



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Redução da Massa de Resíduos Sólidos de Curtumes ao longo da Biodegradação

Autor: Gustavo Haubert

Orientadora: Profa. Dra. Mariliz Gutterres Soares

Co-orientadora: MSc. Caroline Borges Agustini

Porto Alegre, novembro de 2015

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Abreviaturas e Siglas	vii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Processo de Curtimento	3
2.2 Problemática dos Resíduos Sólidos	5
2.3 Biodegradação como alternativa para o tratamento de resíduos sólidos	6
3 Materiais e Métodos	9
3.1 Montagem dos biorreatores	9
3.2 Monitoramento da biodegradação	12
3.3 Avaliação da Redução de Massa	14
4 Resultados e Discussão	16
4.1 Produção de Biogás	16
4.2 Verificação da Redução de Massa	19
4.3 Aerobiose e Anaerobiose	20
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	21
5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros	21
6 Referências Bibliográficas	22

Agradecimentos

A Deus, por me dar forças e por ter colocado em meu caminho as ferramentas necessárias para a realização deste sonho.

Aos meus pais, pela vida e pelas contribuições essenciais para minha formação pessoal.

A minha tia Dalva pelo incentivo de prestar o vestibular e por todo apoio durante a graduação.

À Profa. Mariliz Gutterres Soares, minha orientadora, pela confiança depositada em mim durante a elaboração deste trabalho e pelas contribuições que o tornaram possível.

À Doutoranda Caroline Borges Agustini, por toda ajuda prestada durante a execução do experimento e pela disponibilidade durante o trabalho.

Aos meus amigos, colegas de graduação, por toda parceria durante o curso.

Resumo

A utilização de sais de cromo no processo de curtimento confere aos resíduos oriundos de curtume a classificação de resíduos perigosos, estando esses enquadrados como resíduos perigosos de Classe I de acordo com a NBR 10004, necessitando de um destino final adequado. Cerca de 85% dos resíduos sólidos de curtume, no Brasil, tem como destino aterros industriais perigosos. Estes resíduos, quando dispostos em aterros não controlados, podem causar problemas ambientais tais como emissão de gases e vazamento de chorume para águas subterrâneas. O processo de estabilização desses resíduos em aterros é lento e pode causar riscos para a saúde humana e ao meio ambiente. Este trabalho teve como objetivo avaliar a redução de massa de resíduos sólidos provindos de curtumes, que realizam curtimento com cromo, através do tratamento com biodegradação. Para isso foi preparado um experimento com 10 biorreatores, para tratar o lodo proveniente de uma estação de tratamento de resíduos líquidos de curtume. Cada biorreator recebeu lodo adensado, farelo de couro *wet-blue* e uma solução nutriente para auxiliar o início da biodegradação. Foi monitorada a produção de biogás nos biorreatores até a sua abertura. Dois biorreatores foram abertos a cada 15 dias de experimento. Após a abertura, o conteúdo do biorreator foi posto para secagem em estufa à 100°C e, após volume constante, pesado. Comparando-se os valores de massa obtidos com um valor de referência, que não sofreu biodegradação, todos os biorreatores reduziram a massa de resíduo sólido inicial. A máxima redução de massa praticamente já foi atingida na primeira abertura (15º dia), chegando a 19,74%, pouco abaixo da última abertura, que apresentou redução de 21,76%. A partir desses resultados, acredita-se que 75 dias de experimento não são tempo suficiente para a total biodegradação da matéria orgânica nas configurações utilizadas, pois ainda havia produção de biogás e, conseqüentemente, provável redução de massa.

Palavras-chave: biodegradação, resíduos sólidos, redução de massa.

Lista de Figuras

Figura 3.1: Farelo de couro <i>wet-blue</i>	10
Figura 3.2: Lodo adensado de uma estação de tratamento de efluentes de um curtume.	10
Figura 3.3: Biorreator logo após montagem (esquerda) e biorreator após dias de biodegradação(direita).	11
Figura 3.4: Biorreatores incubados em estufa.	12
Figura 3.5: Aparato utilizado na medição do volume de biogás produzido.	13
Figura 3.6: Esquematização do aparato conectado ao biorreator para a medição de volume de biogás; 1: biorreator; 2: conexão mangueira-biorreator; 3: conexão mangueira-aparato; 4: orifício.	14
Figura 3.7: Fundo dos béqueres depois da secagem dos resíduos em estufa; (A): experimento inicial (PTO 0); (B): biorreator 9; (C): biorreator 2.	15
Figura 4.1: Biorreator 2 (esquerda) e Biorreator 4 (direita)	16
Figura 4.2: Volume acumulado de biogás durante o experimento.	17
Figura 4.3: Volume acumulado de biogás na biodegradação de lodo proveniente de ETE de curtume com farelo de <i>wet-blue</i> . Adaptado de: Kipper, E. (2013)	18
Figura 4.4: Volume acumulado de biogás na biodegradação de lodo proveniente de ETE de curtume com farelo de <i>wet-blue</i> . Adaptado de: Agustini, C. B. (2014)	18

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Composição da solução nutriente adicionada aos biorreatores.....	9
Tabela 4.1: Biorreatores levados em consideração no monitoramento da produção de biogás.....	17
Tabela 4.2: Abertura dos Biorreatores.....	19
Tabela 4.3: Redução de massa	19

Lista de Abreviaturas e Siglas

ARIP - Aterro de resíduos industriais perigosos

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ETE - Estação de Tratamento de Efluentes

NBR - Norma Brasileira

SECEX - Secretaria de Comércio Exterior

1 Introdução

A atividade dos curtumes é importante, visto que materiais sintéticos não reproduzem com eficiência as características térmicas, físicas e estéticas do couro, matéria-prima renovável. Pode-se ainda destacar a importância econômica de todos os setores ligados a esta indústria, tais como as indústrias de insumos químicos, componentes e maquinários e as que processam couro acabado como de calçados, móveis, veículos, artesanato e outras.

As exportações de couros e peles apresentadas pela Secretaria de Comércio Exterior (Secex), referentes ao mês de outubro de 2015, registraram o valor de US\$ 158,262 milhões; quanto à quantidade, considerando somente os couros bovinos, foram embarcadas 2,9 milhões de unidades. Os destinos dos couros brasileiros são principalmente: China, Itália, Estados Unidos, Hong Kong e Vietnã. Estes 5 países absorvem 67% do total das exportações. Os estados brasileiros com as maiores receitas de exportações são: São Paulo, Rio Grande do Sul, Goiás, Paraná e Ceará (CICB, 2015).

O processamento do couro requer vários tratamentos mecânicos e químicos. Dentre as etapas de produção do couro, a etapa do curtimento é a responsável em transformar as peles em um material estável e imputrescível, ou seja, a transformação da pele em couro.

Existem três tipos principais de curtimento: curtimento mineral (sais de cromo, alumínio, zircônio), curtimento vegetal (taninos, contidos em extratos vegetais); e curtimento sintético (geralmente curtentes orgânicos; resinas, taninos sintéticos).

A utilização de sais de cromo ainda é a principal tecnologia no processo de curtimento, utilizado mundialmente, pelo tempo relativamente curto de processo requerido e pela qualidade que confere aos couros em suas principais aplicações. No entanto, os resíduos oriundos deste processo são considerados perigosos à saúde pública e ao meio ambiente, estando enquadrados como resíduos perigosos de Classe I de acordo com a NBR 10004, necessitando de destino final adequado. O método de descarte mais empregado no Brasil é a disposição desses resíduos em aterros de resíduos industriais perigosos (ARIPs).

