambiental em Portugal, tem elevada capacidade de reter óleos vegetais e que pode, portanto, ser utilizada no local da ocorrência destes acidentes. O resíduo resultante (cortiça impregnada com óleo) é facilmente recolhido do local, sendo no entanto necessário o seu tratamento posterior. A procura por soluções ecologicamente mais sustentáveis de tratamento deste resíduo, aliada à procura de combustíveis alternativos, capazes de colmatar o aumento de consumo de combustíveis fósseis, fazem da digestão anaeróbia uma potencial alternativa à incineração, tratamento atualmente aplicado ao resíduo de cortiça contaminada com óleos.

O objetivo do presente trabalho é avaliar o efeito da adição de um resíduo de cortiça contaminada com óleo de girassol a processos de digestão anaeróbia (co-digestão). Para tal, fez-se uma caracterização do resíduo de cortiça contaminada, e dos substratos chorume ou lamas provenientes de uma estação de tratamento de águas residuais (ETAR). Depois, em ensaios de biodegradabilidade, comparou-se a produção de metano obtida na digestão de chorume ou lamas de ETAR, na presença ou ausência do resíduo de cortiça contaminada com óleo. Testaram-se cinco concentrações diferentes deste resíduo, equivalentes a concentrações de óleo (em CQO) entre 200 e 1000 g·m⁻³. A ausência de efeitos inibitórios da cortiça sobre os processos de digestão anaeróbia foi verificada em ensaios controlo preparados sem adição de óleo. Paralelamente, avaliou-se a capacidade do chorume e lamas de ETAR para converterem o óleo de girassol a metano na ausência de cortiça.

Nos ensaios de co-digestão com chorume e cortiça contaminada com óleo verificou-se um aumento na produção cumulativa máxima de metano pela adição do resíduo, sendo esse aumento proporcional à quantidade de resíduo adicionado e atingindo o valor máximo de 41 % nos ensaios com maior quantidade de resíduo adicionado. Em semelhança, nos ensaios com lamas de ETAR verificou-se que a adição de cortiça contaminada promoveu um aumento na produção cumulativa máxima de metano que variou entre 34-101 %. Em suma, pode concluir-se que a adição esporádica de resíduos de cortiça contaminada com óleo vegetal durante o tratamento anaeróbio de chorume ou lamas de ETAR aumenta significativamente a produção de metano do processo, sendo que as lamas de ETAR se mostraram mais eficientes na conversão deste resíduo a metano que o chorume.

Abstract

Vegetable oil spills, although less perceived than mineral oil spills, cause deleterious effects on ecosystems and constitute a serious environmental problem. These accidents occur frequently during storage and in the transportation of oils among different countries. Cork, a material with great economic, social and environmental importance in Portugal, has characteristics that permit it to be a sorbent with high capacity for retaining vegetable oils, and can be used directly on site as a biosorbent when this type of accidents occurs. The residue (cork impregnated with oil) is easily removed, however a further treatment is needed. The search for more sustainable treatment solutions for this waste, associated with the search for alternative fuels, able to bridge the increasing consumption of fossil fuels, point anaerobic digestion as a potential alternative to incineration, treatment currently applied to the oil-contaminated cork.

This study aims to evaluate the effect of adding cork contaminated with sunflower oil to anaerobic digestion processes (co-digestion). For that, the contaminated cork and the substrates cow manure or sludge from a wastewater treatment plant (WWTP) were characterized. Biodegradability assays were prepared with manure or sludge in the presence of five different concentrations of oil-contaminated cork, equivalents to oil concentrations (in COD) between 200 and 1000 g·m⁻³. Methane production was measured and compared with the methane obtained from the digestion of manure or sludge (without the cork waste). The absence of inhibitory effects of cork on the anaerobic digestion processes was verified in control assays prepared without the oil. In parallel, the ability of manure or sludge to convert sunflower oil into methane was also evaluated.

Maximum cumulative methane production obtained from the co-digestion of cow manure and oil-contaminated cork increased with the amount of waste added, reaching a maximum value of 41 % in the assays amended with the higher amount of residue tested. Similarly, in the WWTP sludge assays the addition of oil-contaminated cork promoted an increase in the maximum cumulative methane production that varied between 34-101 %. In conclusion, the sporadic addition of cork contaminated with vegetable oil during anaerobic digestion of manure or sludge increases significantly the methane production of the process, being the tested sludge more efficient in the conversion of this waste into methane than manure.

Índice

| | |
|--|----|
| 1 Introdução e objetivos | 1 |
| 1.1 Enquadramento e motivação | 2 |
| 1.2 Digestão anaeróbia de lípidos..... | 3 |
| 1.3 Resíduo de cortiça contaminada com óleo | 6 |
| 1.3.1 Derrames de óleo vegetal | 6 |
| 1.3.2 Utilização de cortiça como absorvente/adsorvente de derrames de óleos vegetais | 7 |
| 1.4 Objetivos | 10 |
| 2 Materiais e métodos..... | 11 |
| 2.1 Origem e caracterização do resíduo de cortiça..... | 12 |
| 2.2 Caracterização dos substratos..... | 12 |
| 2.2.1 Testes de atividade metanogénica específica | 12 |
| 2.3 Ensaio de biodegradabilidade | 13 |
| 2.4 Métodos Analíticos..... | 15 |
| 2.4.1 Quantificação de AGCL e AGCM livres | 15 |
| 2.4.2 Quantificação de TAG..... | 15 |
| 2.4.3 Determinação dos Ácidos Gordos Voláteis (AGV)..... | 16 |
| 2.4.4 Determinação da composição do biogás produzido | 16 |
| 2.5 Análise estatística | 16 |
| 3 Resultados..... | 17 |
| 3.1 Caracterização do granulado de cortiça e do óleo de girassol | 18 |
| 3.2 Caracterização dos substratos..... | 19 |
| 3.3 Ensaio de biodegradabilidade | 19 |
| 3.3.1 Ensaio de biodegradabilidade com chorume..... | 19 |
| 3.3.2. Ensaio de biodegradabilidade com lamas de ETAR | 22 |
| 4 Conclusões..... | 25 |
| Conclusões..... | 26 |
| Referências bibliográficas | 27 |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Esquema ilustrativo das principais etapas do processo de digestão anaeróbia; 1 - hidrólise, 2- acidogénese, 3- acetogénese, 4- metanogénese (adaptado de Alves, 1998). | 4 |
| Figura 2 - Representação esquemática da acumulação de AGCL num reator a operar em contínuo, flotação e "washout" das lamas e produção de metano em ensaios "batch" resultante da degradação dos AGCL associados às lamas. | 5 |
| Figura 3 - Células de cortiça observadas por microscopia eletrónica antes (A) e após (B) absorção/adsorção de óleo (adaptado de Pintor et al., 2012 e Corticeira Amorim, 2009). 10 | |
| Figura 4 - Produção cumulativa de metano nos ensaios com chorume e cortiça contaminada com óleo: Br (⊕), CO-200 (✖), CO-400 (⊕), CO-600 (⊕), CO-800 (⊕) e CO-1000 (⊕). Os símbolos representam os valores obtidos experimentalmente com os respetivos erros padrão (n=3). | 20 |
| Figura 5 - Produção cumulativa de metano nos ensaios de controlo com chorume e óleo de girassol (a) ou cortiça não contaminada (b). Br (-), O-200 (⊗), O-400 (●), O-600 (▲), O-800 (◆), O-1000 (■), C-200 (✖), C-400 (⊙), C-600 (Δ), C-800 (◇) e C-1000 (□). Os símbolos representam os valores obtidos experimentalmente com os respetivos erros padrão (n=3). | 21 |
| Figura 6 - Produção cumulativa de metano nos ensaios de controlo com lamas de ETAR e óleo de girassol (a) ou cortiça não contaminada (b). Br (-), O-200 (⊗), O-400 (●), O-600 (▲), O-800 (◆), O-1000 (■), C-200 (✖), C-400 (⊙), C-600 (Δ), C-800 (◇) e C-1000 (□). Os símbolos representam os valores obtidos experimentalmente com os respetivos erros padrão (n=3). | 22 |
| Figura 7 - Produção cumulativa de metano nos ensaios com lamas de ETAR e cortiça contaminada com óleo: Br (⊕), CO-200 (✖), CO-400 (⊕), CO-600 (⊕), CO-800 (⊕) e CO-1000 (⊕). Os símbolos representam os valores obtidos experimentalmente com os respetivos erros padrão (n=3). | 23 |

