

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**TRATAMENTO ENZIMÁTICO E PRODUÇÃO
DE BIOGÁS POR RESÍDUOS SÓLIDOS DE
CURTUME**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Eduardo Kipper

Porto Alegre

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

TRATAMENTO ENZIMÁTICO E PRODUÇÃO DE BIOGÁS POR RESÍDUOS SÓLIDOS DE CURTUME

Eduardo Kipper

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Resíduos de curtume e
geração de biogás

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Mariliz Gutterres Soares

Co-Orientador:

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

Porto Alegre

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Tratamento Enzimático e Produção de Biogás Por Resíduos Sólidos de Curtume*, elaborada por Eduardo Kipper, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr^a. Aline Dettmer
Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e
Tecnologias - Universidade de Caxias do Sul (UCS)

Prof. Dr^a. Gertrudes Corção
Instituto de Ciências Bnásicas da Saúde (ICBS)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Prof. Dr. Oscar W. Perez Lopez
Departamento de Engenharia Química (DEQUI)
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Agradecimentos

À minha família agradeço por me apoiarem desde a graduação. Em especial agradeço aos meus pais, pelo apoio e por proporcionar as melhores condições para que eu finalizasse esta etapa.

Ao CNPq (Edital Universal Nº 014/2010, Projeto 481132/2010-4), e a CAPES pelo apoio financeiro.

À Professora Mariliz pela orientação, apoio, incentivo e por acreditar neste trabalho.

Ao Professor Nilson Marcílio, por toda ajuda, disponibilização de espaço para realização dos experimentos.

Ao Doutorando Guilherme Priebe, por todas dicas, ajudas, e trabalho conjunto.

Ao bolsista André Gusmão, que me ajudou muito na parte experimental e de análises.

Ao programa de Pós Graduação em Engenharia Química, pela concessão da Bolsa.

Aos amigos do grupo LACOURO, pela amizade e conversas nos almoços, e pelas contribuições neste trabalho.

Aos meus amigos de sempre, Augusto Klinger e sua esposa Jordana, Everton Agnes, Cicero Escobar por todos momentos de descontração e diversão durante estes 2 anos.

Resumo

O processo produtivo do couro leva à geração de resíduos sólidos que, por não possuírem boas características de utilização, acabam sendo dispostos em Aterros de Resíduos Industriais Perigosos (ARIP). Por ação microbiológica são degradados lentamente e produzem chorume e biogás (CH_4 e CO_2), o que pode se prolongar por muitos anos e há necessidade de monitoramento contínuo. Estes resíduos sólidos são em sua maioria farelo de couro *wet-blue*, um resíduo cromado originário da operação de rebaixamento para padronização e ajuste da espessura de couros, além dos lodos cromados provenientes das estações de tratamento de efluentes dos curtumes. O objetivo deste trabalho foi avaliar 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, realizar um levantamento das condições (construção e operação) de ARIPs localizados nas proximidades de Porto Alegre. Os estudos sobre produção de biogás foram avaliados através da realização de experimentos em biorreatores de bacada, utilizando colágeno, farelo de couro *wet-blue* e lodo com cromo do tratamento biológico de ETE de curtume (inóculo). A avaliação do volume de biogás gerado foi realizada com a utilização de um frasco tipo Mariotte. A composição de metano, dióxido de carbono, oxigênio e nitrogênio foi determinada através de cromatografia gasosa. Os materiais utilizados foram caracterizados quanto ao seu teor de umidade, cinzas, cromo e nitrogênio, e os materiais após o experimento finalizado foram filtrados e caracterizados em relação à massa residual, teor de cromo e nitrogênio. Na primeira série de experimentos foi realizado o pré-tratamento enzimático térmico para hidrólise do colágeno e resultou em um aumento de 78,3% na produção de biogás e de 76,5% de metano em relação ao colágeno não tratado, porém, a enzima ativa em contato com o inóculo retardou o início da geração de biogás em no mínimo 14 dias. Assim, a inativação da enzima após o tratamento de

hidrólise, através de um choque térmico, foi aplicada nos seguintes experimentos utilizando farelo do rebaixamento de couro *wet-blue* como substrato, resultando para o pré-tratamento enzimático térmico um aumento de 58% na produção de biogás e de 62,4% na produção de metano em relação ao farelo não tratado. Na terceira série de experimentos utilizando somente lodo, foi observado que conforme a quantidade de lodo utilizado é aumentada, o volume de biogás produzido também aumenta. A avaliação do levantamento dos ARIPs foi realizada através da elaboração e aplicação de um questionário com 23 perguntas, a pesquisa mostrou que todos estão em conformidade com a norma brasileira ABNT NBR 10.157/87, que o tipo de resíduo disposto afeta diretamente a produção de chorume e, que tem havido redução da disposição de resíduos de couro *wet-blue*.

Palavras-chave: tratamento enzimático prévio, couro *wet-blue*, lodo biológico de ETE, geração de biogás.

Abstract

The leather production process leads to generation of solid waste that by not having good characteristics for use, end up disposed of in Hazardous Industrial Waste Landfills (HIWLs). Through microbiological action it's slowly degraded and produce leachate and biogas (CH₄ and CO₂), which can last several years and requires continuous monitoring. These solid wastes are mostly *wet-blue* leather shaving, a chromed waste from the operation of standardizing and to adjust the thickness of the leather, besides the chromed sludge from the effluent treatment system of tanneries. The aim of this study was to evaluate the production of biogas by tannery waste (*wet-blue* leather shavings and biological sludge from tannery's WWTP), the effect of enzymatic treatment of the *wet-blue* leather shavings to accelerate its decomposition and increase biogas production, and conduct the survey about conditions (construction and operational) of HIWLs located near Porto Alegre. Studies on biogas production were evaluated by conducting experiments on bench top bioreactors using collagen, *wet-blue* leather shavings, chromed sludge from biological treatment of tannery's WWTP and inoculum. The evaluation of the volume of biogas produced was performed using a Mariotte flask type. The composition of methane, carbon dioxide, nitrogen and oxygen was determined by gas chromatography. The materials used were characterized regarding its moisture, ash, chromium and nitrogen content, and the materials of the finished experiment were filtered and characterized in relation to the residual mass, chromium and nitrogen content. The first series of experiments carried out the thermal enzymatic pretreatment for hydrolysis of collagen and resulted in a 78.3% increase in biogas production and 76.5% of methane compared to untreated collagen, however, the active enzyme in contact with the inoculum delayed the beginning of biogas generation at least 14 days. Thus, inactivation of the enzyme after hydrolysis treatment, by a heat shock, was applied in the following experiments using *wet-blue* leather shavings as the substrate, resulting for the thermal enzymatic pretreatment an increase of 58% in the production of biogas and 62.4% in the production of methane compared to untreated leather. In the third series of experiments using only sludge it was observed that as the amount of sludge used increased, the volume of biogas also

increased. The evaluation of HIWLs survey was conducted through the development and application of a questionnaire with 23 questions, the survey showed that all are in accordance with the Brazilian standard ABNT NBR 10.157/87, the type of waste disposed directly affects leachate production and there has been a large reduction of disposal of *wet-blue* leather wastes.

Keywords: enzymatic pretreatment, *wet-blue* leather, WWTP's biological sludge, biogas production.

Sumário

Introdução	1
Revisão Bibliográfica.....	5
2.1. Os Resíduos Sólidos	5
2.1.1. Lei Brasileira sobre Resíduos Sólidos	6
2.1.2. Resíduos Sólidos e Geração de Resíduos em Curtumes	7
2.2. Tecnologias de Tratamento de Resíduos	10
2.2.1. Gaseificação.....	10
2.2.2. Pirólise.....	11
2.2.3. Incineração	11
2.2.4. Co-processamento	11
2.2.5. Landfarming	11
2.2.6. Solidificação/Estabilização (S/E)	11
2.2.7. Transformação em Fertilizante Agrícola.....	12
2.2.8. Compostagem	12
2.2.9. Secagem/Desidratação	12
2.2.10. Disposição de Resíduo em Aterros.....	12
2.3. Aterros para Disposição de Resíduos	12
2.3.1. Aterros Sanitários.....	12
2.3.2. Aterros Controlados	13
2.3.3. Aterros de Resíduos Industriais Perigosos (ARIPs)	13
2.3.4. Construção do Aterro	14
2.4. Digestão de Resíduos.....	17
2.4.1. Digestão de Resíduos em Aterros.....	18
2.4.2. Fases da Digestão Anaeróbia.....	22
2.4.3. Fatores da Digestão Anaeróbia.....	25
2.4.3.1. Umidade.....	25
2.4.3.2. Temperatura.....	26
2.4.3.3. Potencial Hidrogeniônico (pH) e Alcalinidade.....	28
2.4.3.4. Composição dos Resíduos	29
2.4.3.5. Nutrientes.....	29
2.4.3.6. Tamanho das Partículas	29
2.4.3.7. Presença de Agentes Inibidores	29
2.4.3.8. Potencial de Oxi-redução.....	30
2.4.4. Produção de Biogás.....	31
2.5. Tratamento e Disposição de Resíduos da Indústria do Couro	33
2.5.1. Disposição em Aterros	33
2.5.2. Técnicas de Tratamento de Resíduos da Indústria do Couro	34
2.5.3. Hidrólise de Resíduos	34
2.5.3.1. Hidrólises Ácidas e Alcalinas	35
2.5.3.2. Enzimas e Hidrólises Enzimáticas	36
2.5.4. Pesquisas sobre Digestão e Produção de Biogás por Resíduos da Indústria do Couro.....	39
Materiais e Métodos.....	42

3.1.	Trabalho Experimental	42
3.1.1.	Materiais	42
3.1.2.	Experimentos em Biorreatores	44
3.1.3.	Análise dos Gases	48
3.1.4.	Caracterização dos Materiais Utilizados e dos Resíduos após Biodegradação.....	50
3.2.	Pesquisa em Aterros de Resíduos Industriais Perigosos.....	54
Resultados e Discussão.....		55
4.1.	Caracterização dos Materiais Inoculados	55
4.2.	Experimentos de Biodegradação	56
4.2.1.	Experimentos com Colágeno.....	56
4.2.2.	Experimentos com Farelo de Couro Wet-blue	62
4.2.3.	Experimentos Somente com Lodo Biológico de ETE de Curtume	69
4.3.	Análise do Questionário das Visitas à Aterros.....	75
Conclusões e Considerações Finais.....		81
5.1.	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	83
Referências Bibliográficas		84
Anexo I.....		95
Anexo II.....		99
Anexo III.....		103
Anexo IV.....		107

Lista de figuras

Figura 1: Representação do acordo setorial, responsabilidade compartilhada e logística reversa.....	7
Figura 2: Aterro sanitário em diversas fases.....	15
Figura 3: Produção de biogás para o modelo de FARQUHAR <i>et al.</i> (1973).	19
Figura 4: Produção de biogás para o modelo de REES (1980).....	19
Figura 5: Modelo teórico de degradação dos resíduos sólidos em aterros proposto por STANFORTH <i>et al.</i> (1979).	20
Figura 6: Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia. ..	24
Figura 7: Produção de biogás em função da Umidade.	26
Figura 8: Efeito da umidade na produção de biogás em aterro sanitário.....	26
Figura 9: Atividade relativa de produção de metano em função da temperatura para quatro microrganismos metanogênicos.	27
Figura 10: Efeito de catalisadores.	36
Figura 11: Materiais utilizados. (a) colágeno; (b) farelo de couro <i>wet-blue</i> ; (c) lodo aeróbio utilizado como inóculo.....	43
Figura 12: Sistema de biorreatores imersos em banho termostático.	45
Figura 13: Frasco de medição do volume gerado e esquema de funcionamento do medidor.....	48
Figura 14: Volume acumulado de biogás nos experimentos com colágeno em função do tempo.	57
Figura 15: Perfil da composição de gases para o experimento com colágeno “Enzimático Prévio”.....	58
Figura 16: Perfil da composição de gases para o experimento com colágeno “Enzimático Prévio e Térmico”.	58
Figura 17: Perfil da composição de gases para o experimento com colágeno “Enzimático Direto”.	59
Figura 18: Perfil da composição de gases para o experimento com colágeno “Sem Enzima”.	59
Figura 19: Volume acumulado de metano nos experimentos com colágeno.....	60
Figura 20: Volume acumulado de biogás nos experimentos com farelo de couro <i>wet-blue</i>	62
Figura 21: Perfil da composição de gases para o experimento “Prévio Térmico com Inativação”.	64
Figura 22: Perfil da composição de gases para o experimento com farelo de couro <i>wet-blue</i> “Prévio com Inativação”.....	64
Figura 23: Perfil da composição de gases para o experimento com farelo de couro <i>wet-blue</i> “Sem Tratamento”.....	65
Figura 24: Perfil da composição de gases para o experimento com farelo de couro <i>wet-blue</i> “Sem Substrato”.....	65
Figura 25: Volume acumulado de metano no experimento com farelo de couro <i>wet-blue</i>	66
Figura 26: Volume acumulado de biogás no experimento com lodo de ETE.	69
Figura 27: Perfil da composição de gases para o experimento com lodo “50 mL”.	70

Figura 28: Perfil da composição de gases para o experimento com lodo “100 mL”.	70
Figura 29: Perfil da composição de gases para o experimento com lodo “150 mL”.	71
Figura 30: Perfil da composição de gases para o experimento com lodo “200 mL”.	71
Figura 31: Volume acumulado de metano no experimento somente com lodo.....	72

Lista de Tabelas

Tabela 1: Resíduos listados como perigosos produzidos pela indústria coureiro calçadista.....	9
Tabela 2: Concentrações estimuladoras e inibidoras de alguns compostos.....	30
Tabela 3: Composição do biogás gerado por resíduos urbanos.	32
Tabela 4: Composição do biogás gerado em ARIPs de curtumes.	32
Tabela 5: Experimentos realizados com colágeno.	44
Tabela 6: Quantidades adicionadas nos biorreatores no teste com colágeno.....	45
Tabela 7: Experimentos realizados com farelo de couro <i>wet-blue</i>	46
Tabela 8: Quantidades adicionadas nos biorreatores no teste com farelo de rebaixamento.....	47
Tabela 9: Experimentos realizados somente com lodo.....	47
Tabela 10: Resposta térmica frente ao TCD.	49
Tabela 11: Caracterização do colágeno e do farelo de couro <i>wet-blue</i>	55
Tabela 12: Caracterização do lodo de ETE de curtume.....	56
Tabela 13: Caracterização da torta obtida após a biodegradação do experimento com colágeno.....	61
Tabela 14: Caracterização do líquido filtrado após biodegradação do experimento com colágeno.	61
Tabela 15: Caracterização da torta obtida após a biodegradação do experimento com farelo de couro <i>wet-blue</i>	67
Tabela 16: Caracterização do líquido filtrado após a biodegradação do experimento com farelo de couro <i>wet-blue</i>	68
Tabela 17: Caracterização da torta obtida após a biodegradação do experimento com lodo de ETE.	73
Tabela 18: Caracterização do líquido filtrado obtido após a biodegradação do experimento com lodo de ETE.....	74
Tabela 19: Principais respostas do questionário para cada aterro.	76
Tabela 20: Respostas dos resíduos já dispostos e dos atualmente recebidos e dispostos.	77
Tabela 21: Resíduos já disposto e atualmente dispostos.....	78
Tabela 22: Volume de chorume gerado por cada aterro.	79
Tabela 23: Frequência de coleta de chorume em cada aterro.	80
Tabela 24: Capacidade de cada aterro.	80
Tabela 25: Pontos de monitoramento de aquífero de cada aterro.	80

Capítulo 1

Introdução

A indústria coureira participa da cadeia produtiva que depende do fornecimento de sua matéria-prima (peles) pelas atividades de pecuária de corte e dos frigoríficos e é composta especialmente por curtumes, que fabricam o couro e o fornecem para indústrias de calçados e artefatos, vestuário, moveleira e automobilística.

No Brasil, a indústria coureira apresenta grande importância econômica. De acordo com a estimativa de mercado mundial de couros bovinos disponibilizada pelo Guia Brasileiro do Couro 2013, o Brasil produziu em 2012 41,2 milhões de couros, o que representa uma participação de quase 13% da produção mundial de couros. Segundo dados preliminares da Secretaria de Comércio Exterior, do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC), o mês de Julho de 2013 apresentou uma alta de 22,7% nas exportações de couro e peles em relação ao mesmo período de 2012, e o Centro das Indústrias de Curtume do Brasil (CICB) informa que o acumulado dos primeiros sete meses de 2013 registra um crescimento de 17,9% em relação ao mesmo período de 2012, totalizando US\$ 1,387 bilhão.

O processo de transformação da pele em couro é composto pelas fases de ribeira, curtimento e acabamento. O processo tem início com as etapas de ribeira, que é composta por uma série de operações em meio aquoso (pré-remolho, pré-descarne, remolho, caleiro e depilação, descarne e divisão, desencalagem, purga e piquel) com o objetivo de limpar e preparar a pele para o curtimento. O curtimento segue após as etapas de ribeira e tem por objetivo proteger a pele da degradação que esta sofreria em seu estado natural, através da estabilização do colágeno que compõe as peles. O curtimento ocorre através da ação de agentes curtentes que podem ser classificados em curtentes minerais (compostos principalmente de cromo), curtentes vegetais (taninos vegetais) e curtentes sintéticos (taninos sintéticos), além de outros agentes de curtimento diversos (aldeídos, óleos, silicatos, fosfatos, resinas, etc.). No entanto, o agente curtente mais comumente utilizado é o curtente mineral, de 80 a 90% dos curtumes utilizam sais de cromo para o curtimento, como o sulfato básico de cromo III (KANTH *et al.*, 2009, Gutterres, 2011). Após o curtimento, a pele é denominada couro, e quando seu curtimento é realizado com cromo, chama-se o couro de *wet-blue* devido sua umidade e cor. A última fase do processamento do couro é o acabamento que consiste em operações de recurtimento, pré-acabamento e acabamento final, com a finalidade de atribuir características exigidas para sua aplicação final.

Durante todo o processo de curtimento, além de se obter o couro, são gerados grandes volumes de resíduos sólidos e efluentes com elevadas concentrações de produtos químicos e matéria orgânica.

A geração de resíduos constitui um grande desperdício em termos de materiais, água e energia, bem como das instalações e do trabalho realizado, pois também estão sendo utilizados para gerá-los. Além disso, constituem risco potencial à saúde pública e ao meio ambiente, uma vez que estes, quando manuseados, tratados, transportados e/ou dispostos inadequadamente, podem levar a graves acidentes e à geração de passivos ambientais. Resíduos precisam ser tratados e dispostos adequadamente o que, na maioria das vezes, agrega custos e não valor (SANTOS *et al.*, 2010).

Como o método de curtimento de peles mais empregado pelas indústrias coureiras é o tratamento com sais de cromo, ocorre a geração de resíduos com a presença deste metal. A quantidade de resíduo cromado gerado na operação do rebaixamento do couro varia com o sistema de fabricação, com a definição do estágio em que é realizada a divisão do couro (antes ou após o curtimento) e com a espessura do couro antes e após o rebaixamento (GUTTERRES, 1996).

Em curtumes, os resíduos sólidos podem ser divididos em resíduos de colágeno cromado, resíduos de colágeno sem cromo ou curtente, e resíduos não protéicos (lodos da ETE). Estes resíduos são originados nas etapas de processamento das peles, e são o sal, a carnaça, aparas, farelos ou serragens e lodos. O sal, agente conservante, é gerado quando é feita sua remoção das peles e pode ser considerado um subproduto quando utilizado para conservar novas peles. A carnaça, originada na etapa de pré-descarne, é utilizada como matéria-prima na fabricação de sabões e ração para alimentação animal. Óleos à base de oleína são extraídos também da carnaça para uso no próprio engraxe de couros (PRIEBE e GUTTERRES, 2012a, 2012b). As aparas são recorte de peles e outras partes rejeitadas no processamento, podendo ser curtidas ou não. As aparas caleadas e não caleadas são utilizadas como matéria-prima na fabricação de gelatinas e para alimentação de animais. Já as aparas e as serragens curtidas são usualmente destinadas a aterros industriais de resíduos perigosos (ARIPs) juntamente com lodos cromados.

Devido à grande quantidade de resíduos gerados e encaminhados para disposição em Aterros de Resíduos Industriais Perigosos (ARIPs), a capacidade destes acaba sendo esgotada em curtos períodos, levando à construção de novos aterros. A disposição de resíduos curtidos e lodos cromados em ARIPs é uma forma de destinação rápida e econômica, porém, não é uma solução permanente, pois os materiais ficam confinados gerando um passivo ambiental a ser monitorado por muitos anos. Os resíduos de couro ficam apenas alojados nas valas dos aterros devido sua alta estabilidade, não recebem tratamento, e esperam o desenvolvimento de novas tecnologias para seu uso. Isto gera grandes problemas, comprometendo o meio ambiente devido ao longo tempo necessário para degradação, o que inutiliza o solo por várias gerações, e há risco de contaminação por cromo dos solos e lençóis freáticos pela disposição inadequada ou falhas na vedação dos aterros. Em aterros construídos e operados adequadamente, estes resíduos acabam confinados de forma segura, apresentando boa segurança ambiental e baixo potencial poluidor dos lençóis freáticos.

Mesmo com a elevada estabilidade dos resíduos curtidos, valas seladas onde estes resíduos foram dispostos apresentam geração de biogás. A geração ocorre durante um longo tempo, porém, o volume de biogás produzido é muito baixa, inviabilizando sua utilização

imediate como fonte energética (PRIEBE *et al.*, 2010). O biogás é proveniente do processo de digestão anaeróbia da fração orgânica dos resíduos por microrganismos presentes nos aterros, e é constituído basicamente de uma mistura de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂), com pequenas quantidades de água e sulfeto de hidrogênio (H₂S) (PERSSON, 2003). Os principais componentes são gases responsáveis pelo efeito estufa, com o agravante do metano, que é cerca de 21 vezes mais ativo na retenção de calor do que o dióxido de carbono. Os gases são liberados na atmosfera pelos dutos exautores de gases dos aterros.

Tecnologias alternativas para o aproveitamento de resíduos sólidos de curtumes vem sendo desenvolvidas, como produção de fertilizantes, compostagem, gaseificação, extração de colágeno (por hidrólise) (COOPER *et al.*, 2011). DALLAGO *et al.* (2005), CHABAANE *et al.* (2011) e PICCIN *et al.* (2011) realizaram estudos sobre a utilização destes resíduos como adsorventes alternativos para remoção de corantes. DAUDT *et al.* (2007), MARTINS (2009) e CASTRO (2011) estudaram a possibilidade de utilizar estes resíduos para produção de fertilizantes para plantas. VIERIA (2004), PEREIRA (2006), GODINHO (2006) e ALVES *et al.* (2012) realizaram estudos sobre a geração de energia através da incineração, gaseificação e pirólise destes resíduos. KELLER *et al.* (1997), MENEZES *et al.* (2002) e LUCAS *et al.* (2008) estudaram a possibilidade de incorporação destes resíduos na produção de materiais cerâmicos e cimentícios para a construção civil. A extração de proteína destes resíduos através de hidrólises químicas e enzimáticas foi estudada por diversos autores, como AMARAL (2008), QIANG *et al.* (2011) e DETTMER *et al.* (2013).

Há vários estudos sobre a produção de biogás a partir de resíduos sólidos de curtumes. PRIEBE *et al.* (2010 e 2012) realizaram estudos onde mostram que aterros com resíduos de curtime (restos de couro *wet-blue* e lodo de ETE) apresentam baixas emissões de biogás, e em laboratório mostraram a alta estabilidade do couro *wet-blue* frente a biodegradação e a baixa produção de biogás. A utilização de um tratamento prévio de couros para aumento da produção de biogás e redução do tempo de degradação foi estudada por COVINGTON *et al.* (2003), DHAYALAN *et al.* (2007) e KAMESWARI *et al.* (2011). Estudos sobre a co-digestão de resíduos de curtime (restos de couro, peles e lodos) com resíduos sólidos urbanos foram desenvolvidos por SHANMUGAM *et al.* (2009), THANGAMANI *et al.* (2010) e KAMESWARI *et al.* (2011, 2012).

A utilização de um tratamento enzimático prévio de resíduos de couro para produção de biogás não é muito difundida, pois quando é realizado o tratamento enzimático, tem-se em vista extrair o colágeno e promover sua utilização na indústria química. Porém, a proteína extraída apresenta baixo peso molecular, desvalorizando este produto para a indústria química, levando a sua utilização como fertilizante agrícola ou como suplemento para alimento animal. Esta proteína com baixo peso molecular apresenta vantagens para a geração de biogás (principalmente metano), pois os microrganismos produtores de metano alimentam-se de cadeias simples, como acetatos, assim, o estudo da utilização de uma metodologia de extração de proteína do couro como tratamento prévio para diminuição e desestabilização das cadeias de proteínas para aumentar a produção de biogás e diminuir o tempo de degradação destes resíduos sólidos é uma alternativa tecnológica útil.

A presente dissertação teve como objetivo avaliar a produção de biogás por resíduos de curtime (farelo de couro *wet-blue* e lodo biológico de ETE de curtime) e avaliar o efeito da utilização de tratamento enzimático prévio do farelo de couro para acelerar e aumentar a produção de biogás, bem como aumentar a degradação e reduzir o volume dos resíduos,

evitando sua disposição em aterros industriais. Outro objetivo foi de conhecer as condições de construção e operação de ARIPs que recebem resíduos de curtumes localizados nas proximidades de Porto Alegre.

Este trabalho está dividido em cinco capítulos. No Capítulo 2 encontra-se a revisão bibliográfica dos conceitos utilizados neste trabalho, como definição de resíduos sólidos, sua geração em curtumes, aspectos legais, tecnologias alternativas de tratamento de resíduos, tipos de aterros e seus aspectos construtivos, digestão de resíduos em aterros, fases e fatores da digestão anaeróbia, características do biogás produzido por resíduos sólidos, tratamentos por hidrólises químicas e enzimáticas, e estudos sobre tecnologias alternativas para utilização e geração de biogás a partir de resíduos sólidos de curtumes.

