



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



Redução da carga orgânica de resíduos sólidos de curtumes através da biodegradação

Autor: Letícia Pavoni Grasselli

Orientador: Prof. Dr. Mariliz Gutterres Soares

Co-orientador: MSc. Caroline Borges Agustini

Porto Alegre, dezembro de 2015

Sumário

Sumário	iii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	viii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 A Indústria coureira e sua importância	2
2.2 Processo básico de produção e resíduos gerados em cada etapa	4
2.2.1 Classificação dos resíduos sólidos	5
2.2.2 Tratamento dos resíduos sólidos	6
2.3 Biodegradação dos resíduos sólidos	6
2.4 Trabalhos de biodegradação de resíduos	8
3 Materiais e Métodos	12
3.1 Biodegradação do lodo e do farelo de couro <i>wet-blue</i> de trabalhos anteriores do grupo de pesquisa	12
3.2 Preparação das amostras	14
3.3 Análise de sólidos totais, fixos e voláteis	16
4 Resultados	18
4.1 Análise das massas das amostras	18
4.2 Cálculo do teor de matéria volátil	19
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	25
5.1 Conclusões e considerações finais	25
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	26
6 Referências	27

Agradecimentos

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Departamento de Engenharia Química.

À Mariliz, por ter sido durante todo curso muito mais do que orientadora do trabalho de conclusão, orientadora de iniciação científica e professora.

À Caroline, por toda ajuda, conhecimento, apoio, simpatia e amizade durante esse semestre.

Aos meus colegas de curso e amigos, em especial ao Adriano, à Cibele, ao Teto e à Rochele, por estarem sempre presentes nas salas de aula e fora delas.

À Bruna, Camila, Jéssika, Lorença e Thaise, que representam o significado de amizade para mim e fazem cada viagem de volta para casa valerem à pena.

Ao Yuri, por fazer eu me sentir feliz e amada não importando onde.

Às minhas Anas, Ana Cláudia e Ana Paula, por ser minha vida nesses últimos seis anos.

Aos meus pais, Tere e Orácio, por todo esforço que fizeram para eu conseguir conquistar tudo até hoje e por serem os melhores pais que eu poderia ter; e ao Dudu, por ser meu irmão preferido e com o maior coração que existe.

Resumo

Os principais resíduos sólidos da indústria coureira são o farelo de couro *wet-blue* e o lodo proveniente das estações de tratamento de efluentes. Esses resíduos contêm cromo, principal curtente utilizado, e costumam ser dispostos em aterros industriais para resíduos perigosos. A biodegradação anaeróbia, principal processo que ocorre nos aterros de forma descontrolada, degrada compostos orgânicos e inorgânicos na ausência de oxigênio molecular e, a partir disso, produz biogás, atualmente muito estudado como uma fonte de energia alternativa. A partir disso, esse trabalho propõe analisar a variação de sólidos voláteis de uma mistura de lodo com farelo de couro *wet-blue* antes e depois de ensaios de biodegradação em condições anaeróbias realizada por Agustini (2014). Também foi analisada a influência do armazenamento prévio do lodo (em condições ambientais e sob refrigeração). As análises de sólidos totais, fixos e voláteis foram feitas pelo método de resíduo de evaporação. A mistura de lodo armazenado em condições ambientais e farelo de couro *wet-blue* e a mistura de lodo armazenado sob refrigeração e farelo de couro *wet-blue* apresentaram um teor inicial de sólidos voláteis de 49,72% e 53,00%, respectivamente. Após a biodegradação, os valores foram de 21,50% e 24,93%. Isso representa uma redução de 75,23% de sólidos voláteis para a mistura de lodo armazenado em condições ambientais e farelo de couro *wet-blue* e de 71,70% para a mistura com o lodo armazenado sob refrigeração. Analisando conjuntamente com os resultados obtidos por Agustini (2014), os ensaios de biodegradação obtiveram uma produção média de aproximadamente 190 L por quilograma de sólido volátil presente e o tipo de armazenamento prévio sob condições ambientais do lodo mostrou maior produção de biogás.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Perfil das exportações brasileiras em dezembro de 2014	2
Figura 2.2: Processo simplificado de produção de couro	5
Figura 2.3: Diagrama do processo de degradação de matérias orgânicas através de digestão anaeróbia	8
Figura 3.1: Lodo adensado coletado de uma lagoa de aeração de uma estação de tratamento aeróbio de um curtume que utiliza sais de cromo como agente de curtimento.	13
Figura 3.2: Ensaio realizados por Agustini (2014)	14
Figura 4.1: Variação na concentração de sólidos em função da biodegradação para amostras com o lodo armazenado em condições ambiente.	22
Figura 4.2: Variação na concentração de sólidos em função da biodegradação para amostras com o lodo armazenado sob refrigeração.....	22

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Exportações brasileiras de couro bovino por tipo de couro.	3
Tabela 2.2: Números do setor coureiro referente ao ano de 2012.....	3
Tabela 2.3: Principais artigos estudados como referência bibliográfica	10
Tabela 3.1: Caracterização do lodo de ETE de curtume	12
Tabela 3.2: Caracterização do farelo de couro <i>wet-blue</i>	13
Tabela 3.3: Composição da solução de nutrientes adicionada aos biorreatores por Agustini (2014).....	14
Tabela 3.4: Numeração utilizada para identificação dos cadinhos e conteúdo de cada um.	15
Tabela 4.1: Massas iniciais das amostras analisadas	18
Tabela 4.2: Sólidos totais, fixos e voláteis para as amostras analisadas	19
Tabela 4.3: Concentração de sólidos totais nas amostras em (g/L)	20
Tabela 4.4: Resultados da análise de sólidos para as amostras antes e depois da biodegradação	21
Tabela 4.5: Redução absoluta e relativa de sólidos voláteis a partir da biodegradação anaeróbica de resíduos de curtume.....	23
Tabela 4.6: Produção de biogás e metano obtida por Agustini (2014)	24

Lista de Abreviaturas e Siglas

ARIP – Aterro de Resíduos Industriais Perigosos

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

CICB – Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

ETE – Estação de Tratamento de Efluentes

FOB – *Free On Board*

IEMI – Instituto de Estudos e Marketing Industrial

NBR – Norma Brasileira

RAIS – Relação Anual de Informações

SECEX – Secretaria do Comércio Exterior

SF – Sólidos Fixos

ST – Sólidos Totais

SV – Sólidos Voláteis

TOC – Carbono orgânico Total

1 Introdução

A indústria coureira é uma das mais antigas e tradicionais no Brasil, exportando em 2014 mais de US\$ 2,9 bilhões de dólares. Entretanto, em contraponto à sua importância econômica, há a geração de grandes quantidades de resíduos, com alto potencial de contaminação e degradação do ambiente, devido aos produtos químicos empregados no processamento do couro e à elevada carga orgânica remanescente associada às peles.

O processo de transformação da pele em couro divide-se em três fases principais: ribeira (limpeza e preparação da pele), curtimento (estabilização do colágeno, proteína da pele) e acabamento (características finais). Para cumprir as exigências ambientais, os curtumes possuem estações de tratamento de efluentes (ETE), nas quais é realizada a etapa de tratamento biológico (ou tratamento secundário), que tem como principal produto o lodo.

Os outros principais resíduos sólidos gerados, além do lodo, são serragens, aparas de couro wet-blue, couros acabados e semi-acabados. Esses resíduos costumam ser dispostos em aterros de resíduos industriais perigosos (ARIPs), que são caracterizados como locais de confinamento e também de tratamento biológico não controlado de resíduos. Em aterros, o principal processo que ocorre é a digestão anaeróbia dos resíduos. Através desse processo é gerado o biogás, uma mistura de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂).

Os efluentes provenientes de curtumes possuem elevada carga orgânica, especialmente devido ao conteúdo de proteínas degradadas liberadas pela pele nas etapas iniciais de processamento do couro; e é essa elevada carga orgânica que faz dos resíduos de curtumes tão atrativos para a biodegradação, pois a digestão anaeróbia consiste no crescimento de microrganismos através da degradação de compostos orgânicos e inorgânicos na ausência de oxigênio molecular.

Atualmente há diversos estudos sobre a produção do biogás a partir de resíduos dos mais diversos processos, principalmente por ser um gás altamente energético que pode ser utilizado para a produção de calor e vapor, produção e/ou cogeração de energia elétrica (principal utilização), uso como combustível de veículos e produção de produtos químicos. Os incentivos governamentais para apoiar a produção de energias renováveis representam o principal fator para impulsionar a utilização de biogás.