Com o intuito de reduzir a massa desses resíduos enviados aos ARIPs, gerados a partir do processo de curtimento com sais de cromo, o presente trabalho estudou a utilização

da biodegradação em biorreatores de bancada para avaliar a redução de massa do resíduo.

A digestão anaeróbica, processo dominante na biodegradação de resíduos sólidos, degrada a matéria orgânica presente no resíduo, produzindo biogás (composto principalmente por metano e dióxido de carbono) como produto da decomposição (LASTELLA *et al.*, 2002). Portanto, este tratamento viabiliza (I) transformar a matéria orgânica putrescível em um resíduo inorgânico relativamente estável ou inerte; (II) reduzir o volume de resíduos remanescentes enviados aos aterros, e (III) produzir biogás, que pode ser utilizado como fonte de energia.

2 Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta uma breve descrição do processo de produção do couro, o problema dos resíduos gerados e uma revisão bibliográfica sobre o tratamento sugerido neste trabalho para os resíduos.

2.1 Processo de Curtimento

Até estar apta para ser utilizada na confecção de itens como calçados, bolsas e outros produtos, a pele como matéria-prima é submetida a um processo de tratamento, passando assim por diversas etapas, que se iniciam no momento em que é retirada do animal e se estendem até o couro ficar pronta para uso (HOINACKI, 1989).

O processamento se inicia com a esfolagem, que consiste na remoção da pele do animal. Logo após a retirada da pele, ela é submetida a processos de conservação, com a finalidade de impedir a sua decomposição até o início dos demais processos. Substâncias como o sal comum (cloreto de sódio), ou substâncias extraídas de vegetais (taninos) são usadas para preservar as peles dos efeitos da degradação nessa etapa inicial. Também podem ser utilizados sistemas de conservação de curta duração, mais modernos, com o emprego de agentes antissépticos, dispensando assim, a utilização de sal, que é extremamente poluente (AQUIM, 2004).

As peles cruas são submetidas a uma série de operações, que consistem em três processos essenciais, descritos a seguir:

Ribeira: neste processo é realizada a limpeza e a eliminação dos componentes da pele que não podem estar presentes no produto final, ou seja, a epiderme e a hipoderme são removidas e a derme, parte mais importante e que será transformada em couro, vai ser preparada para o curtimento. Esse processo compreende as seguintes etapas (AQUIM, 2004; PACHECO, 2005; MANCOPES *et al.*, 2008; SOUZA, 2010):

- **Remolho:** consiste na lavagem da pele para retirada do sal ou outros produtos utilizados para conservação, reposição do teor de água e limpeza da pele;
- **Depilação-Caleiro:** objetiva a retirada do pelo ou da lã presente na pele. A depilação normalmente é realizada por meio de um banho de sulfeto de sódio, aminas ou enzimas para remoção dos pelos e camadas da pele. Na etapa de caleiro, adiciona-se cal hidratada a fim de provocar o intumescimento da pele e

promover a limpeza entre as fibras, permitindo que os próximos processos tenham maior eficácia;

- **Descarne:** consta de uma operação mecânica que elimina restos aderidos ao carnal, tecido subcutâneo e tecido adiposo. Retiram-se os resíduos de gorduras com intuito de facilitar a penetração dos produtos químicos que serão aplicados nas etapas posteriores do processamento;
- **Divisão:** utiliza-se esse processo para se obter couros mais leves, utilizados, por exemplo, na produção de calçados e vestuário, a pele, que é bastante espessa, é dividida em duas camadas em uma máquina especial. A camada superficial é denominada flor, mais valiosa, usada em artigos refinados, a camada inferior é denominada raspa ou crosta. A partir da camada inferior podem ser obtidos couros acamurçados e camurças para roupas ou calçados;
- **Desencalagem:** esta etapa visa à eliminação da cal. É revertido o inchamento da pele já desprovida de pelos;
- **Purga:** consiste em uma limpeza profunda, feita com enzimas proteolíticas que limpam a pele dos restos de epiderme, pelo e gordura;
- **Píquel:** tem como função preparar a pele para o curtimento, ajustando o pH da pele para receber o agente curtente. Consiste de um banho em uma solução salino-ácida para sais de cromo ou uma solução alcalina para taninos.

Curtimento: após passar pela ribeira, a pele apresenta-se limpa e isenta de materiais indesejáveis no produto final. Porém, não apresenta estabilidade, e, assim como a pele crua, também está sujeita à ação de agentes agressivos, à degradação e à putrefação. É após o processo de curtimento que as peles adquirem estabilidade, e só a partir daí recebem o nome de couro.

O processo de curtimento envolve a reação de sais de metais ou de extratos tanantes vegetais ou sintéticos com grupos reativos na estrutura proteica da pele. Existem muitos tipos de curtimento, mas o mais utilizado é o curtimento com sais de cromo. Atualmente, cerca de 90% dos couros produzidos no Brasil são curtidos com sais de cromo (AQUIM, 2004; PACHECO, 2005; MANCOPES *et al.*, 2008; SOUZA, 2010).

Acabamento: no acabamento são executados tratamentos complementares a todas as operações realizadas anteriormente. Estes tratamentos darão o aspecto final ao couro pronto. O acabamento inclui duas operações: o acabamento molhado, onde se define características como maciez, elasticidade, enchimento, cor, engraxe, impermeabilidade,

flexibilidade, toque, secagem e lixamento; e o acabamento propriamente dito, que é a última etapa do processamento, quando são aplicados produtos sobre a flor para melhorar seu aspecto e aumentar a proteção para o couro (AQUIM, 2004; PACHECO, 2005; SOUZA, 2010; MANCOPES *et al.*, 2008).

2.2 Problemática dos Resíduos Sólidos

A principal desvantagem do processo de curtimento do couro em indústrias de curtume é a enorme quantidade de resíduos sólidos e resíduos líquidos que são gerados como resultado do processo (SARAVANABHAVAN *et al.*, 2004; CASTEL, 2011).

Os resíduos líquidos, ou seja, as águas residuais geradas são altamente concentradas (contêm produtos químicos e matéria orgânica) e tóxicas, e podem causar significativo dano ao meio ambiente se não forem adequadamente tratadas antes da descarga em córregos de água (SREERAM *et al.*, 2003).

Os resíduos sólidos da indústria coureira são gerados em diferentes etapas do processo de curtimento, e podem ser agrupadas em duas categorias, abaixo descritas:

- Resíduos sólidos não curtidos: são as aparas caleadas e não caleadas, carnaça, e demais resíduos gerados na operação de ribeira (provenientes da pele bruta, descarte e divisão);
- Resíduos sólidos curtidos: lodo (contaminado com cromo, proveniente da estação de tratamento de efluentes) e resíduos resultantes das etapas seguintes ao curtimento: serragem cromada, raspas e aparas de couro curtido.

Sabe-se que os resíduos que contêm cromo possuem um alto poder de contaminação e podem causar impactos significativos ao meio ambiente. De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas, a Norma Brasileira de Regulamentação nº 10004 (ABNT, 2004), os resíduos sólidos da indústria coureira com cromo são classificados como perigosos Classe I, devido à sua toxicidade, uma vez que são ricos em cromo trivalente. Este resíduo, quando disposto inadequadamente no solo, favorece a permanência do cromo, podendo atingir o lençol freático, rios e reservatórios que abastecem as cidades, além de poder ser absorvido pelas plantas, podendo todas essas formas contaminar o ser humano.