O Capítulo 3 apresenta a metodologia experimental empregada neste trabalho. Os materiais utilizados (farelo de couro *wet-blue*, colágeno, lodo de ETE de curtume) são descritos e caracterizados, a metodologia empregada para os experimentos (diferentes pré-tratamentos) é descrita e os procedimentos analíticos (matéria volátil, teor de cinzas, cromo, nitrogênio, cromatografia) são descritos resumidamente.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados da caracterização dos materiais, do volume de biogás e metano gerado pelos experimentos (com colágeno, farelo de couro *wet-blue* e somente com lodo), bem como a composição do biogás e a caracterização dos materiais após finalizados os experimentos (torta e líquido filtrado).

O Capítulo 5 apresenta as conclusões finais obtidas dos experimentos realizados e considerações finais.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta uma revisão teórica sobre a geração de resíduos em curtumes, a definição e classificação dos resíduos sólidos, tecnologias de tratamento de resíduos, aspectos construtivos de aterros, além de abordar a produção de biogás em aterros e propostas de tratamento enzimático do couro curtido, visando a aceleração do processo de biodegradação e produção de metano.

2.1. Os Resíduos Sólidos

De acordo com a lei brasileira número 12.305/2010, resíduos sólidos são caracterizados como:

“material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnicas ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível” (BRASIL, 2010).

Resíduos são materiais que já não possuem mais utilidade, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não possuem outro destino que não seja a disposição final ambientalmente adequada (BRASIL, 2010).

Resíduos gerados por atividades industriais são muito variados e apresentam características diversificadas, que dependem do tipo de produto manufaturado. Devem, portanto, ser estudados caso a caso. A classificação desses resíduos é realizada adotando-se a norma brasileira ABNT NBR 10.004, podem ser classificados como perigosos (Classe I) ou como não perigosos (Classe II) (MONTEIRO *et al.*, 2001).

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

- Resíduos de Classe I – Perigosos: em função de suas características intrínsecas de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade, apresentam riscos à saúde pública, provocando mortalidade, incidência de doenças ou acentuando seus índices, ou ainda apresentam riscos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.
- Resíduos de 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, não se enquadram nas classificações de resíduos de Classe I – Perigosos, ou Classe II B – Inertes.
- Resíduos de Classe II B – Inertes: por suas características intrínsecas, não oferecem riscos à saúde e ao meio ambiente, e que, quando amostrados de forma representativa, segundo a norma ABNT NBR 10.007, e submetidos a um contato estático ou dinâmico com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme teste de solubilização segundo a norma ABNT NBR 10.006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, excetuando-se os padrões de aspecto, cor, turbidez e sabor.

2.1.1. Lei Brasileira sobre Resíduos Sólidos

A Lei nº 12.305/10 institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, altera a Lei nº 9.605 de 12 de fevereiro de 1998, e dá outras providências. Esta lei reúne os princípios, objetivos, instrumentos, diretrizes, metas e ações a serem adotadas pela União isoladamente ou em parceria com Estados, Distrito Federal, Municípios e Particulares visando a gestão integrada e o gerenciamento ambientalmente adequado dos resíduos sólidos, incluídos os perigosos.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos integra a Política Nacional do Meio Ambiente e articula-se com a Política Nacional de Educação Ambiental, regulada pela Lei nº 9.795, de 27 de abril de 1999, com a Política Federal de Saneamento Básico, regulada pela Lei nº 11.445, de 2007, e com a Lei nº 11.107, de 6 de abril de 2005.

Na gestão e gerenciamento de resíduos sólidos, a Lei estabelece a hierarquia das ações para manejo dos resíduos sólidos, onde deve ser observada a seguinte ordem de prioridade: não geração, redução, reutilização, reciclagem, tratamento dos resíduos sólidos e disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos.

De acordo com a Lei, são obrigados a estruturar e implementar sistemas de logística reversa, mediante retorno dos produtos após o uso pelo consumidor, de forma independente do serviço público de limpeza urbana e de manejo dos resíduos sólidos, os fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes de:

- agrotóxicos, seus resíduos e embalagens, assim como outros produtos cuja embalagem, após o uso constitua resíduo perigoso;
- pilhas e baterias;
- pneus;
- óleos lubrificantes, seus resíduos e embalagens;
- lâmpadas fluorescentes, de vapor de sódio e mercúrio e de luz mista;
- produtos eletroeletrônicos e seus componentes.

A Lei também institui a responsabilidade compartilhada, que se caracteriza pelo conjunto de atribuições individualizadas e encadeadas dos fabricantes, importadores,

distribuidores e comerciantes, consumidores e titulares de serviços públicos de limpeza urbana e manejo de resíduos sólidos visando à minimização da geração de resíduos sólidos e rejeitos, e à redução dos impactos à saúde humana e à qualidade ambiental decorrentes do ciclo de vida dos produtos.

A implementação da responsabilidade compartilhada é obtida através do acordo setorial. A Lei define acordo setorial como ato de natureza contratual firmado entre o poder público e fabricantes, importadores, distribuidores ou comerciantes, tendo em vista a implantação da responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida do produto.

A Figura 1 apresenta a representação de logística reversa, responsabilidade compartilhada e acordos setoriais.

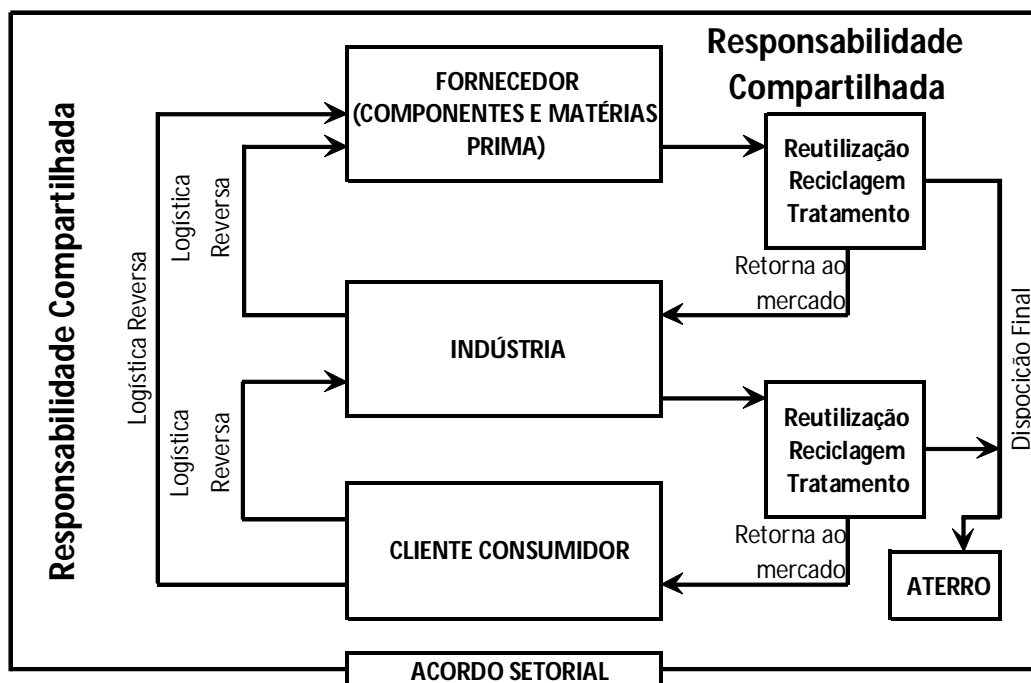


Figura 1: Representação do acordo setorial, responsabilidade compartilhada e logística reversa.

Fonte: Ministério do Meio Ambiente, 2010.

2.1.2. Resíduos Sólidos e Geração de Resíduos em Curtumes

O desenvolvimento sustentável, grande desafio e objeto de discussão da atualidade, está provocando o redirecionamento do setor produtivo, tanto na definição das ações a serem tomadas nos processos existentes, bem como na concepção de novos produtos. As organizações passam a focar na fonte dos problemas, saindo do modelo “Fim de tubo” e seguindo na busca da produção limpa, conceito este que busca desenvolver a conscientização e inserção da questão ambiental no desenvolvimento e na realização dos processos e produtos existentes. Os resíduos industriais podem ser considerados como o resultado da ineficiência do processo produtivo, pois são, em última análise, matérias-primas mal aproveitadas. Em função das suas características físico-químicas, os resíduos industriais podem trazer impactos

adversos ao meio ambiente e à saúde humana. Devem receber tratamento diferenciado, pois necessitam de cuidados especiais quanto à coleta, acondicionamento, transporte e destino final, devido a sua substancial periculosidade à saúde humana e aos organismos vivos (SANTOS *et al.*, 2010).

A necessidade atual de manter o desenvolvimento de forma sustentável trouxe ao debate o tema dos resíduos sólidos, destinação correta e as formas viáveis para minimizar impactos negativos ao ambiente e garantir a vida no planeta.

Encontrar destino para resíduos sólidos é um grande problema, principalmente os resíduos sólidos perigosos. Este problema continua a crescer com o crescimento da população e o desenvolvimento industrial. A maior parte dos resíduos sólidos, como papel, recipientes plásticos, garrafas, latas, e resíduos industriais não são biodegradáveis, e podem também conter algum composto que os caracterize como perigosos, assim, quando se acumulam representam uma ameaça à saúde das pessoas. Estes resíduos perigosos necessitam de atenção especial, pois a maioria não possui utilização e também não se conhece tratamento ou destino adequado.

Soluções para os resíduos sólidos seriam tanto a redução ao máximo da quantidade na fonte geradora (produção e consumo), a utilização de processos produtivos com tecnologias mais limpas, bem como a utilização de destinos ecologicamente corretos para o processamento dos resíduos restantes. Em casos onde a geração não pode ser evitada, os resíduos resultantes devem ser reciclados (por reutilização ou recuperação), para que a menor quantidade possível tenha como destino final os aterros (sanitários e industriais) ou locais impróprios. A reciclagem traz vantagens, pois além da economia de energia, de recursos fósseis e de água que seriam utilizados na manufatura de novos bens, ainda reduz os custos do transporte de deposição dos resíduos e a quantidade disposta nos aterros, prolongando o tempo de uso desses locais (BECK *et al.*, 2009).

Os resíduos sólidos de curtumes no Brasil são gerados em abundância, já que o país apresenta-se como grande produtor de couros, destacando-se na exportação de couro curtido ao cromo. Dos resíduos sólidos produzidos pela indústria de curtume, destacam-se o farelo e o pó resultantes do processo de rebaixamento de couros. O farelo e o pó deste processo representam 20 a 46% dos resíduos sólidos gerados pelas indústrias de curtumes (SANTOS *et al.*, 2010).

Em curtumes, os resíduos sólidos podem ser divididos em resíduos de pele (antes do curtimento), em resíduos de couro (após curtimento), e resíduos do tratamento de efluentes (lodos da ETE). Carnaças, aparas e recortes não curtidos, caleados e não caleados são gerados desde o recebimento de peles salgadas até antes da etapa de curtimento. Os resíduos de couro curtido são compostos pelo farelo de rebaixamento, aparas e recortes de couros curtidos, semi-acabados e acabados. Os lodos são oriundos de operações de tratamento físico-químico e biológico dos efluentes e podem apresentar cromo em sua composição, dependendo do sistema de tratamento do curtume.

A serragem ou farelo de rebaixamento é classificada como resíduo de Classe I segundo a ABNT NBR 10.004/2010, ou seja, resíduo considerado perigoso por apresentar risco à saúde ou ao meio-ambiente, uma vez que possui cromo em sua composição, que está listado como uma das substâncias que conferem periculosidade aos resíduos. O Anexo B da NBR 10.004/2010 lista os resíduos perigosos de fontes específicas. A Tabela 1 mostra os resíduos listados como perigosos produzidos pela indústria coureiro calçadista. Estes resíduos

na sua origem não possuem cromo hexavalente, assim pressupõe-se que este aspecto foi levantado na norma por haver risco de formação de cromo hexavalente a partir do cromo trivalente utilizado no curtimento. Assim, estes resíduos necessitam de tratamento e destinação adequados, como incineração, co-processamento, hidrólise ou, o método mais empregado no Brasil, disposição em aterros de resíduos industriais perigosos (ARIPs).

O processo de curtimento de 1 tonelada de peles salgadas produz entre 200 a 250 kg de couros acabados e, além de outras emissões, em torno de 600 kg de resíduos sólidos. Dentre estes resíduos sólidos, em torno de 120 kg são de aparas e recortes de pele, de 70 a 230 kg são de carnaças (pré-descarne pode ser realizado no abatedouro), cerca de 115 kg são de aparas e recortes de couro curtido e por volta de 100 kg são de farelo de rebaixamento (PACHECO, 2005).

Há ainda os lodos gerados principalmente em ETEs em quantidade significativa, de 100 a 200 kg de matéria seca por tonelada de pele salgada processada. Para uma concentração típica de 2 % de matéria seca de lodos nas saídas dos decantadores da ETE, isto representa em média 7500 kg de lodo/t pele salgada, ou 500 kg de lodo/t pele salgada para lodo com 30% de matéria seca (PACHECO, 2005).

Tabela 1: Resíduos listados como perigosos produzidos pela indústria coureiro calçadista.

Resíduo Perigoso	Constituintes Perigosos	Característica da Periculosidade
Aparas de couro provenientes de couros curtidos ao cromo.	Cromo hexavalente	Tóxico
Serragem e pós de couro provenientes de couros curtidos ao cromo.	Cromo hexavalente	Tóxico
Lodos provenientes do tratamento de efluentes líquidos originados no processo de curtimento de couros ao cromo.	Cromo hexavalente	Tóxico

Fonte: Anexo B da NBR 10.004/2010.

Na indústria coureira do Brasil, a maior parte dos resíduos sólidos cromados acaba sendo destinada a Aterros de Resíduos Industriais Perigosos (ARIPs). Estes aterros acabam se esgotando rapidamente, havendo a necessidade da criação de novos, ocupando grandes áreas de terras. 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.

Para ter-se uma ideia do tamanho deste problema, pode-se avaliar a produção do setor coureiro-calçadista no mundo e sua produção de resíduos. Segundo RAO *et al.* (2002),

estima-se que são geradas 0,8 milhões de toneladas de aparas cromadas por ano no mundo, e que a cada pele curtida são gerados de três a seis quilogramas de serragem de rebaixamento (processo de padronização da espessura da pele curtida).

Aterros necessitam de grande área de solo para confinamento destes resíduos, e como há demanda por couro, a produção mundial deve se manter, gerando grandes quantidades destes resíduos, que acabam sendo encaminhados aos aterros. Como o solo do planeta é limitado, e a vida necessita deste espaço para suas necessidades básicas, as áreas destinadas a aterros devem ficar escassas, porém, estes resíduos continuarão existindo, necessitando-se de novas tecnologias para produção do couro, redução de sua geração durante o processo de produção, aproveitamento destes resíduos ou tratamento dos resíduos.

2.2. Tecnologias de Tratamento de Resíduos

O tratamento de resíduos é voltado principalmente para o processamento de resíduos perigosos com o objetivo de reduzir ou eliminar a periculosidade, imobilizar componentes perigosos, fixando-os em materiais insolúveis e reduzir o volume para a disposição. Tratar um resíduo significa transformá-lo de tal maneira que possa ser reutilizado posteriormente ou disposto em condições mais seguras e ambientalmente aceitáveis. As principais formas de tratamento são:

- Conversão dos constituintes tóxicos em formas menos perigosas ou insolúveis;
- Alteração da estrutura química facilitando sua incorporação ao ambiente;
- Destruição dos compostos tóxicos;
- Separação das frações tóxicas, reduzindo volume e periculosidade.

Os diferentes tratamentos podem ocorrer a partir de reações químicas, físicas, biológicas e/ou térmicos, subdividindo-se em:

- Tratamento Químico: visa remover elementos, geralmente, dissolvidos ou soluções coloidais através da utilização de substâncias químicas.
- Tratamento Físico: o tratamento de resíduos industriais perigosos inclui operações de clarificação, filtração, adsorção, absorção e/ou flotação.
- Tratamento Biológico: no tratamento biológico culturas adaptadas de microrganismos são colocadas em contato com a matéria orgânica dissolvida e em determinadas condições de temperatura, pH e oxigênio, a matéria orgânica é decomposta pelas bactérias resultando gás carbônico e água.
- Tratamentos Físico-Químicos: são os processos térmicos incluem a incineração e a pirólise. Trata-se na realidade de processos que, através de temperaturas elevadas, transformam as características físicas e químicas do resíduo.

A seguir, são citados e explicados resumidamente alguns processos para tratamento de resíduos.

2.2.1. Gaseificação

A gaseificação é um processo de conversão térmica para produzir um gás combustível ou um gás de síntese para posterior utilização, e também é uma eficiente técnica para a redução significativa do volume de alguns tipos de resíduos. Os processos de gaseificação envolvem reações entre o carbono e o oxigênio com formação de CO_2 , CO , CH_4 e H_2 , o que resulta em uma mistura gasosa de baixo poder calorífico e um efluente líquido (alcatrão)

contendo matéria orgânica e um resíduo sólido (TOCCHETTO, 2005; GODINHO, 2006; RODRIGUES, 2008).

2.2.2. Pirólise

A pirólise é um tipo de gaseificação indireta onde o processo é conduzido em atmosfera inerte, onde ocorre a decomposição química da matéria orgânica através do calor, em temperaturas elevadas (400 – 900°C), produzindo um gás combustível, bio-óleo e um resíduo sólido carbonoso. O balanço energético é positivo, ou seja, produz mais energia do que consome. O processo consiste da trituração dos resíduos previamente selecionados, após são destinados ao reator pirolítico, onde através de uma reação endotérmica, ocorrerem as separações dos subprodutos (TOCCHETTO, 2005; GODINHO, 2006).

2.2.3. Incineração

A incineração consiste no processo de oxidação térmica sob alta temperatura na qual ocorre a decomposição da matéria orgânica (resíduo), transformando-a em uma fase gasosa e outra sólida, com a finalidade de diminuir o volume, peso ou eliminação do resíduo. A queima deve ser controlada para evitar a formação de poluentes secundários com maior toxidez, como as dioxinas e furanos. As cinzas podem ser depositadas em aterros sanitários, ou empregadas na elaboração de tijolos, e os fornos devem estar equipados com filtros específicos, minimizando a emissão de poluentes atmosféricos (LIMA *et al.*, 2007; ANVISA, 2009).

2.2.4. Co-processamento

O co-processamento é uma técnica de destruição térmica a alta temperatura em fornos de fabricação de clínquer. Ele consiste em adicionar resíduos, combustíveis ou não, na forma de sólidos, líquidos ou pastas ao forno de cimento durante a formação do clínquer. O co-processamento aplica-se a resíduos substitutos de matérias primas e resíduos substitutos de combustíveis (CUNHA, 2001; NOHARA *et al.*, 2006; PROAMB, 2013). Nos Estados Unidos esta alternativa está bastante disseminada (TOCCHETTO, 2005).

2.2.5. Landfarming

O processo de *landfarming* é um tratamento biológico para resíduos sólidos, onde a fração orgânica do resíduo é decomposta por microrganismos presentes na camada superficial do solo, gerando materiais inócuos para o ambiente, ou subprodutos estabilizados. É um processo que exige grandes áreas, e além disso, por não apresentar sistema de impermeabilização, pode contaminar as águas superficiais e subterrâneas, o ar e o solo quando mal gerenciado (PINTO, 2011; SILVA, 2011).

2.2.6. Solidificação/Estabilização (S/E)

Na tecnologia de S/E, resíduos tóxicos são misturados com materiais que tendem a criar uma matriz sólida altamente impermeável, através de processos físicos, químicos ou físico-químicos, capturando ou fixando os resíduos dentro desta estrutura. Vários agentes podem ser usados, como cal, cimento, polímeros orgânicos, entre outros. Esta tecnologia diminui a mobilidade de poluentes, melhora as características físicas e de manipulação do resíduo, e diminui a área superficial de exposição por onde pode haver perda de contaminantes, tornando assim o resíduo aceitável para disposição (OLIVEIRA, 2003; SILVA, 2007).

2.2.7. Transformação em Fertilizante Agrícola

Resíduos sólidos com alta quantidade de matéria orgânica em sua composição podem ser transformados em fertilizantes agrícolas a partir de diversas técnicas, dependendo do resíduo utilizado.

Está sendo aplicada industrialmente uma tecnologia onde resíduos de couro curtido são hidrolisados em reatores especiais, num ambiente controlado, com alta temperatura e alta pressão, promovendo sua transformação em gelatina. Em seguida, a gelatina é seca, a uma temperatura controlada, onde é estabilizada e sucessivamente enviada para peneiramento, obtendo adubos orgânicos, com diferentes granulometrias. O processo não utiliza produtos químicos e atende todas as exigências ambientais, porém, este adubo não é utilizado em solo brasileiro devido às legislações e leis que não permitem a utilização de fertilizantes contendo cromo em sua composição, sendo exportado principalmente para a Itália (ILSA, 2013).

2.2.8. Compostagem

A compostagem é outra tecnologia que produz fertilizante a partir de resíduos. É um processo de reciclagem da matéria orgânica presente nos resíduos sólidos em quantidades maiores em relação aos outros componentes. O processo é aeróbio controlado, onde diversos microrganismos são responsáveis por transformações bioquímicas na massa de resíduos e humificação (transformação da matéria orgânica em húmus) (RUSSO, 2003; OLINTO *et al.*, 2012).

2.2.9. Secagem/Desidratação

A secagem ou desidratação busca eliminar líquidos leves, reduzindo o volume do resíduo, diminuindo custos de transporte e de disposição final. Os métodos mais utilizados para secagem e desidratação de lodos são: centrifugação, filtragem em filtro-prensa de placas, filtragem em filtros prensa de cinto, filtragem a vácuo e leitos de secagem.

2.2.10. Disposição de Resíduo em Aterros

O aterro é considerado uma das técnicas mais eficientes e seguras de disposição final de resíduos sólidos, pois permite um controle eficiente e seguro do processo e quase sempre apresenta melhor relação custo-benefício. Pode receber e acomodar vários tipos de resíduos, em diferentes quantidades, e é adaptável a qualquer tipo de comunidade, independentemente do tamanho. Ele não se caracteriza apenas como um local para confinamento dos resíduos, mas como um local de tratamento, onde a decomposição microbiana deve ser favorecida, para assim reduzir a massa e o volume de resíduo, e ainda aproveitando o biogás gerado como fonte de energia (VAN ELK, 2007; CALDAS, 2011).

2.3. Aterros para Disposição de Resíduos

Os aterros são classificados em aterros sanitários, aterros controlados e aterros industriais. A diferença básica entre um aterro sanitário e um aterro controlado é que o controlado não possui sistema de coleta e tratamento do chorume, assim como de drenagem e queima de biogás.

2.3.1. Aterros Sanitários

A norma técnica brasileira, ABNT NBR 8419/1992, define aterro sanitário como:

“a técnica de disposição de resíduos sólidos no solo, sem causar danos à saúde e à segurança pública, minimizando os impactos ambientais; método este que utiliza princípios de engenharia para confinar resíduos sólidos na menor área possível e a reduzi-los a menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de solo na conclusão de cada jornada de trabalho, ou em intervalos menores se necessário” (ABNT, 8419/92).

O aterro sanitário evita a proliferação de moscas, o aparecimento de roedores, baratas e urubus, o estabelecimento de catadores na área, o espalhamento de lixo pela redondeza pela ação do vento, a criação e engorda de animais, a poluição de águas subterrâneas e superficiais (CUSSIOL, 2000).

Uma obra ideal de um aterro sanitário é composta por um conjunto de componentes e técnicas operacionais, tais como a divisão em células, a compactação dos resíduos, a cobertura, o sistema de impermeabilização do solo de fundação, o sistema de coleta e drenagem de líquidos e gases, o tratamento do lixiviado, o monitoramento geotécnico e ambiental, entre outros (NASCIMENTO, 2007).

Do ponto de vista energético, o aterro sanitário pode ser considerado um grande reator bioquímico, onde resíduos sólidos e água são as entradas e gás e lixiviados são os produtos de saída (CALDAS, 2011).

De acordo com a NBR 13896/1997 da ABNT, recomenda-se a construção de aterros com vida útil mínima de 10 anos. O seu monitoramento deve prolongar-se, no mínimo, por mais 10 anos após o seu encerramento.

2.3.2. Aterros Controlados

A norma técnica brasileira, ABNT NBR 8849/1985, define aterro controlado como:

“Técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos ou riscos à saúde pública e à segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos, cobrindo-os com uma camada de material inerte na conclusão de cada jornada de trabalho” (ABNT, 8849/85).

Com essa técnica de disposição produz-se, em geral, poluição localizada, não havendo impermeabilização de base (comprometendo a qualidade do solo e das águas subterrâneas), nem sistema de tratamento de percolado (chorume mais água de infiltração) ou de extração e queima controlada dos gases gerados. O aterro controlado é preferível ao lixão, mas apresenta qualidade bastante inferior ao aterro sanitário (FEAM, 2006).

2.3.3. Aterros de Resíduos Industriais Perigosos (ARIPs)

Os aterros industriais requerem projeto e execução mais elaborados que os aterros sanitários, devido aos tipos de materiais que recebem, particularmente quando se trata de resíduos perigosos. Estes aterros permitem a disposição controlada de resíduos perigosos no solo, sem causar danos ou riscos à saúde pública, e minimizando os impactos ambientais, garantindo proteção total ao meio ambiente. Os resíduos industriais são confinados em menores área e volume possíveis através de geomembranas, drenagem de percolados e gases, tratamento de efluentes, e poços de monitoramento do lençol freático (PINTO, 2011).

Aterros industriais podem ser classificados nas classes I, II-A ou II-B, conforme a classificação dos resíduos que recebem. Aterros de resíduos perigosos (ARIPs), Classe I, devem respeitar a norma brasileira ABNT NBR 10.157/87, que fixa as condições mínimas exigíveis para a construção e operação desses aterros, de forma a proteger adequadamente as coleções hídricas superficiais e subterrâneas próximas, como também os operadores da instalação e populações vizinhas.