O objetivo geral deste trabalho é a análise da variação dos sólidos voláteis, que são relacionados à matéria orgânica presente, antes e após ensaios de biodegradação anaeróbia desenvolvidos por Agustini (2014). Também será avaliada a influência de dois tipos de armazenamento prévio do lodo: armazenamento em temperatura ambiente e sem vedação para a entrada de O₂ (simulando condições ambientais de armazenamento) e armazenamento sob-refrigeração e com vedação para impedir a entrada de O₂ (simulando condições de melhor conservação).

2 Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre o processo produtivo da indústria do couro, ressaltando os aspectos positivos e os principais resíduos gerados; e também reforça a fundamentação teórica sobre o processo de biodegradação de resíduos.

2.1 A Indústria coureira e sua importância

O Brasil, que possui o maior rebanho comercial do mundo- aproximadamente 206 milhões de cabeças de gado-, é o segundo maior produtor de couro e terceiro maior exportador mundial (CICB, 2014). O valor de exportações anuais de peles e couros aumentou de US\$ 700 milhões no ano 2000 para mais de US\$ 2,9 bilhões em 2014. Esse salto é, principalmente, referente ao crescimento na exportação de couro acabado frente às exportações de peles e couros *wet-blue* – denominação dada ao couro curtido com cromo. Na Figura 1.1 é mostrado o perfil das exportações em dezembro de 2014 e é possível perceber a valorização do couro acabado frente aos demais:

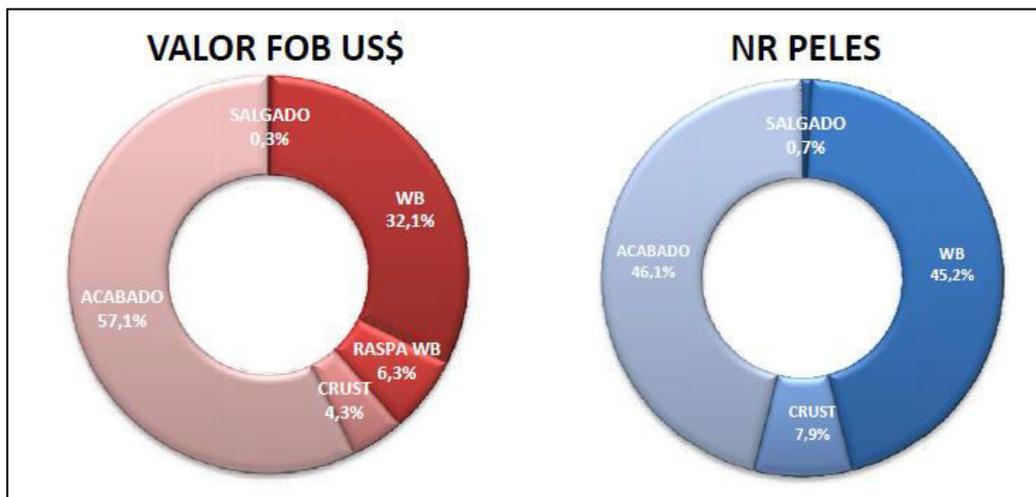


Figura 2.1: Perfil das exportações brasileiras em dezembro de 2014
Fonte: CICB (2014)

Na Tabela 2.1, pode-se observar a diferença de preço entre os diferentes tipos de couros exportados. Em 2014 foram enviados ao mercado externo mais de 15 mil couros *wet-blue*, quantidade praticamente igual à de couros acabados; contudo, este último apresentou um valor 75% superior ao primeiro. Esse fator justifica que, apesar da quantidade em 2014, em números de couros exportados, ter diminuído 3% em relação a 2013, o valor total aumentou.

Tabela 2.1: Exportações brasileiras de couro bovino por tipo de couro.

Tipo de Couro	Valor FOB (US\$)		Número de couros	
	2014	Δ 2014/2013	2014	Δ 2014/2013
Salgado	8.418.152	-39,10%	209.099	-44,60%
Wet-Blue	925.330.231	11,20%	15.766.010	-12,90%
Raspa Wet-Blue	223.127.782	63,00%		
Crust	155.473.602	13,50%	3.248.245	-20,50%
Acabado	1.623.824.292	18,30%	15.044.008	-6,20%
Total	2.936.174.059	17,80%	34.267.362	-3,00%

Fonte: Adaptado de SECEX/ Elaborado pelo CICB (2014)

A produção da indústria coureira no Brasil em 2015 está abaixo do desempenho de 2014. Analisando o período dos primeiros 5 meses do ano, houve uma queda de 14% no valor das exportações de couros acabados em relação ao mesmo período do ano passado; a projeção é que o ano de 2015 encerre com 25% de queda. Considerando que há mercado demandante por couro, a redução nas exportações reflete, em grande parte, a queda de oferta de couro verde – decorrente do menor número de abates bovinos no Brasil (COUROBUSINESS, 2015).

O setor coureiro representa uma parcela importante da indústria de transformação brasileira, tanto na questão de valor gerado quanto no número de pessoas que ele emprega. Em 2012 havia 310 plantas curtidoras em atividade no país, sendo que quase 50% dessas empresas se concentram na região sul. Na Tabela 2.2 estão alguns dos dados de números de indústrias, pessoal ocupado, produção (em quantidade e valores), investimentos e valores exportados e importados referentes ao setor no ano de 2012.

Tabela 2.2: Números do setor coureiro referente ao ano de 2012

Indicadores 2012	Setor de curtumes
Número de indústrias	310 unidades produtivas
Pessoal ocupado (direto e indireto)	42,1 mil funcionários
Produção	44,5 milhões de couros e peles
Valor da produção	R\$ 6,1 bilhões
Investimentos	R\$ 110,2 milhões
Exportações	US\$ 2,1 bilhões
Importações	US\$ 35,5 milhões

Fonte: IEMI/RAIS/SECEX (2013)

Segundo CICB (2014), o mercado coureiro brasileiro tem conquistado uma excelente reputação por apresentar um produto de ótima qualidade e por dar uma atenção especial à proteção ambiental. Dentre as principais iniciativas que reforçam o compromisso do mercado brasileiro com o crescimento econômico, ambiental e socialmente sustentável estão a rastreabilidade bovina (que evita a aquisição de gados de áreas desmatadas, indígenas ou de áreas de proteção ambiental), a lei do couro (que proíbe a utilização do

termo “couro” em produtos que não sejam derivados de origem animal) e a certificação nacional para o setor do couro, que visa dar aos consumidores finais a certeza de que, em toda a cadeia produtiva, foram seguidos os mais rígidos critérios de qualidade e sustentabilidade.

2.2 Processo básico de produção e resíduos gerados em cada etapa

A principal matéria-prima do processo de produção de couro é a pele bovina. Pode-se resumir o processo de transformação de pele em couro em três grandes fases de processo:

- Ribeira: operações que visam limpar e preparar a pele para o curtimento, passando pelas etapas de remolho, depilação, desencalagem, purga e píquel;
- Curtimento: operação unitária em que os agentes de curtimento reagem com a matriz da pele, estabilizando o colágeno, de forma que a pele adquira resistência à degradação química, física e biológica (AGUSTINI, 2014);
- Acabamento: seqüência de etapas responsáveis por conferir ao couro os aspectos finais desejados.

O método de curtimento de peles com sais de cromo é o mais empregado mundialmente, gerando resíduos com a presença desse metal. Por esse motivo, é de fundamental importância o estudo do processo visando redução, reutilização e reciclagem do máximo de matéria possível (GUTTERRES, 2008).

Durante o processo de produção, uma tonelada de peles salgadas gera de 200 a 250 kg de couro acabado (SANTOS, 2012), o restante torna-se resíduo. Esses resíduos são divididos, principalmente, em antes e depois do curtimento. Os principais resíduos sólidos não curtidos são: sal, restos de pele e pêlos. Após o processo de curtimento, há a geração do farelo de rebaixamento de couro *wet-blue* – que é gerado no processo de ajuste da máquina de rebaixamento e é composto por matéria orgânica protéica. Nas estações de tratamento de efluentes (ETEs) provindos do processamento do couro, há a geração de lodo.

Nos últimos anos, a preocupação com o lodo gerado aumentou, pois cada vez mais a consciência e a legislação ambiental estão focadas em gerar menor quantidade de resíduos e com toxicidade e poder calorífico menores. O processamento de Na Figura 2.2 é apresentado o processo de produção do couro, desde a pele salgada até a obtenção do couro acabado; assim como a (ETE), para onde os efluentes líquidos são destinados. Os resíduos sólidos estudados no presente trabalho estão destacados.