No Brasil, os resíduos sólidos de curtumes são gerados em abundância, uma vez que o país apresenta-se como grande produtor de couros, destacando-se na exportação de couro curtido com cromo. O farelo e o pó resultantes do processo de rebaixamento de couros destacam-se dentre os resíduos sólidos produzidos pela indústria de curtume. Esses representam entre 20 e 46% dos resíduos sólidos gerados pelas indústrias de curtumes (SANTOS *et al.*, 2010).

Segundo Sousa (2006), o Brasil gera diariamente em torno de 1.400 toneladas de resíduos sólidos de Classe I proveniente de curtumes, fábricas de calçados e artefatos. O processamento de uma tonelada de pele salgada resulta em aproximadamente 200 a 250 kg de couros acabados. O lodo com cromo é um dos resíduos mais agressivos ao meio ambiente gerado por um curtume, pois além de ser um material de difícil aplicação econômica, são gerados em grandes volumes e demandam áreas especiais para sua disposição.

A disposição final de lodos é um problema de grande importância e pode representar até 50% dos custos operacionais de uma estação de tratamento de águas residuais (BAEYENS *et al.*, 1997). O manejo convencional dos resíduos sólidos de curtume envolve principalmente aterros, no Brasil, em 85% dos casos, o destino final para estes resíduos é a central de resíduos e aterros industriais (RODRIGUES, 2008). Os resíduos sólidos da indústria coureira comprometem o ambiente, principalmente, sob dois aspectos: o alto tempo para degradação de alguns destes resíduos além do confinamento permanente de resíduos não biodegradáveis, inutilizando o solo por várias gerações ou permanentemente; e a concentração de cromo no solo e lençóis freáticos devido aos elevados volumes dispostos nos aterros (KIPPER, 2013).

Portanto, essa prática é desencorajada, uma vez que não consegue resolver a problemática da disposição de resíduos sólidos de maneira ecologicamente aceitável (DHAYALAN *et al.*, 2007). Sendo assim, a eliminação dos resíduos gerados na produção de couro exige medidas que combatam os desafios ambientais das atividades de processamento de couro (THANIKAIVELAN *et al.*, 2005).

2.3 Biodegradação como alternativa para o tratamento de resíduos sólidos

Existem vários métodos disponíveis para o tratamento de resíduos orgânicos, porém a digestão anaeróbica vem parecendo ser uma abordagem promissora (LEE *et al.*, 2009). A digestão anaeróbica consiste na biodegradação da matéria orgânica, resultando como

produtos finais metano e dióxido de carbono. A digestão anaeróbica de resíduos orgânicos ocorre em aterros de forma não intencional, liberando os gases da degradação para a atmosfera, poluindo-a (ZHU *et al.*, 2009). O gás metano é 21 vezes mais ativo que o dióxido de carbono na retenção dos raios solares que aquecem o planeta. Entretanto, quando realizado sob condições controladas, o mesmo processo de biodegradação tem o potencial de proporcionar produto útil, que pode ser usado como biocombustível - metano (CHANAKYA *et al.*, 2007; GUERMOUD *et al.*, 2009).

As tecnologias de digestão anaeróbica garantem a recuperação de energia na forma de biogás, usando para isso carga orgânica, como por exemplo, as que seriam descartadas em aterros. Quando se compara a digestão anaeróbica com os muitos métodos de tratamento biológicos experimentados até agora, observa-se que esta possui várias vantagens como: requerer baixa demanda de energia, baixa produção de lodo excedente, baixos requisitos de nutrientes e a possibilidade de operar com grande fluxo de carga orgânica (OLIVEIRA *et al.*, 2004). Como algumas desvantagens da digestão anaeróbica pode-se citar: é suscetível a mudanças de temperatura e pH, metais pesados podem dificultar a digestão, alta toxicidade da amônia e grande quantidade de amônia remanescente (WISZNIOWSKI *et al.* 2006).

Tem-se observado que em média 60-65% dos resíduos gerados em curtumes (águas residuais e os resíduos sólidos) são predominantemente orgânicos, compostos principalmente de proteínas e lipídios, sendo assim, passíveis de decomposição (SARAVANABHAVAN *et al.*, 2004). É estimado que a produção de biogás a partir de gorduras seja maior do que com hidrocarbonetos e proteínas, por consequência, resíduos ricos em lipídios podem ser considerados uma grande fonte potencial de energia renovável (CIRNE *et al.*, 2007). Por exemplo, a partir de 1 kg (sólidos secos) de gordura, é gerado aproximadamente 1250 L de biogás (composto aproximadamente de 68% CH₄, 31%CO₂, 1% de outros), enquanto que para a mesma massa de hidrocarbonetos e proteínas, são produzidos 790 L e 704 L de biogás, respectivamente (URBANIAC, 2006). Em estudos anteriores, foi encontrada de fato uma elevada eficiência gasosa em resíduos de curtume, variando entre 950 - 1120 L a partir de 1 kg sólidos orgânicos secos, o que já era esperado pelo alto teor de gordura contido nos mesmos (URBANIAC, 2006).

De acordo com Fei *et al.* (2015), frequentemente não é relatada a redução do volume ou massa de resíduos em estudos de biodegradação. Em geral, a significativa redução de massa ocorre durante o período de biodegradação mais intensa, indicando

que a redução da massa da amostra é impulsionada principalmente pela atividade microbiana.

A digestão anaeróbica da matéria orgânica é um processo em que compostos orgânicos são mineralizados até formar o metano e dióxido de carbono (biogás). São quatro fases: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, realizadas por diferentes grupos de microrganismos, que estão em uma inter-relação sinérgica, (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2008). Proteínas, lipídeos e carboidratos são hidrolisados em aminoácidos, ácidos graxos de cadeia longa e açúcares, respectivamente (LI *et al.*, 2011). Na acidogênese, os produtos da hidrólise são convertidos em uma mistura de ácidos graxos voláteis de cadeia curta, que serão convertidos posteriormente pela acetogênese a ácido acético, hidrogênio e dióxido de carbono, principalmente, e que serão substratos diretos da metanogênese. Bactérias acetogênicas degradam os ácidos graxos de cadeia longa produzindo ácido acético, hidrogênio molecular e CO₂ (LASTELLA *et al.*, 2002). A última etapa da degradação/transformação da matéria orgânica é a metanogênese, quando uma variedade de bactérias metanogênicas consome o acetato, o dióxido de carbono e o hidrogênio para produzir metano (LI *et al.*, 2011).

O processo de digestão anaeróbica pode ser conduzido em condições mesófilas (30-40°C) ou termófilas (50-55°C). Em geral, ela é levada a temperaturas mesófilas, em torno de 35°C (EL-MASHADET *et al.*, 2003), pois a operação na faixa mesofílica é mais estável e requer um baixo gasto de energia (FERNANDEZ *et al.*, 2008; WARD *et al.*, 2008).

3 Materiais e Métodos

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO), no Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da UFRGS.

3.1 Montagem dos biorreatores

A biodegradação dos resíduos provenientes de curtume foi testada em biorreatores de bancada, que consistiam em tubos de vidro, com volume útil aproximado de 300 mL, conectados a uma válvula para a despressurização e medição do volume de biogás produzido.