O monitoramento desse tipo de aterro deve ser permanente, a fim de prevenir a possibilidade de contaminação do solo ao redor e das águas subterrâneas. Deve-se também procurar reduzir ao mínimo a quantidade de material lixiviado emitido pelo aterro industrial, evitando-se a disposição de resíduos muito úmidos e pastosos. Mesmo sendo gerados em quantidades reduzidas em aterros bem construídos e operados, esses líquidos lixiviados devem ser constantemente analisados e tratados antes de lançados em corpos receptores (TOCHETTO, 2005).

Os resíduos dispostos devem ser compatíveis, não devem reagir entre si e nem com água infiltradas. Os fenômenos mais comuns que podem ter origem na mistura de resíduos incompatíveis são geração de calor, fogo ou explosão, produção de fumos e gases tóxicos e inflamáveis, solubilização de substâncias tóxicas e polimerização violenta. Antes da disposição, deve-se consultar as listagens de compatibilidade publicadas pelos órgãos de controle ambiental (PINTO, 2011).

Assim, não devem ser dispostos nestes aterros resíduos fortemente ácidos ou básicos, compostos muito solúveis ou voláteis, materiais inflamáveis e/ou explosivos, e resíduos radioativos.

De acordo com o último levantamento realizado pela FEPAM (2003), em 1993 o Rio Grande do Sul contava com cinco aterros industriais e três centrais de resíduos (recebem resíduos de várias atividades industriais) licenciados. Em 2003 este número passou para 65 aterros licenciados pela FEPAM e as centrais de resíduos passaram para 36.

2.3.4. Construção do Aterro

A implantação de um aterro deve vir precedida de Estudo e Relatório de Impacto Ambiental (EIA/RIMA), definidos na Resolução CONAMA 01/86 e na Portaria SEMA 10/96, em função do porte do empreendimento.

A Figura 2 apresenta as diversas fases de um aterro sanitário.

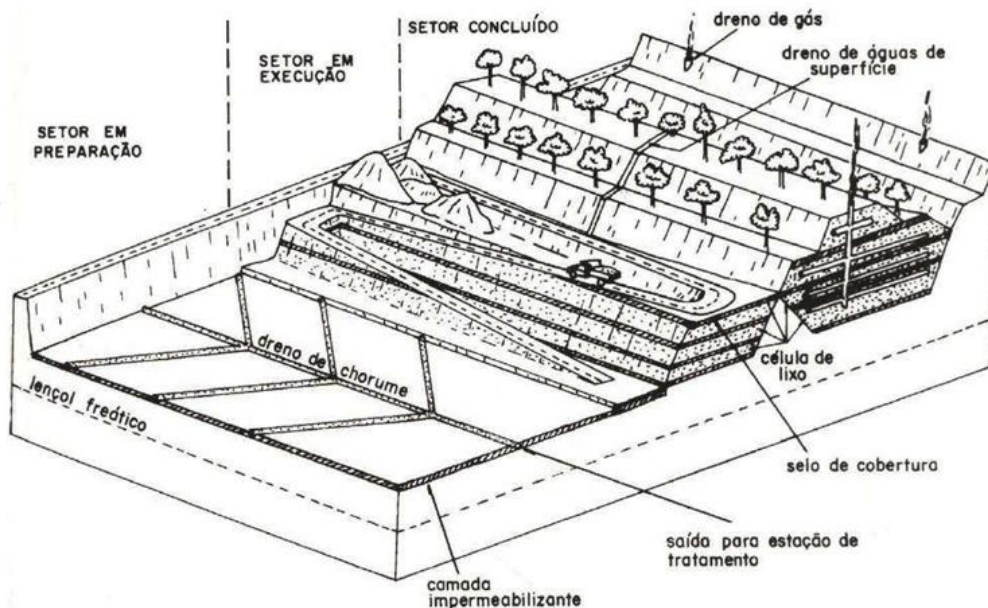


Figura 2: Aterro sanitário em diversas fases.

Fonte: CALDAS, 2011.

Dentro dos aspectos construtivos propriamente ditos o projeto deve contemplar:

a) Sistemas de drenagem de águas pluviais, ou seja, de:

- Águas à montante da área do aterro evitando seu escoamento sobre este;
- Águas que precipitam sobre áreas ainda não contaminadas pelos resíduos;
- Águas que precipitam sobre o aterro encerrado evitando a percolação sobre a massa de resíduo.

b) Sistema de impermeabilização superior e inferior

O objetivo é assegurar o confinamento do resíduo de tal forma que não haja o risco de contaminação ambiental. Este sistema deve possuir resistência mecânica e aos fatores climáticos, ao mesmo tempo, deve garantir a compatibilidade entre os resíduos dispostos.

As condições de impermeabilização inferior para aterros de resíduos classe I são extremamente severas, devendo estar a uma distância mínima de três metros de lençóis freáticos, e as seguintes camadas são obrigatórias (MONTEIRO, 2006):

- Dupla camada de impermeabilização inferior com manta sintética ou camada de argila com coeficiente de permeabilidade menor que 10^{-7} cm.s⁻¹;
- Camada de detecção de vazamentos entre as camadas de impermeabilização inferior;
- Camada de impermeabilização superior;
- Camada drenante acima da camada de impermeabilização superior.

A norma brasileira ABNT NBR 13.896/1997 traz as seguintes recomendações referente ao sistema de impermeabilização:

- Deve ser construída com materiais de propriedades químicas compatíveis com o resíduo, com suficiente espessura e resistência, de modo a evitar rupturas devido a pressões hidrostáticas e hidrogeológicas, contato físico com o líquido percolado ou resíduo, condições climáticas e tensões da instalação da impermeabilização ou aquelas originárias da operação diária;
- Deve ser colocada sobre uma base ou fundação capaz de suportá-la, bem como resistir aos gradientes de pressão acima e abaixo da impermeabilização, de forma a evitar sua ruptura por assentamento, compressão ou levantamento do aterro;
- Deve ser instalada de forma a cobrir toda área, de modo que o resíduo ou o líquido lixiviado não entre em contato com o solo natural.

Concluída a implantação da camada de impermeabilização, passa-se à execução dos canais de drenagem da tubulação de coleta de chorume.

c) Sistema de Detecção de Vazamentos

Constitui-se de drenos testemunha e poços de inspeção do lençol freático (piezômetros). Os drenos testemunhas ou de alarme possuem o objetivo de detectar o mais rapidamente possível os vazamentos possibilitando, também ações de remediação. Os poços de inspeção são empregados para avaliação de lençol freático, sob área de influência do aterro, devendo ser no mínimo em número de 4, na direção do fluxo das águas, sendo 3 à jusante e um poço à montante.

d) Sistema de Cobertura (telhado)

O sistema de cobertura tem como objetivo impedir que as águas de chuva atinjam a massa de resíduos gerando grandes volumes de águas contaminadas a serem tratadas, elevando assim os custos operacionais. Os telhados podem ser construídos de diferentes formas, sendo o telhado em forma de arco (do chão de um lado ao chão do outro lado) o ideal para proteção contra chuva carregada por ventos e para melhor operação e disposição. O sistema de cobertura pode cobrir toda a vala ou pode ainda avançar à medida que a disposição de resíduo ocorre.

e) Sistema de Drenagem e Tratamento de Percolado

A decomposição dos resíduos sólidos produz um líquido malcheiroso de coloração negra com alta DBO, o qual é denominado chorume, percolado ou sumeiro. O chorume é produzido por enzimas expelidas por microrganismos de decomposição e de água.

Todo o chorume e as demais águas que incidem sobre o aterro devem ser recolhidos e conduzidos a ETE (estação de tratamento de efluentes líquidos). A coleta do chorume deve ser realizada por drenos implantados sobre a camada de impermeabilização inferior em forma de espinha de peixe, com drenos secundários conduzindo o chorume coletado para um dreno principal que leva o chorume até um poço de reunião, de onde será bombeado para a estação de tratamento (MONTEIRO *et al.*, 2001).

O sistema de drenagem pode ser também na forma de colchão drenante ou tubulações PVD perfuradas. Estes sistema também devem ser envoltos em geotêxtil e uma camada drenante de brita e areia para evitar a colmatção e conseqüente perda de função. O sistema de drenos deve possuir inclinação de fundo de pelo menos 2% para facilitar o escoamento no sentido de saída da célula (CREA-PR, 2009).

A norma brasileira ABNT NBR 13.896/1997 traz as seguintes recomendações referente ao sistema de drenagem para coleta e remoção de chorume do aterro:

- Instalação imediatamente acima da impermeabilização;
- Dimensionamento de forma a evitar a formação de uma lâmina de líquido percolado superior a 30 cm sobre a impermeabilização;
- Construção com material quimicamente resistente ao resíduo e ao líquido lixiviado, e suficientemente resistente a pressões originárias da estrutura total do aterro e dos equipamentos utilizados em sua operação;
- Projeto e operação de forma a não sofrer obstruções durante o período de vida útil e pós-fechamento do aterro.

f) Drenagem de Gases

A formação de gases se deve à decomposição anaeróbia de matéria orgânica, com formação de metano (CH_4) e gás carbônico (CO_2) ou devido à disposição de resíduos incompatíveis que geram gases tóxicos. Este sistema consiste em uma rede de tubulações perfuradas envolvidas por uma camada de brita. Os tubos atravessam a massa de resíduos no sentido vertical, a partir de uma distância de 60 cm da camada de impermeabilização inferior até a área externa do aterro. O número de drenos depende da quantidade de resíduos depositada e do percentual de matéria orgânica (TOCHETTO, 2005; ICLEI, 2009).

O dreno é feito através de uma rede de drenagem adequada, evitando que os gases escapem através dos meios porosos que constituem o subsolo e atinjam fossas, esgotos e até edificações. Os drenos são compostos, na maioria dos casos, por uma coluna de tubos perfurados de concreto armado, envoltos por uma camada de brita ou rachão, que é fixada à coluna de tubos através de uma tela metálica (VAN ELK, 2007).

g) Poços de Monitoramento do Aquífero

A construção dos poços de monitoramento de aquífero era realizada de acordo com a norma técnica da ABNT, NBR 13.895/1997, que foi substituída pela NBR 15.495-1/2007. O projeto deve contemplar: número de poços, direção do fluxo do lençol freático, localização dos piezômetros; parâmetros a serem monitorados (depende do resíduo disposto) e periodicidade das análises.

Ressalta-se que as particularidades de cada local, bem como as características do próprio resíduo, devem ser levadas em consideração na escolha do modelo de construção e operação do aterro (CALDAS, 2011).

2.4. Digestão de Resíduos

A digestão aeróbia é o processo de oxidação e decomposição da matéria orgânica através da ação de bactérias aeróbias, que apenas sobrevivem na presença de oxigênio,

efetuam a degradação rápida de resíduos orgânicos. Este processo químico resulta na produção de dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O), além de libertar calor, sendo uma parte deste calor utilizada para síntese e crescimento de novos microrganismos. Quando aplicada para digestão de lodos, a digestão aeróbia envolve a oxidação da matéria biodegradável e matéria celular microbiana presente no lodo, resultando na redução global da massa de lodos e na geração de uma quantidade finita de massa celular estabilizada.

Na digestão aeróbia a matéria orgânica biodegradável particulada é hidrolisada convertendo-se em matéria orgânica biodegradável solúvel, liberando amônia e fosfato. A matéria orgânica biodegradável solúvel produzida é então convertida em água, dióxido de carbono e biomassa ativa através da ação de bactérias heterotróficas. Após consumo total da matéria orgânica, a biomassa entra em respiração endógena e gera dióxido de carbono adicional, água e detritos. O processo de digestão aeróbia não afeta a matéria não biodegradável orgânica no lodo. O receptor final de elétrons utilizado para a oxidação é o oxigênio dissolvido ou o nitrato. A presença de uma população heterogênea de microrganismos em um digestor aeróbio o torna um complexo ecossistema, onde uma espécie microbiana pode servir como fonte de alimento para os outros membros da população. Assim, a matéria degradável no lodo é reduzida. O produto digerido é uma matéria inodora, estável e com boas características de desidratação (BANJADE, 2008).

Os fatores que afetam o desempenho de digestão aeróbia são o tempo de retenção de sólidos, temperatura, pH, mistura, do tipo de sólidos e configuração do resíduo. Na digestão aeróbia, os critérios para a quantificação do grau de estabilização do material orgânico biodegradável são a eficiência de destruição de SSV e a taxa de absorção específica de oxigênio (SOUR) dos sólidos digeridos (BANJADE, 2008).

A estabilização da digestão aeróbia é influenciada por vários fatores como: temperatura, tempo de retenção de sólidos do lodo (idade do lodo), taxa de consumo de oxigênio (OUR) e taxa de mistura. A digestão aeróbia tem muitas vantagens, tais como, baixo custo de capital, lodos estabilizados sem odor e de fácil operação. Há também uma maior redução de agentes patogênicos e de organismos patogênicos armazenados no lodo. No entanto, este processo não possui recuperação de energia e é dispendiosa em relação aos custos de energia associados com aeração contínua (BANJADE, 2008).

Em sistemas que não possuem aeração, após o consumo total do oxigênio, inicia-se a digestão anaeróbia, responsável pela geração de metano. A digestão anaeróbia é o processo onde matéria orgânica complexa é biodegradada na ausência de oxigênio a estruturas mais simples. Apresenta diversas vantagens, tais como o baixo consumo de energia, baixa produção de lodo, baixos requerimentos nutricionais e a possibilidade de operação em uma larga faixa de cargas orgânicas, com relativamente baixo tempo de detenção hidráulica (THANGAMANI *et al.*, 2010). Ocorre através da atuação de diversas comunidades microbianas de características fisiológicas distintas, que trabalham de forma sintrófica na degradação sucessiva da matéria orgânica a metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O), gás sulfídrico (H_2S) e amônia (NH_3), além de novos microrganismos (CHERNICHARO, 1997).

2.4.1. Digestão de Resíduos em Aterros

A degradação de resíduos sólidos em aterros é um processo longo, função da velocidade de degradação dos diferentes substratos, e sequencial, em razão dos metabolismos distintos que se sucedem ou se sobrepõem. Alguns modelos globais de degradação foram

desenvolvidos na perspectiva de demonstrar as diferentes etapas que conduzem à estabilização dos resíduos. FARQUHAR *et al.* (1973) propuseram um primeiro modelo identificando quatro fases para a produção de biogás em aterros, conforme Figura 3.

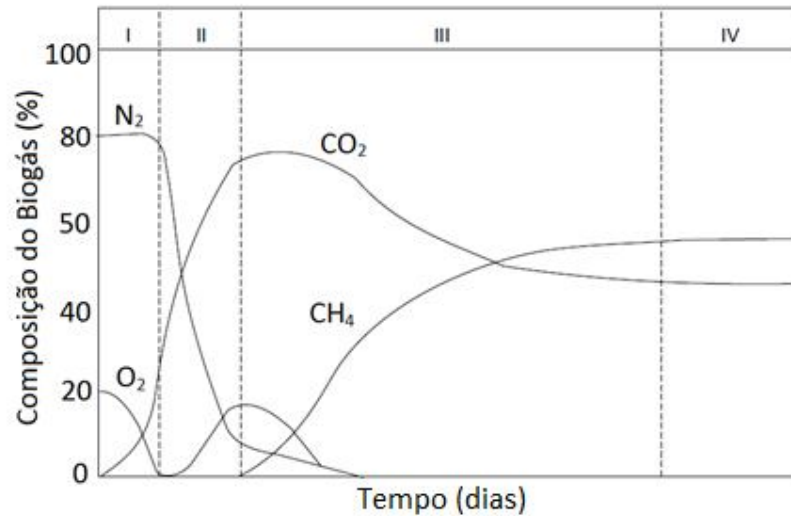


Figura 3: Produção de biogás para o modelo de FARQUHAR *et al.* (1973).

Fonte: CASTILHOS JR. *et al.*, 2003; FARQUHAR *et al.*, 1973.

A adição de uma quinta fase ao modelo de FARQUHAR foi proposta por REES em 1980, incluindo, além dos gases produzidos, curvas teóricas da degradação da celulose e dos ácidos graxos voláteis, conforme mostrado na Figura 4 (a curva sem identificação corresponde ao consumo da celulose).

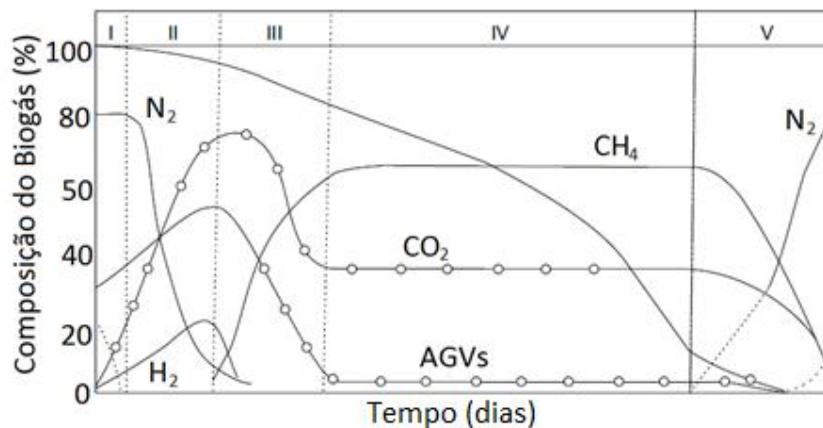


Figura 4: Produção de biogás para o modelo de REES (1980).

Fonte: CASTILHOS JR. *et al.*, 2003; REES, 1980.

No modelo proposto por STANFORTH *et al.* (1979), a degradação dos resíduos ocorreria em duas fases, uma aeróbia e uma anaeróbia, sendo a fase anaeróbia dividida em duas etapas, conforme apresentado na Figura 5.

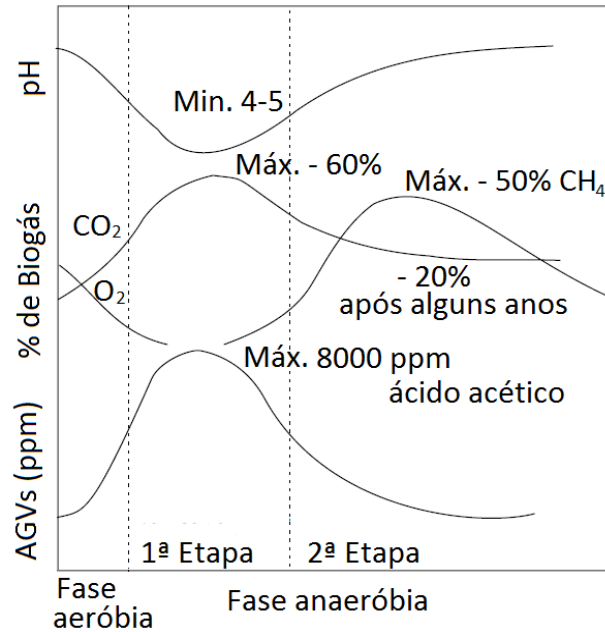
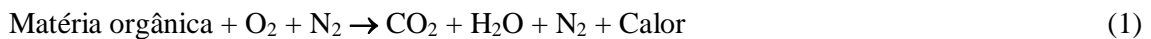


Figura 5: Modelo teórico de degradação dos resíduos sólidos em aterros proposto por STANFORTH *et al.* (1979).

Fonte: CASTILHOS JR. *et al.*, 2003; STANFORTH *et al.*, 1979.

POHLAND *et al.* (1985) propuseram então cinco fases para avaliar a estabilização dos resíduos em aterros em função do tempo. Essas fases são manifestações da evolução dos resíduos, cuja variação da qualidade e quantidade dos lixiviados e gases produzidos são os parâmetros indicativos. As cinco fases são descritas abaixo.

Fase I (Fase Inicial): tem início na deposição dos resíduos no aterro, quando a matéria orgânica biodegradável dos resíduos sólidos começa a sofrer decomposição microbiana. A decomposição ocorre por via aeróbia, tendo em vista que certa quantidade de ar é aterrada juntamente com os resíduos. Oxigênio e nitratos são consumidos e os açúcares solúveis são as fontes de carbono para os microrganismos. O gás produzido é composto praticamente por dióxido de carbono e água, e o pH, inicialmente perto de 7,0, cai rapidamente com o consumo de oxigênio (O₂) e o início da fermentação (BARLAZ *et al.*, 1989). Essa reação pode ser representada pela equação (1).



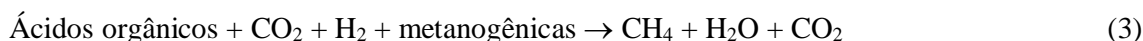
Fase II (Fase de Transição): o oxigênio é esgotado e as condições anaeróbias começam a ser desenvolvidas. Nitrato e sulfato podem vir a servir como receptores de elétrons nas reações de conversões biológicas na medida em que o aterro vai se tornando anaeróbio. O início das condições anaeróbias pode ser monitorado por meio da relação de oxi-redução do resíduo (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 1993). Durante essa fase, o pH dos lixiviados começa a cair por conta da presença de ácidos orgânicos e dos efeitos das elevadas concentrações de dióxido de carbono no aterro. No final dessa fase, as concentrações de nitrogênio e oxigênio estão bem reduzidas, a geração de dióxido de carbono é acelerada e inicia-se uma curta fase de geração de hidrogênio (MACIEL, 2009).

Fase III (Fase Ácida): tem início com a produção significativa de ácidos carboxílicos provocados pela aceleração da atividade microbiana e queda do pH para abaixo de 6,0. A produção de hidrogênio (H_2) é considerada um fator determinante dessa fase, que possui ácidos orgânicos de cadeia longa como fonte (LIMA, 1988). No início dessa fase ocorre a hidrólise enzimática dos compostos de massas moleculares mais elevadas (lipídios, proteínas e polissacarídeos), dando origem a compostos mais simples (açúcares, aminoácidos e ácidos graxos), respectivamente, passíveis de utilização pelos microrganismos como fonte de energia. Esses compostos mais simples são então transformados em intermediários, como acetato, ácidos propiônico e butírico, dióxido de carbono e hidrogênio (acidogênese). Na terceira etapa dessa fase os compostos intermediários são convertidos a hidrogênio, ácido acético e dióxido de carbono (o principal gás formado nessa fase). O pH do percolado é reduzido para valores em torno de 5,0 ou menores, pelo acúmulo de ácidos intermediários gerados na fermentação de açúcares, devido ao baixo consumo de ácidos pelos microrganismos metanogênicos e acetogênicos e pela elevada concentração de dióxido de carbono no aterro. A DQO solúvel e a condutividade do percolado aumentam significativamente devido à dissolução dos ácidos orgânicos no percolado. Muitos nutrientes essenciais podem ser removidos do sistema, pelo percolado, caso não haja recirculação (BARLAZ *et al.*, 1989). Esta fase pode ser representada pela equação (2).



Fase IV (Fase Metanogênica): identificada pela produção acelerada de metano até valores máximos de 50 a 70 % (vol/vol), pela queda na concentração de ácidos carboxílicos, pelo aumento de pH, pela pouca hidrólise de sólidos e aumento nas populações de bactérias celulolíticas, acetogênicas e das arqueas metanogênicas (BARLAZ *et al.*, 1989).

Sistemas em equilíbrio apresentam esses microrganismos começando a se desenvolver mais ativamente antes do final da fase anterior. Nesta fase ocorre principalmente a conversão do ácido acético e do hidrogênio, produzidos na fase anterior, a metano e dióxido de carbono, pelas arqueas metanogênicas. Ácidos e metano formam-se simultaneamente, porém, a taxa de produção de metano é significativamente menor inicialmente, provocando o acúmulo de ácidos. A taxa de produção de metano eleva-se gradualmente durante essa fase, com a simultânea redução da concentração de ácidos orgânicos e aumento de pH (BARLAZ *et al.*, 1989). Essa fase pode ser representada pela equação (3), levando em consideração a interação de ácidos orgânicos, dióxido de carbono e hidrogênio com os microrganismos metanogênicos.

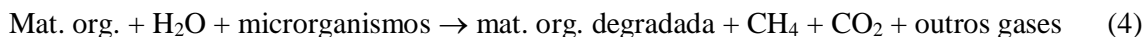


Fase V (Maturação): caracterizada pela desaceleração na produção de metano, com início da bioestabilização da matéria orgânica, e pela entrada de ar no aterro, denominada “fase de maturação final” (LIMA, 1988). A taxa de produção de gás decai, pois muitos nutrientes disponíveis foram utilizados nas fases anteriores, e o substrato remanescente possui difícil degradação.

A característica dessa fase é o decréscimo da taxa de produção de metano e dióxido de carbono, que permanecem constantes ao redor de 60 e 40%, respectivamente (BARLAZ *et al.*, 1989).

A fase de maturação só ocorre após várias décadas, normalmente quando o percentual de metano no biogás torna-se desprezível e praticamente todo o material degradável tenha sido estabilizado. Há a presença de um material orgânico remanescente, ainda biodegradável, porém, só voltará a se decompor em condições diferentes do aterro (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 1993).

A representação do processo de digestão anaeróbia para produção de biogás pode ser representada pela equação abaixo (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 1993).



A duração de cada fase depende de inúmeros fatores, como a natureza do resíduo sólido, distribuição espacial dos componentes orgânicos no aterro, disponibilidade de nutrientes, grau de compactação inicial (menos heterogêneo), características químicas do resíduo, fechamento das células e fechamento final do aterro (POHLAND *et al.*, 1985).

2.4.2. Fases da Digestão Anaeróbia

Os microrganismos da digestão anaeróbia apresentam um elevado grau de especialização metabólica. A eficiência do processo depende, portanto, das interações positivas entre os diversos grupos de microrganismos, com capacidades degradativas. Os intermediários metabólicos de um grupo podem servir como nutrientes para o crescimento de outros grupos. Assim, pode se observar a ocorrência de várias reações de degradação da matéria orgânica e a dependência da presença de hidrogênio gerado no sistema (LOUZADA, 2006).