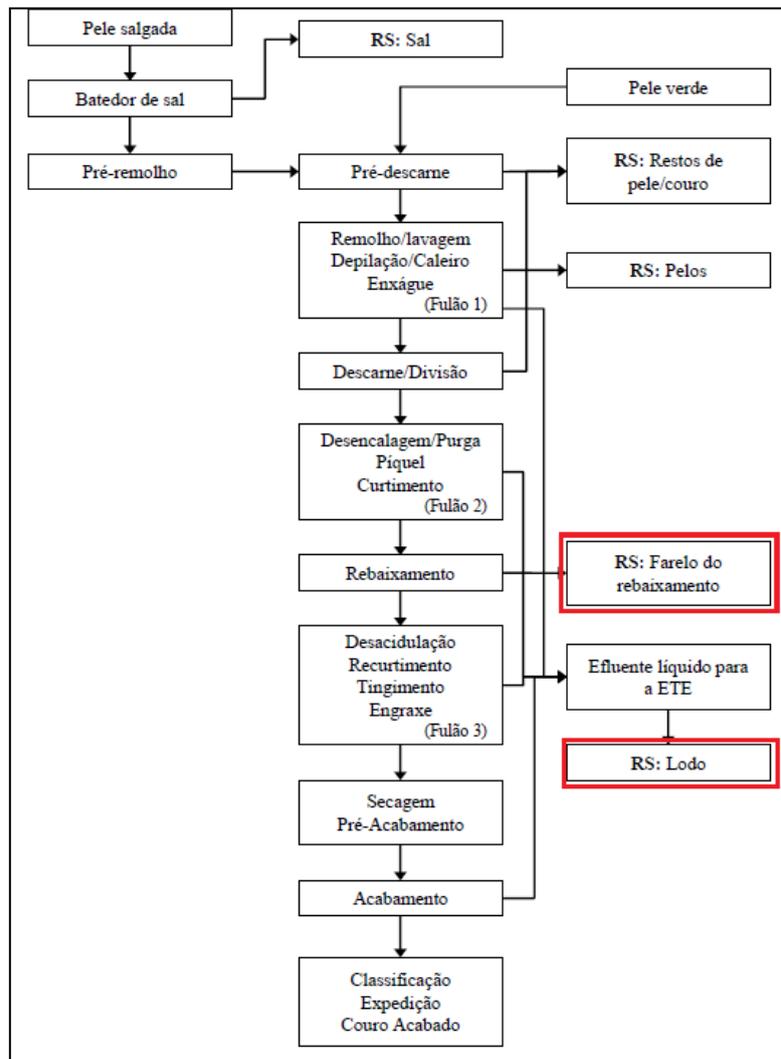


Figura 2.2: Processo simplificado de produção de couro

Fonte: Adaptado de AGUSTINI (2014)

2.2.1 Classificação dos resíduos sólidos

De acordo com a norma ABNT NBR 10.004/2004, os resíduos podem ser classificados como:

- Resíduos Classe I – Perigosos: em função de suas características intrínsecas de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade, apresentam riscos à saúde pública e ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada;
- Resíduos Classe II A – Não Inertes: podem ter propriedades tais como: de combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade, com possibilidade de acarretar riscos à saúde ou ao meio ambiente;
- Resíduos Classe II B – Inertes: por suas características intrínsecas, não oferecem riscos à saúde e ao meio ambiente.

Devido ao fato do curtimento ser realizado com sais de cromo e serem utilizados outros diversos produtos químicos durante o processo de transformação da pele em couro que permanecem também nos resíduos sólidos gerados. Esses resíduos são classificados como Resíduos de Classe I e devem ser dispostos de forma adequada.

2.2.2 *Tratamento dos resíduos sólidos*

A necessidade de tratamento dos resíduos surge, dentre outros fatores, da escassez das limitações de áreas para destinação final destes. Os processos de tratamento alteram as características, a composição e as propriedades dos resíduos; e tem como objetivo a redução ou destruição da toxicidade e do volume (MISSIAGGIA, 2002).

Aterro é a destinação utilizada para a disposição final de resíduos. Os principais tipos de aterros são:

- 1) “Lixões”: simples descarga de lixo sem qualquer tratamento e critérios de disposição;
- 2) Aterros controlados: são aterros com uma cobertura de material inerte – o que não soluciona o problema da formação de líquidos e gases;
- 3) Aterros sanitários (Classe II A e II B): fundamentado em critérios de engenharias e normas operacionais específicas, é utilizado para a disposição de resíduos domiciliares, permitindo uma confinamento segura em termos de proteção ao meio ambiente;
- 4) Aterros Industriais (Classe I): processo de disposição de resíduos industriais no solo, baseado em critérios de engenharias e normas operacionais específicas que permitem uma confinamento segura em termos de proteção ao meio ambiente.

Devido às suas características, a maior parte dos resíduos da indústria coureira do Brasil é destinada para Aterros de Resíduos Industriais Perigosos (ARIPs). Um dos principais problemas é devido aos aterros ocuparem grandes áreas e, mesmo depois que o aterro é desativado, essas áreas ficam comprometidas por décadas para uso em fins nobres, como a construção civil.

Outro problema da disposição de resíduos em aterros industriais é que o resíduo sólido sofre transformações físico-químicas e biológicas; a água da chuva que infiltra, juntamente com o líquido gerado a partir da degradação desse resíduo, é denominada chorume e possui elevado potencial poluidor. O chorume pode apresentar em sua composição concentrações elevadas de matéria orgânica, metais tóxicos, compostos orgânicos clorados, sais inorgânicos e nitrogênio na forma amoniacal (QUADROS, 2014).

2.3 **Biodegradação dos resíduos sólidos**

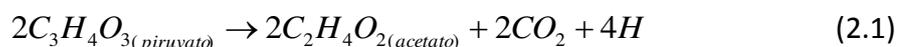
A digestão anaeróbia é um processo complexo através do qual praticamente todos resíduos orgânicos podem ser degradados na ausência de oxigênio, produzindo biogás,

uma mistura de gases de metano, que possui alto valor energético, e dióxido de carbono (CH_4 e CO_2 , respectivamente). Para que ocorra a digestão anaeróbia são necessárias condições ambientais específicas e diferentes populações microbianas (LASTELLA *et al*, 2002). Na Europa e na Ásia essa tecnologia já é amplamente aplicada no tratamento de resíduos de alimentos, resíduos de animais e esgoto municipal devido à sua capacidade de reduzir a demanda química e biológica de oxigênio dos resíduos e ainda gerar energia renovável (Li *et al*, 2011).

A degradação anaeróbia inicia com a hidrólise de proteínas, lipídios e carboidratos a aminoácidos, ácidos graxos de cadeias longas e açúcares, respectivamente. Estes compostos são então convertidos por bactérias fermentativas a uma mistura de ácidos graxos voláteis de cadeias curtas e outros produtos secundários, tais como hidrogênio, CO_2 e ácido acético.

Depois ocorre a acetogênese, na qual os ácidos graxos também são convertidos em ácido acético, hidrogênio e CO_2 . Os acetogênicos fermentam a glicose pela via glicolítica, convertendo a glicose em duas moléculas de piruvato e duas moléculas de NADH (equivalente a 4 H). A fase final do processo, a metanogênese, é onde ocorre o consumo do acetato, dióxido de carbono e hidrogênio para produzir metano (AGUSTINI, 2014). As equações referentes aos mecanismos de acetogênese e metanogênese, respectivamente, são apresentadas abaixo (PRIEBE, 2011):

Acetanogênese:



Metanogênese:



A Figura 2.3 apresenta a dinâmica das principais reações que ocorrem no processo de biodegradação:

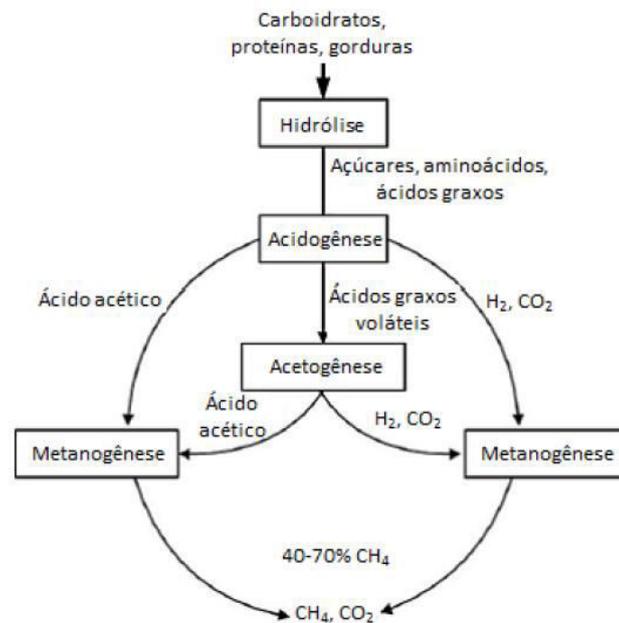


Figura 2.3: Diagrama do processo de degradação de matérias orgânicas através de digestão anaeróbia

Fonte: LI *et al.* (2011)

Além da produção do biogás, que foi analisada por Agustini (2014), é possível quantificar a variação de sólidos totais, fixos e voláteis contidos em uma amostra. Em geral, assume-se que os sólidos voláteis são a parte orgânica da amostra (TCHOBANOGLIOUS, 2003); assim, é coerente relacionar a produção de biogás a partir da biodegradação de resíduos com a sua variação de sólidos voláteis, tendo em vista que os compostos orgânicos da amostra são os que são degradados no processo, produzindo o biogás que é expelido do sistema.