Para realização do experimento foram utilizados dez biorreatores, com o intuito de fazer 5 experimentos em duplicata, sendo abertos a cada 15 dias, totalizando 75 dias de experimento. Estes foram preparados e numerados de um a dez. Cada um deles recebeu 1 g de farelo de couro *wet-blue* (Figura 3.1) e 25 mL de lodo adensado (Figura 3.2), provenientes de uma lagoa de aeração de uma estação de tratamento aeróbio de um curtume que utiliza sais de cromo como agente de curtimento. Também foram adicionados 250 mL de uma solução nutriente (Tabela 3.1), para que pudessem ser asseguradas as condições favoráveis ao crescimento inicial dos microrganismos (Dettmer *et al.*, 2012). A única diferença entre os biorreatores foi o tempo de biodegradação. Na Figura 3.3 pode-se ver os biorreatores montados; logo após a montagem (esquerda) e após alguns dias de biodegradação (direita).

Tabela 3.1: Composição da solução nutriente adicionada aos biorreatores (Dettmer *et al.*, 2012).

<i>Componente</i>	<i>Concentração (g/L)</i>
Extrato de levedura	2
Peptona	1
K ₂ HPO ₄	7
KH ₂ PO ₄	3

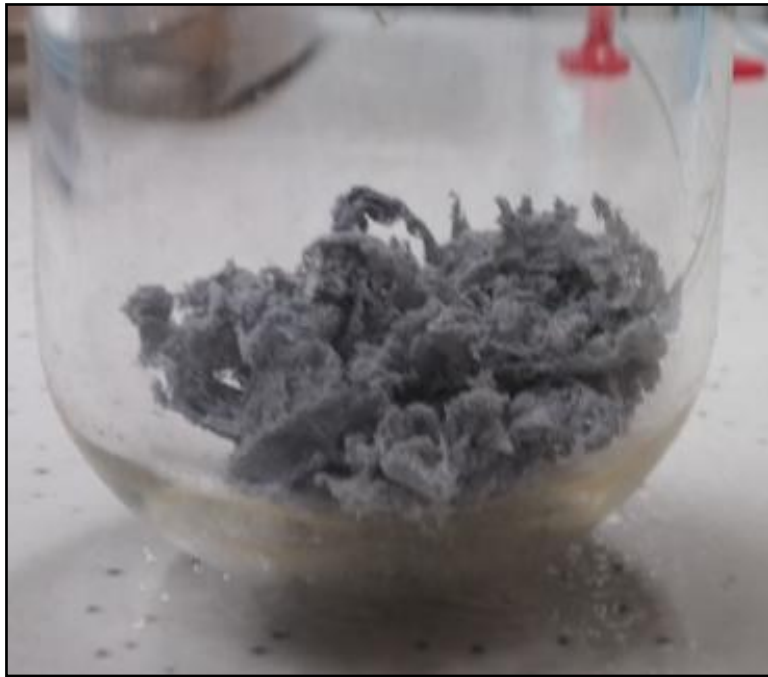


Figura 3.1: Farelo de couro *wet-blue*

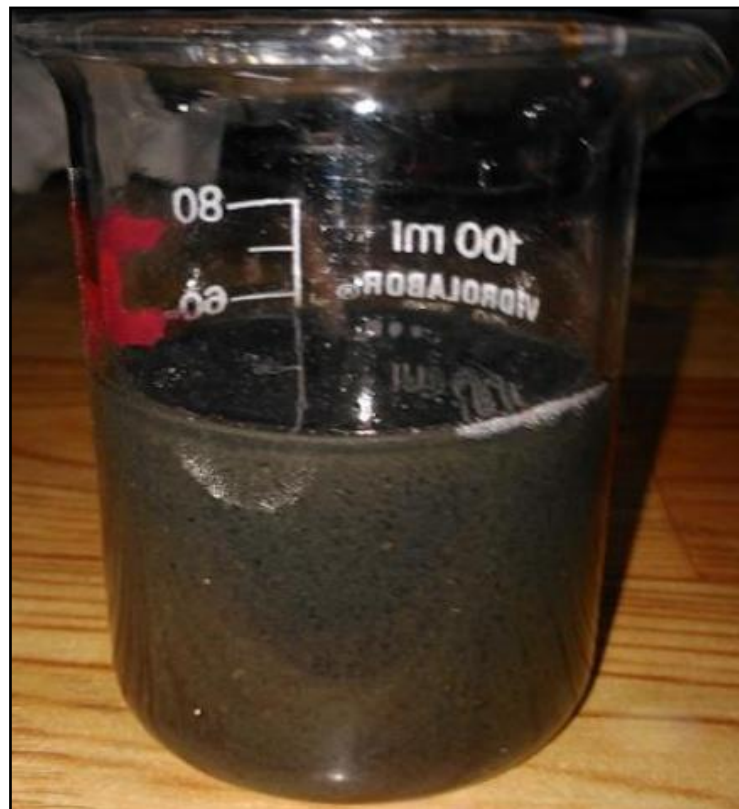


Figura 3.2: Lodo adensado de uma estação de tratamento de efluentes de um curtume.



Figura 3.3: Biorreator logo após montagem (esquerda) e biorreator após dias de biodegradação(direita).

Após a montagem, os biorreatores foram incubados em estufa e mantidos a uma temperatura constante de 35°C (Figura 3.4).



Figura 3.4: Biorreatores incubados em estufa.

3.2 Monitoramento da biodegradação

O controle do desempenho da biodegradação foi realizado através do monitoramento do volume de biogás produzido, medido três vezes por semana. O aparato para a medição do volume de biogás baseia-se no princípio do equilíbrio das pressões envolvidas (Figura 3.5).



Figura 3.5: Aparato utilizado na medição do volume de biogás produzido.

A Figura 3.6 ilustra o aparato utilizado para medição do biogás conectado ao biorreator. Uma das extremidades da mangueira (2) era conectada ao biorreator (1) enquanto a outra extremidade era conectada ao aparato, que consistia em um tubo de vidro preenchido com água, com uma válvula na parte superior (3) e com um orifício na parte inferior (4). Com a produção de biogás no interior do biorreator, a pressão interna atingia valores mais elevados que a pressão atmosférica (pressão na qual se encontra o experimento de saída do líquido do aparato), ocasionando, assim, quando aberta as válvulas, um deslocamento de líquido em direção ao orifício (4), até que ocorresse o equilíbrio entre a pressão interna do biorreator com a pressão atmosférica. O líquido deslocado para a saída corresponde ao mesmo volume de biogás produzido acima da pressão atmosférica. O líquido deslocado era coletado em um béquer e pesado em uma balança analítica. O líquido utilizado no aparato era água acidificada, para evitar a dissolução do dióxido de carbono presente no biogás no líquido. Verificada a temperatura no momento da medição, utilizou-se a massa específica da água para encontrar o volume.