Índice de tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Exemplos de derrames de óleos vegetais reportados à EPA (EPA, 2011) | 8 |
| Tabela 2 - Composição química da cortiça (Corticeira Amorim, 2009)..... | 8 |
| Tabela 3 - Condições experimentais aplicadas nos ensaios de biodegradabilidade | 14 |
| Tabela 4 - Caracterização do granulado de cortiça utilizado no presente estudo | 18 |
| Tabela 5 - Composição em AGCL presentes nos TAG do óleo vegetal de girassol utilizado nos ensaios de biodegradabilidade..... | 18 |
| Tabela 6 - Caracterização dos substratos utilizados nos ensaios de biodegradabilidade em termos de sólidos totais e voláteis, e atividade metanogénica específica em acetato ou H ₂ /CO ₂ | 19 |
| Tabela 7 - Valores máximos de produção de metano nos ensaios de biodegradabilidade com chorume na ausência ou presença de cortiça contaminada, óleo vegetal ou cortiça pura | 21 |
| Tabela 8 - Rendimentos em metano obtidos nos ensaios de biodegradabilidade realizados com chorume na presença de cortiça contaminada ou de óleo de girassol | 22 |
| Tabela 9 - Valores máximos de produção de metano nos ensaios de biodegradabilidade com lamas de ETAR na presença de cortiça contaminada, óleo vegetal ou cortiça pura.. | 24 |
| Tabela 10 - Rendimentos em metano obtidos nos ensaios de biodegradabilidade realizados com lamas de ETAR na presença de cortiça contaminada ou de óleo de girassol | 24 |

Lista de siglas e abreviaturas

| | |
|-------|--|
| AGCL | Ácidos gordos de cadeia longa |
| AGCM | Ácidos gordos de cadeia média |
| AGV | Ácidos gordos voláteis |
| AME | Atividade metanogénica específica |
| ANOVA | Análise de variância |
| CQO | Carência química em oxigénio |
| CG | Cromatografia gasosa |
| DA | Digestão anaeróbia |
| ETAR | Estação de tratamento de águas residuais |
| FID | Detetor de ionização de chama |
| HPLC | Cromatografia líquida de alta eficiência |
| PTN | Condições de pressão e temperatura normais |
| SV | Sólidos voláteis |
| ST | Sólidos totais |
| TAG | Triacilglicerídeos |

1 | Introdução e objetivos

- 1.1 Enquadramento e motivação
- 1.2 Digestão anaeróbia de lípidos
- 1.3 Resíduo de cortiça contaminada com óleo
 - 1.3.1 Derrames de óleo vegetal
 - 1.3.2 Utilização de cortiça como absorvente/adsorvente de derrames de óleos vegetais
- 1.4 Objetivos

1.1 Enquadramento e motivação

Acompanhando o crescimento exponencial da população a nível mundial e a procura constante por melhor qualidade de vida, o uso e transporte de óleos vegetais tem vindo a aumentar. Esta transação entre diferentes países comporta um risco acrescido de acidentes, com derrame dos óleos transportados. Efetivamente, embora pouco divulgados, os derrames de óleos vegetais não são raros e têm sido descritos diversos episódios com consequências graves sobre os ecossistemas, nomeadamente toxicidade e mutagénese (Mudge, 1995). A aplicação de sistemas de contenção e tratamento rápidos e eficazes tem assim uma importância fundamental na preservação da qualidade do ambiente.

Uma das estratégias possíveis para o tratamento destes derrames é a adição de materiais sorventes que facilitam a remoção do óleo do local contaminado. Estes materiais podem ser inorgânicos (ex.: vermiculite, diatomite), orgânicos (turfa e cortiça, por exemplo) ou sintéticos (polipropileno) (Teas et al., 2001). A aplicação da cortiça como sorvente tem sido promovido pela Corticeira Amorim, com o seu produto comercial CorkSorb. Este produto possui uma capacidade máxima de absorção em óleo de 9,43 L·Kg⁻¹ e a absorção é praticamente instantânea (cerca de 15 s) (Silva e Reis, 2007).

O material impregnado de óleo é facilmente removido do local do acidente, mas constitui um resíduo que deve ser posteriormente tratado. Um dos tratamentos possíveis para o resíduo (cortiça contaminada com óleos vegetais), e atualmente mais utilizado, é a incineração. No entanto, outra alternativa possível e mais ecológica é a sua valorização por digestão anaeróbia (DA). A digestão anaeróbia tem sido muito utilizada no tratamento de resíduos e águas residuais, aliando a depuração dos efluentes/resíduos com a produção de energia na forma de biogás (Esposito et al., 2012). O biogás produzido é considerado uma energia limpa, barata e com larga aplicabilidade. Sendo produzido a partir de resíduos orgânicos, a sua combustão é considerada neutra relativamente à emissão de dióxido de carbono (Kashani, 2009). O potencial de produção de biogás a partir de óleos e gorduras é muito elevado, devido ao facto destes compostos serem constituídos essencialmente por longas cadeias de átomos de carbono e hidrogénio. Este valor energético dos lípidos pode ser explorado em processos de codigestão, uma vez que a adição de resíduos ricos em lípidos a processos de digestão anaeróbia aumenta significativamente o balanço energético líquido do sistema (Alves et al., 2009).

Neste trabalho pretende-se avaliar o potencial para aumentar a produção de metano por adição de cortiça contaminada com óleo vegetal em processos de codigestão de resíduos, nomeadamente lamas provenientes de uma estação de tratamento de águas residuais (ETAR) ou chorume.

1.2 Digestão anaeróbia de lípidos

Os lípidos constituem um vasto grupo de moléculas orgânicas caracterizadas por serem insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. De entre estes, os óleos e gorduras são ésteres de ácidos carboxílicos derivados de um único álcool, o glicerol, e surgem frequentemente na forma de triacilgliceróis (TAG). Os ácidos carboxílicos podem ser saturados (sem ligações duplas) ou insaturados (quando contém uma ou mais ligações duplas por molécula). Estas moléculas têm um alto potencial para a produção de biogás devido ao elevado número de átomos de Carbono e Hidrogénio.

A digestão anaeróbia é um processo biológico, que ocorre na ausência de oxigénio, no qual a matéria orgânica é convertida maioritariamente a metano e dióxido de carbono. As várias fases do processo de digestão anaeróbia de lípidos são efetuadas por diferentes grupos tróficos de microrganismos, que interagem de forma complexa. A figura 1 apresenta um esquema representativo das diferentes fases envolvidas neste processo.

A primeira fase da digestão anaeróbia é a hidrólise, na qual as bactérias hidrolíticas transformam as moléculas mais complexas presentes no resíduo em moléculas mais simples, por ação de enzimas extracelulares. No caso dos lípidos, estes compostos são convertidos em ácidos gordos de cadeia longa (AGCL) e glicerol. Em seguida, as bactérias fermentativas convertem os intermediários a ácidos gordos voláteis (AGV), H_2 e CO_2 . Após este passo, as bactérias acetogénicas metabolizam os AGCL e os AGV produzindo principalmente acetato, propionato, H_2 e CO_2 . Como estas reações requerem uma baixa pressão parcial de H_2 (cerca de 10^{-4} atm) de forma a serem termodinamicamente viáveis, são obrigatoriamente relacionadas com microrganismos consumidores de H_2 , e microrganismos consumidores de acetato. Em condições metanogénicas o consumo destes compostos é efetuado por microrganismos metanogénicos hidrogenotróficos e acetoclásticos, respetivamente, com formação de CH_4 e CO_2 (Salminen e Rintala, 2002).

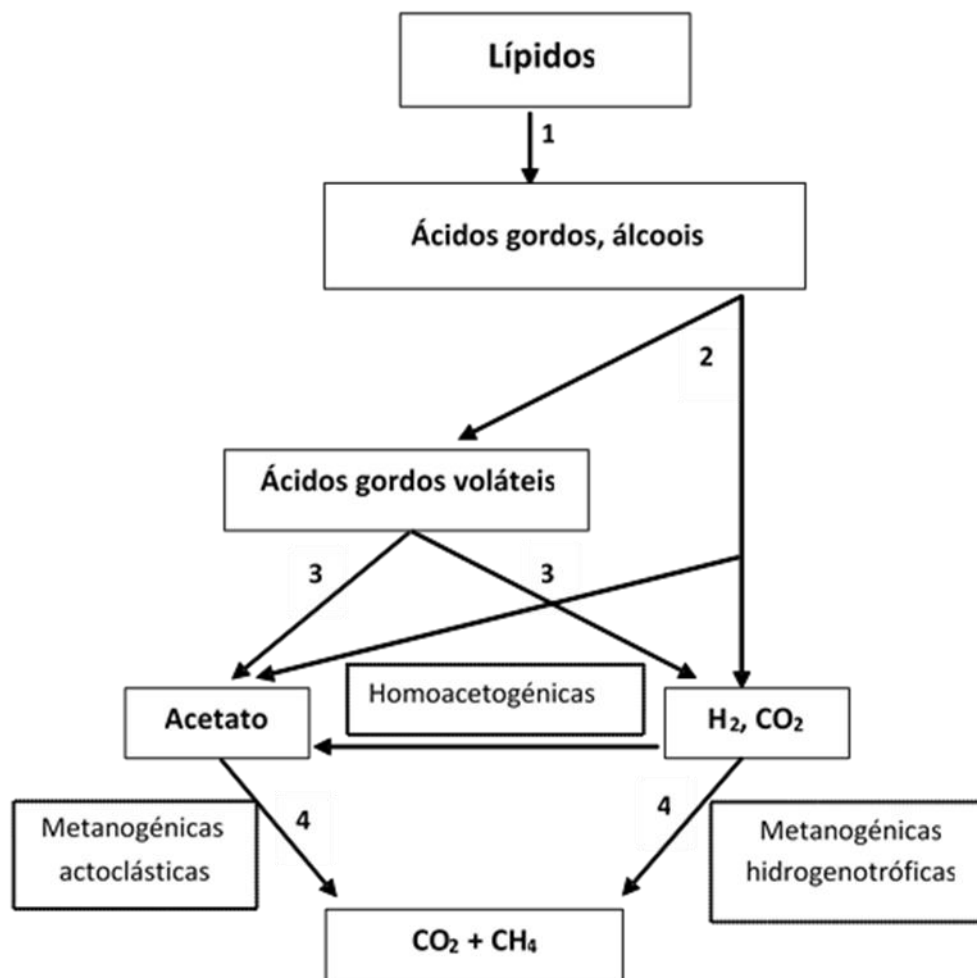


Figura 1 - Esquema ilustrativo das principais etapas do processo de digestão anaeróbia; 1 - hidrólise, 2- acidogênese, 3- acetogênese, 4- metanogênese (adaptado de Alves, 1998).