2.4 Trabalhos de biodegradação de resíduos

A importância de geração de energia a partir de fontes renováveis é cada vez maior, assim como a crescente preocupação com a destinação de resíduos sólidos e a pesquisa por alternativas mais sustentáveis. A indústria coureira tem grande importância onde está inserida; entretanto, o processo de curtimento gera quantidades significativas de resíduos sólidos e líquidos com altos teores de poluentes, devido aos produtos tóxicos usados durante o processo, tais como, sulfato básico de cromo e sulfeto de sódio. Atualmente, muito é estudado, pesquisado e discutido sobre formas de aproveitar esse resíduo – que apresenta uma carga orgânica elevada.

Brack (2011) avaliou a capacidade de produção de biogás através da biodigestão anaeróbica de três tipos de substratos: farelo de soja, colágeno hidrolisado e pó de pele. Para a quantificação da produção de metano foi utilizado o método de Atividade

Metanogênica Específica. Entre os três substratos testados, o colágeno hidrolisado teve o maior volume de biogás produzido, 617 mL em média, e foi o primeiro a iniciar a produção de metano, chegando a 83%, em média de CH₄ no biogás produzido. Os reatores contendo pó de pele produziram, em média, 450 mL de biogás com 78% de CH₄.

Kipper (2013) avaliou a produção de biogás por resíduos de curtume (farelo de rebaixamento e lodo biológico de ETE de curtume), o efeito do tratamento enzimático do farelo de rebaixamento para acelerar sua decomposição e aumentar a produção de biogás e realizou um levantamento das condições de ARIPs localizados nas proximidades de Porto Alegre. O pré-tratamento enzimático térmico utilizando o farelo de couro wet-blue como substrato resultou em um aumento de 58% na produção de biogás e de 62,4% na produção de metano em relação ao farelo não tratado. A produção média de biogás foi de 515 mL com 56 % de metano.

A Tabela 2.3 apresenta alguns outros estudos que aplicam a digestão anaeróbia no tratamento de resíduos diversos, que foram analisados para um melhor embasamento teórico para a realização deste trabalho.

Tabela 2.3: Principais artigos estudados como referência bibliográfica.

PESQUISA DESENVOLVIDA	AUTOR /AUTORES	PERIÓDICO/ ANO	ORIGEM RESÍDUO	VOL. RESÍDUO TRATADO	% REDUÇÃO MAT. ORGÂNICA	OBSERVAÇÕES
Optimization of biogas production from waste activated sludge through serial digestion	E. Athanasoulia, P. Melidis, A. Aivasidis	Renewable Energy / 2012	Esgoto municipal	5 L	32,0%	Redução considerada baixa; atribuída à baixa concentração de matéria volátil no lodo inicial.
Effective anaerobic treatment of fresh leachate from MSW incineration plant and dynamic characteristics of microbial community in granular sludge	Yan Dang, Jiexu Ye, Yongjie Um, Bin Qiu, Dezhi Sun	ApplMicrobiolBiotechnol / 2013	Chorume resultante de plantas de incineração do lixo municipal	4,5 L	37,5%	Dados no artigo são reportados na relação sólidos voláteis/sólidos totais. Dessa forma, o valor inicial era 0,72 e o final 0,45.
Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste	Hamed M. El-Mashad, Ruihong Zhang	Bioresource Technology /2010	Esterco de gado	aprox. 200 mL	38,0%	Reatores de 1L, volume útil de 500 mL, 100 mL de inóculo.
			Restos de alimentos	aprox. 200 mL	82,0%	
			Mistura	aprox. 200 mL	64,0%	
Anaerobic co-digestion of hazardous tannery solid waste and primary sludge: biodegradation kinetics and metabolite analysis	Lastella, G.; Testa, C.; Cornacchia, G.; Notornicola, M.; Voltasio, F.	Clean TechnEnvironPolicy / 2002	Resíduos de Curtume (resto de peles + lodo)	130 mL	42,0%	Possível perceber que o inóculo (Co =8,7 g de MV/L) representa uma parte considerável da redução de matéria orgânica.
Improved biogas production from rice straw by co-digestion with kitchen waste and pig manure	Jingqing Ye, Dong Li, Yongming Sun, Guohui Wang, Zhenhong Yuan, Feng Zhen, Yao Wang.	Waste Management / 2013	Mistura	79,1 g RC + 286,6 g EP + 43,2 g PA	55,8%	Todas os ensaios realizados tiveram a massa total de 2000 g; sendo 1200 g de inóculo, massa de resíduo e água.
			Esterco de porco	537,3 g	55,1%	
			Palha de arroz	593,4 g	51,5%	
Anaerobic digestion of tannery waste: Semi-continuous and anaerobic sequencing batch reactor processes	Gregor D. Zupancic, A. Jemec	Bioresource Technology /2010	Resíduos de Curtume (50 % lodo, 40% restos de carne e 10% cortes de peles)	100 mL	73,4%	Experimentos variando a temperatura (37 °C e 55 °C); redução média.

Analisando os dados da Tabela 2.3, é possível verificar uma diminuição considerável de matéria volátil em função da digestão anaeróbica dos resíduos listados. Dentre os trabalhos listados, a maior redução de sólidos voláteis é a de biodegradação de restos de alimentos analisadas por Mashad (2010). A redução de 82% faz sentido, pois a carga orgânica de restos de alimentos é elevada – cerca de 86% dos sólidos totais, são sólidos voláteis.

Mashad (2010) também relacionou o volume de biogás produzido com a quantidade de massa de sólidos voláteis consumida. Para o caso da amostra de restos de alimentos, houve uma produção média de 657 litros de biogás por quilo de SV presente na amostra, durante um período de 30 dias.

Já nos trabalhos que analisaram a biodegradação de resíduos da indústria coureira, Zupancic (2010) obteve uma redução de aproximadamente 73% de sólidos voláteis. O autor também avaliou a produção de biogás, obtendo um resultado médio, entre as temperaturas de 37 °C e 55 °C analisadas, de 902 litros por quilo de SV inserido no biorreator.

3 Materiais e Métodos

Os experimentos descritos a seguir foram realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO), no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Avaliou-se a quantidade de sólidos totais, fixos e voláteis de amostras de mistura de farelo de rebaixamento e lodo de curtume antes e depois da digestão anaeróbia – realizada por Agustini (2014). Todos os ensaios foram feitos em duplicata. Este trabalho faz parte da continuação de trabalhos anteriores desenvolvidos por pesquisadores do LACOURO.

3.1 Biodegradação do lodo e do farelo de couro *wet-blue* de trabalhos anteriores do grupo de pesquisa

Para cumprir as exigências ambientais, os curtumes possuem estações de tratamento de efluentes (ETE) que consistem em tratamento preliminar, primário (físico químico) e secundário (biológico); alguns curtumes podem ter também o tratamento terciário (polimento). O lodo é resultado do tratamento secundário, que visa a remoção de matéria orgânica através de lagoa aerada seguida por decantação (AQUIM, 2009).

O lodo adensado utilizado neste trabalho foi coletado da lagoa de aeração da etapa biológica do tratamento de efluentes do curtume Kern-Mattes, localizado no município de Portão, Rio Grande do Sul. O curtume utiliza sais de cromo como agente de curtimento. Kipper (2013) avaliou a produção de biogás por resíduos de curtume (farelo de rebaixamento e lodo biológico de uma ETE). Para uma base sobre a composição de um lodo, na Tabela 3.1 é apresentada a caracterização obtida pelo autor.