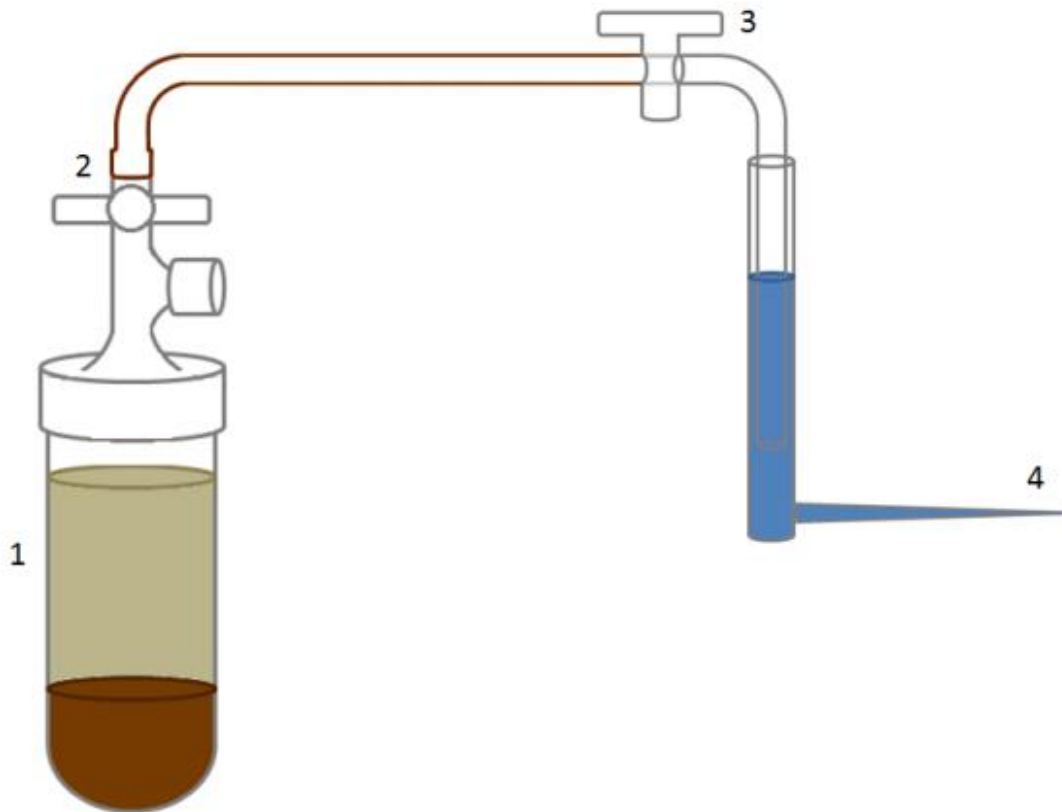


Figura 3.6: Esquemática do aparato conectado ao biorreator para a medição de volume de biogás; 1: biorreator; 2: conexão mangueira-biorreator; 3: conexão mangueira-aparato; 4: orifício.

Fonte: Agustini, C. B (2014)

3.3 Avaliação da Redução de Massa

Em intervalos quinzenais, os biorreatores foram abertos e realizou-se a coleta do sólido precipitado de cada um, em duplicata. O sólido coletado era levado para béqueres e mantidos em estufa a 100°C até atingir peso constante (Figura 3.7 B e C).

Para a obtenção do experimento inicial (PTO 0), ou seja, que não sofreu biodegradação, foram colocadas as mesmas quantidades postas nos biorreatores de resíduos sólidos (1g de farelo de *wet-blue* e 25mL de lodo) e de solução nutriente em um Béquer, que foi também levado a uma estufa a 100°C até obter-se peso constante (Figura 3.7 A).

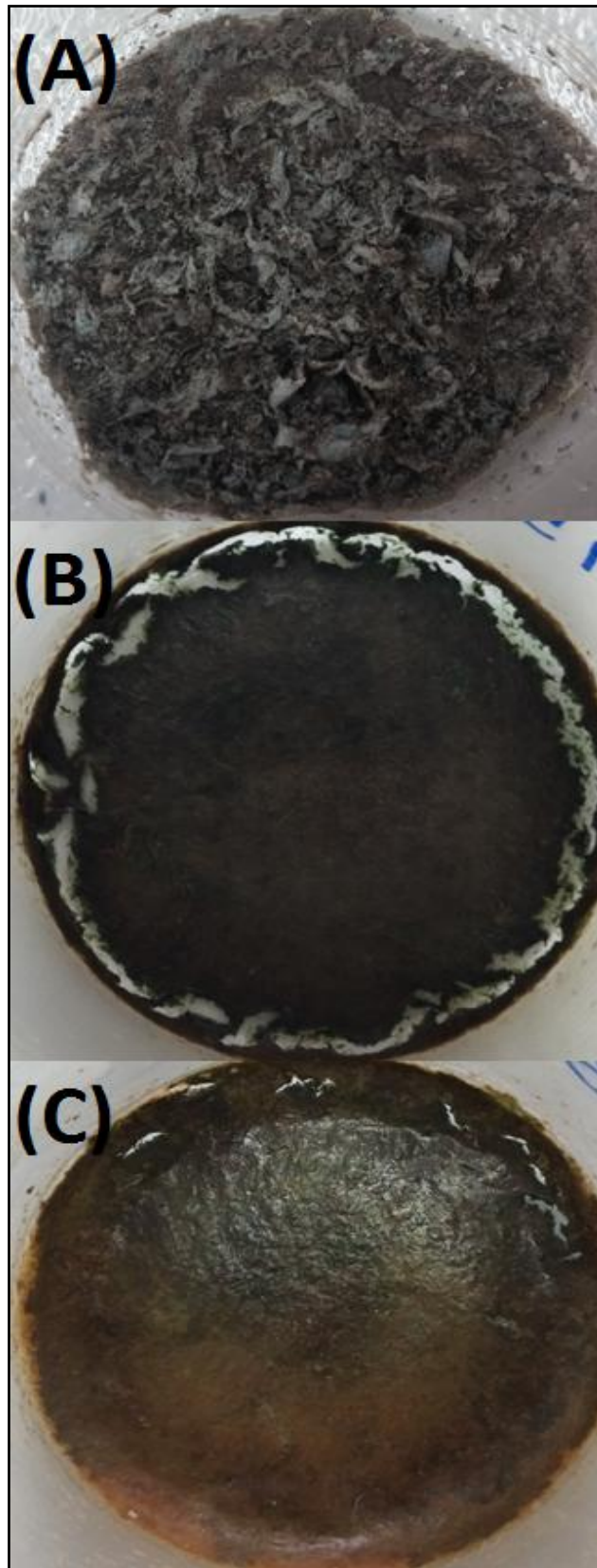


Figura 3.7: Fundo dos béqueres depois da secagem dos resíduos em estufa; (A): experimento inicial (PTO 0); (B): biorreator 9; (C): biorreator 2.

4 Resultados e Discussão

Dos 10 biorreatores montados no experimento dois apresentaram problemas de vedação. O biorreator 2 (Figura 4.1 A), não apresentou nenhum volume de biogás produzido durante o ensaio e apresentou formação de espuma na superfície do líquido. Essa espuma é característica de degradação aeróbia. Optou-se por abri-lo no final dos ensaios para analisar a redução de massa em comparação aos biorreatores onde as condições anaeróbicas se estabeleceram. O biorreator 4 (Figura 4.1 B) apresentou problema de vedação moderado, acredita-se que ele tenha produzido biogás mas o gás era constantemente liberado para a atmosfera. Este não apresentou espuma característica de aerobiose. Optou-se em abri-lo no dia 30 de experimento, formando o experimento 2 na parte de avaliação na redução de massa, juntamente com o biorreator 3.