Apesar do elevado potencial teórico de produção de biogás associado à digestão anaeróbia de lipídios, diversos problemas operacionais têm limitado a conversão dos lipídios a metano em sistemas de tratamento em contínuo, principalmente devido à adsorção dos AGCL à biomassa. Os AGCL resultam da hidrólise dos lipídios e tendem a envolver a biomassa, “encapsulando-a”, tornando-se leve e flutuante. Neste caso, a perda de lamas por flotação e conseqüente "washout" leva ao insucesso do sistema de tratamento (Alves et al., 2009). Por outro lado, a inibição das arqueas metanogênicas, principalmente das metanogênicas acetoclásticas, provoca a diminuição ou mesmo o cessar da produção de metano. Assim, durante muitos anos pensou-se que a digestão anaeróbia de lipídios não era viável.

Contudo, contrariando essa teoria, Pereira et al. (2003, 2004, 2005) vêm provar que a inibição dos microrganismos anaeróbios, quando expostos a concentrações elevadas

de AGCL durante um longo período de tempo, não é permanente nem irreversível. Quando se incubou em frascos fechados as lamas provenientes de um reator operado em contínuo com ácido oleico durante um período de tempo longo, e no qual a produção de metano já era baixa, verificou-se uma alta produção de metano sem adição de qualquer substrato externo. A produção de metano provém dos AGCL acumulados nas lamas do reator, mostrando que a inibição das lamas não é permanente nem irreversível. Todo este processo está representado esquematicamente na figura 2 (adaptado de Alves et al., 2009).

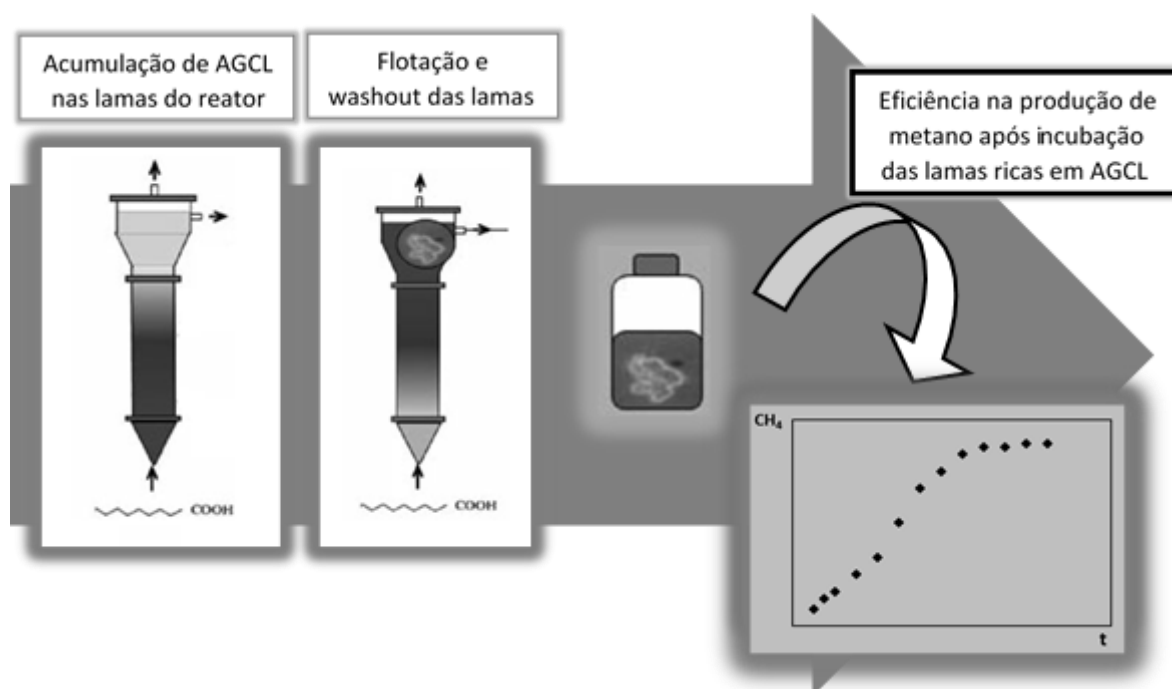


Figura 2 - Representação esquemática da acumulação de AGCL num reator a operar em contínuo, flotação e "washout" das lamas e produção de metano em ensaios "batch" resultante da degradação dos AGCL associados às lamas.

O sucesso da conversão em contínuo dos lípidos a metano depende então de um correto equilíbrio entre a acumulação e a degradação dos AGCL: a acumulação dos AGCL na biomassa é essencial para que a sua biodegradação ocorra, mas não poderá ser excessiva sob risco de bloquear o processo e obrigar à sua interrupção. Em sistemas de tratamento de águas residuais, Pereira et al. (2004) sugerem o valor de $1 \text{ Kg} \cdot \text{Kg}^{-1}$ como a concentração mássica específica de AGCL (expressa em CQO) que permite uma taxa máxima de mineralização do substrato.

Em processos de codigestão de resíduos, tem-se verificado que a adição de uma porção de lípidos ao processo de digestão anaeróbia de resíduos orgânicos aumenta de forma significativa a produção de energia (Alves et al., 2009). Contudo, essa adição

deverá ser controlada, como mostra o estudo de Neves et al. (2009a). A adição de pulsos de um resíduo rico em lípidos, proveniente de uma indústria de conservas de peixe, à DA de chorume e resíduos de comida melhorou o rendimento em metano do processo. A concentração limite de óleo (expressa em CQO) para melhorar a produção de metano no processo de digestão foi de $12 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$, correspondente a uma alimentação contínua de resíduo de comida na proporção de 10 % do volume de chorume, com pulsos intermitentes de óleo numa razão de volume de 5 % em relação ao volume de chorume. Uma alimentação com pulsos de óleo (em CQO) de $18 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ induziu uma inibição persistente do processo, detetada pela diminuição do pH até um mínimo de 6,5 e um aumento da CQO solúvel e AGV. Este estudo vem provar, portanto, que a adição de lípidos a um substrato leva a um aumento significativo na produção de metano, desde que esses pulsos sejam controlados e em concentrações não inibitórias (Neves et al., 2009a).

1.3 Resíduo (cortiça contaminada com óleo)

Após a sorção do óleo pela cortiça é gerado um resíduo que necessita de tratamento posterior. Atualmente, o tratamento do resíduo é da responsabilidade do cliente, sendo geralmente incinerado. Este processo permite recuperar o valor energético do óleo, mas é pouco ecológico. Assim, surge a procura de novas vias de depuração do resíduo, mais ecológicas e “amigas do ambiente”. Neste contexto, a digestão anaeróbia surge como um processo muito interessante, uma vez que alia o tratamento do resíduo à produção de uma fonte de energia renovável, o biogás.

1.3.1 Derrames de óleo vegetal

A produção e o transporte de óleos vegetais encontram-se pouco documentados, tornando difícil o conhecimento quantitativo das quantidades trocadas no mercado. Contudo, têm sido descritos diversos episódios de derrames destes compostos, ocorrendo principalmente durante o seu transporte dos países de produção para os de consumo (EPA, 2011). A contaminação crónica pode ser causada por pequenos derrames durante a carga, descarga e o próprio armazenamento. Por outro lado a contaminação aguda pode ser causada por acidentes marítimos e rodoviários (Pereira et al., 2003). Por exemplo, num

acidente envolvendo o barco de transporte de mercadorias M. V. Kimya (Anglesey, North Wales, Reino Unido, Janeiro de 1991), foram libertadas 1500 t de óleo de girassol para o ambiente marinho. Não foi aplicado qualquer tratamento ou forma de contenção deste derrame, esperando-se que o mesmo fosse degradado pela comunidade microbiana autóctone. Os processos biológicos de degradação de óleos são relativamente lentos, tendo-se verificado a persistência deste óleo na praia arenosa durante vários anos (Pereira et al., 2003).

Este não é um incidente raro e a ocorrência de derrames avultados de óleos vegetais têm sido relatados em todo o mundo. Na tabela 1 são apresentados alguns exemplos de derrames de óleo vegetais reportados à Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos Estados Unidos e os efeitos que provocaram no meio ambiente.