Tabela 3.1: Caracterização do lodo de ETE de curtume

Análise	Resultado
Sólidos Suspensos Totais	29,17 g.L ⁻¹
Sólidos Suspensos Voláteis	18,95 g.L ⁻¹
Teor de Óxido de Cromo (b.s.)	7,67%
Nitrogênio NTK	245,56 mg.L ⁻¹

Fonte: Kipper, (2013).

O farelo de rebaixamento de couro *wet-blue* tem origem na operação realizada para ajuste e padronização da espessura do couro. Kipper (2013) também caracterizou o farelo de couro *wet-blue*, descrito na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Caracterização do farelo de couro *wet-blue*

Análise	Percentual
Matéria Volátil	41,39 %
Teor de Cinzas (b.s.)	9,51 %
Teor de Óxido de Cromo (b.s.)	3,94 %
Teor de Proteína	8,90 %
Nitrogênio NTK	55,6 %

Fonte: Kipper, (2013)

Agustini (2014) analisou a biodegradação de lodo e farelo de couro *wet-blue* (descritos previamente) em biorreatores de bancada. A forma de armazenamento prévio à biodegradação do lodo foi analisada pelo autor em duas condições: armazenamento à temperatura ambiente em contato com o ar atmosférico e armazenamento a 4°C com vedação para impedir o contato com o ar atmosférico. A composição de cada biorreator foi de:

- 1 g de farelo de couro *wet-blue*;
- 25 mL de lodo adensado (Figura 3.1);
- 250 mL de uma solução de nutrientes, para assegurar condições favoráveis para o crescimento inicial dos microrganismos (Tabela 3.3).

**Figura 3.1:** Lodo adensado coletado de uma lagoa de aeração de uma estação de tratamento aeróbio de um curtume que utiliza sais de cromo como agente de curtimento.

Tabela 3.3: Composição da solução de nutrientes adicionada aos biorreatores por Agustini (2014)

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

Fonte: Agustini (2014).

Cada condição foi analisada, em duplicata, em duas bateladas de ensaios, totalizando quatro ensaios de biodegradação para cada condição de armazenamento prévio do lodo. Esses experimentos foram mantidos por seis meses e a produção média de biogás foi de 455 mL com aproximadamente 53% de metano; sendo que os biorreatores com o lodo armazenado em condições ambientais apresentaram maior produção de biogás e de metano.

3.2 Preparação das amostras

Para realização desse trabalho, partiu-se das duas bateladas de ensaios de biodegradação realizadas por Agustini (2014) em oito biorreatores, sendo quatro com o lodo armazenado em condições ambiente e outros quatro com o lodo armazenado sob refrigeração, como ilustrado na Figura 3.2.

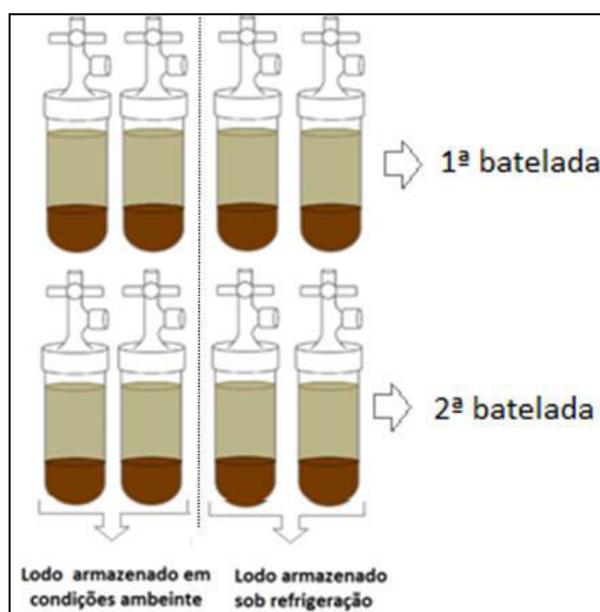


Figura 3.2: Ensaios realizados por Agustini (2014)

Para a preparação das amostras de sólidos antes da biodegradação, a fim de reproduzir os ensaios realizados por Agustini (2014), preparou-se: uma mistura de farelo com lodo armazenado em condições ambientais e outra com o lodo armazenado a 4°C, em duplicata. Para isso, mediu-se 100 mL de cada um dos dois lodos analisados e 4 g de farelo de couro *wet-blue*, sendo essas quantidades equivalentes às quantidades somadas

dos quatro ensaios de biodegradação para cada uma das condições de armazenamento de lodo previamente realizadas.

Para a análise das amostras após os ensaios de biodegradação, todo o conteúdo dos quatro biorreatores de cada condição de armazenamento do lodo foi coletado e separado em duas fases: sólido precipitado e líquido sobrenadante. Cada uma das separações foi colocada em estufa a 100 ° C para eliminação da umidade. Para que as concentrações fossem melhores relacionadas, foi calculada a concentração da solução de nutrientes adicionada nos biorreatores antes da biodegradação (composição previamente descrita na tabela 3.3).

Para analisar as amostras depois da biodegradação, além de comparar o teor de sólidos voláteis da mistura lodo e farelo de couro *wet-blue* antes e depois da biodegradação, esse trabalho também teve como objetivo avaliar a influência do tipo de armazenamento prévio do lodo. Por esse motivo, juntou-se o conteúdo dos biorreatores que continham o lodo com o mesmo tipo de armazenamento. Isso resultou em quatro amostras: sólidos precipitados com lodo armazenado em condições ambientais, efluente líquido com lodo armazenado em condições ambientais, sólidos precipitados com lodo armazenado sob refrigeração e efluente líquido com lodo armazenado sob refrigeração.

Todas as análises foram realizadas em duplicata, o que resultou em oito amostras referentes à fase posterior à biodegradação. Somando com as amostras anteriores à biodegradação, foram geradas doze amostras que foram numeradas de 1 a 12, com o conteúdo descrito na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Numeração utilizada para identificação dos cadinhos e conteúdo de cada um.

Número do cadinho	Conteúdo
1	Lodo armazenado sob condições ambientais + couro <i>wet-blue</i> antes da biodegradação
2	
3	Efluente líquido depois da biodegradação - biorreatores que continham o lodo que foi armazenado em condições ambientais
4	
5	Lodo armazenado sob condições ambientais + couro <i>wet-blue</i> depois da biodegradação
6	
7	Lodo armazenado sob refrigeração + couro <i>wet-blue</i> antes da biodegradação
8	
9	Efluente líquido depois da biodegradação - biorreatores que continham o lodo que foi armazenado sob refrigeração
10	
11	Lodo armazenado sob refrigeração + couro <i>wet-blue</i> depois da biodegradação
12	

3.3 Análise de sólidos totais, fixos e voláteis

Segundo Tchobanoglous (2003), sólidos voláteis (SV) são aqueles que podem ser volatilizados e queimados quando inflamados a $500 \pm 50^\circ\text{C}$. Em geral, assume-se que os sólidos voláteis são a parte orgânica da amostra, apesar de alguns sólidos inorgânicos volatilizarem em altas temperaturas e alguns materiais orgânicos permanecerem no estado sólido. Já os sólidos fixos (SF) incluem o resíduo remanescente da amostra após ser inflamada. Dessa forma, podemos dizer que a soma da parte volátil e da parte fixa constitui o que é chamado de sólidos totais (ST), conforme a Equação 3.1:

$$ST = SF + SV \quad (3.1)$$

Para a produção do biogás, os microrganismos utilizam a matéria orgânica disponível no meio. A quantificação da variação de sólidos voláteis presentes nas amostras antes e depois da biodegradação, além de ser um indício da produção do biogás, é uma evidência que através da digestão anaeróbica é possível diminuir a quantidade de matéria orgânica do resíduo a ser descartado, e é necessária para a elaboração de projetos de instalação de plantas de biogás.

A determinação da quantidade de sólidos voláteis presente nas amostras foi feita através do método de resíduo de evaporação. Os cadinhos, previamente tarados em forno mufla, foram pesados em balança analítica com cada uma das amostras antes e após a biodegradação e foram levados à estufa por 12 h a uma temperatura de 105°C a fim de evaporar líquidos remanescentes. Após esse período, as amostras foram acondicionadas em dessecadores até temperatura ambiente para posteriormente serem pesadas novamente. Esse processo foi repetido até as amostras atingirem massa constante. O teor de sólidos totais é calculado segundo a Equação 3.2:

$$ST = \frac{(M_2 - M_1)}{V} \quad (3.2)$$

Onde:

- * M_2 é a massa do cadinho mais a massa da amostra após evaporação, expressa em gramas (g);
- * M_1 é a massa do cadinho vazio, expressa em gramas (g);
- * V é o volume de amostra, expresso em litros (L);
- * ST é o teor de sólidos totais, expresso em gramas por litro (g/L).