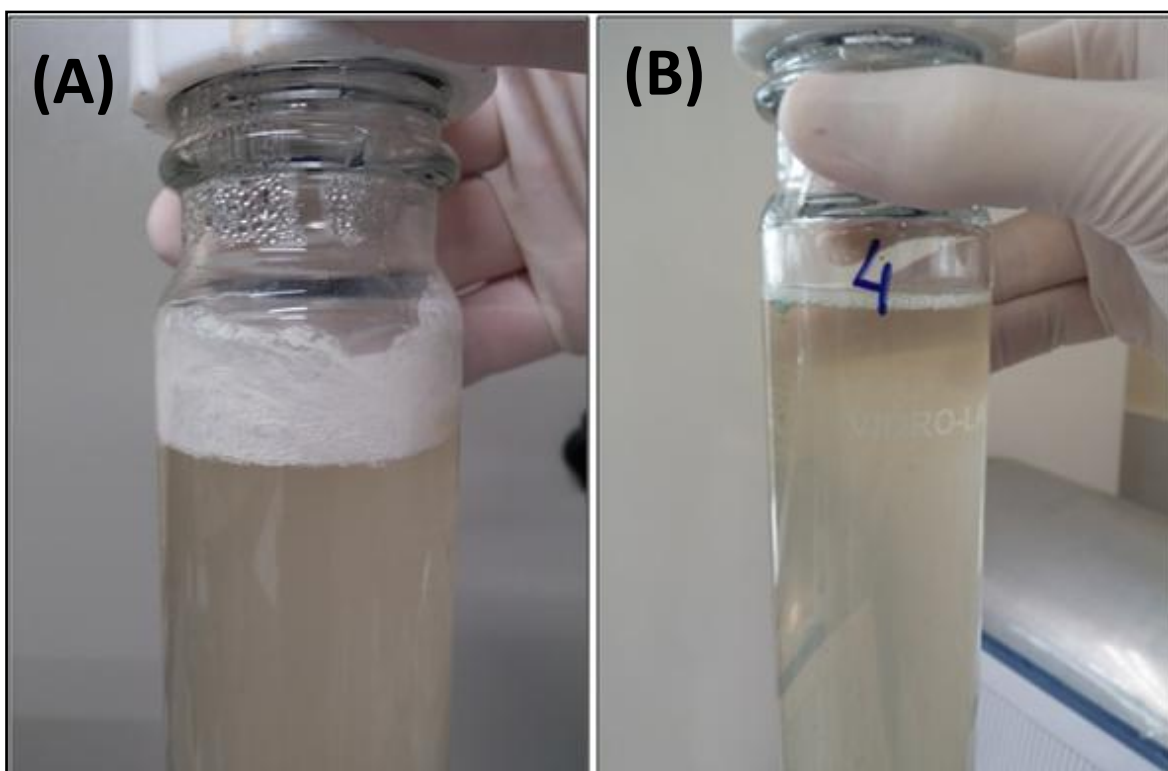


Figura 4.1: Biorreator 2 (esquerda) e Biorreator 4 (direita)

4.1 Produção de Biogás

Como nos biorreatores 2 e 4 não foi possível fazer a leitura de produção de biogás, estes não foram considerados no tratamento dos dados de volume de biogás acumulado mostrados na Tabela 4.1. Utilizou-se média aritmética nas duplicatas (experimentos 3, 4 e

5). A Figura 4.2 apresenta o gráfico de volume acumulado de biogás versus dias de experimento, onde cada curva é mostrada até o dia da abertura da duplicata de biorreatores de cada experimento.

Tabela 4.1: Biorreatores levados em consideração no monitoramento da produção de biogás.

<i>Experimento</i>	<i>Biorreatores</i>	<i>Tempo de biodegradação (dias)</i>
1	BIO 1	15
2	BIO 3	30
3	BIO 5 e BIO 6	45
4	BIO 7 e BIO 8	60
5	BIO 9 e BIO 10	75

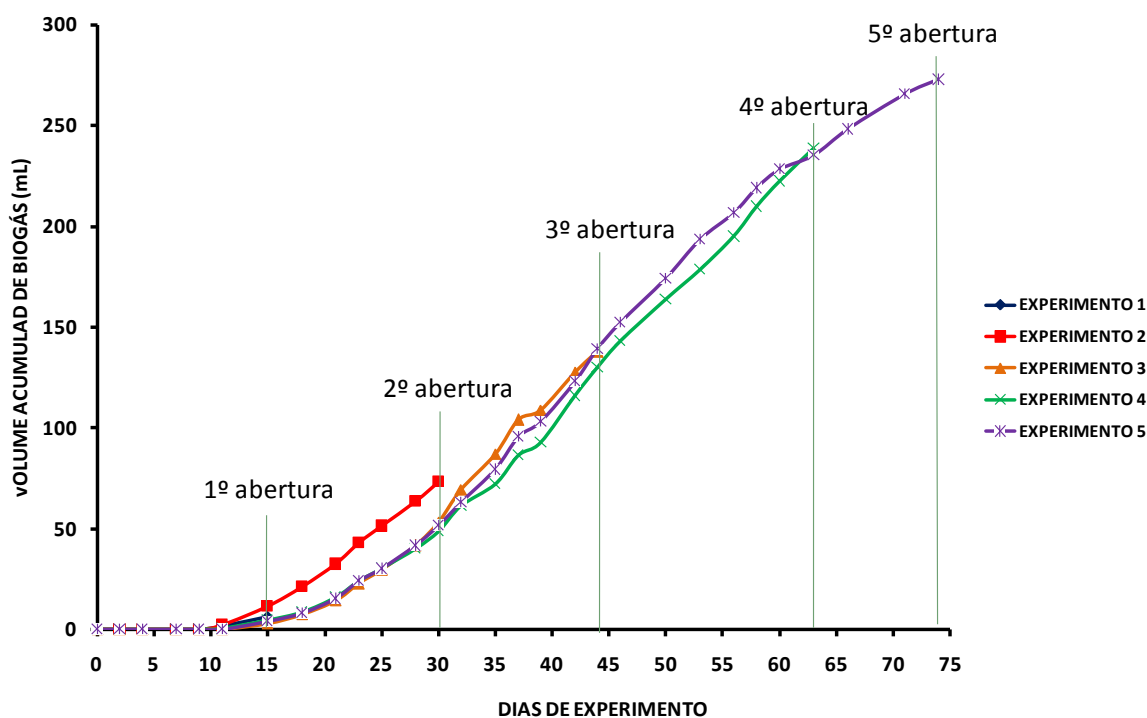


Figura 4.2: Volume acumulado de biogás durante o experimento conduzido a 35°C.

O principal objetivo do monitoramento da produção de biogás nesse trabalho foi validar a biodegradação por meio da comparação com trabalhos e estudos anteriores realizados no LACOURO. Observando os resultados obtidos por Kipper (2013) e Agustini (2014), mostrados na Figura 4.3 e na Figura 4.4, onde as mesmas condições foram

testadas, é possível ver que o comportamento e os valores de geração de biogás são semelhantes, mostrando que a decomposição da matéria orgânica ocorreu como esperado.