O processo de biodegradação anaeróbia pode ser representado por três importantes grupos de microrganismos, com comportamentos fisiológicos distintos:

- Bactérias Fermentativas: hidrolisam os polímeros em monômeros, e estes em acetato, hidrogênio, dióxido de carbono, ácidos orgânicos de cadeia curta, aminoácidos e outros subprodutos como a glicose;
- Bactérias Acetogênicas: produzem hidrogênio, que converte os produtos gerados pelo primeiro grupo (aminoácidos, açúcares, ácidos orgânicos e alcoóis) em acetato, hidrogênio e dióxido de carbono;
- Arqueas Metanogênicas: formadas por dois grupos diferentes que utilizam os produtos das acetogênicas como substrato. Um grupo utiliza o acetato como substrato para gerar metano e dióxido de carbono, enquanto o outro reduz o dióxido de carbono para gerar metano.

Definem-se as quatro fases do processo de digestão anaeróbia:

- Hidrólise: transformação de materiais particulados complexos (polímeros) em materiais dissolvidos mais simples (moléculas menores) que podem então atravessar as paredes celulares das bactérias fermentativas. A transformação é realizada pela ação de exoenzimas excretadas por bactérias fermentativas hidrolíticas. Proteínas são degradadas por meio de polipeptídeos para formar aminoácidos. Carboidratos são transformados em açúcares solúveis (mono e dissacarídeos) e os lipídeos são convertidos em ácidos graxos de longa cadeia (15 carbonos a 17 carbonos) e glicerina. A velocidade da hidrólise usualmente

ocorre de forma lenta, conseqüentemente, a formação de biogás é lenta (LETTINGA *et al.*, 1997).

- Acidogênese: os produtos dissolvidos, provenientes da hidrólise, são absorvidos nas células das bactérias fermentativas e após a sua metabolização, excretados como substâncias orgânicas simples como ácidos graxos voláteis, principalmente, e ainda álcoois, ácido lático, dióxido de carbono, hidrogênio, amônia e sulfeto de hidrogênio, além de novas células bacterianas. A fermentação acidogênica é realizada por um grupo diversificado de bactérias, na maioria anaeróbia obrigatória. Algumas são facultativas e podem metabolizar material orgânico por via oxidativa (VAN HAANDEL & LETTINGA, 1994).
- Acetogênese: bactérias acetogênicas realizam a oxidação dos produtos gerados na fase acidogênica em substrato apropriado para as metanogênicas. Os produtos gerados são o acetato, hidrogênio e dióxido de carbono. Durante a formação dos ácidos acéticos e propiônico, é formada uma grande quantidade de hidrogênio, gerando um decréscimo do pH. Há duas maneiras para consumo do hidrogênio no meio, pelos microrganismos metanogênicos, que utilizam o hidrogênio e dióxido de carbono para produzir metano, e através da formação de ácidos orgânicos como o propiônico e butírico, formados pela reação do hidrogênio com o dióxido de carbono e ácido lático. Dentre os produtos metabolizados pelas acidogênicas, somente hidrogênio e acetato podem ser utilizados diretamente pelas metanogênicas. Porém, pelo menos 50% da DQO biodegradável são convertidas em propionato e butirato, sendo posteriormente decompostos em acetato e hidrogênio pelas acetogênicas (CHERNICHARO, 1997).
- Metanogênese: etapa final do processo de biodegradação anaeróbia de matéria orgânica em metano e dióxido de carbono, realizado por microrganismos metanogênicos. As metanogênicas são dependentes da atividade de outros anaeróbios, principalmente em função de suas necessidades de fontes orgânicas bastante simples. Em função de sua afinidade por substrato e magnitude de produção de metano, as metanogênicas são divididas em dois grupos principais, um que gera metano a partir do ácido acético ou metanol, e o outro que produz metano a partir do hidrogênio e dióxido de carbono, como explicado a seguir (CHERNICHARO, 1997):
 - Metanogênicas acetoclásticas: apenas poucas espécies são capazes de formar metano a partir do acetato, estas são normalmente os microrganismos predominantes na digestão anaeróbia. São responsáveis por 60 a 70% de toda produção de metano. Pertencem a dois gêneros principais: *Methanosarcina* e *Methanosaeta* (*Methanotrix*);
 - Metanogênicas hidrogenotróficas: praticamente todas as espécies conhecidas de metanogênicas são capazes de produzir metano a partir

de hidrogênio e dióxido de carbono. Os gêneros mais frequentemente isolados em reatores anaeróbios são *Methanobacterium*, *Methanospirillum* e *Methanobrevibacter*.

As metanogênicas ocupam a posição terminal na cadeia alimentar complexa anaeróbia, embora elas possam ser substituídas em sua posição por bactérias que utilizam como aceptores de elétrons o nitrato e o sulfato. Assim, o processo de digestão anaeróbia pode ainda incluir uma quinta fase:

- Sulfetogênese: fase de redução do sulfato e formação de sulfetos. Na produção de sulfetos, o sulfato e outros compostos a base de enxofre são utilizados como receptores de elétrons na oxidação de compostos orgânicos. Nesse processo, sulfato, sulfito e outros compostos sulfurados são reduzidos a sulfeto pela ação de um grupo de bactérias anaeróbias estritas, denominadas bactérias redutoras de sulfato (ou bactérias sulforredutoras), capazes de competir, em uma ampla gama substratos, com as bactérias fermentativas, as acetogênicas e as metanogênicas (CHERNICHARO, 1997).

A Figura 5 apresenta os grupos microbianos e as possíveis rotas de metabolismo:

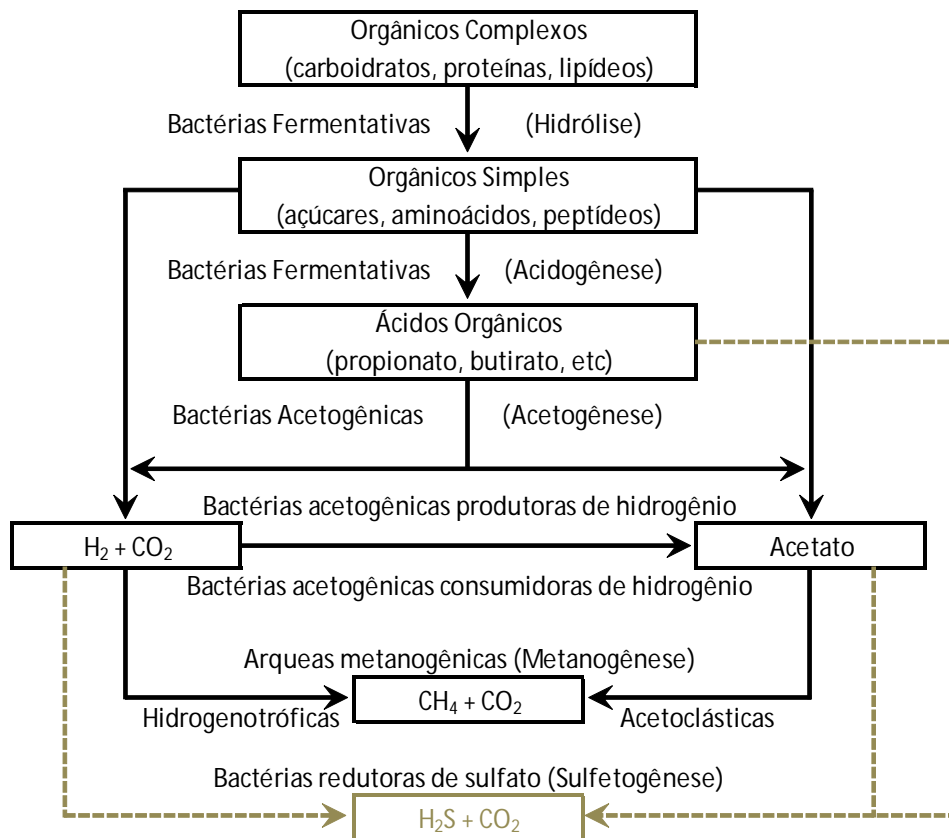


Figura 6: Rotas metabólicas e grupos microbianos envolvidos na digestão anaeróbia.

Fonte: CHERNICHARO, 1997.

Os microrganismos metanogênicos são mais sensíveis que os formadores de ácidos, no que diz respeito às condições ambientais como temperatura, pH e presença de compostos tóxicos. As bactérias fermentativas apresentam alta tolerância para baixos valores de pH (inferiores a 6,0) (GADELHA, 2005). As diferenças na fisiologia e sensibilidade podem ser explicadas pelo fato dos metanogênicos pertencem ao domínio *Archaea*, enquanto os outros grupos pertencem ao domínio Bactérias (ZEHNDER *et al.*, 1981).

De acordo com OREMLAND (1988) *apud* GADELHA (2005), o primeiro tratamento taxonômico de metanogênicos data de 1974, utilizando características morfológicas e afinidades por substratos, definindo a família “Methanobacteriaceae” em três grandes gêneros: *Methanobacterium*, *Methanosarcina* e *Methanococcus*. O gênero *Methanococcus*, com algumas exceções, cresce na presença de hidrogênio, dióxido de carbono e formiato. O gênero *Methanosarcina* é o mais versátil, com habilidade de utilizar hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, acetato, metanol e metalaminas. Várias espécies de microrganismos metanogênicos como *Methanobacterium thermoautotrophicum*, *M. bryantii* e *Methanobrevibacter arboriphilus*, utilizam somente o hidrogênio e dióxido de carbono. Com exceção da *M. thermoautotrophicum*, que é autótrofa obrigatória, as outras espécies do gênero também utilizam formiato.

2.4.3. Fatores da Digestão Anaeróbia

A geração de gás em aterros sofre alterações ao longo do tempo e está relacionada a diversos fatores, como as características do resíduo, construção e operação do aterro, capacidade de tamponamento e pH do meio, umidade, presença de nutrientes, substâncias inibidoras ou tóxicas. O meio deve apresentar condições favoráveis aos microrganismos metanogênicos, tendo em vista que esses são os mais sensíveis da comunidade microbiana responsável pela digestão anaeróbia, e possuem extrema importância para o equilíbrio do sistema, pois as metanogênicas são as responsáveis pela efetiva degradação da matéria orgânica (produção de gases, principalmente metano e dióxido de carbono).

2.4.3.1. Umidade

A decomposição biológica da matéria orgânica é totalmente dependente da presença de umidade, necessária em uma determinada quantidade que permita uma atividade microbiana satisfatória. A água possibilita a solubilização dos substratos e dos nutrientes requeridos pelos microrganismos bem como sua rápida propagação no meio sólido. A água também possibilita o transporte de enzimas e de outros compostos metabolizados importantes no processo de decomposição (GADELHA, 2005; VAN ELK, 2007).

Vale destacar que umidades excessivas podem favorecer a lixiviação dos resíduos, o que certamente favorecerá a geração de lixiviado, levando consigo microrganismos e nutrientes indispensáveis ao processo de decomposição anaeróbia (CALDAS, 2011).

Estudos realizados por FARQUHAR *et al.* (1973) mostraram a influência da umidade na produção de biogás. De acordo com esses autores, para obter-se a máxima produção de biogás, os resíduos devem apresentar teores de umidade próximos à saturação; teores maiores retardam a produção do gás.

Na pesquisa realizada por KASALI *et al.* (1990) foram observados aumentos da produção de metano nas etapas de degradação anaeróbia em substratos contendo umidade crescente na faixa de 60 a 75% e queda quando chegou a 80% de umidade.

A influência da umidade na geração de biogás foi pesquisada por REES (1980) e ilustrada nas Figuras 7 e 8:

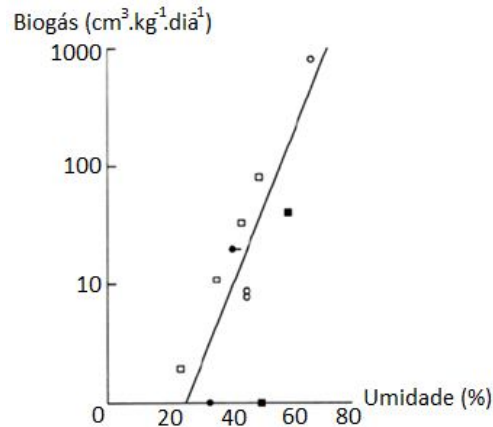


Figura 7: Produção de biogás em função da Umidade.

Fonte: REES, 1980.

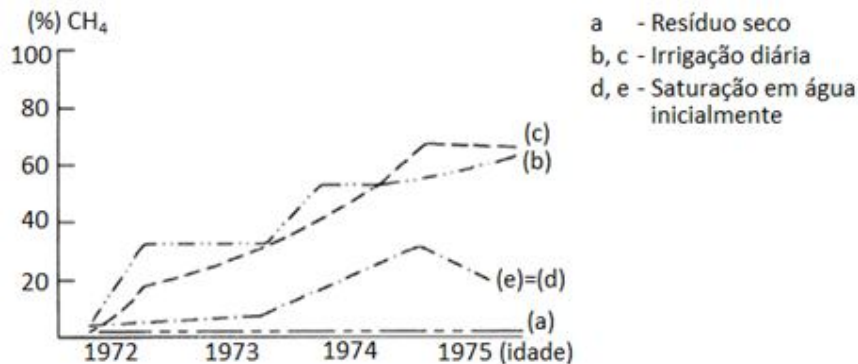


Figura 8: Efeito da umidade na produção de biogás em aterro sanitário.

Fonte: REES, 1980.

2.4.3.2. Temperatura

A temperatura é altamente importante na digestão anaeróbia. Pode ser relacionada com a produção de gás e com a eficiência da atividade microbiana. Em altas temperaturas, as reações biológicas ocorrem com maior velocidade, resultando possivelmente em uma maior eficiência do processo. Normalmente, o processo anaeróbio pode ser desenvolvido em temperaturas na faixa mesofílica (30 a 40°C) ou na faixa termofílica (50 a 60°C), sendo processos na faixa mesofílica utilizados em maior frequência devido a necessidades de controle de temperatura e o custo de energia para manutenção da temperatura (BARCELOS, 2009).

Em estudo realizado por BRUMMELER (1993) foi observado que a produção de metano atinge valores mais elevados em massas de resíduos submetidas a temperaturas de 40 a 55°C, e em temperaturas de 14 a 20°C, a taxa de digestão foi baixa, com produção de gás de apenas 20% do potencial do experimento. Este estudo também mostrou que a taxa de formação de metano é mais afetada pela temperatura do que as de ácidos e hidrogênio, devido à alta sensibilidade dos microrganismos metanogênicos a variações na temperatura.

A faixa ótima de temperatura para a geração de metano é de 30 a 40°C, sendo que temperaturas abaixo dos 15°C propiciam severas limitações para a atividade metanogênica (VAN ELK, 2007). Segundo QIAN e KOERNER (2002) *apud* CALDAS (2011), a faixa ótima é de 35 a 45°C, considerando ainda que temperaturas fora dessa faixa podem matar os microrganismos metanogênicos. Já BIDONE *et al.* (1999) consideram que metano é produzido em uma faixa extensa de temperatura, de 0 a 97°C.

Observações realizadas por FARQUHAR *et al.* (1973), indicam uma variação típica de temperatura nos aterros, em função da atividade dos microrganismos, e o pico pode ocorrer na fase inicial (ou fase aeróbia) e que o gradiente ótimo para geração de gás ocorre entre 30 e 35°C.

No processo de digestão anaeróbia não existe uma relação biunívoca entre o aumento de temperatura e o aumento da taxa de reação na faixa compreendida entre 30 e 60°C. Esse comportamento pode ser explicado pela análise da Figura 9 que mostra as curvas de atividade relativa em função da temperatura de várias espécies metanogênicas, obtidas em diferentes ambientes (digestor de lodo e sedimento de lago) (ZEHNDER *et al.*, 1981).

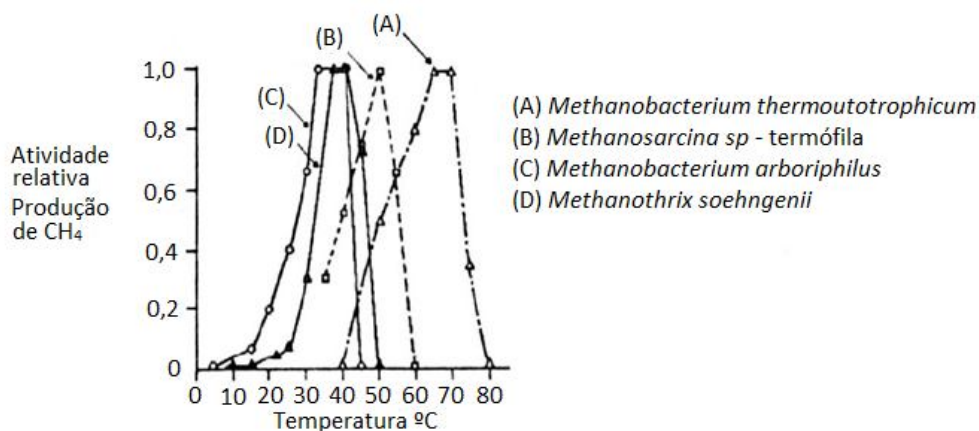


Figura 9: Atividade relativa de produção de metano em função da temperatura para quatro microrganismos metanogênicos.

Fonte: ZEHNDER *et al.*, 1981.

A temperatura ideal de produção de uma espécie não é necessariamente a mesma para outra, como por exemplo, a da *Methanobacterium arboriphilus* (30 a 40°C) e a da *Methanobacterium thermoautotrophicum* (60 a 70°C).

2.4.3.3. *Potencial Hidrogeniônico (pH) e Alcalinidade*

O pH na fase aquosa é um aspecto ambiental crítico que afeta o balanço entre as várias populações de microrganismos, como também a atividade microbiana. É um parâmetro que influi na formação de metano, já que a atividade dos microrganismos metanogênicos é bastante sensível às suas variações.

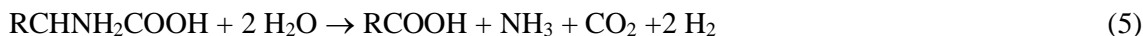
O pH do meio anaeróbio está diretamente relacionado com as concentrações dos álcalis e dos ácidos no sistema. Os microrganismos metanogênicos são os mais sensíveis ao pH e sua faixa ótima é de 6,6 a 7,4 (CHERNICHARO, 1997). Para FARQUHAR *et al.* (1973), a faixa ótima de pH encontra-se entre 6,4 e 7,2.

Nos aterros, onde a digestão ocorre em meio heterogêneo, o pH varia com o tempo de disposição e com a fase do processo. A produção máxima é obtida em valores de pH entre 7,0 e 7,2. Valores abaixo de 6,5 ou acima de 7,6 podem inibir a atividade microbiana, reduzindo a produção de gás metano (GADELHA, 2005).

A interação entre a alcalinidade e os ácidos voláteis, durante a digestão anaeróbia, está ligada à capacidade da alcalinidade neutralizar os ácidos formados no processo, tamponando o meio, caso ocorra uma grande produção de ácidos voláteis durante a acidogênese. A alcalinidade pode ser gerada durante o processo de digestão, pela produção de amônia, e caso essa produção não atinja valores suficientes, deve-se adicionar alcalinizantes capazes de aumentar a capacidade tampão do meio.

A cal é usualmente a fonte mais acessível de alcalinidade, porém, por ser bastante insolúvel, pode levar à ocorrência de sérios problemas operacionais. O bicarbonato de sódio é fácil de manusear, é bastante solúvel e, ao contrário da cal, não requer dióxido de carbono e nem eleva o pH substancialmente, quando dosado em excesso, entretanto, seu custo é bastante elevado (CHERNICHARO, 1997).

As principais fontes de alcalinidade em um aterro são as proteínas que, ao serem hidrolisadas liberam o gás amônia, que em solução aquosa e em presença de dióxido de carbono gera bicarbonato, conforme as reações a seguir (SPEECE, 1981):



Os sais de ácidos orgânicos fracos, tais como o acético, também são responsáveis pela geração de alcalinidade, porém, não utilizável para neutralizar os ácidos gerados na digestão anaeróbia.



A alcalinidade a bicarbonato é a responsável pelo efeito de tamponamento na faixa de pH situado entre 6,0 e 8,0, conforme as reações a seguir:



2.4.3.4. *Composição dos Resíduos*

A quantidade e o tipo de resíduo são fatores que possuem grande influência na taxa de produção de gases. Um resíduo que apresenta uma elevada fração orgânica biodegradável, atinge um maior potencial de produção de gases.

A composição dos resíduos afeta qualitativamente e quantitativamente a geração de biogás. A disponibilidade de frações mais facilmente degradáveis (carboidratos, proteínas e lipídeos) significa uma maior oferta de substrato para a atuação dos microrganismos, ou seja, os resíduos sólidos com maior quantidade de matéria orgânica degradável apresentam um maior potencial de geração de gases (MACIEL, 2003).

2.4.3.5. *Nutrientes*

Os processos biológicos requerem a disponibilidade de nutrientes essenciais, em quantidades apropriadas, para o desenvolvimento microbiano e para um processo com melhor desempenho. Diversos nutrientes são necessários para o processo de digestão anaeróbia, como o carbono, nitrogênio, hidrogênio, fósforo e enxofre, porém, como os microrganismos anaeróbios crescem em menor velocidade em comparação aos aeróbios, seus requerimentos nutricionais são menores (FORESTI *et al.*, 1999; VERSIANI, 2005).

A quantidade de nitrogênio (N) e fósforo (P) em relação à matéria orgânica (expressa em DQO, por exemplo) depende da eficácia dos microrganismos em obter energia para síntese, a partir de reações bioquímicas de oxidação do substrato orgânico. Comparado aos microrganismos aeróbios, os anaeróbios possuem baixa velocidade de crescimento, resultando em uma demanda nutricional menor. A relação DQO:N:P de 500:5:1 é suficiente para atender às necessidades de macronutrientes dos microrganismos anaeróbios (CAMPOS, 1999).

O enxofre, assim como nitrogênio e fósforo, é essencial para a metanogênese, sua concentração deve estar na mesma ordem de grandeza ou levemente superior a do fósforo (LOUZADA, 2006).

2.4.3.6. *Tamanho das Partículas*

Há uma relação inversamente proporcional entre a superfície exposta dos resíduos e o tamanho dos mesmos, expressa pela superfície específica (área da superfície/volume). Sendo assim, observa-se um aumento da velocidade de degradação quando a massa é composta por resíduos menores. O tamanho das partículas tem influência na degradação dos resíduos tanto nos processos aeróbios como nos anaeróbios (CALDAS, 2011).

A redução do tamanho das partículas aumenta significativamente a reatividade do processo, devido ao aumento da área superficial do substrato ao ataque enzimático dos microrganismos. No entanto, um processo de hidrólise de polímeros no percolado muito acelerado, pode levar a uma fermentação muito rápida por ácidos voláteis, resultando na inibição dos microrganismos metanogênicos (BIDONE *et al.*, 1999).

2.4.3.7. *Presença de Agentes Inibidores*

Qualquer composto que esteja presente no meio em elevada concentração pode ser tóxico. No tratamento de efluentes de curtumes, os principais elementos que podem ser tóxicos são taninos, anilina, cálcio (Ca^{2+}), sódio (Na^+), cromo (Cr^{3+}), sulfato (SO_4^{2-}) e sulfeto (S^{2-}) (PEREIRA, 2008).

A toxicidade do Na^+ é significativa somente em concentrações elevadas, e acima de 8000 mg/L torna-se fortemente inibitório. Em concentrações moderadas é considerado estimulante para a atividade anaeróbia (PEREIRA, 2008).

A toxicidade do enxofre é influenciada pelo pH e pela atividade metanogênica. Em valores de pH superiores a 9, o enxofre na forma gasosa (H_2S), que é tóxica, está praticamente ausente. Em valores inferiores a 8, o equilíbrio entre H_2S , sulfidrato (HS^-) e S^{2-} , desloca-se rapidamente para a formação de H_2S , que pode ser extremamente inibidor para as arqueas metanogênicas, podendo reduzir sua atividade e a capacidade do reator anaeróbio (FERRARI JÚNIOR, 1996).

Na prática, uma inibição mais acentuada das metanogênicas ocorre somente quando a relação $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ é inferior a 7, mas com forte dependência do pH. Para relações de $\text{DQO}/\text{SO}_4^{2-}$ superiores a 10, a maior parte do H_2S produzido será removido da fase líquida, em função de uma maior produção de biogás, diminuindo seu efeito inibitório (CHERNICHARO, 1997).

Estudos realizados por CALLADO *et al.* (1997) para verificar a resistência de um reator UASB à toxicidade de efluentes com altos teores de sulfato, concluíram que concentrações de até 300 mg/L de SO_4^{2-} estimulam a remoção de DQO. A partir desse ponto, as eficiências diminuem com o aumento da concentração de SO_4^{2-} , acentuando-se a partir de 2000 mg/L.

A toxicidade do cromo está relacionada com sua concentração. Embora existam muitos estados de oxidação do cromo na natureza, apenas as formas trivalentes (Cr^{3+}) e hexavalentes (Cr^{6+}) são consideradas de importância biológica. O Cr^{6+} é reduzido rapidamente a Cr^{3+} em sistemas anaeróbios, que são ambientes redutores, diminuindo a toxicidade desse, em relação aos microrganismos anaeróbios. As concentrações de Cr^{3+} são consideradas inibidoras para a biomassa de um reator anaeróbio quando excedem 2,5% dos sólidos totais presentes (FERRARI JÚNIOR, 1996; PEREIRA, 2008).

A Tabela 2 apresenta as concentrações estimuladoras e inibidoras para alguns compostos.

Tabela 2: Concentrações estimuladoras e inibidoras de alguns compostos.