Para a determinação dos sólidos fixos, os cadinhos com as amostras foram calcinados em forno mufla a temperatura de 600°C durante 1 h. Após esse período, foram novamente acondicionados em dessecadores até que atingissem a temperatura ambiente. Depois, todos foram pesados em balança analítica e, através da Equação 3.3, foi determinado o teor de sólidos fixos:

$$SF = \frac{(M_3 - M_1)}{V} \quad (3.3)$$

Onde:

- * M_1 é a massa do cadinho vazio, expressa em g (g);
- * M_3 é a massa do cadinho mais amostra após calcinação, expressa em (g);
- * V é o volume de amostra, expresso em litros (L);
- * SF é o teor de fixos, expresso em gramas por litro (g/L).

Como exposto anteriormente, os sólidos são compostos de uma parte volátil (orgânica) e outra fixa (inorgânica); então, para determinar o teor de sólidos voláteis simplesmente faz-se a diferença entre sólidos totais e fixos, como mostrado na Equação 3.1. O método descrito foi realizado para todos os 12 cadinhos apresentados na Tabela 3.4.

4 Resultados

Neste capítulo serão analisados os dados obtidos durante a análise da variação de sólidos das amostras antes e depois da biodegradação. Esta seção será dividida em duas partes, sendo a primeira a relação das massas obtidas de cada amostra em cada fase do experimento e a segunda será composta dos cálculos do teor de matéria volátil e análises destes valores.

4.1 Análise das massas das amostras

Depois de calcinados, os cadinhos foram pesados em balança analítica com precisão de 0,0001g. Cada cadinho recebeu uma quantidade de amostra, sendo que os cadinhos 3, 4, 9 e 10 receberam amostras do efluente líquido; o volume medido nesses cadinhos, em proveta graduada, foi de 30 mL. Os demais cadinhos (1, 2, 5, 6, 7, 8, 11 e 12) receberam as amostras de sólidos e, como já exposto na seção 3.2, cada cadinho é representativo de dois biorreatores.

A tabela 4.1 apresenta as massas para todas as amostras analisadas. Apenas as amostras 3, 4, 9 e 10 eram líquidas, nas quais foram analisados os sólidos dissolvidos do efluente; por essa razão são as únicas que possuem um volume tabelado.

Tabela 4.1: Massas iniciais das amostras analisadas

Nº cadinho	Fase	Massa cadinho (g)	Massa amostra (g)	Volume (mL)	Total (g)
1	Antes	59,4223	2,6971		62,1194
2	Biodeg.	58,6260	3,1530		61,7790
3	Depois Biodeg.	61,0870	29,4918	30,0	90,5788
4		53,0594	29,9142	30,0	82,9736
5		56,8604	1,3905		58,2509
6		56,4324	1,8312		58,2636
7	Antes	58,8375	3,1551		61,9926
8	Biodeg.	54,4943	2,7235		57,2178
9	Depois Biodeg.	55,9636	29,1423	30,0	85,1059
10		53,8443	27,7385	30,0	81,5828
11		59,0454	1,6867		60,7321
12		55,6773	1,7531		57,4304

É possível perceber que as massas dos cadinhos com amostras sólidas depois da biodegradação já são menores desde o início; isso era esperado e deve-se aos microrganismos que consumiram parte da matéria presente para a produção de biogás, liberando, dessa forma, matéria para fora do sistema do biorreator. Contudo, como exposto na seção 3.2 e nas equações 3.1 a 3.3, o volume inicial de lodo colocado em cada biorreator é o mesmo volume utilizado na preparação das amostras antes da biodegradação; o que torna as comparações entre as concentrações de diferentes amostras adequadas.

4.2 Cálculo do teor de matéria volátil

Primeiramente foi calculada a massa referente a cada tipo de sólido presente nas amostras. A diferença entre a massa do cadinho somada à massa da amostra depois das 12h na estufa e a massa somente do cadinho, representa a quantidade de sólidos totais, em gramas, de cada amostra. Já a massa referente aos sólidos fixos é a diferença entre a massa do cadinho + amostra depois de calcinada na mufla e a massa do cadinho. A massa de matéria orgânica presente é calculada indiretamente, através da diferença entre os sólidos totais e os sólidos fixos.

Na tabela 4.2 constam as massas calculadas para cada fração dos sólidos. O percentual de sólidos voláteis em cada amostra é a razão entre a quantidade de sólidos voláteis e sólidos totais.

Tabela 4.2: Sólidos totais, fixos e voláteis para as amostras analisadas

Nº cadinho	Sólidos totais (g)	Sólidos fixos (g)	Sólidos voláteis (g)	Sólidos voláteis (%)
1	2,6397	1,1122	1,5275	57,87%
2	3,1014	1,4282	1,6732	53,95%
3	0,2884	0,2650	0,0234	8,11%
4	0,2876	0,2672	0,0204	7,09%
5	1,3287	1,0012	0,3275	24,65%
6	1,7455	1,2788	0,4667	26,74%
7	3,0777	1,1288	1,9489	63,32%
8	2,6350	1,1669	1,4681	55,72%
9	0,2812	-	-	-
10	0,2751	0,2568	0,0183	6,65%
11	1,6178	1,1232	0,4946	30,57%
12	1,6847	1,1885	0,4962	29,45%

Como exposto nas equações 3.1 a 3.3, para a determinação da concentração de sólidos (em g/L) para cada amostra, a massa encontrada foi dividida pelo volume. Para os cálculos das concentrações, foi utilizado o valor médio das massas de cada duplicata realizada.

A Tabela 4.3 apresenta as concentrações de sólidos totais (em g/L) nas amostras analisadas antes e depois da biodegradação. Para as amostras de sólidos, os volumes utilizados, para cada tipo de armazenamento de lodo, foram de 50 mL, que é o volume de lodo colocado em dois biorreatores. Já o volume utilizado do efluente foi de 30 mL em cada cadinho.

Tabela 4.3: Concentração de sólidos totais nas amostras em (g/L)

Tipo de armazenam. do lodo	Concentração de sólidos totais antes da biodegradação (g/L)			Concentração de sólidos totais depois da biodegradação (g/L)		
	Sol. Nut.	Sólido precipitado	Total	Efluente	Sólido precipitado	Total
Ambiente	13,00	57,41	70,41	9,60	30,74	40,34
Refrigerado	13,00	57,13	70,13	9,17	33,03	42,20

Analisando a Tabela 4.3, pode-se ver que a concentração de sólidos totais presentes nas amostras diminuiu. Outro fator destacável é a concentração de sólidos totais na amostra do sólido precipitado; que é correspondente aos sólidos presentes em um litro de lodo, após toda a água ter sido evaporada. Essa concentração de aproximadamente 57 g/L presente no lodo final da ETE reitera que são geradas grandes quantidades de efluentes líquidos juntamente com todos os resíduos sólidos. Esse fato reafirma um dos principais problemas dos resíduos de curtumes: a necessidade de grandes áreas nos ARIPs, visto que é preciso aterrar também todo o líquido presente no lodo.

As massas utilizadas para o cálculo de cada tipo de sólido foram os valores médios das duplicatas apresentados anteriormente na Tabela 4.2. Como descrito na Tabela 3.3, a solução de nutrientes utilizada é formada por quatro compostos: extrato de levedura, peptona, e os fosfatos de potássio monobásico e dibásico. Os dois primeiros compostos foram assumidos como matéria orgânica, representando assim a fração de sólidos voláteis da solução. Já os sais são inorgânicos e por isso assumiu-se que não volatilizam quando calcinados em mufla; dessa forma, compõem a fração de sólidos fixos.

Para obtenção do percentual de matéria orgânica presente na amostra foi calculada a razão entre a concentração de sólidos voláteis e sólidos totais. A Tabela 4.4 estão tabelados os resultados desses cálculos.