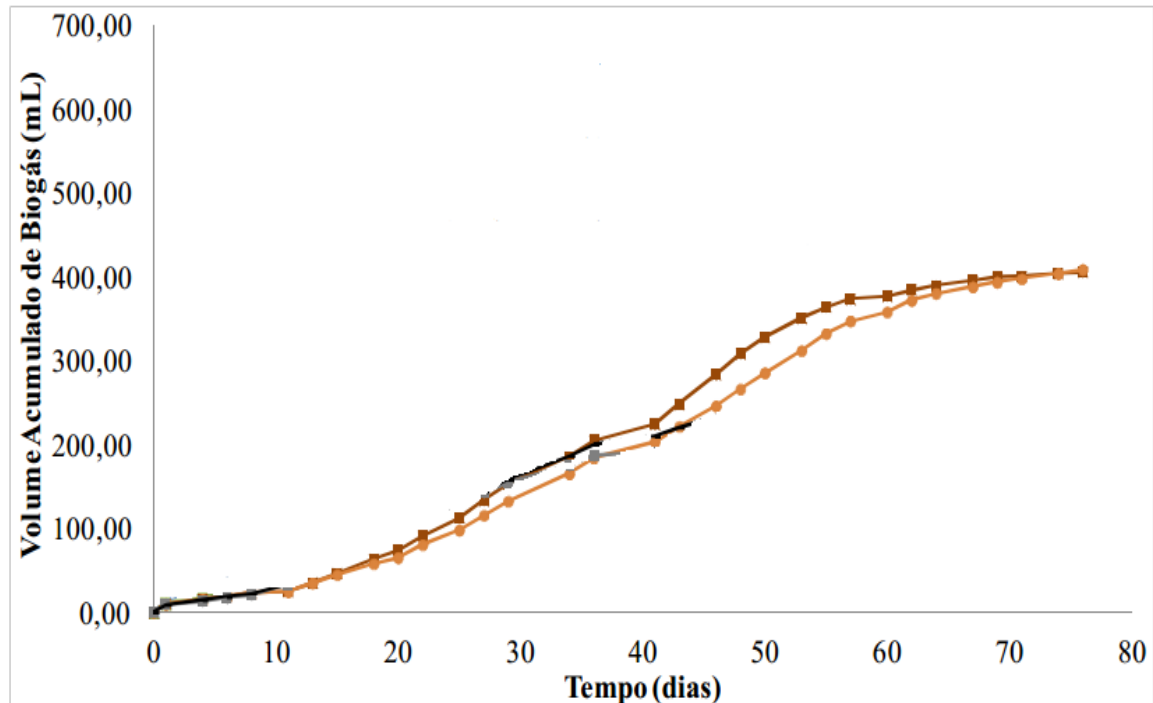


Figura 4.3: Volume acumulado de biogás na biodegradação de lodo proveniente de ETE de curtume com farelo de *wet-blue*, conduzido a 35°C. Adaptado de: Kipper, E. (2013)

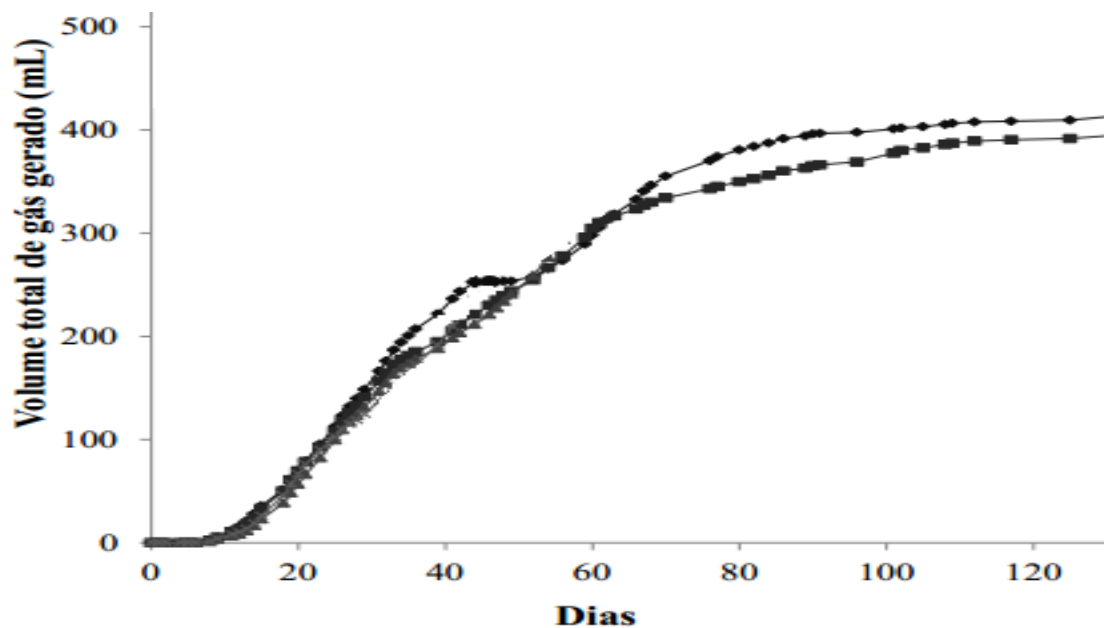


Figura 4.4: Volume acumulado de biogás na biodegradação de lodo proveniente de ETE de curtume com farelo de *wet-blue*, conduzido a 35°C. Adaptado de: Agustini, C. B. (2014)

4.2 Verificação da Redução de Massa

A Tabela 4.2 mostra a forma como os biorreatores foram abertos.

Tabela 4.2: Abertura dos Biorreatores

<i>Experimento</i>	<i>Biorreatores</i>	<i>Tempo de biodegradação (dias)</i>
1	BIO 1	15
2	BIO 3 e BIO 4	30
3	BIO 5 e BIO 6	45
4	BIO 7 e BIO 8	60
5	BIO 9 e BIO 10	75
aerobiose	BIO 2	75

O Biorreator 4 foi considerado para a verificação da redução de massa na segunda abertura (experimento 2), como pode ser visto na Tabela 4.2. Para esses cálculos, também foi utilizada a média aritmética entre as duplicatas (experimento 2, 3, 4 e 5).

Os resultados da redução de massa dos resíduos são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.2: Redução de massa

<i>Experimento</i>	<i>Tempo de biodegradação (dias)</i>	<i>Massa do resíduo (g)</i>	<i>% de redução de massa em relação ao m_0</i>
0	0	$m_0 = 4,83$	-
1	15	3,87	19,74%
2	30	3,94	18,28%
3	45	3,84	20,52%
4	60	3,83	20,56%
5	75	3,78	21,76%
aerobiose	75	3,83	20,56%

Erses (2008) em seu trabalho sobre biodegradação com resíduo sintético de lixo sólido urbano, chegou a uma redução de 19% na condição de anaerobiose e a 21% na condição

de aerobiose. Também em estudos sobre biodegradação anaeróbica de resíduo de lixo sólido urbano, Fei (2015), obteve resultados de em média 13% na redução do volume inicial após a biodegradação. Mesmo que tenham sido utilizados diferentes resíduos nos trabalhos anteriores e este, os resultados foram próximos e mostram que a biodegradação pode ser aplicada a diversos tipos de resíduos, desde que contenham material orgânico, podendo reduzi-los de massa/volume.