Composto	Concentração (mg.L^{-1})		
	Estimuladora ou sem efeito	Moderadamente inibidora	Fortemente inibidora
Sódio	100 – 200	3500 – 5500	8000
Potássio	200 – 400	2500 – 4500	12000
Cálcio	100 – 200	2500 – 4500	8000
Magnésio	75 – 150	1000 – 1500	3000
Nitrogênio	50 – 200	1500 – 3000	3000
Gás Sulfídrico	50 – 100	100 – 200	200

Fonte: MEYSTRE, 2007.

2.4.3.8. Potencial de Oxi-redução

Os processos de decomposição da matéria orgânica são realizados através de reações de oxi-redução. Essas são definidas como tendência de um meio de cultura receber ou ceder elétrons. A oxidação é caracterizada pela perda de elétrons e a redução pelo ganho. Como não

existem elétrons livres, o processo de troca é simultâneo, ou seja, quando uma substância libera elétrons (oxidação) outra simultaneamente os recebe (redução).

Há uma analogia conceitual entre as reações ácido-base e as de oxi-redução: sendo ácidos e bases definidas, respectivamente, como redutores e oxidantes, ou como doadores e receptores de elétrons.

A relação termodinâmica do potencial de oxi-redução com a composição de uma solução é conhecida utilizando-se a equação de NERNST:

$$E = E^0 - \frac{0,05915}{n} \times \log \frac{[A_{red}]}{[A_{oxi}]} \quad (10)$$

Onde:

E = potencial de oxi-redução;

E^0 = potencial padrão ($T=25^{\circ}\text{C}$);

n = número de elétrons envolvidos no processo.

A produção de gás pode ser determinada empiricamente através da medição direta do potencial de oxi-redução. A decomposição dos resíduos sólidos em um aterro tem início com valores de potencial de oxi-redução positivos, +200 mV, correspondentes à fase aeróbia. À medida que as reações ocorrem, o valor do potencial vai diminuindo. A produção de metano ocorre em valores de potencial de oxi-redução negativos, -100 a -600 mV, e a fase metanogênica ocorre em valores de potenciais entre -300 a -600 mV, demonstrando que os microrganismos metanogênicos requerem meios reduzidos para seu crescimento (LIMA, 1988).

2.4.4. Produção de Biogás

O biogás é produzido pela digestão anaeróbia de resíduos biológicos, tais como esterco bovino, resíduos vegetais, ovinos e excrementos de aves, resíduos sólidos urbanos, resíduos industriais, etc. O biogás pode ser considerado um combustível ambientalmente amigável, limpo, barato e versátil (KAPDI *et al.*, 2005).

O projeto do aterro e a forma de construção influenciam diretamente na geração de gases, tendo em vista que aterros sanitários com elevada altura de células e com sistema eficiente de impermeabilização da camada de cobertura favorecem o predomínio da atividade anaeróbia, grande responsável pela geração de metano. A compactação também possui importância, pois aumenta a densidade da massa de resíduos, encurtando a fase aeróbia. Quanto maior for a densidade alcançada, maior será a geração de biogás por unidade de volume (VAN ELK, 2007; GUEDES, 2007).

No caso da degradação de resíduos sólidos urbanos, o biogás consiste essencialmente em uma mistura de 50 a 60% de metano e de 40 a 60% de dióxido de carbono (TEIXEIRA, 2010), contendo ainda vestígios de compostos orgânicos voláteis de maior complexidade, que incluem os poluentes do ar e compostos orgânicos voláteis presentes nos resíduos (THEMELIS *et al.*, 2007). Normalmente, o gás encontra-se saturado com vapor de água e pode conter partículas de poeira e siloxanos, bem como pequenas quantidades de sulfeto de hidrogênio (H_2S) e amônia (NH_3) (WELLINGER *et al.*, 2005).

A Tabela 3 apresenta os principais compostos e suas proporções no biogás de aterros sanitários urbanos:

Tabela 3: Composição do biogás gerado por resíduos urbanos.

Composto	Concentração (% vol)
CH₄	50
CO₂	45
N₂	5
H₂S	<1
COV	2700 ppmv

Fonte: THEMELIS *et al.*, 2007.

De acordo com PRIEBE *et al.* (2010), o biogás gerado por aterros de resíduos sólidos perigosos de curtumes apresenta a seguinte composição:

Tabela 4: Composição do biogás gerado em ARIPs de curtumes.

Tempo de confinamento	Concentração				
	% vol				ppmv
	O₂	N₂	CH₄	CO₂	H₂S
2 anos	10,78	44,17	35,95	9,09	9
3 anos	4,65	19,51	59,74	16,11	< 8

O biogás é composto principalmente de metano e dióxido de carbono, contém pequenas quantidades de sulfeto de hidrogênio e amônia, e é saturado com vapor d'água. O biogás pode ser utilizado de diversas maneiras: cru (CH₄ e CO₂) ou purificado (biometano). No mínimo, o biogás deve ser arrefecido, drenado e seco imediatamente após a produção, e quase sempre devem ser eliminados conteúdos de sulfeto de hidrogênio (H₂S). O conteúdo de H₂S no biogás, em níveis superiores a 300-500 ppm, provoca danos à técnica de conversão de energia (HOLM-NIELSEN *et al.*, 2004). Hoje a limpeza biológica reduz o teor de ácido sulfídrico a um nível abaixo de 100 ppm (HOLM-NIELSEN *et al.*, 2009).

O processo de purificação do biogás, através do qual contaminantes no fluxo de biogás cru são absorvidos ou lavados, leva à obtenção de 98% de metano por unidade de volume de gás. Esse processo demanda aproximadamente 3-6% da produção total de energia do gás para executar um sistema de purificação do biogás (PERSSON, 2003). Após a sua purificação, o biogás se torna biometano, uma energia renovável que corresponde ao gás natural.

O biogás pode ser utilizado de diversas maneiras (HOLM-NIELSEN *et al.*, 2009):

- Produção de calor e/ou vapor (a mais baixa utilização da cadeia de valor);
- Produção de electricidade com produção combinada de calor e electricidade - PCCE (Combined Heat and Power - CHP);
- Fonte de energia industrial para calor, vapor e/ou electricidade e refrigeração;
- Purificado e utilizado como combustível de veículos;
- Produção de produtos químicos e/ou proteínas;
- Purificado e injetado na rede de gás natural);
- Combustível para células de combustível.

2.5. Tratamento e Disposição de Resíduos da Indústria do Couro

2.5.1. Disposição em Aterros

Os resíduos sólidos gerados em curtumes são constituídos de serragens, pós e aparas de couro *wet blue*, couros acabados e semi-acabados e, também, pelos lodos provenientes dos ciclos de caleiro (retirada dos pelos), banhos de cromo (curtimento), das estações de tratamento de efluentes e outros tipos de resíduos, considerados menos perigosos. Estes resíduos costumam ser dispostos em aterros industriais de resíduos perigosos (ARIPs) (MORAES *et al.*, 2002).

O solo apresenta propriedades de degradação e/ou inativação de poluentes, sendo uma alternativa viável para a disposição de resíduos industriais de potencial poluidor, como é o caso da indústria de curtumes, que apresentam elevados teores de matéria-orgânica, sulfetos e cromo, caracterizando-os como potencialmente tóxicos. Contudo, faz-se necessário seu monitoramento para evitar a degradação das propriedades físicas e químicas do solo e a contaminação da cadeia alimentar, bem como a poluição de mananciais e cursos d'água, além de promover o possível aproveitamento potencial dos resíduos como fertilizante e/ou corretivos do solo (ABREU, 2006).

O resíduo é disposto em valas, entre camadas de revestimentos, as quais têm funções de garantir impermeabilidade, flexibilidade e alta resistência ao cisalhamento. Devem ser realizadas análises químicas periódicas do chorume extraído do interior das valas. Este líquido é proveniente da percolação das águas da chuva, que em contato com o resíduo sólido arrastam sais e materiais orgânicos para águas subterrâneas e correntezas próximas (ABREU, 2006).

A disposição em aterros de resíduos de curtume pode gerar problemas pela geração de odores, e infestação de insetos. Assim, há a importância de sua secagem antes de sua disposição. Lodos com cromo, na forma de cromo (III), podem oxidar-se a sua forma tóxica, como o cromo (VI). A mistura de outros resíduos ácidos com o resíduo de cromo pode formar ácido sulfídrico, ocorrendo liberação do cromo na sua forma solúvel, o qual é lixiviado para as águas subterrâneas (ABREU, 2006).

Os resíduos sólidos de curtumes dispostos em aterros possuem alta estabilidade (couros curtidos), necessitando de elevados tempos para sua degradação, ou serem não biodegradáveis, tornando o aterro um local apenas de disposição, onde o material permanece por um tempo indefinido ou até o surgimento de uma tecnologia para seu aproveitamento. O chorume gerado pela lixiviação de água da chuva ou pela biodegradação deve ser recolhido e tratado apropriadamente. Deve ser monitorada a qualidade das águas subterrâneas, analisando-se sempre pontos a montante e a jusante do aterro, para acompanhamento de possíveis falhas de impermeabilização do aterro. Outro problema causado é o odor resultante da degradação microbiana, que pode ser intenso o suficiente para incomodar populações vizinhas ao aterro.

Uma grande parte dos resíduos sólidos de curtume está sendo reciclada, como o lodo do ciclo de caleiro (rico em cálcio) utilizado como corretivo na acidez do solo. As aparas podem ser utilizadas em artesanatos para a confecção de bolsas e peças de vestuário ou, juntamente com as serragens de couro *wet blue*, podem ser reciclados, utilizando tecnologia

semelhante a do papel (recouro), na confecção de bolsas, cintos e palmilhas de calçados. Alguns curtumes recuperam o cromo utilizando hidrólise ácida, processo que ainda não é economicamente atrativo, mas poderá ser uma solução para o futuro (MORAES *et al.*, 2002).

2.5.2. Técnicas de Tratamento de Resíduos da Indústria do Couro

DALLAGO *et al.* (2005), CHABAANE *et al.* (2011), PICCIN *et al.* (2011) estudaram a utilização de resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. Nos trabalhos foram utilizados resíduos sólidos de couro *wet-blue* como material adsorvente para corantes, obtendo resultados que mostram que estes resíduos podem ser utilizados como adsorventes para corantes e apresentam capacidades de adsorção similares aos adsorventes convencionais.

DAUDT *et al.* (2007), MARTINS (2009), CASTRO (2011) estudaram o uso de resíduos de couro *wet-blue* para produção de fertilizante para plantas. Nos estudos, o couro foi testado como componente de substrato, como fertilizante após descromagem ou hidrólise térmica. Os resultados mostram que o couro *wet-blue* apresenta efeitos positivos quando utilizado em quantidades controladas. Dentre os efeitos destaca-se o suprimento das necessidades de nitrogênio e a melhora das condições físicas para desenvolvimento das plantas.

VIERIA (2004), PEREIRA (2006), GODINHO (2006), ALVES *et al.* (2012) realizaram estudos sobre a incineração e gaseificação de resíduos sólidos das indústrias coureiro e calçadista e sobre a utilização das cinzas obtidas. Os resultados mostram que é possível produzir energia a partir da incineração destes resíduos, e também é possível a utilização das cinzas para diversos fins, como produção de ligas de ferro cromo de alto teor de carbono, recuperação do cromo para produção de agentes curtentes.

KELLER *et al.* (1997), MENEZES *et al.* (2002), LUCAS *et al.* (2008) realizaram estudos sobre a incorporação de resíduos industriais para produção de materiais cerâmicos, artefatos cimentícios para construção civil. Os autores concluem que a incorporação de resíduos apresenta-se como uma solução técnica viável, reduzindo os custos dos produtos obtidos e diminuindo o impacto ambiental. Gutterres (1997) obteve materiais compósitos com farelo de couro e polímeros termoplásticos reciclados para uso como chapas aglomerados para indústria moveleira.

2.5.3. Hidrólise de Resíduos

Através de reações de hidrólise, os monômeros que constituem uma macromolécula podem ser separados uns dos outros por reações de alteração envolvendo fluido aquoso com íons de hidrogênio (H^+) ou de hidroxila (OH^-) substituindo íons que são liberados para a solução. Determinada substância quebra-se em dois ou mais pedaços e essas moléculas novas completam suas ligações químicas com os grupamentos H^+ e OH^- , resultantes da quebra da ligação química que ocorre em várias moléculas de água. São raros os casos em que a água, por si mesmo, sem outra ajuda, pode realizar uma hidrólise completa. Neste caso, é necessário operar a temperaturas e pressões elevadas. Para que a reação seja rápida e completa, é sempre indispensável um agente acelerador. Os mais importantes são os álcalis, ácidos e enzimas hidrolizantes (AMARAL, 2008).

2.5.3.1. Hidrólises Ácidas e Alcalinas

HEIDEMANN (1992) acredita que a hidrólise alcalina é o melhor método para tratamento de resíduos de couro cromados, obtendo através da hidrólise um lodo de hidróxido de cromo contendo cal e uma solução de hidrolisado protéico que pode ser dessalinizada e comercializada. Segundo o autor, com hidróxido de sódio 0,5 N, pressão e temperatura elevadas, é possível hidrolisar a proteína, restando apenas 5% de proteína não extraída no lodo seco.

Segundo TAYLOR *et al.* (1993), as hidrólises ácidas e básicas têm um ponto em comum, suas fases proteicas só podem ser utilizadas como ração animal ou fertilizante, devido, especialmente, ao baixo peso molecular da proteína obtida nestes processos, que tem baixo valor econômico.

Estudos realizados por FISCH (1995) mostram que a hidrólise de resíduos cromados é uma boa alternativa para a diminuição de sua toxicidade. No processo estudado é gerada uma mistura líquida contendo proteína e cromo que pode ser separada em duas fases. Esta mistura pode ser encaminhada para Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs) após diluição, o cromo pode ser separado e reaproveitado e somente a fase proteica ser tratada em ETEs, ou utilizar a fase proteica para adubar solos ou para alimentação animal.

TAHIRI *et al.* (2004) estudaram a extração de proteínas a partir de aparas de couro cromadas com hidróxido de sódio e a reutilização do cromo no processo de curtimento. No trabalho foi estudada a digestão alcalina das aparas de couro cromadas com hidróxido de sódio (NaOH). Os autores demonstraram que as melhores condições para o processo são concentração de 0,5 M de NaOH durante 15 minutos de reação. O processo resulta em duas fases, na líquida estão proteínas e na sólida os sais metálicos. O cromo presente na fase sólida foi transformado em sulfato básico de cromo e testado no curtimento de peles.

Em outro estudo referente a resíduos cromados, OLIVEIRA *et al.* (2008) estudaram processos de hidrólise ácida (H_2SO_4 e H_3PO_4) e básica (NaOH) em temperatura controlada ($\sim 50^\circ C$), em concentrações de 0,1; 0,5; 1 e 5 mol.L⁻¹. Dos reagentes ácidos e básicos testados, o H_3PO_4 e o NaOH obtiveram os melhores resultados para extração de cromo de resíduos de *wet-blue*. Porém, a extração com H_3PO_4 foi mais eficiente, sendo a melhor condição a de concentração 0,1 mol.L⁻¹. Nesta condição houve redução de aproximadamente 99,6% do cromo presente no resíduo, passando o teor de cromo de 27.150 mg.kg⁻¹ (couro *wet-blue*) para 84,7 mg.kg⁻¹ (colágeno).

FERREIRA *et al.* (2009) estudaram a extração ácida de cromo de resíduos de couro acabado e a biodegradação anaeróbia dos produtos desta extração. Neste trabalho foram estudados os efeitos da dimensão dos resíduos de couro, concentração de ácido sulfúrico e sulfato de sódio nas soluções, bem como o tempo e a temperatura de extração para recuperação do cromo, além da avaliação da degradação da matriz orgânica. As melhores condições para a recuperação do cromo foram o condicionamento do resíduo de couro utilizando 25 mL de ácido sulfúrico concentrado por litro de solução a 293 ou 313K durante 3 ou 6 dias. Sob tais condições, 30 a 60% de cromo foi recuperado e 3 a 6% do carbono orgânico total (TOC) do couro foi dissolvido. Com o uso deste tratamento, a área e volume dos resíduos de couro foram reduzidos e o resíduo torna-se mais frágil apresentando biodegradabilidade anaeróbia avançada.

O processo da patente Br PI 001538 (OLIVEIRA *et al.*, 2004) remove o cromo presente em resíduos de couro cromados gerando um hidrolisado protéico. SILVA *et al.* (2012) realizaram estudos do potencial uso de couro *wet-blue* como alimento para animais. Neste estudo, os autores utilizam a metodologia da patente PI 001538, atingindo 99,6% de remoção de cromo, para gerar o hidrolisado protéico a partir de couro *wet-blue*. O hidrolisado protéico foi caracterizado e foram realizados testes de digestibilidade. Os autores concluem que o hidrolisado protéico possui ótimo potencial de utilização na alimentação de animais.

2.5.3.2. Enzimas e Hidrólises Enzimáticas

Enzimas são componentes orgânicos fundamentais dos seres vivos tais como plantas, animais e microrganismos. As enzimas são proteínas que atuam como catalisadores biológicos e são responsáveis por várias fases do metabolismo em seres vivos. Elas estão entre as biomoléculas mais notáveis devido a sua extraordinária especificidade e poder catalítico, que são muito superiores aos dos catalisadores produzidos pelo homem, e por isso são exploradas comercialmente nas indústrias de detergentes, alimentos, farmacêuticas, diagnósticos, química fina, entre outras (SOUZA, 2010; DETTMER, 2012).

Por serem catalisadores, as enzimas não modificam a constante de equilíbrio da reação, elas aceleraram a velocidade da reação sem serem consumidas no processo através da redução da energia de ativação necessária para dar início a uma reação (Figura 10) (BUCKMAN, 2007).

A eficiência das enzimas é medida em termos da sua atividade. A atividade enzimática é definida como a quantidade de enzima que converte em produtos uma determinada quantidade de substrato por unidade de tempo.

Atualmente, cerca de 40% das enzimas proteolíticas comerciais (proteases) são de origem microbiana, e tendem a dominar o mercado, em comparação com enzimas derivadas de animais e vegetais (BUCKMAN, 2007).

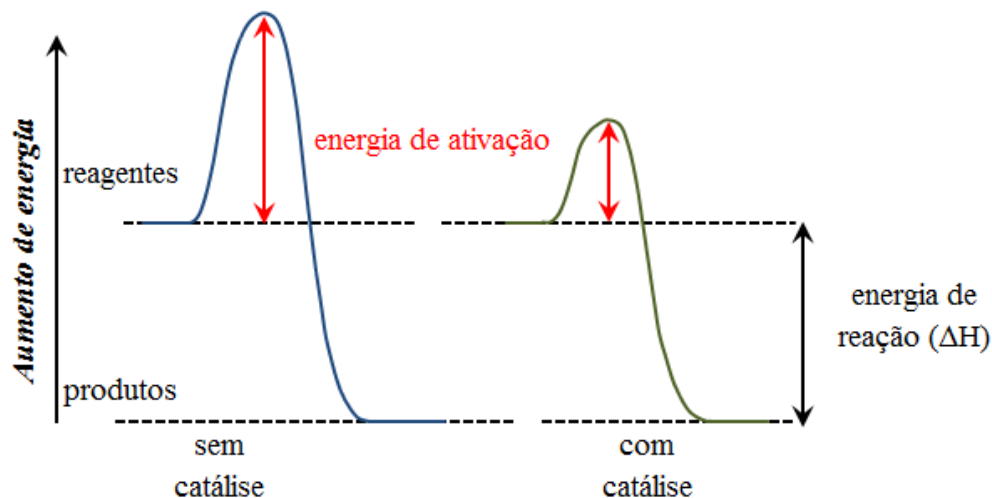


Figura 10: Efeito de catalisadores.

Fonte: Adaptado de BUCKMAN, 2007.

Em estudos realizados por BAJZA *et al.* (2001), foi realizado uma comparação entre tratamento enzimático e tratamento térmico de resíduos não curtidos provenientes de curtumes, visando estabelecer qual o melhor método para obter proteína hidrolisada a menor custo. O método enzimático apresentou melhor eficiência. No estudo foi utilizada protease alcalina comercial em temperaturas moderadas e em curtos períodos de tempo, a concentração de enzima foi de 500 unidades por grama de resíduo, visando tornar o processo economicamente viável.

TAYLOR *et al.* (1990, 1992, 1993, 1998) e CABEZA *et al.* (1997) realizaram estudos sobre processos de hidrólise enzimática de resíduos cromados de couro. Nos estudos, foram testados processos de hidrólises e utilizadas diferentes enzimas, sendo os produtos da hidrólise caracterizados. Após a realização destes testes, foram realizados estudos em uma planta piloto, resultando em produtos protéicos com baixas quantidades de cromo e com potencial utilização, e o cromo recuperado pode ainda ser utilizado para o curtimento de peles.

MU *et al.* (2003) estudaram diversas hidrólises alcalinas de resíduos de couro contendo cromo buscando disposição zero destes resíduos cromados. Neste trabalho várias hidrólises alcalinas e enzimáticas foram comparadas, e foi observado que óxido de cálcio é importante para uma efetiva (mas não completa) hidrólise. As hidrólises foram realizadas com óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO) e hidróxido de sódio (NaOH) a 98°C durante 3, 6 e 24h. A hidrólise enzimática foi realizada inicialmente com ajuste de pH com óxido de magnésio, após adicionou-se uma enzima proteolítica alcalina em sua temperatura ótima e realizou-se a hidrólise durante 3, 6 e 24h. Observou-se que os alcalinizantes, CaO, MgO e NaOH, são mais eficientes. Os autores ainda propõem um processo de tratamento em três etapas. Na primeira se obtém uma gelatina, que pode ser usada como agentes de acabamento de couro. Na segunda isola-se colágeno hidrolisado, podendo ser utilizado como agente recorrente protéico. A torta de cromo remanescente é hidrolisada com ácidos e o hidrolisado protéico cromado pode ser usado para a preparação de agentes recorrentes cromados para a indústria do couro.

RIBEIRO (2003) estudou um processo de hidrólise enzimática da serragem de rebaixamento. Neste estudo foram analisados os efeitos da granulometria do resíduo, a concentração de basificante, o tempo de basificação, a concentração de enzima, o tempo de incubação e a temperatura. Foi observado que a hidrólise enzimática possui melhor eficiência com o uso de resíduo cominuído, 8% de hidróxido de cálcio como basificante, 60 minutos de tempo de basificação, 10% de enzima, 5 horas de incubação a uma temperatura de 60°C, gerando uma solução protéica com teores de cromo menores do que 0,56 ppm.

AFTAB *et al.* (2006) estudaram a biodegradação de resíduos de couro por tratamento enzimático. No estudo testaram se a protease alcalina produzida em laboratório pelo microrganismo *Bacillus subtilis* em fermentação submersa possuía capacidade de degradar resíduos sólidos de curtumes. As condições ótimas de pH, temperatura, tempo de tratamento e concentração de enzima foram determinadas pela degradação máxima do resíduo de couro. A degradação foi determinada pela liberação do aminoácido hidroxiprolina, e a composição de aminoácidos do hidrolisado foi também determinada. Os autores concluíram que a protease produzida pelo microrganismo utilizado é capaz de degradar os resíduos de couros.

KOLOMAZNIK *et al.* (2008) propõem uma nova tecnologia para o tratamento de resíduos de couro. Neste estudo, uma nova tecnologia híbrida de três etapas de transformação de resíduos de manipulação é apresentada e testada em laboratório, em escala piloto e industrial. O processo utiliza primeiramente um pré-tratamento alcalino com hidróxido de potássio durante 3 horas, a 70°C, após ajuste de pH para 8,8 a 9,4 com ácido nítrico, ocorre o tratamento enzimático com uma alcalase comercial durante 2 horas a 70°C, obtendo-se um hidrolisado protéico e uma torta de cromo. O filtrado pode ser utilizado como um fertilizante NPK de boa qualidade. O produto sólido, lodo de cromo-titânio, pode servir como um pigmento inorgânico em vidro e cerâmica. Além disso, os autores propõem a recolha seletiva de produtos de couro usados (sapatos velhos), pois as partes hidrolisáveis destes resíduos também podem ser processadas pelo processo proposto.

AMARAL (2008) estudou alternativas para o tratamento de resíduos de couro curtido ao cromo. No seu estudo foram avaliadas duas rotas: uma hidrólise enzimática, visando determinar as melhores condições para redução da quantidade de resíduo e reaproveitamento da proteína e do cromo presente na serragem de rebaixamento; e outra pela remoção biológica do cromo presente na serragem. Na hidrólise enzimática foram testadas as condições ótimas de temperatura, tempo de operação, pH e concentração. Foi constatado que as condições ótimas para a enzima utilizada foram de temperatura de 60°C, tempo de hidrólise de 3 horas, quantidade de enzima adicionada de 10% da massa de amostra, pH de 9,0; atingindo uma redução de 73% em média na massa de resíduo em uma torta rica em cromo e um líquido protéico. Para a remoção de cromo da serragem de rebaixamento por ação bacteriana, foram testadas várias condições de incubação bacteriana com a serragem, como pH, adição de sacarose e período de incubação visando separar o metal. Foi constatado que as melhores condições são as de pH original da serragem (ácido), com adição de fonte de carbono, obtendo-se uma fase líquida com baixa concentração de cromo e uma torta com redução de até 57% do cromo inicial presente na serragem.

QIANG *et al.* (2011) estudaram a extração de colágeno de resíduos de couro cromados usando hidrólises alcalina e enzimática combinadas. A hidrólise alcalina resulta numa gelatina protéica e a enzimática (protease neutra) em um hidrolisado protéico. Os fatores estudados foram o tipo de álcali, a dosagem do álcali, a temperatura da hidrólise alcalina, o tempo de hidrólise, a quantidade de água, a quantidade de enzima e tempo de hidrólise enzimática. As substâncias alcalinas utilizadas em combinação foram o óxido de cálcio e o óxido de magnésio, sendo fixada em 6% a quantidade de alcalinizantes adicionada, variando-se a relação da dosagem. Os autores concluem que para o melhor processo a dosagem de óxido de cálcio e óxido de magnésio é de 3%, consumo de água de 300%, temperatura de hidrólise alcalina de 80°C durante 4h, quantidade de enzima adicionada de 0,125%, com temperatura da hidrólise enzimática de 46°C.