1.3.2 Utilização de cortiça como sorvente de derrames de óleos vegetais

A adição de materiais sorventes a derrames de óleos vegetais tem como principal objetivo a passagem do óleo da fase líquida para uma fase semi-sólida mais fácil de remover. Factores como a retenção do óleo por um longo período de tempo, a recuperação do óleo do sorvente, máxima capacidade de sorção e a capacidade de reutilização e biodegradabilidade, determinam o sucesso de um sorvente. Existem sorventes inorgânicos (minerais), sintéticos e orgânicos maioritariamente de origem vegetal (Teas et al., 2001).

A cortiça é um produto 100 % natural, sustentável e renovável, extraído da casca do sobreiro (*Quercus suber L.*), e a sua colheita e transformação posterior suporta uma das indústrias economicamente mais importantes de Portugal (Machado et al., 2006). A estrutura celular da cortiça, parecida com uma colmeia, é constituída por pequenas células de suberina, um complexo de poliésteres, cheias com uma mistura de gás de composição idêntica ao ar. Em média, cada centímetro cúbico de cortiça contém 40 milhões de células. Na tabela 2, é apresentada a composição da cortiça, em percentagem, e as principais funções dos seus constituintes (CorkSorb, 2009).

Tabela 1- Exemplos de derrames de óleos vegetais reportados à EPA (EPA, 2011)

| Localização (data) | Óleo derramado | Efeitos |
|---|--|---|
| Lamberts Bay, África do Sul (1974) | Efluentes de indústria de peixe | Morte de aves marinhas (<i>Morus capensis</i> , <i>Phalacrocorax capensis</i>) e pinguins da espécie <i>Spheniscus demersus</i> |
| Fanning Atoll, Kiribati (1975) | Óleo de coco, óleo de palma, e alimentos | Morte de peixes, crustáceos e moluscos; perturbação da comunidade de algas durante 11 meses |
| Kimya, Reino Unido (1991) | Óleo de girassol não refinado | Morte de mexilhões, morte de organismos bentónicos; desequilíbrio das comunidades ecológicas perto do derrame. Criação de barreira impermeável ao oxigénio; agregados de óleo e areia na praia |
| Geórgia, Estados Unidos (1996) | Óleo de soja | Efeitos inestéticos no lago Lanier; Adesão do óleo a barcos e às docas |

Tabela 2 - Composição química da cortiça (Corticeira Amorim, 2009)

| Componente | Percentagem | Função |
|------------------------|--------------------|---|
| Suberina | 45 % | Principal componente das paredes celulares, responsáveis pela elasticidade da cortiça |
| Lenhina | 27 % | Composto isolante |
| Polissacarídeos | 12 % | Componentes das paredes das células que ajudam a textura |
| Taninos | 6 % | Compostos polifenólicos responsáveis pela cor |
| Ceróides | 5 % | Compostos hidrofóbicos que garantem a impermeabilidade da cortiça |

A estrutura e composição química da cortiça proporcionam-lhe um conjunto de características únicas: para além de ser uma matéria-prima renovável e biodegradável, é impermeável a líquidos e gases e leve. É um material extremamente flexível e compressível, um excelente isolador térmico, acústico e anti-vibratório e apresenta uma grande resistência ao desgaste e abrasão. Além disso, não absorve poeira, evitando alergias e atua como um retardador de fogo (Pintor et al., 2012).

O uso tradicional da cortiça tem sido na produção de rolhas para engarrafamento de vinhos, que abrangeu cerca de 59,4 % das vendas em 2012 da maior empresa de cortiça em Portugal e no mundo (Corticeira Amorim, 2013). No entanto, existem muitas outras aplicações para a cortiça e os seus produtos: aglomerados, pavimentos e coberturas de parede, compósitos de cortiça/borracha, placas de isolamento térmico, acústico e de vibrações, mobiliário, utensílios de cozinha, acessórios e brinquedos. O uso de cortiça no contexto de proteção ambiental, ou seja, no controlo, prevenção e tratamento de derrames de petróleo e óleos vegetais, é inovador e é a primeira aplicação comercial da cortiça neste ramo (Pintor et al., 2012).

A cortiça comercializada em Portugal pela Corticeira Amorim como absorvente (produto comercial CorkSorb) é selecionada e tratada de forma a ter o melhor desempenho na adsorção de óleos e compostos orgânicos. As células da cortiça adsorvem o óleo por capilaridade e conservam-no no seu interior (figura 3). Possui uma capacidade máxima de absorção de $9,43 \text{ dm}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$, muito superior à dos absorventes minerais (por exemplo, sepiolite) e maior ou similar à de outros absorventes orgânicos naturais (como turfa ou celulose) e sintéticos (como o polipropileno). Esta absorção é praticamente instantânea, cerca de 15 s, de acordo com a patente do produto, e o efeito absorvente mantém-se durante meses (Silva e Reis, 2007). O absorvente de cortiça apresenta uma excelente retenção de contaminantes, não ocorrendo lixiviação, e é mais hidrofóbico do que o polipropileno e o algodão, representando uma grande vantagem em contaminações em ambiente aquático ou piso molhado (Corticeira Amorim, 2009).

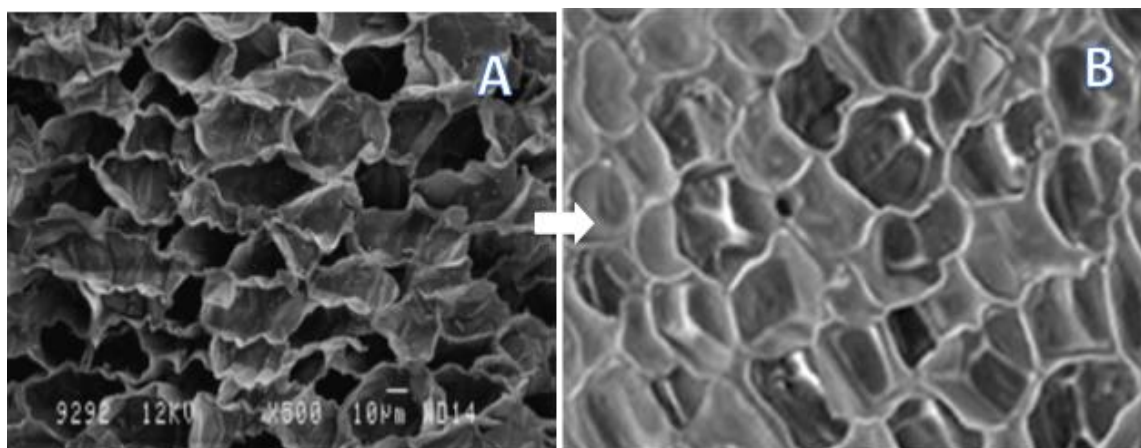


Figura 3 - Células de cortiça observadas por microscopia eletrônica antes (A) e após (B) absorção/adsorção de óleo (adaptado de Pintor et al., 2012 e Corticeira Amorim, 2009).

1.4 Objetivos

Este trabalho pretende avaliar o efeito da adição de um resíduo de cortiça contaminada com óleo de girassol a processos de digestão anaeróbia (codigestão). Para tal realizaram-se ensaios de biodegradabilidade em garrafas fechadas (“batch”) preparadas com chorume ou lamas de ETAR a que se adicionaram cinco concentrações diferentes de resíduo de cortiça contaminada com óleo. A produção de metano foi medida ao longo do tempo e comparada com a digestão de chorume ou lamas na ausência de resíduo de cortiça contaminada.

2| Materiais e métodos

2.1 Origem e caracterização do resíduo de cortiça

2.2 Caracterização dos substratos

2.2.1 Testes de atividade metanogénica específica

2.3 Ensaio de biodegradabilidade

2.4 Métodos analíticos

2.4.1 Quantificação de AGCL e AGCM livres

2.4.2 Determinação dos Ácidos Gordos Voláteis (AGV)

2.4.3 Determinação da composição do biogás produzido

2.5 Análise estatística

2.1 Origem e caracterização do resíduo de cortiça

O granulado de cortiça utilizado neste projeto foi gentilmente cedido pela Corticeira Amorim. É constituído por partículas de cerca de 0,3-1 mm termicamente tratadas, e foi contaminado em laboratório, através da adição de 5 Kg de óleo comercial de girassol por Kg de cortiça. Com este valor procurou-se trabalhar numa gama inferior à capacidade máxima de absorção da cortiça, que corresponde a cerca de 10 vezes o seu peso em óleo (Pintor et al., 2012). A cortiça não contaminada foi previamente caracterizada em termos de sólidos totais e voláteis; o óleo comercial foi caracterizado relativamente ao seu teor em TAG, a sua composição de ácidos gordos de cadeia média (AGCM, C6-C10) e AGCL (C12-C18), e em termos de carência química em oxigénio (CQO).

2.2 Caracterização dos substratos

Os substratos utilizados nos ensaios de biodegradabilidade foram (i) chorume proveniente de uma unidade de produção de bovinos e (ii) lamas secundárias provenientes de uma ETAR no norte de Portugal. Estes substratos foram caracterizados em termos de sólidos totais e voláteis e atividade metanogénica específica.