Tabela 4.4: Resultados da análise de sólidos para as amostras antes e depois da biodegradação

Tipo de armazenamento	Fase	Conteúdo	Sólidos totais (g/L)	Sólidos fixos (g/L)	Sólidos voláteis (g/L)	Sólidos voláteis (%)
Lodo armazenado em condições ambientais	Antes da Biodeg.	Solução de Nutrientes	13,00	10,00	3,00	49,72%
		Sólido Precipitado	57,41	25,40	32,01	
		Total - Antes	70,41	35,40	35,01	
	Depois da Biodeg.	Efluente	9,60	8,87	0,73	21,50%
		Sólido Precipitado	30,74	22,80	7,94	
		Total - Depois	40,34	31,67	8,67	
Lodo armazenado sob refrigeração	Antes da Biodeg.	Solução de Nutrientes	13,00	10,00	3,00	53,00%
		Sólido Precipitado	57,13	22,96	34,17	
		Total - Antes	70,13	32,96	37,17	
	Depois da Biodeg.	Efluente	9,17	8,56	0,61	24,93%
		Sólido Precipitado	33,03	23,12	9,91	
		Total - Depois	42,20	31,68	10,52	

Todos os sólidos presentes nas amostras apresentaram variação na massa, inclusive os sólidos fixos. Isso pode ocorrer porque, em geral, presume-se que sólidos voláteis são matéria orgânica, apesar de alguns materiais orgânicos não queimarem e alguns sólidos inorgânicos serem consumidos em altas temperaturas (TCHOBANOGLIOUS, 2003).

Em ambos os tipos de lodo nota-se a redução acentuada de sólidos voláteis; o que afeta diretamente a redução de sólidos totais. As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam as concentrações das três frações de sólidos em formas de colunas, nas quais é mais facilmente perceptível o degrau formado entre as concentrações de sólidos voláteis, e consequentemente também pelos sólidos totais, antes e depois da biodegradação.

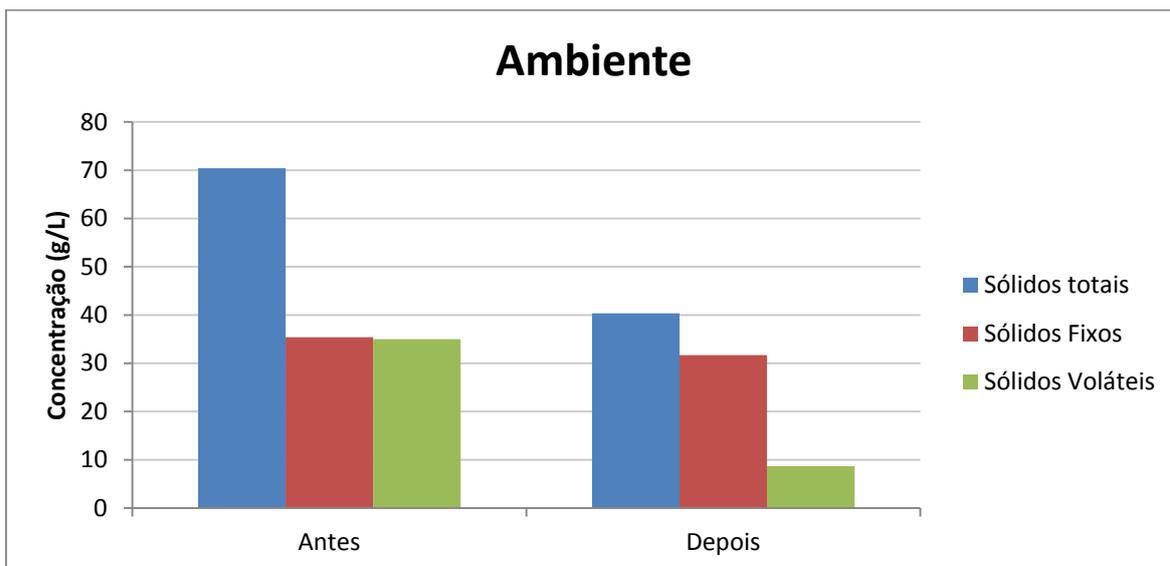


Figura 4.1: Variação na concentração de sólido em função da biodegradação para amostras com o lodo armazenado em condições ambiente.

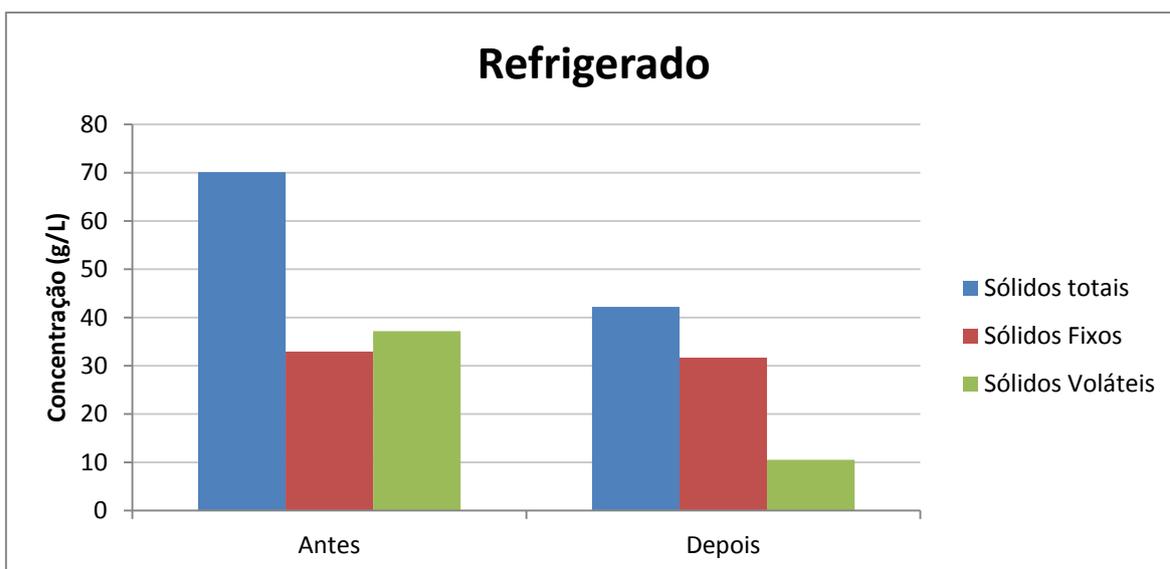


Figura 4.2: Variação na concentração de sólido em função da biodegradação para amostras com o lodo armazenado sob refrigeração

Outro fator de destaque é que, para uma concentração quase igual de sólidos totais entre as duas amostras, o lodo que foi armazenado sob refrigeração apresenta uma maior concentração de sólidos voláteis do que o lodo armazenado em condições ambientais. Como essa diferença é pequena, é possível levantar algumas hipóteses que expliquem o ocorrido.

A primeira hipótese seria de que em condições melhores de armazenamento, sob refrigeração e com vedação impedindo a entrada de ar atmosférico, o resíduo é privado de qualquer reação com o oxigênio e mantém suas condições inalteradas. Contudo, o poder de penetração do oxigênio em meios densos – como é o caso do lodo - é muito baixo, o que não causaria diferenças significativas entre os lodos armazenados em diferentes condições. A produção de biogás analisada por Agustini (2014) foi maior nos biorreatores onde foi biodegradado o lodo armazenado em condições ambientais, o que corrobora para que a hipótese de diferença na quantidade de sólidos voláteis não seja causada pela diferença no tipo de armazenamento prévio.

A segunda hipótese, é que o lodo é um resíduo com presença de diversos compostos e, apesar dos lodos terem como procedência o mesmo curtume, podem apresentar diferentes composições devido a sua difícil homogeneização.

Para o cálculo da redução final de sólidos voláteis das amostras, primeiramente foi calculado a diferença de massa obtida e após foi dividido pela massa inicial de sólidos voláteis. Os resultados estão na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Redução absoluta e relativa de sólidos voláteis a partir da biodegradação anaeróbica de resíduos de curtume

Tipo de armazenam. do lodo	Redução em concentração mássica (g/L)	Redução em percentual (%)
Ambiente	26,3350	75,23%
Refrigerado	26,6520	71,70%

Como as amostras com lodo refrigerado antes da biodegradação apresentaram aproximadamente 2 g a mais de sólidos voláteis que as amostras com o lodo armazenado em condições ambientais, e em números absolutos a redução de sólidos voláteis foi praticamente igual nos dois tipos de lodo, é visível que as amostras com o lodo armazenado em condições ambientais apresentaram maior redução.

Esse dado fica mais bem visualizado do ponto de vista relativo, visto que o resíduo com o lodo que foi armazenado sob condições ambientais apresentou uma redução maior de sólidos voláteis de quatro pontos percentuais que o outro lodo. Esses valores são coerentes com a maior produção de biogás obtida por Agustini (2014) nos biorreatores que receberam esse lodo.

Em comparação com outros trabalhos sobre biodegradação de resíduos de curtume, é possível afirmar que o resultado médio de 73,5% (média dos valores da Tabela 4.5) de redução de sólidos voláteis presente é satisfatório. Para efeitos de comparação, Lastella *et. al* (2002), que utilizaram resíduos de pele e lodo, obteve uma redução de 42,0% enquanto Zupancic (2010) obtiveram 73,4%, submetendo à biodegradação uma mistura de 50% de lodo, 40% de restos de pele proveniente do descarte e 10% de recortes residuais de pele.