DETTMER *et al.* (2013) estudaram a extração de proteína de resíduos de couro curtido ao cromo a partir de enzimas de um microrganismo conhecido. O microrganismo produtor da enzima foi identificado e isolado do lodo aeróbio de uma ETE de curtume. O resíduo curtido foi tratado primeiramente com uma solução alcalina e, em seguida, com extrato enzimático bruto. Foram utilizadas duas enzimas proteolíticas produzidas pelo microrganismo isolado, e dois agentes alcalinos. Os resultados mostram que a melhor opção é a hidrólise alcalina com MgO, seguida de hidrólise enzimática, resultando em um líquido protéico que pode ser usado como fertilizante ou como suplemento para alimento animal, e uma torta de cromo que pode ser utilizada como produto de recurtimento ao cromo.

2.5.4. Pesquisas sobre Digestão e Produção de Biogás por Resíduos da Indústria do Couro

Alguns pesquisadores realizaram estudos sobre a geração de biogás a partir de resíduos da indústria do couro. Os estudos compreendem estudos referentes à resistência destes resíduos, presença de inibidores e introdução de pré-tratamentos.

COVINGTON *et al.* (2003) realizaram estudos sobre a biodegradação de resíduos sólidos de couro. No estudo foi avaliado o efeito de uma desnaturação térmica sobre o couro curtido com cromo e couro curtido com tanino (mimosa), e também foi avaliado o poder inibitório do cromo e de quatro taninos (mimosa, quebracho, gambier e *myrica esculenta*) sobre a produção de biogás. Os autores observaram que o couro curtido, tanto com cromo ou tanino, possui elevada resistência à biodegradação, porém, a realização de uma desnaturação térmica do couro curtido ao cromo apresentou um acréscimo considerável na produção de biogás. Em contraste, a desnaturação térmica do couro curtido com mimosa não apresentou aumento da geração de biogás. Nos testes referentes à inibição, o cromo apresentou caráter inibitório somente na concentração máxima testada, de 541 mg.L^{-1} (92,6 ppm). Os taninos apresentaram inibição direta sobre a produção de biogás, porém a concentração necessária de cada tanino para completa inibição variou.

DHAYALAN *et al.* (2007) estudaram a biodegradabilidade de couros através de digestão anaeróbia. No estudo foram testadas as biodegradabilidades de couros não curtidos, couros curtidos ao cromo e couros curtidos com taninos através de condições anaeróbias, sendo utilizadas duas fontes diferentes de microrganismos anaeróbios. Também foi estudado o efeito de um pré-tratamento de descurtimento antes de submeter o couro à biodegradação. Foi observado que couro curtido com taninos leva a uma maior produção de gás comparado ao couro curtido com cromo. A utilização de mistura de microrganismos como inóculo apresentou aumento na produção de gás, comparado ao lodo anaeróbio, quando utilizados couros curtidos com taninos. Para o couro curtido com cromo não houve diferença expressiva em relação às duas fontes de microrganismos utilizadas. Os autores também concluem que o processo de pré-tratamento de descurtimento aumenta a biodegradabilidade dos dois tipos de couros.

SHANMUGAM *et al.* (2009) estudaram a otimização da produção de biogás por carnaça de couro pela co-digestão com resíduos sólidos urbanos. Foi estudada a otimização do processo de co-digestão de carnaça de couro com resíduos sólidos urbanos através de variadas relações de C:N (5, 10, 15, 20 e 30) e pH (4,5; 5,5; 6,5; 7,5 e 8,5) para minimizar a concentração de amônia e para maximizar a produção de biogás. A condição ótima encontrada pelos autores foi com uma mistura que fornecia uma relação C:N de 15 e pH de 6,5; aumentando a produção cumulativa de biogás de 560 mL somente com carnaça de couro, para 6518 mL com a mistura. Os autores ainda observaram que em pH mais elevados (8,5), a concentração de amônia estava alta (2473 mg.L^{-1}) coincidiu com baixa produção de biogás (47 mL.d^{-1}), evidenciando a toxicidade da amônia. Em contraste, os autores também observaram que em pH baixos (4,5), a concentração de amônia estava baixa (510 mg.L^{-1}), porém a concentração de ácidos graxos voláteis estava alta ($26,8 \text{ mg.L}^{-1}$), inibindo a metanogênese.

THANGAMANI *et al.* (2010) realizaram estudos sobre a co-digestão anaeróbia de resíduos sólidos perigosos de curtumes e lodo primário de ETE de curtumes. O estudo

mostrou que tanto carnaças e o lodo primário possuem uma quantidade significativa de sólidos voláteis passíveis de biodegradação. Os autores submeteram diferentes proporções de resíduos de carnaça e lodo primário à digestão anaeróbia. O inóculo utilizado foi desenvolvido em laboratório e consistia de todos os microrganismos essenciais para a digestão anaeróbia. Os autores observaram que o consumo de sólidos voláteis ficou entre 41 e 52%, a produção específica de gás entre 0,419 e 0,635 L.g⁻¹ de sólidos voláteis alimentados e a concentração de metano entre 71 e 77%. Com estes resultados, os autores concluíram que a carnaça de couro e o lodo primário de ETE de curtume são passíveis de tratamento anaeróbio para recuperação de biogás com alta concentração de metano.

ZUPANČIČ *et al.* (2010) realizaram estudos referentes a digestão anaeróbia de resíduos de curtumes em processos semi-contínuos e em reatores de bateladas sequenciais. Foram utilizados diferentes tipos de resíduos de curtumes (carnaças, aparas de pele e lodo de ETE), sendo realizados dois experimentos em temperaturas diferentes (37°C e 55°C), variando-se a carga orgânica, sendo o lodo de reator anaeróbio de ETE utilizado como inóculo. Foi observado que o processo semi-contínuo convencional e o reator em batelada sequencial anaeróbio apresentam limite de sucesso e operação econômica com taxa orgânica alimentada de 4,0 kg.m⁻³.d⁻¹ de sólidos suspensos voláteis, e que o potencial bioquímico de metano é o mesmo em 37°C ou 55°C. Para o processo de reator em batelada sequencial anaeróbio, com carga orgânica de alimentação de 3,96 kg.m⁻³.d⁻¹, os autores determinaram a produtividade específica de metano como sendo 0,596 m³.kg⁻¹, com remoção de 71,4% dos sólidos suspensos voláteis. Os autores concluem que os resíduos de curtumes utilizados são substratos apropriados para a produção de biogás.

PRIEBE *et al.* (2010) realizaram estudos referente à avaliação da geração de biogás em aterros de resíduos sólidos da indústria coureira. O estudo se caracterizou pela coleta de gases efluentes de dutos de exaustão instalados nos aterros com diferentes tempos de selamento, onde foram dispostos principalmente farelo de rebaixamento e lodo da estação de tratamento de efluentes. Foram avaliadas as concentrações de metano, dióxido de carbono, nitrogênio, oxigênio e sulfeto de hidrogênio. Os autores concluem que os microrganismos presentes nos aterros possuem capacidade em degradar o material disposto, caracterizado pelas concentrações de metano encontradas (35 – 60%), porém a taxa de geração volumétrica de biogás é relativamente baixa, não sendo possível seu aproveitamento como fonte energética, e a maior geração ocorre em tempos curtos (inferior a 2 anos) após o selamento do aterro.

KAMESWARI *et al.* (2011) estudaram o efeito de pré-tratamento de ozonização e ultrassom na co-digestão de resíduos sólidos de curtumes. Os estudos foram realizados em reatores bateladas utilizando como substrato carnaças de couro juntamente com o lodo primário e secundário de ETE de curtumes, onde a geração de biogás foi comparada com ou sem o pré-tratamento do lodo com processos de ozonização e ultrassom. O inóculo utilizado foi retirado de reator anaeróbio de ETE. Os autores observaram que a aplicação de pré-tratamento por ozonização aumentou a geração de biogás em 45% e no processo por ultrassom em 53%. Foi concluído que o processo de ultrassom é mais viável e mais apropriado em relação ao processo de ozonização, considerando o tempo ótimo de contato requerido para se realizar o pré-tratamento.

Em outro trabalho, KAMESWARI *et al.* (2011) estudaram o aprimoramento da geração de biogás pela adição de lipase na co-digestão de resíduos sólidos de curtumes. No estudo, os autores utilizaram carnaças de couro como substrato primário e uma mistura de

lodos primário e secundário de ETE de curtumes como co-substrato. A dosagem da enzima variou entre 0,25 e 1,0 gramas para uma alimentação de sólidos voláteis de 7,5 gramas. O desempenho da co-digestão foi avaliado pela geração de biogás. Os autores observaram que a dosagem ótima de enzima foi de 0,75 gramas. Nesta dosagem, foi observado um acréscimo na geração de biogás de 15% comparado com experimentos sem adição da enzima. Além disso, a digestão com adição de lipase mostrou-se mais rápida reduzindo o tempo de digestão em torno de 30%.

KAMESWARI *et al.* (2012) realizaram estudos referentes à otimização da relação inóculo para substrato (I/S) na geração de bioenergia na co-digestão de resíduos sólidos de curtumes. No estudo, os autores avaliam o efeito de diferentes relações inóculo para substrato (0,25; 0,50; 0,667; 1,0; 1,5; 2,0; 2,3) no desempenho da co-digestão de carnaça com uma mistura de lodos gerados durante o tratamento de águas residuárias de curtumes (lodo primário e secundário). O inóculo utilizado foi oriundo de reator anaeróbio de ETE. Os parâmetros estudados foram a geração de biogás, a redução de sólidos voláteis, a produção de ácidos graxos voláteis (AGVs), e a estabilidade do processo de digestão baseado na relação AGVs para alcalinidade. De acordo com os autores, para as várias relações I/S estudadas, foi observado um aumento na produção de biogás de 1087 – 2933 mL. Os autores concluem que a relação I/S ótima é 1,0; a qual atingiu maior taxa de conversão de substrato, resultando numa geração de 383 mL de biogás por grama de sólido volátil alimentado.

PRIEBE *et al.* (2012) estudaram a geração de biogás por biodegradação anaeróbia de resíduos de curtume. Neste trabalho foi realizado o monitoramento do volume e composição de biogás gerado, em reatores de bancada de 250 mL, por farelo de soja, colágeno hidrolisado, pó de pele e farelo de couro *wet-blue*, utilizando como inóculo lodo aeróbio de ETE de curtume. Os autores observaram que o inóculo utilizado possui alta afinidade por colágeno, pois os reatores com farelo de soja geraram volumes insignificantes de biogás, já em relação aos substratos colagênicos, o colágeno hidrolisado foi o primeiro a gerar metano e produziu o maior volume de biogás, seguido pelo pó de pele e pelo farelo de *wet-blue*. Os autores concluíram que a biodegradabilidade dos substratos variou, e mesmo um resíduo altamente estável, como o farelo de *wet-blue*, pode sofrer biodegradação e gerar metano, porém a geração ocorre lentamente.

O líquido protéico resultante de hidrólises (alcalina e enzimáticas) de resíduos sólidos da indústria coureira apresentam baixo peso molecular da proteína, favorecendo a aceleração e o aumento da produção de biogás. O couro curtido apresenta elevada resistência à biodegradação e baixa produção de biogás, e com a utilização de pré-tratamentos no couro podem ser obtidos aumentos consideráveis na sua biodegradação e produção de biogás. Diante destes resultados, a utilização de hidrólise enzimática como tratamento prévio em resíduos de couro *wet-blue* para acelerar e aumentar a produção de biogás, e a utilização de resíduos sólidos de curtume para produção de biogás, mostram-se viáveis e serão objetos do estudo aqui apresentado.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta a metodologia empregada para o trabalho experimental e para a realização do levantamento de aterros de resíduos industriais perigosos.

3.1. Trabalho Experimental

O trabalho experimental foi dividido em três etapas:

- Construção de biorreatores de bancada com ponto de amostragem dos gases internos para medição dos volumes gerados.
- Desenvolvimento de metodologia para pré-tratamento enzimático do resíduo para atuar como substrato para os microrganismos produtores de biogás.
- Acompanhamento e análise da produção de biogás de lodo de ETE, colágeno e farelo de rebaixamento (com e sem pré-tratamento enzimático).

Na sequencia serão descritos os materiais, equipamentos e os métodos utilizados para os trabalhos experimentais realizados.

3.1.1. Materiais

a) Colágeno

O colágeno é a principal proteína que compõe a pele e neste estudo será o principal substrato para a produção de biogás. O colágeno utilizado é comercial, fornecido pela empresa alemã Protein Trading, e, de acordo com a empresa, foi obtido pela hidrólise enzimática a partir de resíduos de pele. A Figura 11 (a) apresenta o colágeno utilizado. O colágeno foi caracterizado no laboratório em relação ao seu teor de matéria volátil (NBR 11029/2012), cinzas (ASTM D2617-12), cromo (ASTM D2807-93) e nitrogênio (ASTM D2868-10).

b) Farelo de Rebaixamento de Couro *Wet-Blue*

Este material tem origem na operação de rebaixamento de couros, a qual é necessária para ajuste e padronização da espessura do couro. O farelo utilizado no presente estudo foi fornecido pelo curtume Fridolino Ritter, de Picada Café, no Rio Grande do Sul. Após a coleta

em sacos plásticos, o farelo foi homogeneizado e uma determinada quantidade foi moída, conforme mostra a Figura 11 (b). O farelo foi caracterizado em relação ao seu teor matéria volátil (NBR 11029/2012), cinzas (ASTM D2617-12), cromo (ASTM D2807-93) e nitrogênio (ASTM D2868-10).

c) Inóculo

O inóculo utilizado foi o lodo biológico coletado da lagoa de aeração da etapa biológica do tratamento de efluentes do curtume Kern-Mattes, localizado em Portão no Rio Grande do Sul. A escolha deve-se ao fato do microrganismo presente no lodo já estar adaptado à degradação do material orgânico proveniente do processamento de peles, conforme evidenciado por PRIEBE *et al.* (2012). A caracterização do lodo foi realizada através da determinação de Sólidos Suspensos Voláteis (SSV), parâmetro que indica a concentração de microrganismos presentes no lodo (CHERNICHARO, 1997; MONTEGGIA, 1997; AQUINO *et al.*, 2007). A análise foi realizada adaptando-se a norma da ABNT – NBR 14550/2000.

O lodo biológico é originado no tratamento biológico dos efluentes líquidos, normalmente em lagoas aeradas, facultativas ou lodos ativados. Este tratamento tem como objetivo a remoção da matéria orgânica e alguns nutrientes. Os microrganismos se desenvolvem e se multiplicam ao consumir a matéria orgânica (AQUIM, 2009). A Figura 11 (c) apresenta o inóculo utilizado.

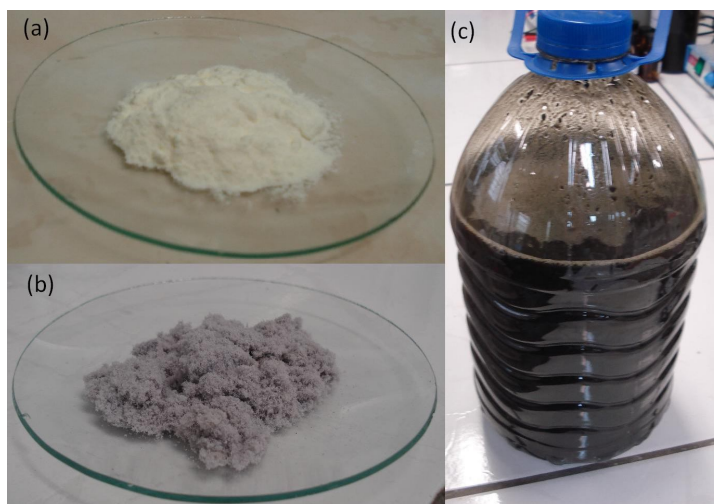


Figura 11: Materiais utilizados. (a) colágeno; (b) farelo de couro *wet-blue*; (c) lodo aeróbio utilizado como inóculo.

d) Solução de Nutrientes

A solução de nutrientes foi utilizada com o objetivo de proporcionar um meio favorável para o crescimento e metabolismo dos microrganismos. Esta solução foi proposta por DETTMER (2012) e é composta de extrato de levedura, peptona, fosfato dibásico e monobásico de potássio. Segundo PURI *et al.* (2002), o extrato de levedura e a peptona favorecem o metabolismo do microrganismo. O fosfato dibásico e o monobásico de potássio atuam como tampões, amenizando variações bruscas de pH do meio.

e) Enzimas

Neste estudo foi utilizada a enzima comercial PE-555, que é produzida pela *Buckman Laboratories* e é uma protease. De acordo com o fabricante, sua desnaturação ocorre em pH em torno de 4,0 ou em temperaturas superiores à 80°C. Segundo AMARAL (2008), a enzima PE-555 possui maior atividade em pH 9,0 e à temperatura de 60°C, a quantidade de enzima adicionada em cada reator deve ser de 10% em relação à massa do substrato, e o tempo de hidrólise do farelo de rebaixamento de 3 horas.

3.1.2. Experimentos em Biorreatores

Foram construídos oito biorreatores de bancada de 300 ml de volume útil, com ponto de amostragem dos gases internos e medição dos volumes gerados, para realização de três séries de experimentos (a, b, c). Nas séries “a” e “b”, foram utilizados 1 g de substrato e 25 mL de inóculo, o que corresponde à uma relação inóculo/substrato (I/S) de 2.

a) Experimentos com Colágeno

Estes experimentos foram realizados para conhecimento do volume de biogás e metano gerado pelo colágeno e também para validação da metodologia de tratamento enzimático prévio (avaliar a reação do metabolismo e crescimento do inóculo frente à enzima comercial).

Foram realizados quatro experimentos em duplicata, todos utilizando colágeno como substrato. A escolha pelo colágeno deve-se ao fato desta ser a proteína presente em resíduos sólidos curtidos e por apresentar rápida biodegradação. O inóculo utilizado foi o lodo aeróbio de estação de efluentes líquidos de curtume. Foi adicionada ainda a solução de nutrientes.

Os experimentos foram divididos em três hidrólises enzimáticas e um controle (sem enzima). A Tabela 5 apresenta os experimentos realizados com colágeno.

Tabela 5: Experimentos realizados com colágeno.

Reatores	Nome Experimento	Pré-Tratamento Enzimático do Colágeno			
		Pré-Tratado	Temperatura	Tempo	Enzima
1 e 2	Enzimático Prévio	Sim	25°C	3 h	Sim
3 e 4	Enzimático Prévio e Térmico	Sim	60°C	3 h	Sim
5 e 6	Enzimático Direto	Não	-	-	Sim
7 e 8	Sem Enzima	Não	-	-	Não

O tratamento realizado nos reatores 1 e 2 foi nomeado de “Enzimático Prévio”. Este tratamento consiste em uma hidrólise enzimática do colágeno durante 3 horas em temperatura ambiente. Após as 3 horas, a solução foi adicionada aos reatores, onde se misturou com o inóculo e a solução de nutrientes.

Nos reatores 3 e 4 o tratamento realizado foi nomeado de “Enzimático Prévio e Térmico”. Consiste em uma hidrólise enzimática térmica do colágeno durante 3 horas e a temperatura é mantida em 60°C. Após o tempo de hidrólise, a solução foi adicionada aos reatores e se misturou ao inóculo e a solução de nutrientes.

O tratamento nos reatores 5 e 6 foi nomeado de “Enzimático Direto”. Neste

experimento a hidrólise não ocorre previamente, o colágeno, o inóculo, a solução de nutrientes e a enzima foram adicionadas e misturadas ao mesmo tempo nos reatores.

Os controles foram realizados nos reatores 7 e 8 e foram nomeados de “Sem Enzima”. Não houve adição nem tratamento do colágeno com enzima. Colágeno, inóculo e solução de nutrientes foram adicionadas e misturadas aos reatores.

A Tabela 6 apresenta as quantidades de materiais adicionados em cada um dos biorreatores, os quais foram diluídos até 250 mL com água destilada.

Tabela 6: Quantidades adicionadas nos biorreatores no teste com colágeno.

Composto	Quantidade	Volume
Colágeno	1 g	Diluído até 250 mL
Inóculo (lodo biológico)	25 mL	
Extrato de Levedura	2 g.L ⁻¹	
Peptona	1 g.L ⁻¹	
K ₂ HPO ₄	7 g.L ⁻¹	
KH ₂ PO ₄	3 g.L ⁻¹	
Enzima	0,1 mL	

Os biorreatores foram mantidos em banho termostático, com temperatura controlada de 35°C, sendo avaliados os volumes de biogás gerado e sua composição em função do tempo. As medições e análises de biogás foram realizadas em duplicatas, sendo realizadas medidas do volume de biogás gerado em cada biorreator a cada 2 dias. As frações molares de CH₄, CO₂, O₂ e N₂ foram avaliadas também a cada 2 dias por cromatografia gasosa.

A Figura 12 apresenta o banho termostático e os biorreatores com o sistema para coleta e medição dos gases.



Figura 12: Sistema de biorreatores imersos em banho termostático.

b) Experimentos com Farelo de Rebaixamento de Couro *Wet-blue*

Os experimentos utilizaram o resíduo de curtume como substrato para verificar a produção de biogás. Farelo de rebaixamento de couro *wet-blue* foi tratado previamente

utilizando a mesma metodologia de hidrólise enzimática do experimento com colágeno, porém, realizou-se a desnaturação da enzima comercial após o tempo de hidrólise (3 horas) através de um choque térmico à 90°C, temperatura suficiente para desnaturação conforme indica o fabricante da enzima, antes de adicionar a solução hidrolisada no biorreator, evitando o atraso no início da geração de biogás.

Foram realizados quatro experimentos em duplicata, seis reatores utilizando farelo de rebaixamento de couro *wet-blue* como substrato, e dois controles (sem substrato). Novamente, o inóculo utilizado foi o lodo aeróbio de estação de efluentes líquidos de curtume e também foi adicionada a solução de nutrientes. A Tabela 7 apresenta os experimentos realizados com farelo de rebaixamento.

Tabela 7: Experimentos realizados com farelo de couro *wet-blue*.

Reatores	Nome Experimento	Pré-Tratamento Enzimático do Farelo de Couro <i>wet-blue</i>			
		Pré-Tratado	Temperatura	Tempo	Enzima
1 e 2	Prévio Térmico com Inativação	Sim	60°C	3 h	Sim
3 e 4	Prévio com Inativação	Sim	25°C	3 h	Sim
5 e 6	Sem Tratamento	Não	-	-	Não
7 e 8	Sem Substrato	Não	-	-	Não

O tratamento realizado nos reatores 1 e 2 foi nomeado de “Prévio Térmico com Inativação”. Este tratamento consiste em uma hidrólise enzimática do farelo de rebaixamento durante 3 horas à temperatura de 60°C. Após as 3 horas, a temperatura da solução foi elevada para 90°C (tempo inferior à 2 minutos) garantindo a inativação da enzima, para evitar o atraso da produção de biogás, e a solução hidrolisada foi então adicionada aos reatores, onde foi misturada com o inóculo e com a solução de nutrientes.

Nos reatores 3 e 4 o tratamento realizado foi nomeado de “Prévio com Inativação”. Consiste em uma hidrólise enzimática à temperatura ambiente (25°C) do farelo de rebaixamento durante 3 horas. Após o tempo de hidrólise, eleva-se temperatura da solução até 90°C (tempo inferior à 2 minutos) garantindo a inativação da enzima e a solução hidrolisada foi então adicionada nos reatores e foi misturada com o inóculo e a solução de nutrientes.

O experimento realizado nos reatores 5 e 6 foi nomeado de “Sem Tratamento”. Neste experimento não ocorreu hidrólise prévia, o farelo de rebaixamento, o inóculo e a solução de nutrientes foram adicionados e misturados ao mesmo tempo nos reatores.

Os controles foram realizados nos reatores 7 e 8 e foram chamados de “Sem Substrato”. Não houve adição de substrato. Inóculo e solução de nutrientes foram adicionados e misturados aos reatores. Este experimento serviu para conhecimento do efeito do inóculo e solução de nutrientes sobre a geração de biogás e metano.

A Tabela 8 apresenta as quantidades de materiais adicionados em cada um dos biorreatores os quais foram diluídos até 250 mL com água destilada.

Tabela 8: Quantidades adicionadas nos biorreatores no teste com farelo de rebaixamento.

Composto	Quantidade	Volume
Farelo de Rebaixamento	1 g	Diluído até 250 mL
Inóculo (lodo biológico)	25 mL	
Extrato de Levedura	2 g.L ⁻¹	
Peptona	1 g.L ⁻¹	
K ₂ HPO ₄	7 g.L ⁻¹	
KH ₂ PO ₄	3 g.L ⁻¹	
Enzima	0,1 mL	

Os biorreatores foram mantidos novamente em banho termostático, com temperatura controlada de 35°C e foram avaliados os volumes de biogás gerado e sua composição em função do tempo, conforme colocado na série de experimentos anterior.

c) Experimentos Somente com Lodo Aeróbio

Em consequência da produção de biogás com elevado teor de metano detectada nos reatores apenas com lodo utilizado como inóculo, foram realizados testes com diferentes quantidades de lodo adicionadas aos reatores. Neste experimento foi verificado se somente o lodo em diferentes quantidades poderia produzir um volume considerável de metano. Não foi utilizado tratamento prévio do lodo, sendo ele alimentado ao reator juntamente com a solução de nutrientes.

Foram realizados quatro experimentos em duplicata, nos oito reatores foi utilizando somente o lodo aeróbio de estação de tratamento de efluentes de curtume (inóculo) com a solução de nutrientes. O lodo também é um resíduo da indústria coureira, que muitas vezes não possui mais utilidade, e quando contém cromo acaba disposto em ARIP. Não houve adição de substrato, pois o próprio lodo serviu tanto de inóculo como de substrato orgânico a ser biodegradado, podendo assim ser avaliado o potencial de geração de biogás do mesmo.