4.3 Aerobiose e Anaerobiose

Observando os resultados entre o biorreator 2 (aeróbio) e o experimento 5 (biorreatores 9 e 10 anaeróbios), todos mantidos por 75 dias, nota-se que eles obtiveram resultados muito próximos. A digestão aeróbia permite uma biodegradação mais rápida do material orgânico devido à oxigenação, além de ser mais eficaz em termos de redução de DQO e estabilização de resíduos (ERSES, 2008). Contudo em escala industrial, requer grandes quantidades de energia elétrica além de não produz biogás.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Foi possível reduzir em aproximadamente 21% em massa os resíduos provenientes de curtume, mesmo com cromo estando presente. Essa redução já é atingida quase que totalmente logo nos 15 primeiros dias de biodegradação. A biodegradação não foi totalmente concluída com 75 dias de experimento, ao final do 75º dia ainda havia produção de biogás nos biorreatores (BIO 9 e BIO 10), mostrando que ainda havia matéria orgânica para ser decomposta.

Vale ressaltar que o resíduo da biodegradação continua sendo um material perigoso, por continuar contendo cromo e, portanto, continua necessitando de cuidados especiais e destino apropriado, porém, este resíduo está livre de matéria orgânica, estando estável para disposição nos aterros industriais e ocupando um espaço menor que ocuparia sem o tratamento.

5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

Sugestões de trabalhos futuros que podem ser realizados para dar continuidade a este trabalho:

- Observar a variação de massa até o esgotamento da produção de biogás.
- A massa de sólidos na solução nutriente não deve ter a mesma ordem de grandeza que a massa do resíduo.
- Observar a redução de massa com mais frequência nos primeiros dias de biodegradação.

6 Referências Bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Resíduos Sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

AQUIM, P. M. Balanço de massa: uma ferramenta para a implementação de melhorias nos processos de ribeira e curtimento. 2004. 196f. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, 2004.

AGUSTIN, C. B. Isolamento microbiano na biodegradação de resíduos de curtumes. 2014. 111f. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, 2014.

BAEYENS, J.; HOSTEN, L.; VAN VAERENBERGH, E. AFVALWATERZUIVERING (Waste water treatment). 2nd ed. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1997.

CASTEL, J. C. Normas, recomendaciones y regulaciones en los materiales piel e cuero: qué, quien y por qué? AQEIC, Boletim Técnico, Bogotá, v. 3, n. 62, p. 110-134, 2011.

CHANAKYA, H. N.; RAMACHANDRA, T. V.; VIJAYACHAMUNDEESWARI, M. Resource recovery potential from secondary components of segregated municipal solid wastes. Environmental Monitoring and Assessment, v. 135, n. 1, p. 119 - 127, dec. 2007.

CIRNE, D. G.; et al. Anaerobic digestion of lipid-rich waste – effects of lipid concentration. Renewable Energy, v. 32, n. 6, p. 965–975, may. 2007.

DETTMER, A. Seleção, isolamento e otimização dos meios de cultivo de microrganismos produtores de enzimas para aplicação ao processamento de peles na etapa de depilação/caleiro. 115f. Tese (doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, 2012.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. Biogas from Waste and Renewable Resources. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.

DHAYALAN, K.; *et al.* Biodegradability of leathers through anaerobic pathway. Waste Management, v. 27, n. 6, p. 760–767, 2007.

EL-MASHAD, H. M.; WILKO, K. P.; ZEEMAN, G. A model of solar energy utilization in the anaerobic digestion of cattle manure. Biosystems Engineering, v. 84, n. 2, p. 231–238, feb. 2003.

ERSES, A. S.; ONAY, T. T.; YENIGUN, O. Comparison of aerobic and anaerobic degradation of municipal solid waste in bioreactor landfills. Bioresource Technology, v. 99, n. 13, p. 5418–5426, sep. 2008.

FEI, X.; ZEKKOS, D.; RASKIN, L. Archaeal community structure in leachate and solid waste is correlated to methane generation and volume reduction during biodegradation of municipal solid waste. Waste Management, v. 36, p. 184–190, feb. 2015.

FERNANDEZ, J.; PEREZ, M.; ROMERO, L. I. Effect of substrate concentration on dry mesophilic anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). Bioresource Technology, v. 99, n. 14, p. 6075–6080, sep. 2008.

HOINACKI, E. Peles e Couros: Origens, Defeitos e Industrialização. 2. ed. Porto Alegre: Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - Departamento Regional do Rio Grande do Sul, 1989.

KIPPER, E. Tratamento enzimático e produção de biogás por resíduos sólidos de curtume. 2013. 109f. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, 2013

LASTELLA, G.; et al. Anaerobic digestion of semi-solid organic waste: biogas production and its purification. *Energy Conversion and Management*, v. 43, n. 1, p. 63-75, jan. 2002.

LEE, M.; et al. Comparative performance and microbial diversity of hyperthermophilic and thermophilic co-digestion of kitchen garbage and excess sludge. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 2, p. 578–585, jan. 2009.

LI, Y.; PARK, S. Y.; ZHU, J. Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 1, p. 821-826, jan. 2011.

MANCOPES, F.; et al. Colagênio: estrutura, propriedades e processos. In: Congresso Latino Americano dos Químicos e Técnicos do Couro, 17., 2008. Rio de Janeiro. Anais ... Recife, 1977.

OLIVEIRA, S. V. W. B.; et al. Formaldehyde degradation in an anaerobic packed-bed bioreactor. *Water Research*, v. 38, n. 7, p. 1685–1694, apr. 2007.

PACHECO, J. W. F. Curtumes. Série P + L. São Paulo: CETESB, 2005.

RODRIGUES, R. Modelagem e simulação de um gaseificador em leito fixo para tratamento térmico de resíduos sólidos da Indústria Calçadista. Tese (mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, 2008.

SANTOS, P. T. A.; BEZERRA, A. F. C.; SALES, J. L.; NETO, L. J. A.; LIMA, M. S.; SILVA, T. R. G.; Aproveitamento de Resíduos Coureiros de Indústria Calçadista em Campina Grande-PB. 3º Simpósio Iberoamericano de Ingeniería de Resíduos 2º Seminário da Região Nordeste sobre Resíduos Sólidos, João Pessoa, 2010.

SARAVANABHAVAN, S.; et al. Natural leathers from natural materials: progressing toward a new arena in leather processing. *Environmental Science and Technology*. v. 38, n.3, p. 871-879, feb. 2004.

SOUSA, J. D. F. Reaproveitamento de resíduos sólidos classe 1 de curtumes, fábricas de calçados e artefatos. Franca, 2006. Projeto de Pesquisa.

SOUZA, F. R. Aplicação de enzimas no processamento de couros: Comparação entre processos químicos e coenzimáticos. 2010. 144f. Dissertação (mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, 2010.

SREERAM, K. J.; RAMASAMI, T. Sustaining tanning process through conservation, recovery and better utilization of chromium. *Resources, Conservation and Recycling*, v.38, n. 3, p. 185 - 212, jun. 2003.

THANIKAIVELAN, P. Recent trends in leather making: processes, problems, and pathways. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 35, n. 1, p. 37–79, 2005.

URBANIAK, M. Gaseous efficiency of methane fermentation of chromium free tannery wastes. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, v.91, n. 2, p.59–62, 2007.

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

WISZNIOWSKI, J.; et al. Landfill leachate treatment methods: a review. *Environmental Chemistry Letters*, v. 4, n. 1, p.51-61, apr. 2006.

ZHU, B.; et al. Characteristics and biogas production potential of municipal solid wastes pretreated with a rotary drum reactor. *Bioresource Technology*, v. 100 n. 3, p. 1122–1129, feb. 2008.