É possível também relacionar os valores de sólidos voláteis com a produção de biogás obtida por Agustini (2014). Na Tabela 4.6 estão os volumes máximos e mínimos de biogás e metano produzido pelos biorreatores durante um período de seis meses.

Tabela 4.6: Produção de biogás e metano obtida por Agustini (2014)

Volume	Mínimo	Máximo
De Biogás produzido (mL)	380	530
De metano (CH ₄) produzido (mL)	210	270

Fonte: Agustini (2014)

O valor médio de biogás produzido foi de 455 mL em cada biorreator; considerando que em cada biorreator continha inicialmente, em média, 2,40 g de sólidos voláteis, é possível calcular uma produção de aproximadamente 190 litros de biogás por quilograma de sólido volátil que foi inserido no biorreator.

Entre os trabalhos estudados como revisão bibliográfica, destaca-se a produção de biogás obtida por Zupancic (2010), com 902 litros de biogás por quilo de sólidos voláteis presentes. Entretanto, o autor analisou um processo semi-contínuo, no qual a cada certos períodos de tempo o reator era alimentado com nova quantidade da mistura de lodo, restos de carnes e cortes residuais de pele. Dessa forma, não é possível comparar os resultados obtidos pelo autor com os resultados analisados neste trabalho, visto que Agustini (2014) realizou os ensaios em bateladas.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste capítulo são apresentadas as conclusões referentes a este trabalho, considerações finais e sugestões para trabalhos futuros.

5.1 Conclusões e considerações finais

Após a avaliação dos resultados apresentados e discutidos no capítulo 4, chegaram-se as seguintes conclusões:

- Os ensaios de biodegradação de resíduos sólidos provenientes da indústria coureira realizados por Agustini (2014) provocaram uma redução na fração de sólidos voláteis de 75,23% na amostra com o lodo armazenado em condições ambientais e de 71,70% para a amostra com o lodo armazenado sob refrigeração. Em comparação às pesquisas desenvolvidas por Mashad (2010), biodegradação de resíduos alimentares, que possuem elevada carga de matéria orgânica, Lastella (2010) e Zupancic (2010), que também utilizaram resíduos da indústria coureira para realizar a biodegradação, os resultados obtidos nesse trabalho foram satisfatórios.
- A diferença no armazenamento prévio do lodo resultou em diferenças significativas: as amostras referentes ao lodo previamente armazenado em condições ambientais apresentaram uma redução no teor de sólidos voláteis maior do que as amostras com o outro tipo de lodo. Isso corrobora os resultados de Agustini (2014), onde os biorreatores que receberam o lodo armazenado em condições ambientais produziram maiores volumes de biogás e com maior teor de metano do que os demais.
- Apesar de todo lodo utilizado nos experimentos ter sido proveniente do mesmo curtume, houve diferenças na quantidade inicial presente de sólidos voláteis entre os dois tipos diferentes de armazenamento. O lodo que foi armazenado sob refrigeração e com vedação contra entrada de oxigênio apresentou uma concentração de sólidos voláteis aproximadamente 2 g/L superior à do outro lodo. Acredita-se que a dificuldade de homogeneização do lodo é o principal fato para essa diferença.
- Relacionando os dados de produção de biogás com a variação dos sólidos voláteis, observou-se que houve uma produção média de 455 mL de biogás em cada biorreator, que continha aproximadamente 2,4 g de sólidos voláteis iniciais. Isso significa uma produção aproximada de 190 L de biogás por quilograma de sólidos voláteis presentes no início da operação do biorreator. Apesar de terem outros trabalhos na literatura que analisam a produção do biogás em função dos sólidos voláteis presente, devido aos diferentes tipos de processos adotados nos experimentos, as comparações entre os resultados não seriam significativas.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Para experimentos futuros, sugere-se o estudo de processos semi-contínuos para a produção de biogás, com alimentações periódicas de resíduos e também estudos em escalas maiores. Outros estudos sugeridos é a avaliação de outros parâmetros dos resíduos sólidos antes e depois da biodegradação, como: carbono orgânico total (TOC), demanda química de oxigênio (DQO) e a demanda bioquímica de oxigênio (DBO).

6 Referências

- AGUSTINI, C. B. Isolamento microbiano na biodegradação de resíduos de curtumes. 128 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
- AQUIM, P. M. Gestão em curtumes: uso integrado e eficiente da água. 146 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. Resíduos Sólidos: Classificação: NBR 10.004:2004. Pg.2-5, Rio de Janeiro, 2004.
- ATHANASOULIA, E.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A. Optimization of biogas production from waste activated sludge through serial digestion. *Renewable Energy*, 47, 147-151, 2012.
- BRACK, L. B. Determinação da Atividade Metanogênica Específica (AME) Através da Biodigestão Anaeróbia de Materiais Colagênicos. Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUMES NO BRASIL. Brazilian Leather Book, 2ª ed. Porto Alegre: Gráfica Editora Palotti, 2015. 145 pg.
- CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUMES NO BRASIL. Exportações Brasileiras de couros e peles – Dezembro 2014. Disponível em: <<http://www.cicb.org.br/?p=11660>>. Acesso em: 23 de setembro de 2015.
- CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUMES NO BRASIL. Estudo de competitividade do setor de curtumes do Brasil, 2013. Disponível em: <<http://www.cicb.org.br/?p=11540>>. Acesso em: 23 de setembro de 2015.
- COUROBUSINESS. Brasília: RN & Marini Editora e Comunicação Ltda. Edição Nº 100. Ano XVI, Nº 03, maio/junho 2015.
- DANG, Y.; YE, J.; MU, Y.; QIU, B.; SUN, D. Effective anaerobic treatment of fresh leachate from MSW incineration plant and dynamic characteristics of microbial community in granular sludge. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 97, 10563-10574, 2013.
- DHAYALAN, K.; FATHIMA, N. N.; GNANAMANI, A.; RAO, J. R.; NAIR, B. U.; RAMASAMI, T. Biodegradability of leathers through anaerobic pathway. *Waste Management*, 27, 760-767, 2007.
- GUTTERRES, M. Alternativas para destinação do resíduo do rebaixamento de couro wet-blue. In: GUTTERRES, M. A ciência rumo à tecnologia do couro. Porto Alegre: Tríplice Assessoria e Soluções Ambientais, 2008. p. 180-191.

INSTITUTO DE ESTUDOS E MARKETING INDUSTRIAL. Estudo do Setor de Curtumes– Outubro de 2013. Disponível em: <<http://www.cicb.org.br/wp-content/uploads/2014/11/estudo-IEMI.pdf>>. Acesso em: 23 de setembro de 2015.

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

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

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

MASHAD, H. M.; ZHANG, R. Biogas production from co-digestion of dairy manure and food waste. *Bioresource Technology*, 101, 4021-4028, 2010.

MISSIAGGIA, R. R. Gestão de resíduos sólidos industriais: caso Springer Carrier. 119 p. Dissertação (Mestrado em Administração) – Programa de Pós-graduação em Administração, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.

PRIEBE, G. P. S.; GUTTERRES, M.; MARCÍLIO, N. R.; KIPPER, E.; Landfill Gas Generation of Final Leather Wastes Disposal. XXXI International Union of Leather Technologists and Chemists Societies, Valencia, 2011.

QUADROS, A. V.; F.R.F. Darsie; a. M. BerNardes; M. Gutterres. Tratamento biológico utilizando chorume de resíduos industriais perigosos. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, 2014.

SANTOS, S. S. Design e tecnologia: estudo da aplicação do processo de corte e gravação a laser em couro bovino acabado e semi-acabado. 181 p. Dissertação (Mestrado em Design) – Programa de Pós-graduação em Design, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

TCHOBANOGLIOUS G, BURTON FL, DAVID-STENSEL H. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse In: Metcalf & Eddy, Inc. 4th ed. New York McGraw-Hill Companies, 2003. p.1819. (McGraw-Hill Series in Civil and Environmental Engineering).

YE, J.; LI, D.; SUN, Y.; WANG, G.; YUAN, Z.; ZHEN, F.; WANG, Y. Improved biogas production from rice straw by co-digestion with kitchen waste and pig manure. *Waste Management*, 33, 2653-2658, 2013.

ZUPANČIČ, G. D.; JEMEC, A. Anaerobic digestion of tannery waste: semi-continuous and anaerobic sequencing batch reactor processes. *Bioresource Technology*, 101, 26-33, 2010.