Nos experimentos realizados foram adicionadas as quantidade de lodo aeróbio de ETE de curtume ao reator, conforme a Tabela 9, os quais foram diluídos até 250 ml com água destilada.

Tabela 9: Experimentos realizados somente com lodo.

Reatores	Quantidade Adicionada de Lodo	Volume
1 e 2	50 mL	Diluídos até 250 mL
3 e 4	100 mL	
5 e 6	150 mL	
7 e 8	200 mL	

Os biorreatores foram mantidos em banho termostático, com temperatura controlada de 35°C, sendo avaliados os volumes de biogás gerado e sua composição em função do tempo. Os experimentos foram realizados em duplicatas, sendo realizadas medidas do volume de biogás gerado em cada biorreator a cada 2 dias. As frações molares de CH₄, CO₂, O₂ e N₂

foram avaliadas também a cada 2 dias por cromatografia gasosa. A solução de nutrientes utilizada foi a mesma dos experimentos anteriores.

Os biorreatores foram mantidos novamente em banho termostático, com temperatura controlada de 35°C e foram avaliados os volumes de biogás gerado e sua composição em função do tempo, conforme colocado na séries de experimentos anteriores.

3.1.3. Análise dos Gases

Os métodos de medição de volume de gás gerado em emissões atmosféricas são divididos em manométricos e volumétricos. Os métodos manométricos baseiam-se na medição da pressão exercida sobre um sensor acoplado ao frasco de reação, e dependendo da configuração do sistema, a pressão medida pode ser devido à mistura de gases do biogás, principalmente por metano e dióxido de carbono, ou devido somente ao metano. Já os métodos volumétricos baseiam-se na determinação do volume de biogás ou metano produzido em um frasco reacional. A literatura apresenta três métodos volumétricos comumente utilizados: medição do volume e composição do biogás; medição apenas da composição do biogás; medição direta do volume de metano (AQUINO *et al.*, 2007).

Neste estudo foi utilizado o método de medição do volume e composição do biogás. A composição do gás foi determinada por cromatografia gasosa, conforme descrito anteriormente. O volume de biogás gerado foi medido através de um frasco projetado para esta finalidade, baseado no princípio do Frasco de Mariotte. Os reatores foram hermeticamente vedados, o que proporcionou o aumento de pressão dentro dos frascos devido à geração de biogás. Esta pressão permite a medição do volume de gás gerado, pois o frasco de medida se encontra à pressão atmosférica. Ao entrar neste frasco, o gás desloca um volume de líquido, o qual corresponde ao volume de biogás gerado no intervalo de tempo entre as medidas. Para diminuir o erro, foi medida a massa de líquido deslocado pelo biogás e anotada a temperatura do líquido a fim de obter-se sua massa específica para posterior cálculo do volume de líquido deslocado. A Figura 13 apresenta o frasco utilizado para medição do gás gerado e o esquema de funcionamento do medidor.

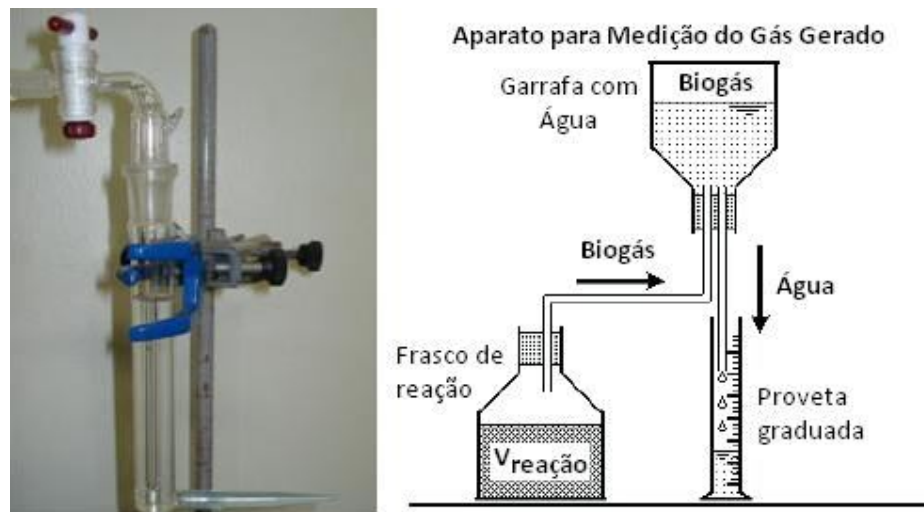


Figura 13: Frasco de medição do volume gerado e esquema de funcionamento do medidor.

A determinação da composição do biogás gerado nos experimentos foi realizada por cromatografia gasosa (GC) empregando detector por condutividade térmica (TCD). Através da utilização de uma coluna empacotada tipo Porapak Q (80/100 mesh) foi possível a separação das frações de ar (N_2 e O_2), CH_4 e CO_2 . Hélio foi utilizado como gás de arraste com vazão de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, e as temperaturas do injetor, forno e detector foram mantidas em 100°C , 60°C e 100°C , respectivamente (Priebe *et al.*, 2011, 2013).

A relação O_2/N_2 presente na fração de ar foi determinada através de uma coluna empacota do tipo peneira molecular (Molecular Sieve 13X). Novamente hélio foi utilizado como gás de arraste na vazão de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. As temperaturas do injetor e forno foram mantidas em 80°C , e no detector a 100°C .

As análises foram realizadas de forma sequencial, sendo que em ambos os processos o tempo de análise foi de 5 minutos. O equipamento usado foi um cromatógrafo gasoso AutoSystem XL/GC, da marca Perkin-Elmer, com interface de comando através do software *Turbochrom 6.0*. As condições cromatográficas foram desenvolvidas tendo como base as normas ASTM D1945, ASTM D1946, USEPA Methods 3A e 3C.

A composição relativa dos gases presentes nas amostras de biogás injetadas no cromatógrafo foi determinada pela normalização das áreas dos picos cromatográficos de cada composto através de sua resposta térmica (TR) e foram expressas como frações molares. Os fatores de resposta térmica para detectores de condutividade térmica foram obtidos em estudo realizado por DIETZ (1967), conforme apresentado na Tabela 10, e aplicados por PRIEBE *et al.* (2011).

Tabela 10: Resposta térmica frente ao TCD.

Composto	Massa Molecular (g/gmol)	Resposta Térmica
Metano	16	35,7
Nitrogênio	28	42
Oxigênio	32	40
Dióxido de Carbono	44	48

Fonte: DIETZ, 1967

O cálculo das frações molares considerando os fatores de resposta térmica de cada composto foi realizado de acordo com a Equação 13, sendo a integração das áreas dos picos cromatográficos calculadas pelo software *Turbochrom 6.0*.

$$\%Gás_i = \frac{A_i/TR_i}{\sum A_j/TR_j} \times 100 \quad (11)$$

Onde:

$\%Gás_i$ = Fração molar do gás de interesse, expressa em percentual (%);

A_i = Área do pico do gás de interesse no cromatograma;

TR_i = Resposta térmica do gás de interesse;

A_j = Área do pico de cada gás no cromatograma;

TR_j = Resposta térmica de cada gás.

3.1.4. Caracterização dos Materiais Utilizados e dos Resíduos após Biodegradação

Para caracterização dos materiais, lodo, colágeno, farelo de couro *wet-blue*, foram realizadas análises de matéria volátil, teor de cinzas, teor de cromo, sólidos suspensos totais e voláteis, e teor de nitrogênio NTK. Após finalizado o experimento, o conteúdo dos reatores foi filtrado. A torta sólida obtida foi caracterizada de acordo com sua massa, teor de cinzas e teor de cromo. O líquido filtrado foi caracterizado quanto a sua concentração de cromo e nitrogênio. Os procedimentos de cada análise são descritos a seguir.

a) Matéria Volátil

A determinação do teor de matéria volátil dos materiais utilizados foi realizada de acordo com a Norma NBR 11029/2012: Peles e Couro – Determinação do Teor de Matéria Volátil de 2012 da *Associação Brasileira de Normas Técnicas*. De acordo com a norma, o teor de matéria volátil corresponde a massa perdida pela pele ou couro quando seco em temperatura de $102 \pm 2^\circ\text{C}$ até que se atinja massa constante.

Para determinação do teor de matéria volátil, tarou-se previamente pesa-filtros, secos em estufa por no mínimo 5 horas. Após, mediu-se cerca de 3 gramas de amostra em cada pesa-filtro, os quais foram levados à estufa a $102 \pm 2^\circ\text{C}$ por 16 horas. Os pesa-filtros foram resfriados em dessecadores, sendo medida a massa até esta permanecer constante, ou seja, até que a variação máxima fosse de 0,1%.

De acordo com a norma, o teor de matéria volátil pode ser calculado pela Equação 12.

$$MV = \frac{M_2 - M_3}{M_2 - M_1} \times 100 \quad (12)$$

Onde:

MV = Teor de matéria volátil, expresso em percentual (%);

M_1 = Massa do recipiente vazio, expressa em gramas (g);

M_2 = Massa do recipiente com a amostra, antes do ensaio, expressa em gramas (g);

M_3 = Massa do recipiente com a amostra, após o ensaio, expressa em gramas (g).

b) Teor de Cinzas

O teor de cinzas é utilizado para a determinação da quantidade de material inorgânico não volátil em couros, que podem ser na forma de sais ou óxidos. Sua determinação foi realizada nos materiais utilizados de acordo com a norma ASTM D2617-12: *Total Ash in Leather* da *American Society of Testing and Materials*, de 2012.

Para determinação do teor de cinzas, mede-se de 1 a 5 gramas de couro em um cadinho previamente calcinado e tarado. Após, leva-se o cadinho com amostra para o forno mufla a $600 \pm 25^\circ\text{C}$ durante um período de $4 \text{ h} \pm 5 \text{ min}$. Resfria-se o cadinho em dessecador e a massa é medida em balança analítica. Caso seja desejado o teor de cinzas em base seca, deve-se realizar a determinação de matéria volátil.

O teor de cinzas pode ser calculado pela Equação 13.

$$TC = \frac{A - B}{C - B} \times 100 \quad (13)$$

Onde:

TC = Teor de cinzas, expresso em percentual (%);

A = Massa da cinza e do cadinho, expressa em gramas (g);

B = Massa do cadinho, expressa em gramas (g);

C = Massa da amostra e cadinho, expressa em gramas (g).

O teor de cinzas em base seca pode ser calculado pela Equação 14.

$$TC_{bs} = \frac{A - B}{C - B} \times \frac{100}{1 - \frac{D}{100}} \quad (14)$$

Onde:

TC_{bs} = Teor de cinzas em base seca, expresso em percentual (%);

D = Teor de matéria volátil, expresso em percentual (%);

A , B e C possuem o mesmo significado da Equação 13.

c) Teor de Cromo

A determinação do teor de cromo presente no material utilizado é importante para o conhecimento da periculosidade destes materiais, bem como para análise da eficiência da digestão anaeróbia frente o inibidor cromo. Para os materiais sólidos, o método consiste na digestão ácida das cinzas obtidas no método anterior pela ação de ácidos perclórico, sulfúrico e nítrico. A digestão ácida remove a matéria orgânica remanescente e oxida o cromo presente a cromo hexavalente.

Para os materiais sólidos (farelo de couro *wet-blue*, lodo, colágeno, tortas), a análise do teor de cromo (expresso como óxido de cromo) seguiu a norma ASTM D2807-93(2009): *Chromic Oxide in Leather (Perchloric Acid Oxidation)*, da *American Society of Testing and Materials*, de 2009.

Este método determina a quantidade de óxido de cromo em couros, sendo aplicado nas cinzas obtidas previamente pelo método ASTM D2617 (*Test Method for Total Ash in Leather*). Na digestão ácida, algumas matérias orgânicas remanescentes são destruídas e o cromo é oxidado ao estado hexavalente. Depois de diluído, o cromo é titulado volumetricamente com tiosulfato ou sais de ferro.

A análise para sólidos é realizada transferindo-se as cinzas obtidas na determinação de cinzas para um Erlenmeyer, onde são adicionados em ordem, 20 mL de ácido nítrico, 15 mL de ácido perclórico e 10 mL de ácido sulfúrico. O frasco é então aquecido sob condições de refluxo até toda a matéria orgânica ser destruída e a coloração da solução mudar para vermelho-laranja. Após resfriar, dilui-se a 125 mL com água e ferve-se a solução por mais 7 minutos. Resfria-se novamente e adiciona-se 30 mL de ácido fosfórico e 20 mL de solução de iodeto de potássio, tampando o frasco e o deixando no escuro por 5 minutos para titulação com tiosulfato de sódio 0,1 N.

O teor de cromo pode ser calculado pela Equação 15:

$$Cr_2O_3 = A \times B \times 0,02533 \times \left(\frac{100}{C}\right) \quad (15)$$

Onde:

Cr_2O_3 = Teor de óxido de cromo, expresso em percentual (%);

A = Volume de solução de tiosulfato gasto na titulação, expresso em mililitros (mL);

B = Normalidade da solução de tiosulfato, expresso em normal (N);

C = Massa de amostra utilizada no teste de cinzas, expressa em gramas (g).

O teor de cromo em base seca é calculado pela Equação 16:

$$Cr_2O_{3\ bs} = A \times B \times 0,02533 \times \left(\frac{100}{C}\right) \times \left[\frac{1}{1 - (D/100)}\right] \quad (16)$$

Onde:

$Cr_2O_{3\ bs}$ = Teor de óxido de cromo em base seca, expresso em percentual (%);

D = Teor de matéria volátil, expresso em percentual (%);

A , B e C possuem o mesmo significado da Equação 15.

Já as análises de cromo em fase líquida (filtrado) após realização dos experimentos, foram realizadas com base na Norma NBR 13341/2010: *Banho Residual de Curtimento e Recurtimento – Determinação de Óxido de Cromo III* de 2010 da Associação Brasileira de Normas Técnicas.

Para a realização das análises, foram coletadas alíquotas de 50 mL dos filtrados dos reatores, quer foram aquecidas juntamente com 25 mL de hidróxido de sódio 4% e 15 mL de peróxido de hidrogênio 20 volumes. A seguir, foram adicionados 5 mL de sulfato de níquel 5% e, após resfriamento, 15 mL de ácido clorídrico 50% e 20 mL de iodeto de potássio 10%. Após, a solução foi titulada com tiosulfato de sódio 0,01 N.

O teor de cromo em solução pode ser calculado pela Equação 17:

$$Cr_2O_3 = \frac{1000 \times N \times Vol. Na_2S_2O_3 \times Me}{Valiq} \quad (17)$$

Onde:

Cr_2O_3 = Teor de óxido de cromo III, expresso em gramas por litro (g/L);

$Vol. Na_2S_2O_3$ = Volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação, expresso em mililitros (mL);

N = Normalidade da solução de tiosulfato de sódio, expressa em normal (N);

$Valiq$ = Volume da alíquota, expresso em mililitros (mL);

Me = Miliequivalente grama do óxido crômico (0,02533).

d) Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) e Massa Residual

A análise de sólidos suspensos totais e sólidos suspensos voláteis do inóculo (lodo) utilizado foi adaptada da Norma NBR 14550/2000. A análise da massa residual presente

dentro dos reatores após biodegradação foi determinada pela realização de uma filtração. Depois de finalizado o experimento, o material presente dentro do reator foi filtrado com papel filtro previamente seco e tarado, e a torta retida no filtro foi levada à estufa a $102 \pm 2^\circ\text{C}$ por 16 horas, resfriada em dessecador e medida sua massa.

Para determinação do SST do inóculo, foram filtrados 50 mL do lodo com papel filtro previamente seco e tarado. A torta retida no papel filtro foi levada à estufa a $102 \pm 2^\circ\text{C}$ por 16 horas, resfriada em dessecador e medida sua massa.

O SST pode ser calculado pela Equação 18:

$$SST = \frac{A - B}{V} \quad (18)$$

Onde:

SST = Sólidos suspensos totais da torta, expressos em gramas por litro (g/L);

A = Massa do papel filtro e torta após estufa, expressa em gramas (g);

B = Massa do papel filtro seco, expressa em gramas (g);

V = Volume filtrado, expresso em litros (L).

A determinação de sólidos suspensos voláteis (SSV) foi realizada após a determinação do SST do lodo. Encontra-se a massa de cinzas do lodo, empregando a metodologia para a determinação de cinzas, levando-se a amostra (torta de lodo) para o forno mufla a $600 \pm 25^\circ\text{C}$ durante um período de $4 \text{ h} \pm 5 \text{ min}$. Resfria-se o cadinho em dessecador e mede-se a massa em balança analítica. A massa de cinzas gerada pelo papel filtro foi desconsiderada.

O SSV pode ser calculado pela Equação 19:

$$SSV = \frac{A - C}{V} \quad (19)$$

Onde:

SSV = Sólidos suspensos voláteis do lodo, expressos em gramas por litros (g/L);

A = Massa do papel filtro e torta após estufa, expressa em gramas (g);

C = Massa de cinzas, expressa em gramas (g);

V = Volume filtrado, expresso em litros (L).

e) Teor de Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK)

A análise do teor de nitrogênio foi realizada nos materiais utilizados, como também nos filtrados dos reatores dos experimentos, a fim de determinar a quantidade de proteína presente nos materiais e a quantidade remanescente de proteína no filtrado.

Foi utilizada como base para realização da análise nos materiais sólidos, a norma ASTM D 2868-10: *Nitrogen Content (Kjeldahl) and Hide Substance Content of Leather, Wet Blue and Wet White*, da *American Society of Testing and Materials*, de 2010.

Este método fundamenta-se na destruição da matéria orgânica (proteínas) com ácido sulfúrico concentrado, em presença de catalisador e por ação do calor, com posterior destilação e titulação do Nitrogênio proveniente da amostra.

Para a análise de sólidos, 1 grama de amostra foi medido e colocado em frascos Kjeldahl juntamente com 10 gramas de mistura catalítica e 25 mL de ácido sulfúrico. Os frascos eram colocados no bloco digestor, onde eram aquecidos até as amostras apresentarem coloração verde clara.

Após a digestão das amostras, realizava-se a destilação do nitrogênio. Era adicionada uma alíquota volumétrica de 125 mL de solução indicadora de ácido bórico a um erlenmeyer de 300 mL, que era o frasco receptor do destilador. O destilador era ligado, com o frasco de Kjeldahl conectado ao destilador, e era adicionado 50 mL de solução de hidróxido de sódio 40%. A destilação era realizada até que fosse recolhido no mínimo 75 mL de destilado. O destilado era então titulado com ácido sulfúrico 0,3 N.

O branco foi realizado utilizando-se 1 grama de sacarose no lugar dos materiais, sendo empregado a mesma metodologia descrita acima, diferenciando somente na titulação, que poderia ser realizada com ácido sulfúrico 0,3 N se o destilado apresentasse coloração verde, ou com hidróxido de sódio 0,1 N caso a coloração do destilado fosse violeta.

Para os filtrados obtidos após finalização dos experimentos, a metodologia da análise empregada foi a da norma brasileira ABNT NBR 13347/2006, com procedimento semelhante a análise dos materiais sólidos, sendo utilizado 50 mL de amostra.

3.2. Pesquisa em Aterros de Resíduos Industriais Perigosos

Foi realizado um levantamento de aterros de resíduos industriais perigosos. Entrou-se em contato com empresas que possuem aterro próprio, através de telefonemas e e-mails, requisitando visitas e também resposta a um questionário referente as características, e aspectos construtivos e operacionais do aterro.

Os aterros visitados para realização deste levantamento pertenciam a curtumes e centrais de resíduos que recebem e dispõem resíduos da indústria coureiro-calçadista. Optou-se em visitar aterros da região Metropolitana de Porto Alegre e da região do Vale dos Sinos devido à proximidade da UFRGS, à concentração de indústrias que encaminham seus resíduos para estes aterros, e também para evitar a aplicação do questionário via e-mail, nem sempre se mostram efetivas. Assim, o questionário foi aplicado pessoalmente durante a visita ao aterro para ser respondido sempre pelo responsável técnico do aterro da empresa.

O questionário deste estudo (Anexo IV), foi elaborado com base em estudos da norma brasileira NBR 10.157/87 e nos tipos de resíduos produzidos pelas indústrias coureiro-calçadista recebidos e dispostos nos aterros visitados. As questões elaboradas referiram-se à construção e operação do aterro, tipos de resíduos recebidos, cuidados com chorume produzido e monitoramento das águas subterrâneas. O questionário foi construído e aplicado com as seguintes características:

- a) Possui identificação do aterro, mas dando a opção da empresa indentificar-se ou não para publicação futura;
- b) Perguntas com respostas pré-fixadas e poucas perguntas com resposta livre;
- c) Pode ser respondido em menos de 15 minutos;
- d) Questionário aplicado pessoalmente

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussão das análises de caracterização dos materiais utilizados (colágeno, farelo de couro *wet-blue*, lodo aeróbio) em suas condições iniciais, os resultados das análises dos gases gerados nos experimentos de biodegradação de colágeno, farelo de couro *wet-blue* (sem e com pré-tratamento enzimático) e lodo biológico de ETE, os resultados da caracterização dos materiais inoculados após realizado os experimentos, e ainda, as informações geradas no levantamento de informações de aterros de resíduos de couro.

4.1. Caracterização dos Materiais Inoculados

O colágeno comercial e o farelo de couro *wet-blue* foram analisados antes de sua utilização nos experimentos com o objetivo de determinar a matéria volátil, o teor de cinzas, o teor de nitrogênio e de proteína. Os resultados são apresentados na Tabela 11.

Para cálculo do teor de proteína, multiplica-se o teor de nitrogênio por 6,25. Isto vem do fato da maioria das proteínas apresentarem teor de nitrogênio em torno de 16%.

Tabela 11: Caracterização do colágeno e do farelo de couro *wet-blue*.

Análise	Colágeno	Couro
Matéria Volátil	12,02%	41,39%
Teor de Cinzas (b.s.)	0,90%	9,51%
Teor de Óxido de Cromo (b.s.)	0,00%	3,94%
Nitrogênio NTK (b.s.)	15,47%	8,90%
Teor de Proteína	96,7%	55,6%

O lodo aeróbio, coletado no reciclo de uma lagoa aerada, foi analisado após sua coleta em curtume com o objetivo de se determinar o teor de sólidos suspensos totais (SST), o teor de sólidos suspensos voláteis (SSV), o teor de cromo total expresso como óxido de cromo e o teor de nitrogênio. Os resultados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Caracterização do lodo de ETE de curtume.

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

O lodo de ETE de curtume apresenta um teor de cromo elevado em relação ao farelo de couro *wet-blue*, evidenciando que os microrganismos estão adaptados à presença de cromo e não apresentam inibição de sua atividade. O lodo apresenta uma concentração de nitrogênio, mostrando que o lodo também pode ser utilizado para produção de biogás.

4.2. Experimentos de Biodegradação

4.2.1. Experimentos com Colágeno

a) Análise dos gases gerados

Estes experimentos tiveram como objetivo testar os biorreatores construídos o sistema de coleta dos gases e de verificar o efeito do pré-tratamento enzimático. A função do tratamento prévio enzimático é de quebrar as moléculas de elevada massa molecular do substrato em moléculas de massas menores, que possam ser metabolizadas mais facilmente pelos microrganismos, facilitando e acelerando a degradação e a produção de biogás.

O efeito do tratamento enzimático foi avaliado observando-se a geração de biogás e a evolução da composição dos gases dentro de cada reator comparado aos reatores que não utilizaram a enzima.

A escolha da enzima PE-555 da *Buckman Laboratories* deve-se ao estudo realizado por AMARAL (2008), onde esta enzima apresentou a melhor eficiência na hidrólise enzimática do farelo de couro *wet-blue*, gerando uma solução protéica e um sólido rico em cromo. Segundo AMARAL (2008), a enzima PE-555 possui maior atividade em pH 9,0 e à temperatura de 60 °C. A quantidade de enzima adicionada foi de 10% em massa do substrato. Com os dados obtidos das leituras de volume de biogás gerado construiu-se o gráfico de volume acumulado de biogás *versus* tempo, conforme ilustrado pela Figura 14.

Observa-se que inicialmente todos os reatores possuem perfil semelhante de produção de biogás. Após o 11° dia, o experimento “sem enzima” (7 e 8), difere dos outros, com uma produção maior de biogás, taxa esta que se mantém aproximadamente constante com leves flutuações até estabilizar-se em torno do 61° dia.

No experimento “enzimático prévio e térmico” (3 e 4) a geração de biogás começou a partir do 27° dia, produzindo o maior volume de biogás entre os reatores, sendo a taxa de produção constante e maior comparada ao experimento “sem enzima” (7 e 8). Após o 61° dia, os reatores comportam-se diferentemente, o reator 3, depois de leve queda da taxa de produção, volta a produzir biogás, e o reator 4 se mantém com baixa produção de biogás, voltando a produzir e equivaler a produção após um longo período de 60 dias.