2.2.1 Testes de atividade metanogénica específica

A atividade metanogénica específica do chorume ou lamas de ETAR foi avaliada em frascos fechados preparados com estes co-substratos. A concentração mássica em SV dos co-substratos foi de $3 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$. O aumento de pressão nos frascos alimentados com uma concentração de $30 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ de acetato de sódio (substrato líquido), ou a diminuição da pressão nos frascos pressurizados com H_2/CO_2 (80:20 v/v, a 1 bar) foi monitorizada utilizando um transdutor de pressão (Centrepoints Electronics, Galway, Ireland) com capacidade para medir uma variação de 2 bar na gama de valores de $-0,2$ a $+0,2 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-3}\cdot\text{A}^{-1}$, com uma variação de deteção mínima de 0,005 bar, correspondendo a $0,05 \text{ cm}^3$ de biogás em 10 cm^3 de headspace. Em simultâneo foram realizados ensaios de controlo nos quais não houve adição de substrato, para os substratos líquidos, ou pressurizados com N_2/CO_2 (80:20 v/v, a 1 bar) para os substratos gasosos (Colleran et al., 1992). Foi utilizado um meio tampão preparado com água destilada, à qual se adicionou $1 \text{ cm}^3\cdot\text{dm}^{-3}$ de resazurina ($1 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$) e $3 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ de bicarbonato de sódio. O pH foi acertado a 7,0 – 7,2

e não foram adicionados nutrientes. Os frascos com substrato líquido e respetivos controlos foram refluxados com N_2/CO_2 (80:20 v/v). A cada frasco foi adicionado $Na_2S \cdot 9H_2O$ até à concentração final de $1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ em cada frasco. Todos os ensaios foram realizados em triplicado, e incubados a 310 K e com uma rotação de 120 min^{-1} .

A composição em metano do biogás produzido foi determinada por cromatografia gasosa (CG), e os valores de atividade metanogénica específica foram obtidos por divisão do declive inicial da curva de produção de metano ($\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) pelo conteúdo em SV em cada frasco no final do teste. O metano produzido nos frascos de controlo foi descontado nos valores de produção de metano obtidos nos testes.

2.3 Ensaio de biodegradabilidade

Os testes de biodegradabilidade foram realizados em condições anaeróbias estritas em frascos fechados nos quais o resíduo de cortiça contaminada com óleo foi incubado na presença de chorume ou lamas de ETAR (na concentração mássica, expressa em SV, de $3 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Foram testadas cinco concentrações diferentes de resíduo de cortiça contaminada com óleo (código CO, tabela 3). Este resíduo foi preparado em laboratório por forma a conter 5 Kg de óleo comercial de girassol por Kg de cortiça, tal como descrito em 2.1. Desta forma, a massa de óleo e cortiça variam proporcionalmente, pelo que os ensaios CO foram preparados simultaneamente com concentrações crescentes de óleo e cortiça. Em paralelo realizaram-se ensaios em branco (código Br, tabela 3) na ausência de resíduo de cortiça contaminada, i.e. contendo apenas chorume ou lamas de ETAR. Foram também preparados ensaios de controlo (i) utilizando o granulado de cortiça não contaminada (código C, tabela 3) e (ii) o óleo vegetal comercial sem cortiça (código O, tabela 3). Os cinco ensaios de controlo com cortiça não contaminada foram respetivamente preparados com as mesmas quantidades de cortiça presentes nos ensaios de biodegradabilidade; nos controlos com óleo testaram-se as mesmas cinco concentrações de óleo usadas nos ensaios CO. Com estes dois conjuntos de ensaios de controlo pretendia-se avaliar potenciais efeitos inibidores/estímulo da produção de biogás devido à presença da cortiça ou do óleo, respetivamente. As condições aplicadas encontram-se sumariadas na tabela 3. Foi utilizado um meio basal líquido suplementado com sais e vitaminas (Angelidaki et al., 2009), com pH corrigido entre 7,0 e 7,2. Os frascos foram selados com rolhas de borracha e cápsulas de alumínio e o “headspace” foi refluxado com N_2/CO_2 (80:20 v/v). Adicionou-se $Na_2S \cdot 9H_2O$ até uma concentração final de $1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

em cada frasco. Todos os ensaios foram realizados em triplicado, e os frascos foram incubados à temperatura de 310 K, sem agitação.

A produção de metano durante os testes de biodegradabilidade foi quantificada por CG. Amostras de 0,5 cm³ foram regularmente recolhidas numa seringa “gas-tight” e injetadas num cromatografo com detetor FID (detetor de ionização de chama). A quantificação da composição em metano foi obtida por comparação dos picos obtidos em cada amostragem com os obtidos após injeção de 0,5 cm³ de um padrão com 40 % de CH₄ à pressão atmosférica. Os rendimentos em metano (em %) foram calculados após descontar os valores dos ensaios em branco, através da razão entre o valor máximo de produção cumulativa de metano obtido em cada ensaio e o valor teórico esperado, calculado sabendo a massa de óleo adicionada e a sua composição em AGCL.

A concentração de AGV foi analisada no início e no final dos ensaios. No final foram também quantificados AGCL e AGCM após liofilização do conteúdo das garrafas de ensaio.

Tabela 3 - Condições experimentais aplicadas nos ensaios de biodegradabilidade

| Código | Substrato^(a) | Cortiça (g·m ⁻³) ^(b) | Conc.- CQO óleo (g·m ⁻³) | Conc. óleo (g·m ⁻³) | CQO óleo/ SV substrato (g·Kg ⁻¹) |
|----------------|--------------------------------|---|--|---|--|
| Br | Ch/Lm | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CO-200 | Ch/Lm | 26 | 200 | 128 | 67 |
| CO-400 | Ch/Lm | 51 | 400 | 256 | 133 |
| CO-600 | Ch/Lm | 77 | 600 | 385 | 200 |
| CO-800 | Ch/Lm | 103 | 800 | 513 | 267 |
| CO-1000 | Ch/Lm | 128 | 1000 | 641 | 333 |
| C-200 | Ch/Lm | 26 | 0 | 0 | 0 |
| C-400 | Ch/Lm | 51 | 0 | 0 | 0 |
| C-600 | Ch/Lm | 77 | 0 | 0 | 0 |
| C-800 | Ch/Lm | 103 | 0 | 0 | 0 |
| C-1000 | Ch/Lm | 128 | 0 | 0 | 0 |
| O-200 | Ch/Lm | 0 | 200 | 128 | 67 |
| O-400 | Ch/Lm | 0 | 400 | 256 | 133 |
| O-600 | Ch/Lm | 0 | 600 | 385 | 200 |
| O-800 | Ch/Lm | 0 | 800 | 513 | 267 |
| O-1000 | Ch/Lm | 0 | 1000 | 641 | 333 |

Ch = chorume; Lm = lamas de ETAR. CO = cortiça+óleo; C = cortiça; O=óleo. (a) Concentração mássica de substrato (expressa em SV) em todas as garrafas = 3 Kg·m⁻³. (b) Massa de cortiça = massa de óleo/5.

2.4 Métodos Analíticos

A determinação dos sólidos totais e voláteis foi feita por gravimetria, de acordo com o descrito no Standard Methods (1989). A CQO foi analisada através de kits rápidos (COD LCK, Hach Lange) baseados no método do refluxo fechado (Standard Methods, 1989), fazendo-se a leitura em espectrofotómetro DR 2800 (Hach-Lange GmbH).

2.4.1 Quantificação de AGCL e AGCM livres

Os AGCL e AGCM livres presentes no óleo de girassol comercial, e no conteúdo dos frascos no final dos ensaios de biodegradabilidade, foram analisados por cromatografia gasosa, de acordo com o método descrito por Neves et al. (2009b). Para facilitar uma amostragem homogénea, o conteúdo dos frascos utilizados nos testes de biodegradabilidade foi liofilizado, obtendo-se um conteúdo sólido homogéneo e de massa conhecida. De cada garrafa amostrou-se 0,05 g de sólido liofilizado. De forma sucinta, o método de análise baseia-se na reação dos AGCL/AGCM presentes na amostra com 1-propanol em meio ácido (HCl 37 %) na presença de diclorometano, a temperatura elevada (373 K) durante 3,5 h. Como padrão interno utilizou-se uma mistura de ácido heptanóico (C7:0) e pentadecanóico (C15:0) em diclorometano numa concentração de $1\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Os propil-ésteres obtidos foram quantificados em CG Varian 3800 equipado com um detetor FID e uma coluna capilar eq.CP-Sil 52 CB 30 m x 0,32 mm x 0,25 μm (Teknokroma, TR-WAX). Como gás de arraste utilizou-se hélio a um caudal de $1\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. A temperatura inicial da coluna foi de 323 K durante 2 min, aplicando-se depois uma rampa até 498 K à taxa de $283\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. O injetor e detetor encontravam-se a 493 K e 523 K, respetivamente.

2.4.2 Quantificação de TAG

Para quantificação dos TAG efetua-se um primeiro passo de hidrólise, provocando libertação dos AGCL e AGCM que são depois esterificados e quantificados por CG-FID. Neste estudo, a $1,5\text{ cm}^3$ de uma solução *stock* de óleo de girassol comercial em clorofórmio numa concentração de $0,5\text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ adicionou-se $1,5\text{ cm}^3$ de padrão interno e 3 cm^3 de solução metanol – H_2SO_4 (85:15% v/v), num tubo de vidro Shott GL18. A digestão foi realizada a 373 K durante 3,5 h (Brandl et al., 1988). Como padrão interno

utilizou-se uma mistura de ácido heptanóico (C7:0) e pentadecanóico (C15:0) em clorofórmio numa concentração de $1 \text{ Kg}\cdot\text{m}^{-3}$. As amostras foram analisadas em CG, tal como descrito no ponto 2.4.1.

2.4.3 Determinação dos Ácidos Gordos Voláteis (AGV)

A concentração de ácido fórmico, acético, propiónico, iso-butírico, n-butírico, valérico e hexanóico, foi determinada através de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (Jasco, Japão). Utilizou-se uma coluna Chrompack, à temperatura de operação de 333 K. Como eluente utilizou-se H_2SO_4 a uma concentração de $0.005 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$, a um caudal de $0.6 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. A deteção foi feita espectrofotometricamente ao comprimento de onda de 210 nm. As amostras analisadas por HPLC foram recolhidas no início e no final dos ensaios de biodegradabilidade e foram previamente centrifugadas, tendo-se analisado o sobrenadante utilizando ácido crotónico como padrão interno.

2.4.4 Determinação da composição do biogás produzido

A concentração de metano presente no biogás foi determinada por CG-FID num cromatógrafo modelo CP 9000 CHROMPACK equipado com uma coluna Porapak Q Carbowax 20M (80-120 mesh), (2m x 2mm) com detetor FID e um caudal de $30 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 como gás de arraste. As temperaturas do detetor, injetor e coluna foram de 493 K, 383 K e 308 K, respetivamente. O volume de amostra de biogás analisado foi de $0,5 \text{ cm}^3$.

2.5 Análise estatística

A significância estatística das diferenças detetadas nos valores de produção cumulativa máxima de metano foi avaliada utilizando análise de variância (ANOVA) de fator único. Significância estatística foi estabelecida na $P < 0,05$.

3| Resultados

3.1 Caracterização do granulado de cortiça e do óleo de girassol

3.2 Caracterização dos substratos

3.3 Ensaio de biodegradabilidade

3.3.1 Ensaio de biodegradabilidade com chorume

3.3.2 Ensaio de biodegradabilidade com lamas de ETAR

3.1 Caracterização do granulado de cortiça e do óleo de girassol

O resíduo de cortiça utilizado neste estudo foi preparado em laboratório através da contaminação de granulado de cortiça com óleo comercial de girassol. O granulado de cortiça não contaminado foi caracterizado em termos de sólidos totais e sólidos voláteis, tendo-se verificado baixo teor de humidade e elevada percentagem de matéria orgânica neste material (tabela 4).

Tabela 4 - Caracterização do granulado de cortiça utilizado no presente estudo

| Cortiça | |
|----------------|--------|
| ST (%) | 96 ± 0 |
| SV (%) | 92 ± 1 |

O óleo vegetal de girassol foi caracterizado em termos de carência química em oxigénio, tendo-se obtido uma CQO de $1,6 \pm 0,1 \text{ Kg} \cdot \text{Kg}^{-1}$. A composição em AGCL dos TAG presentes no óleo foi determinada após hidrólise deste. Verificou-se que o óleo em análise é rico em ácido linoleico (32 %), ácido oleico (23 %), ácido esteárico (22 %) e ácido palmítico (21 %) (tabela 5). Os restantes 3 % da composição do óleo correspondem a outros AGCL presentes em quantidades vestigiais. O óleo de girassol foi também analisado diretamente, sem se efetuar a sua hidrólise, verificando-se a presença dos mesmos AGCL livres, embora sempre em quantidades inferiores a 10 % do seu valor na forma de TAG.

Tabela 5 - Composição em AGCL presentes nos TAG do óleo vegetal de girassol utilizado nos ensaios de biodegradabilidade

| AGCL | Concentração ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) | Concentração (%) |
|--------------------------------|---|-------------------------|
| Ácido linoleico (C18:2) | 375 | 32 |
| Ácido oleico (C18:1) | 270 | 23 |
| Ácido esteárico (C18:0) | 255 | 22 |
| Ácido palmítico (C16:0) | 242 | 21 |
| Outros | 37 | 3 |

3.2 Caracterização dos substratos

Os substratos utilizados nos testes de biodegradabilidade (chorume e lamas de ETAR) foram caracterizados em termos de sólidos totais, sólidos voláteis e atividade metanogénica específica (AME). Foi possível verificar que ambos os substratos são maioritariamente compostos por matéria orgânica, sendo que as lamas de ETAR possuem uma maior quantidade de sólidos na sua composição (tabela 5). Relativamente à AME ambos os substratos apresentam baixos valores de atividade, tanto na presença de acetato, como com H_2/CO_2 (tabela 5).

Tabela 6 - Caracterização dos substratos utilizados nos ensaios de biodegradabilidade em termos de sólidos totais e voláteis, e atividade metanogénica específica em acetato ou H_2/CO_2

| | Chorume | Lamas de ETAR |
|--|----------------|----------------------|
| ST ($Kg \cdot m^{-3}$) | 23 ± 1 | 30 ± 1 |
| SV ($Kg \cdot m^{-3}$) | 18 ± 1 | 22 ± 0 |
| AME em acetato ($dm^3 \cdot Kg^{-1} \cdot dia^{-1}$) | 29 ± 4 | 13 ± 1 |
| AME em H_2/CO_2 ($dm^3 \cdot Kg^{-1} \cdot dia^{-1}$) | 279 ± 12 | 0 |

3.3 Ensaio de biodegradabilidade

3.3.1 Ensaio de biodegradabilidade com chorume

Geralmente o chorume possui uma baixa concentração de sólidos totais, normalmente cerca de 7-9 % para gado e vacas leiteiras. Além disso, o alto teor de água aliado à elevada fração de fibras levam ao baixo rendimento de produção de metano, normalmente entre 10 e 20 $m^3 \cdot t^{-1}$. A co-digestão é, portanto, uma forma de otimizar o processo de tratamento anaeróbio deste tipo de resíduos. Por outro lado, o chorume pode facilitar a digestão anaeróbia de resíduos com baixo teor de humidade (como por exemplo o granulado de cortiça contaminada utilizado neste estudo). Tem uma elevada capacidade tampão, que impede a queda do pH no caso de acumulação AGV, e possui uma grande variedade de nutrientes necessários ao crescimento bacteriano (Angelidaki e Ellegaard, 2003).

Nos ensaios de co-digestão efectuados com chorume e cortiça contaminada com óleo (código CO, tabela 3) testaram-se cinco concentrações diferentes de resíduo (expresso em CQO), variando entre 200-1000 g·m⁻³ e uma quantidade proporcional de cortiça assumindo uma absorção/adsorção do óleo pela cortiça de cinco vezes a sua massa. Para todas as situações testadas, incluindo o branco (preparado apenas com chorume e sem adição de resíduo), verificou-se a existência de uma fase lag de cerca de 20 dias a anteceder o arranque da produção de metano (figura 4). Esta fase está provavelmente associada à reduzida atividade metanogénica desta comunidade microbiana. Nestes ensaios verificou-se um aumento significativo ($p < 0,01$) na produção cumulativa máxima de metano comparativamente aos ensaios em branco (Br), sendo este aumento proporcional à quantidade de resíduo adicionado (figura 4 e tabela 7) e atingindo o valor máximo de 4 % nos ensaios CO-1000. Assim, pode-se concluir que a adição esporádica de resíduos de cortiça contaminada com óleo durante o tratamento anaeróbio de chorume permite aumentar a produção de metano deste processo.

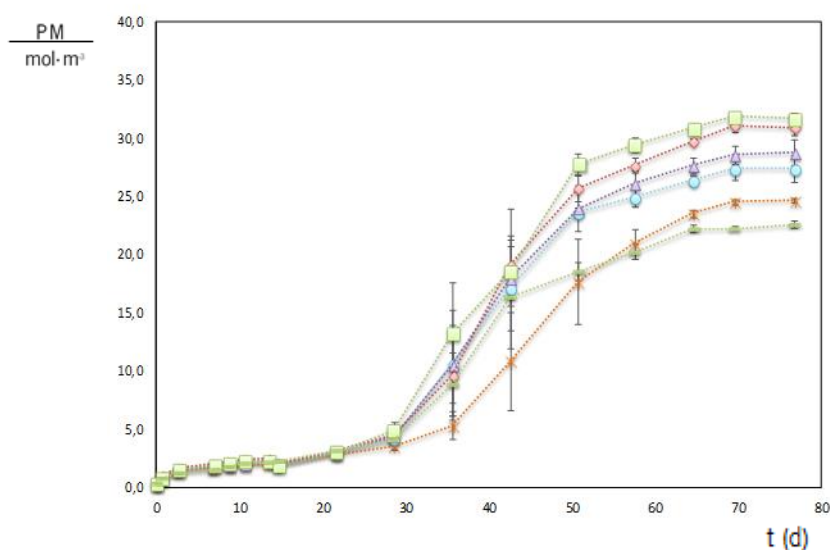


Figura 4 - Produção cumulativa de metano (PM) nos ensaios com chorume e cortiça contaminada com óleo: Br (■), CO-200 (✱), CO-400 (●), CO-600 (▲), CO-800 (◆) e CO-1000 (■). Os símbolos representam os valores obtidos experimentalmente com os respetivos erros padrão (n=3).

Um comportamento semelhante foi observado nos ensaios de controlo realizados com chorume e concentrações crescentes do óleo de girassol (figura 5a e tabela 7), verificando-se que a adição de uma concentração (em CQO) 1000 g·m⁻³ aumentou em 56 % a produção cumulativa máximo de metano relativamente ao ensaio em branco. Estes

testes mostram que o chorume tem a capacidade de degradar o óleo de girassol a metano, não se verificando inibição com o aumento da concentração de óleo adicionada. Contudo, esta capacidade é limitada, como mostra o cálculo dos rendimentos em metano (tabela 8). Em todos os ensaios CO e O, com exceção do ensaio O-400, os rendimentos em metano variaram entre 32-44 %, mostrando alguma dificuldade por parte dos microrganismos presentes no chorume para efectuarem a conversão completa do óleo de girassol a metano. A ausência de ácidos gordos livres no final dos ensaios levam a crer que esta dificuldade estará provavelmente associada à fase de hidrólise.

Os rendimentos em metano foram ligeiramente superiores quando se adicionou apenas óleo de girassol ao chorume, relativamente à adição de cortiça contaminada (tabela 8). Uma vez que não se verificaram diferenças significativas entre os ensaios em branco e os controlos preparados com cortiça não contaminada (figura 5b), este facto estará possivelmente relacionado com uma menor disponibilidade do óleo quando adicionado absorvido/adsorvido à cortiça.

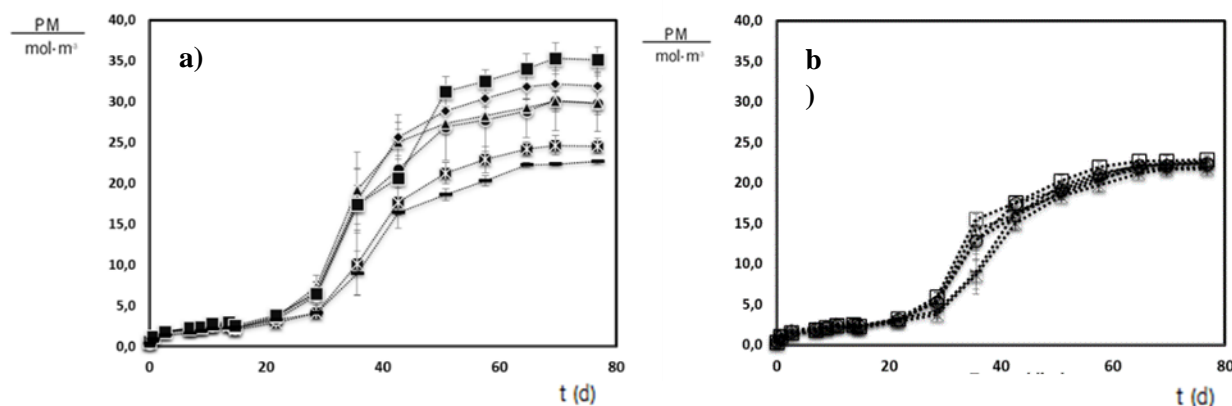


Figura 5 - Produção cumulativa de metano (PM) nos ensaios de controlo com chorume e óleo de girassol (a) ou cortiça não contaminada (b). Br (-), O-200 (⊠), O-400 (●), O-600 (▲), O-800 (◆), O-1000 (■), C-200 (×), C-400 (○), C-600 (△), C-800 (◇) e C-1000 (□). Os símbolos representam os valores obtidos experimentalmente com os respetivos erros padrão (n=3).

Tabela 7 - Valores máximos de produção de metano nos ensaios de biodegradabilidade com chorume na ausência ou presença de cortiça contaminada, óleo vegetal ou cortiça pura

| Ensaio | Produção de metano (mol·m ⁻³) | Ensaio | Produção de metano (mol·m ⁻³) | Ensaio | Produção de metano (mol·m ⁻³) |
|---------|---|--------|---|--------|---|
| Br | 22 ± 0 | Br | 22 ± 0 | Br | 22 ± 0 |
| CO-200 | 25 ± 0 | O-200 | 25 ± 1 | C-200 | 22 ± 0 |
| CO-400 | 27 ± 1 | O-400 | 30 ± 4 | C-400 | 22 ± 0 |
| CO-600 | 29 ± 1 | O-600 | 30 ± 1 | C-600 | 22 ± 0 |
| CO-800 | 31 ± 1 | O-800 | 32 ± 2 | C-800 | 22 ± 0 |
| CO-1000 | 32 ± 0 | O-1000 | 35 ± 2 | C-1000 | 23 ± 1 |

Tabela 8 - Rendimentos em metano obtidos nos ensaios de biodegradabilidade realizados com chorume na presença de cortiça contaminada ou de óleo de girassol

| Ensaio com chorume e cortiça contaminada com óleo | | Ensaio com chorume e óleo de girassol comercial | |
|---|----------------|---|----------------|
| Ensaio | Rendimento (%) | Ensaio | Rendimento (%) |
| CO-200 | 35 ± 8 | O-200 | 31 ± 14 |
| CO-400 | 42 ± 10 | O-400 | 60 ± 9 |
| CO-600 | 36 ± 7 | O-600 | 47 ± 4 |
| CO-800 | 37 ± 3 | O-800 | 47 ± 5 |
| CO-1000 | 32 ± 2 | O-1000 | 45 ± 6 |

3.3.2. Ensaio de biodegradabilidade com lamas de ETAR

Em semelhança ao ensaio de biodegradabilidade com chorume, quando se adicionou cortiça não contaminada nos ensaios com lamas de ETAR não se verificaram diferenças significativas na produção de metano relativamente ao ensaio em branco (figura 6b), mostrando que a cortiça não causou inibição nem estimulou a produção de metano obtida por degradação anaeróbia das lamas.

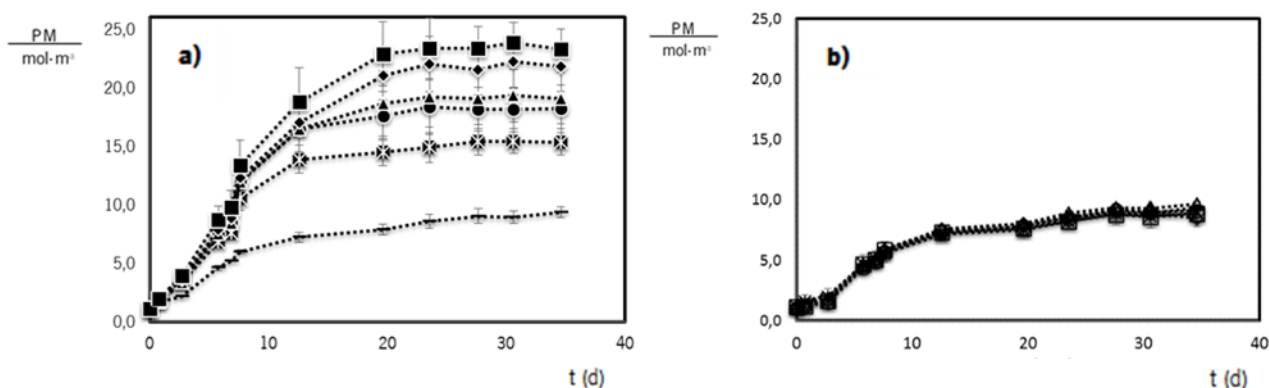


Figura 6 - Produção cumulativa de metano (PM) nos ensaios de controlo com lamas de ETAR e óleo de girassol (a) ou cortiça não contaminada (b). Br (-), O-200 (☒), O-400 (●), O-600 (▲), O-800 (◆), O-1000 (■), C-200 (×), C-400 (○), C-600 (△), C-800 (◇) e C-1000 (□). Os símbolos representam os valores obtidos experimentalmente com os respetivos erros padrão (n=3).

Nos ensaios de co-digestão das lamas de ETAR com cortiça contaminada ou com óleo de girassol verificou-se um aumento significativo da produção cumulativa máxima de metano ($p < 0,01$) que variou entre e 34-101 % e 65-155 %, respetivamente (figuras 6a e 7 e tabela 9). Comparando a produção de metano nos frascos aos quais se adicionou apenas óleo de girassol (figura 6a) com aqueles em que se adicionou cortiça contaminada com óleo (figura 7) verificou-se maior produtividade quando se adicionou apenas óleo, tal como nos ensaios com chorume. No entanto, no ensaio de co-digestão com lamas de ETAR verificaram-se rendimentos superiores, principalmente quando se adicionou apenas o óleo de girassol (tabela 10), mostrando uma maior capacidade por parte desta comunidade microbiana para biodegradação completa do óleo a metano. Contudo, os rendimentos obtidos nos frascos em que foi adicionado apenas óleo diminuíram à medida que se aumentou a concentração do óleo, possivelmente devido a efeitos de inibição por parte dos AGCL.

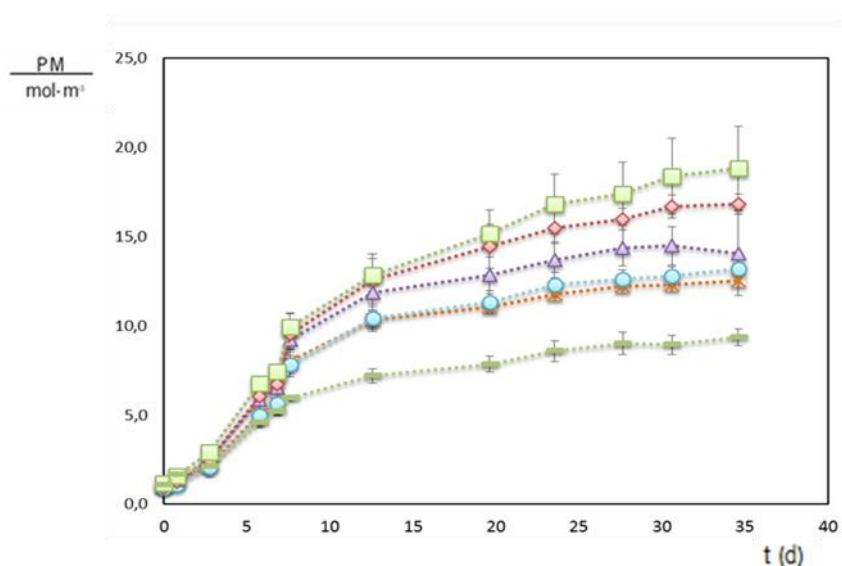


Figura 7 - Produção cumulativa de metano (PM) nos ensaios com lamas de ETAR e cortiça contaminada com óleo: Br (■), CO-200 (✱), CO-400 (●), CO-600 (▲), CO-800 (◆) e CO-1000 (□). Os símbolos representam os valores obtidos experimentalmente com os respetivos erros padrão (n=3).

Em todas as condições testadas, a fase lag que precedeu o arranque da produção de metano foi sempre inferior a 3 dias (figuras 6 e 7). Uma vez que tanto as lamas de ETAR como o chorume apresentavam baixa atividade metanogénica, esta fase de latência mais curta comparativamente com a obtida nos ensaios com chorume pode dever-se a um carácter mais facilmente biodegradável das lamas.

Tabela 9 - Valores máximos de produção de metano nos ensaios de biodegradabilidade com lamas de ETAR na presença de cortiça contaminada, óleo vegetal ou cortiça pura

| Ensaio | Produção de metano (mol·m ⁻³) | Ensaio | Produção de metano (mol·m ⁻³) | Ensaio | Produção de metano (mol·m ⁻³) |
|---------|---|--------|---|--------|---|
| Br | 9 ± 1 | Br | 9 ± 1 | Br | 9 ± 1 |
| CO-200 | 13 ± 1 | O-200 | 15 ± 1 | C-200 | 9 ± 1 |
| CO-400 | 13 ± 1 | O-400 | 18 ± 2 | C-400 | 9 ± 0 |
| CO-600 | 15 ± 1 | O-600 | 19 ± 2 | C-600 | 9 ± 0 |
| CO-800 | 17 ± 1 | O-800 | 22 ± 2 | C-800 | 10 ± 0 |
| CO-1000 | 19 ± 2 | O-1000 | 24 ± 2 | C-1000 | 9 ± 1 |

Tabela 10 - Rendimentos em metano obtidos nos ensaios de biodegradabilidade realizados com lamas de ETAR na presença de cortiça contaminada ou de óleo de girassol

| Ensaio com lamas de ETAR e cortiça contaminada com óleo | | Ensaio com lamas de ETAR e óleo de girassol comercial | |
|---|----------------|---|----------------|
| Ensaio | Rendimento (%) | Ensaio | Rendimento (%) |
| CO-200 | 55 ± 12 | O-200 | 100 ± 20 |
| CO-400 | 33 ± 6 | O-400 | 74 ± 8 |
| CO-600 | 31 ± 8 | O-600 | 63 ± 8 |
| CO-800 | 33 ± 3 | O-800 | 59 ± 6 |
| CO-1000 | 33 ± 8 | O-1000 | 51 ± 5 |

4| Conclusões

Conclusões

Neste trabalho avaliou-se o efeito na produção de biogás da adição de um resíduo de cortiça contaminada com óleo vegetal de girassol, em processos de digestão anaeróbia de chorume ou lamas de ETAR.

Em ambos os processos de codigestão com chorume ou lamas de ETAR, verificou-se um efeito positivo na produção cumulativa máxima de metano pela adição do resíduo de cortiça contaminada com óleo de girassol. O aumento na produção cumulativa de metano foi proporcional à quantidade de resíduo de cortiça contaminada, observando-se um aumento máximo de 41 % no ensaio com chorume e 101 % no ensaio com lamas de ETAR comparativamente com o branco, no ensaio com a concentração mais elevada de óleo. Em suma, a adição esporádica de cortiça contaminada com óleo vegetal a processos de codigestão de chorume ou lamas de ETAR aumenta significativamente a produção cumulativa de metano.

A adição de cortiça (não contaminada) aos processos de digestão do chorume e das lamas de ETAR não produziu qualquer efeito mensurável sobre a produção de biogás, tendo-se concluído que a cortiça não inibe nem estimula estes processos.

Referências bibliográficas

Referências bibliográficas

APHA, AWWA, WPCF (1989) Standard Methods for the examination of water and wastewater. 17th ed., American Public Health Association, Washington, DC.

Alves MM, Pereira MA, Sousa DZ, Cavaleiro AJ, Picavet M, Smidt H, Stams AJ (2009) Waste lipids to energy: how to optimize methane production from long-chain fatty acids (LCFA). *Microbial Biotechnology*, 2:538–550

Alves MM (1998) Estudo e caracterização de digestores anaérobios de leito fixo. Universidade do Minho, Braga, Portugal.

Angelidaki et al. (2009) Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Science & Technology*, 59.5: 927-934

Brandl H, Gross RA, Lenz RW, Fuller RC (1988) *Pseudomonas oleovorans* as a source of poly(beta- hydroxyalkanoates) for potential applications as biodegradable polyesters. *Applied and Environmental Microbiology*, 54: 1977-1982.

Colleran E, Concannon F, Golden T, Geoghegan F, Crumlish B, Killilea E, Henry M, Coates J (1992). Use of methanogenic activity tests to characterize anaerobic sludges, screen for anaerobic biodegradability and determine toxicity thresholds against individual anaerobic trophic groups and species. *Water Science and Technology*, 25:31-40

CORTICEIRA AMORIM, S.G.P.S., S.A. (2009) CorkSorb, sustainable absorventes. <http://www.corkSorb.com/index.php> , acessado em 14 Fevereiro de 2014

CORTICEIRA AMORIM, S.G.P.S., S.A. (2013) Relatório e Contas. <http://www.amorim.com/investidores/relatorio-e-contas/> , acessado em 14 de Fevereiro de 2014

Dias-Machado M, Madeira LM, Nogales B, Nunes OC, Manaia CM (2006) Treatment of cork boiling wastewater using chemical oxidation and biodegradation. *Chemosphere* 64:455–461

EPA (2011) Oil spills. <http://www.epa.gov/oilspill/> acedido a 24 de Abril de 2014

Esposito G, Frunzo L, Giordano A, Liotta F, Panico A, Pirozzi F (2012) Anaerobic co-digestion of organic wastes. *Rev Environ Sci Biotechnol*, 11:325–341

Kashani A (2009) Application of various pretreatment methods to enhance biogas potential of waste chicken feathers. Tese de Mestrado, University of Borås, Borås, Suécia

Mudge SM (1995) Deleterious effects from accidental spillages of vegetable oils. *Spill Science & Technology Bulletin*, 2:187-191

Neves L, Oliveira R, Alves MM (2009a). Co-digestion of cow manure, food waste and intermittent input of fat. *Bioresource Technology*, 100:1957-1962

Neves L, Pereira MA, Mota M, Alves MM (2009b) Detection and quantification of long chain fatty acids in liquid and solid samples and its relevance to understand anaerobic digestion of lipids. *Bioresource Technology*, 100:91-96

Pereira MG, Mudge SM, Latchford J (2003) Vegetable oil spills on salt marsh sediments: comparison between sunflower and linseed oils. *Marine Environmental Research*, 56:367–385

Pintor AMA, Ferreira CIA, Pereira JC, Correia P, Silva SP, Vilar VJP, Botelho CMS, Boaventura RAS (2012) Use of cork powder and granules for the adsorption of pollutants: A review. *Water Research*, 46:3152-3166

Salminen E, Rintala J (2002) Anaerobic digestion of organic solid poultry slaughterhouse waste - a review. *Bioresource Technology*, 83:13-26

Silva SP, Reis RL (2007) Meio de absorção/adsorção à base de derivados de cortiça para absorção/adsorção de óleos. PT 103492

Teas Ch, Kalligeros S, Zanikos F, Stournas S, Lois E, Anastopoulos G (2001) Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up. Desalination 140:259-264

Ward AJ, Hobbs PJ, Holliman PJ, Jones DL (2008) Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. Bioresource Technology, 99:7928-7940