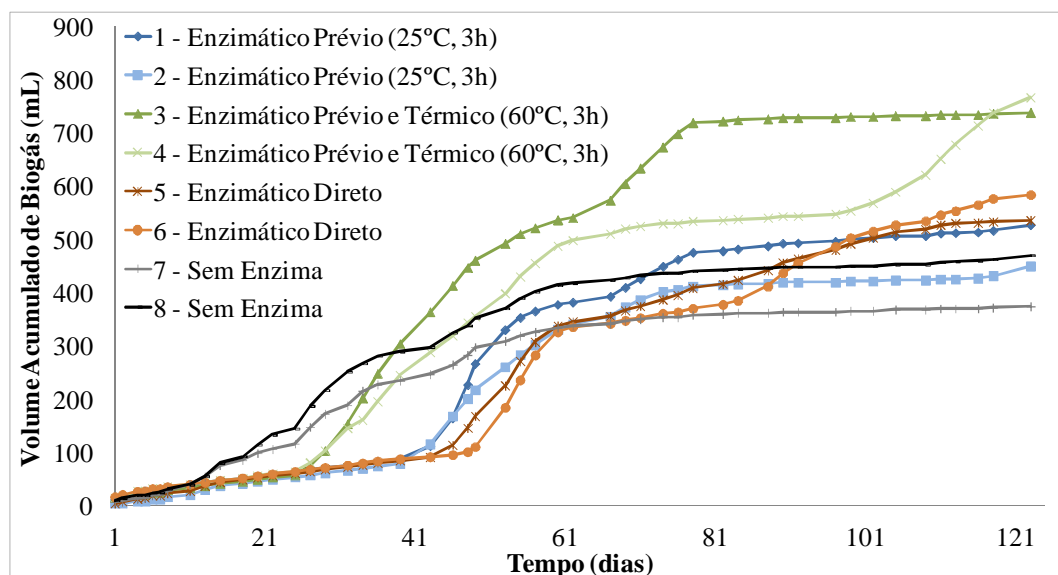


Figura 14: Volume acumulado de biogás nos experimentos com colágeno em função do tempo.

O experimento “enzimático direto” (5 e 6) foi o último a iniciar a geração de biogás, começando a partir do 43º dia. Sua taxa de produção foi semelhante aos experimentos com enzima, e o volume gerado foi semelhante à geração do experimento “enzimático prévio” (1 e 2). Sua taxa de produção atingiu máximo durante o início da produção, decaindo e mantendo-se constante a partir do 61º dia até sua estabilização em torno do 111º dia.

As diferenças entre as duplicatas devem-se a algum erro experimental durante a medida do biogás gerado e vedação dos reatores, ou às condições desenvolvidas em cada reator que favoreceram diferentes comunidades de microrganismos, e ao próprio ataque da enzima sobre os microrganismos que pode também ser responsável pelo atraso no início da produção de biogás.

Esperava-se que a adição da enzima acelerasse a produção de biogás, o que não ocorreu prontamente, pois a enzima gerou um atraso ao início da geração de biogás. Porém o experimento enzimático térmico gerou ao final maiores volumes de biogás comparado aos outros reatores, o que evidencia que este pré-tratamento beneficiou os microrganismos, tornando o substrato (colágeno) mais simples (disponível) para ser utilizado (biodegradado) pelos microrganismos metanogênicos, podendo ter acelerado as etapas iniciais da digestão anaeróbia.

A partir das análises em cromatógrafo gasoso, foi possível determinar a composição do biogás gerado. As Figuras 15, 16, 17 e 18 apresentam a composição média do biogás gerado em cada experimento. No Anexo I são apresentadas as composições de cada reator.

Para todos os experimentos, pode-se claramente observar que até o 4º dia todo o oxigênio foi consumido e a produção de dióxido de carbono iniciou-se. A fase anaeróbia, caracterizada pela produção de dióxido de carbono e principalmente de metano, iniciou em tempos diferentes em cada experimento. No “enzimático prévio” inicia-se no 29º dia, no “enzimático prévio e térmico” a partir do 22º dia, para o “enzimático direto” o início ocorreu após o 39º dia, e para o “sem enzima” a partir do 8º dia.

As pequenas variações observadas nas composições (oscilações) se devem a erros durante a cromatografia (erro do detector do cromatógrafo e de sua operação) como também durante a coleta da amostra no reator.

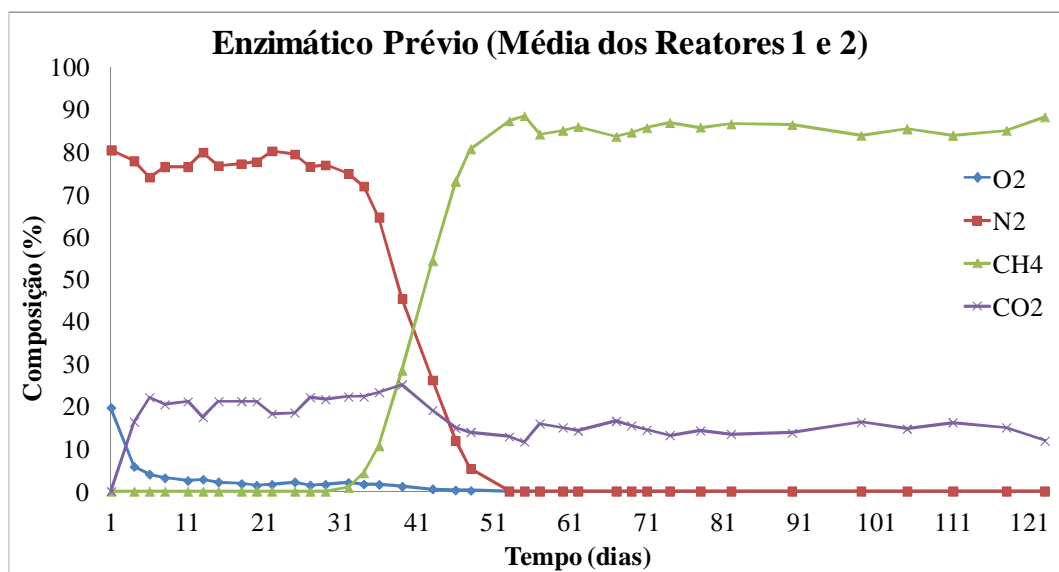


Figura 15: Perfil da composição de gases para o experimento com colágeno “Enzimático Prévio”.

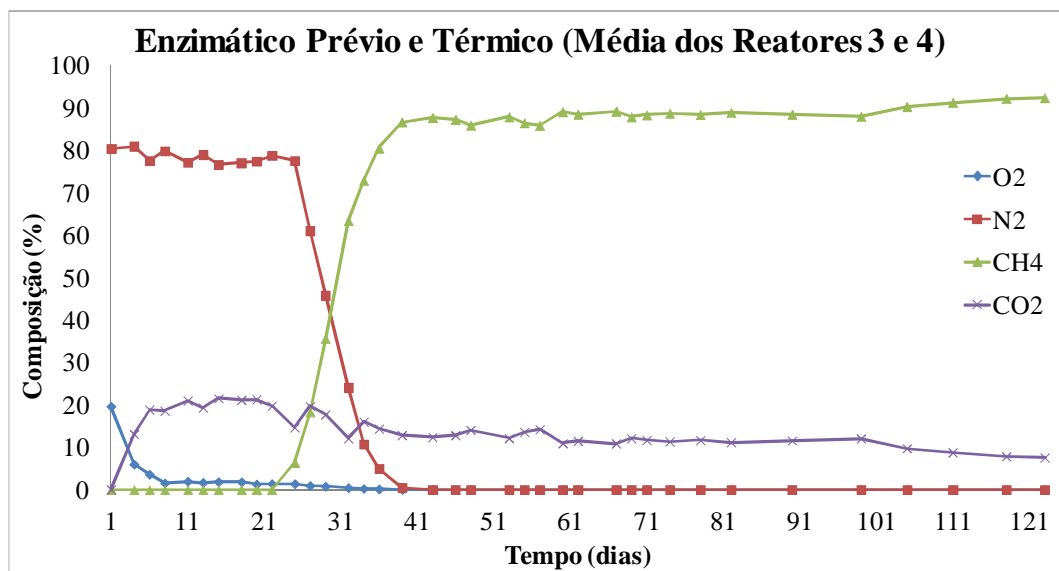


Figura 16: Perfil da composição de gases para o experimento com colágeno “Enzimático Prévio e Térmico”.

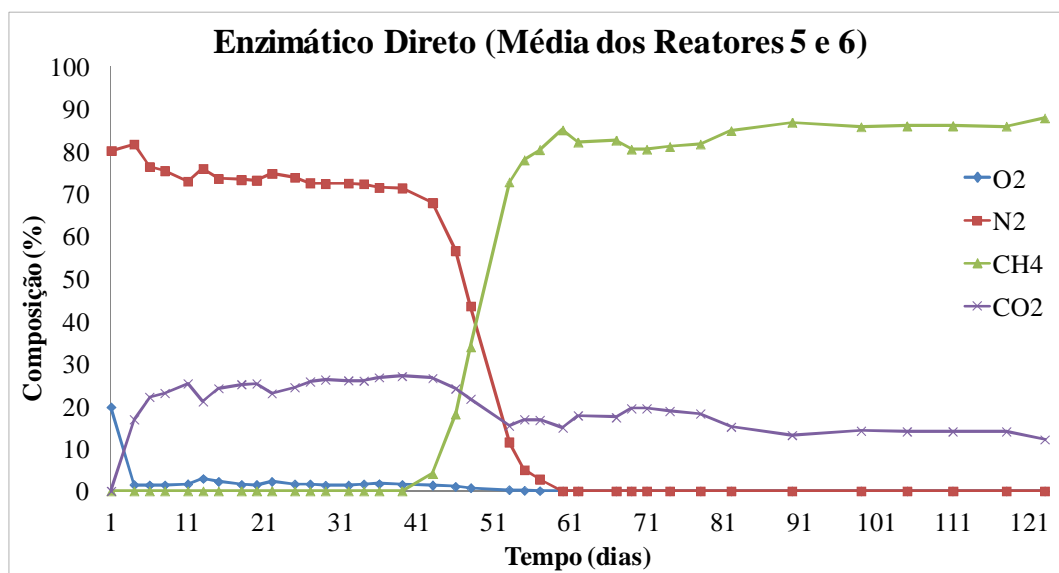


Figura 17: Perfil da composição de gases para o experimento com colágeno “Enzimático Direto”.

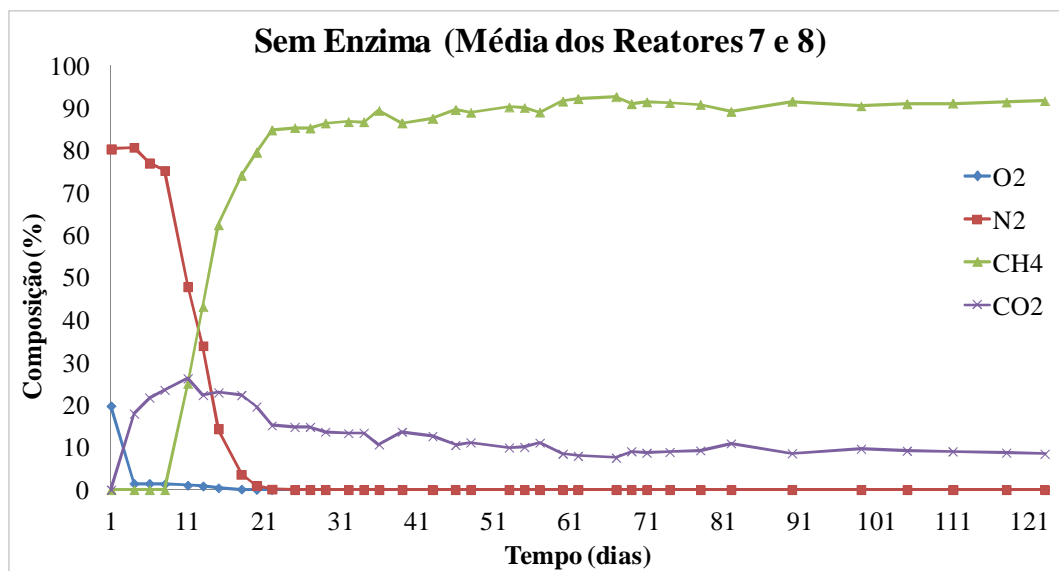


Figura 18: Perfil da composição de gases para o experimento com colágeno “Sem Enzima”.

A evolução da composição nos reatores é semelhante, mudando apenas no início de produção de metano, como já comentado, apresentando composição de metano em torno de 90% para todos os experimentos e atingindo esse máximo em torno de 20 dias após início de sua produção. A composição de dióxido de carbono atingiu seu máximo antes do início da produção de metano em todos os reatores, variando seu máximo entre 20 a 30% e decaindo lentamente e mantendo-se constante em torno de 10%.

Há a possibilidade de existência de hidrogênio no biogás gerado, porém, a metodologia de cromatografia gasosa empregada não possibilita a identificação devido ao gás de arraste utilizado (Hélio) e o hidrogênio terem uma resposta térmica semelhante.

A quantificação da fração de metano em cada reator (Anexo I) possibilitou a obtenção dos dados de volume total de metano gerado em cada reator e consequentemente a construção do gráfico de metano acumulado *versus* tempo, como apresentado na Figura 19.

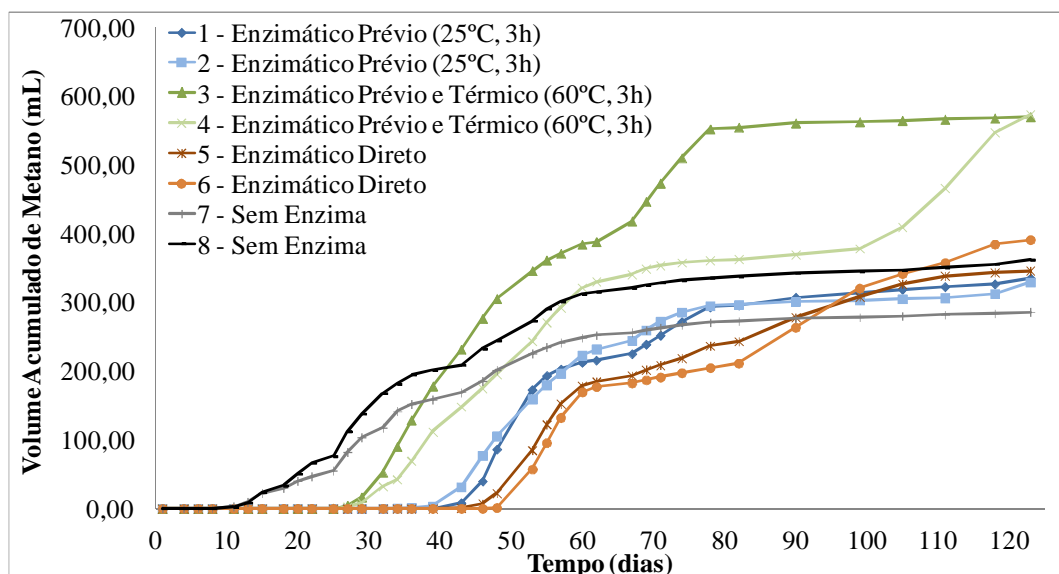


Figura 19: Volume acumulado de metano nos experimentos com colágeno.

Pode-se observar que o experimento “sem enzima” (7 e 8) gerou metano a partir do 10º dia e atingiu volumes consideráveis, 285 e 361 mL de metano respectivamente. O experimento “enzimático prévio e térmico” (3 e 4), apesar de ter atrasado a geração de metano (início em torno do 30º dia), apresentou condições favoráveis para a produção de metano, pois a taxa de geração de metano foi maior em relação ao experimento “sem enzima”, e os volumes de metano gerados foram os maiores alcançados, 569 e 572 mL respectivamente. O “enzimático prévio” (1 e 2) começou lentamente a gerar metano a partir do 47º dia e sua taxa foi semelhante ao do “enzimático prévio e térmico”, porém, os volumes de metano gerados foram inferiores, ficando na mesma ordem dos outros experimentos, produzindo 335 e 328 mL de metano. Já a realização de um tratamento enzimático diretamente na mistura no biorreator (5 e 6) foi a mais demorada a iniciar a geração de metano, porém sua taxa de produção foi semelhante aos outros reatores com enzima e os volumes de metano gerados foram de 345 e 390 mL de metano.

b) Caracterização do Material após Biodegradação

Os resultados da caracterização dos resíduos da biodegradação (torta e líquido filtrado) são apresentados nas Tabelas 13 e 14.

Conforme a Tabela 13, a análise de massa total residual que é retida no filtro (torta) tem valores próximos entre os reatores. Houve redução de cerca de 30%, considerando a massa total seca adicionada no início do experimento (0,88 g de colágeno em base seca mais 0,73 g de lodo contido nos 25 mL adicionados) para a massa residual final. Como todos os reatores apresentaram massas residuais semelhantes e já não estavam produzindo biogás, assume-se que todo o colágeno foi consumido, sendo o lodo (inóculo) e seus materiais inorgânicos (cromo e outros) responsáveis por esta massa final da torta. Cromo e material inorgânico são quantificados pelos teores de cinzas das tortas, que ficou entre 40 e 46%.

Tabela 13: Caracterização da torta obtida após a biodegradação do experimento com colágeno.

Experimentos	Reator	Massa total residual (g)	Cinzas (%)	Cromo (%)	Cromo na torta (mg)
Tratamento Enzimático Prévio*	1	0,5936	46,68	7,75	46,0
	2	0,5308	43,90	7,54	40,0
Tratamento Enzimático Prévio e Térmico*	3	0,5533	43,79	7,79	43,1
	4	0,5070	45,78	8,39	42,5
Tratamento Enzimático Direto*	5	0,4824	42,74	8,20	39,5
	6	0,4653	46,01	8,34	38,8
Sem Enzima*	7	0,5959	40,66	7,59	45,2
	8	0,5512	40,28	7,94	43,8

* massa inicial: 1,61 g (0,88 g colágeno seco e 0,73 g de SST do lodo) e 55,9 mg de cromo (proveniente somente do lodo).

Obs: todos valores estão em base seca.

A concentração de nitrogênio do líquido filtrado (Tabela 14) apresentou valores semelhantes para todos os reatores, a variação de 43,1 a 51,7 mg.L⁻¹ está dentro da imprecisão analítica da titulação. Esta concentração de nitrogênio corresponde apenas ao lodo adicionado, já que se supõe que o substrato (colágeno) foi totalmente consumido.

Tabela 14: Caracterização do líquido filtrado após biodegradação do experimento com colágeno.

Experimentos	Reator	Cromo (mg.L ⁻¹)	Nitrogênio (mg.L ⁻¹)
Tratamento Enzimático Prévio	1	1,9	51,7
	2	1,9	51,7
Tratamento Enzimático Prévio e Térmico	3	1,4	43,1
	4	1,9	51,7
Tratamento Enzimático Direto	5	1,4	43,1
	6	1,4	51,7
Sem Enzima	7	1,4	51,7
	8	1,4	51,7

Como todos os experimentos possuem mesma composição, diferindo apenas na utilização de tratamento enzimático, a quantidade de cromo adicionada em cada reator é igual, sendo o cromo proveniente somente do inóculo (lodo). A análise do teor de cromo na torta (Tabela 13) mostra que todos reatores apresentam teores semelhantes em torno de 8%. Verificou-se que a maior parte do cromo permaneceu na fase sólida (torta), já que para o líquido filtrado encontrou-se concentrações de óxido de cromo inferiores a 1,9 mg.L⁻¹ (Tabela 14) para todos reatores. A diferença entre a massa de cromo adicionada (55,9 mg) e a massa de cromo na torta, deve-se a erros durante a realização da análise de teor de cromo e durante o processo de titulação desta análise.

4.2.2. Experimentos com Farelo de Couro *Wet-blue*

a) Análise dos gases gerados

Devido ao efeito não benéfico da enzima comercial ativa em contato com o inóculo, a metodologia de pré-tratamento foi revisada, realizando-se a inativação da enzima comercial após as 3h do tratamento através de um choque térmico com uma temperatura de 90°C antes de colocar o inóculo.

Estes experimentos tiveram como objetivo avaliar a eficiência do pré-tratamento enzimático do farelo de couro *wet-blue* para produção de biogás. O tratamento enzimático tem por finalidade hidrolisar o farelo de couro *wet-blue*, desestabilizando o colágeno (principal constituinte do couro) e o tornando um substrato facilmente degradado pelos microrganismos.

Partindo-se das leituras de volume de biogás gerado, construiu-se o gráfico de volume acumulado de biogás *versus* tempo, conforme ilustrado pela Figura 20.

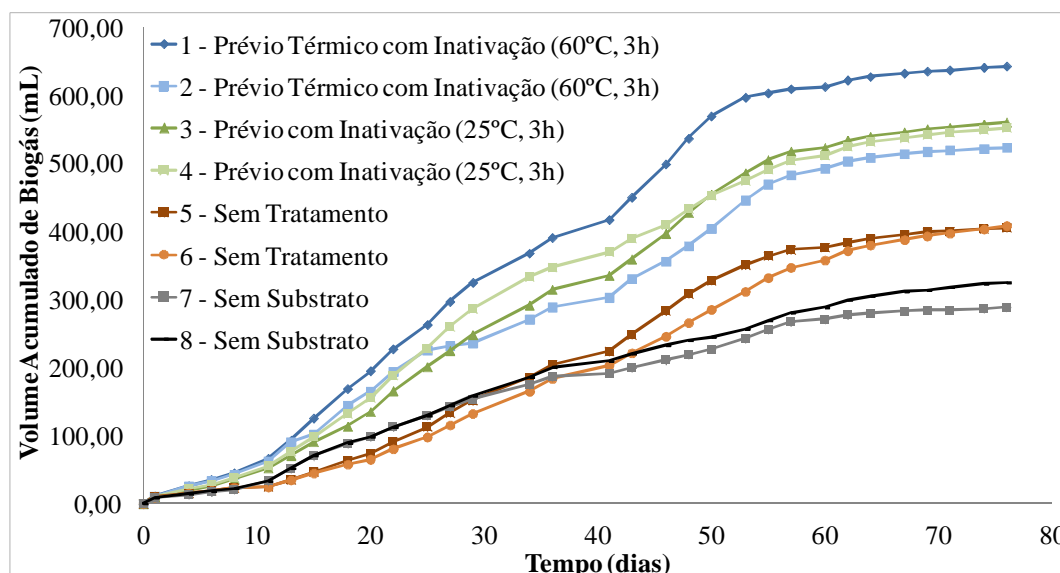


Figura 20: Volume acumulado de biogás nos experimentos com farelo de couro *wet-blue*.

Pode-se observar que a inativação da enzima após o processo de tratamento prévio mostrou-se efetiva, pois não houve atraso no início da geração de biogás, a produção teve início no mesmo período de quando se utilizou colágeno como substrato (10º dia).

Inicialmente todos os reatores possuem comportamento semelhante, porém, após o 10º dia já pode ser observado uma diferença entre os reatores, enquanto os reatores com substrato tratado previamente com enzima apresentam maior produção de gases, os reatores com farelo de couro *wet-blue* sem tratamento e os reatores sem substrato apresentam uma produção menor.

No experimento “prévio térmico com inativação” (1 e 2) a geração teve início a partir do 10º dia, gerando o maior volume de biogás comparado com outros experimentos conduzidos paralelamente e um volume superior comparado ao colágeno, porém levemente inferior ao colágeno tratado termicamente com a enzima (Figura 14). A geração se manteve constante durante 45 dias, e estabilizou-se após o 60º dia. A diferença entre os reatores 1 e 2

deveu-se a vazamentos do reator 2, conforme pode ser observado em três pontos, no 15° dia, no 27° e 29° dia.

A geração de biogás no experimento “prévio com inativação” (3 e 4) iniciou a partir do 10° dia, gerando o segundo maior volume de biogás neste experimento e um volume levemente superior comparado à produção do colágeno. Sua taxa de geração de biogás foi semelhante aos reatores com colágeno e manteve-se constante por 45 dias, estabilizando-se após o 60° dia.

Para o experimento “sem tratamento” (5 e 6), a geração iniciou após o 10° dia, resultando em um volume de biogás gerado inferior em comparação aos experimentos com tratamento enzimático e semelhante ao experimento “sem substrato” (7 e 8). O farelo de couro apresentou também uma baixa taxa de produção de biogás, atingindo estabilização por volta do 60° dia.

O experimento “sem substrato” (7 e 8) pode ser considerado como o controle para os experimentos realizados com farelo de couro *wet-blue* e com colágeno. O volume de biogás gerado neste experimento representa a parcela de produção da solução de nutrientes e do próprio inóculo. A produção ocorre lentamente, com uma baixa taxa de geração e o menor volume produzido, porém, este volume não é irrelevante para um experimento em que não se adiciona substrato. O gás gerado é oriundo do próprio inóculo, devido à sua respiração endógena.

Pode-se observar que em torno do 40° dia todos os reatores apresentam uma diminuição similar na taxa de produção de biogás, isto se deve ao fato do banho termostático ter ficado desligado por quatro dias devido à uma falta de energia elétrica. Este fato evidencia a forte dependência do processo pela temperatura ótima para funcionamento dos microrganismos.

O tratamento enzimático obteve o resultado esperado, aumentando o volume de biogás gerado pelo farelo de couro *wet-blue*. A inativação da enzima após o tratamento mostra-se necessária para não atrasar o início da geração de biogás.

Com as análises no cromatógrafo gasoso, determinou-se a composição do biogás gerado. As Figuras 21, 22, 23 e 24 apresentam a composição média do biogás gerado em cada experimento. No Anexo II são apresentadas as composições de cada reator.

Pode-se observar que o consumo de oxigênio ocorre de forma semelhante em todos os experimentos, sendo consumido, quase em sua totalidade, até o 6° dia. A produção de dióxido de carbono ocorre de forma distinta em cada experimento, nos experimentos “prévio térmico com inativação” e “prévio com inativação” a geração de dióxido de carbono inicia-se antes do 6° dia, e nos experimentos “sem tratamento” e “sem substrato” a produção inicia-se após o 6° dia. A composição máxima de dióxido de carbono alcançada é em torno de 15% (experimentos “prévio térmico com inativação” e “prévio com inativação”), porém, a composição se estabiliza em torno de 10% em todos os experimentos.

A produção de metano apresenta comportamento distinto nos experimentos, necessitando tempos diferentes para início e estabilização da produção, porém o máximo de metano é igual para todos os experimentos, ficando em torno de 90%. Os experimentos “prévio térmico com inativação” e “prévio com inativação” apresentam composições

semelhantes de gases, iniciam a produção de metano a partir do 8º dia e atingem seu máximo no 34º dia. A produção de metano no experimento “sem tratamento” teve início após o 13º dia e atingiu seu máximo em torno do 41º dia. Para o experimento “sem substrato”, a produção teve início após o 13º dia e atingiu seu máximo após o 53º dia.

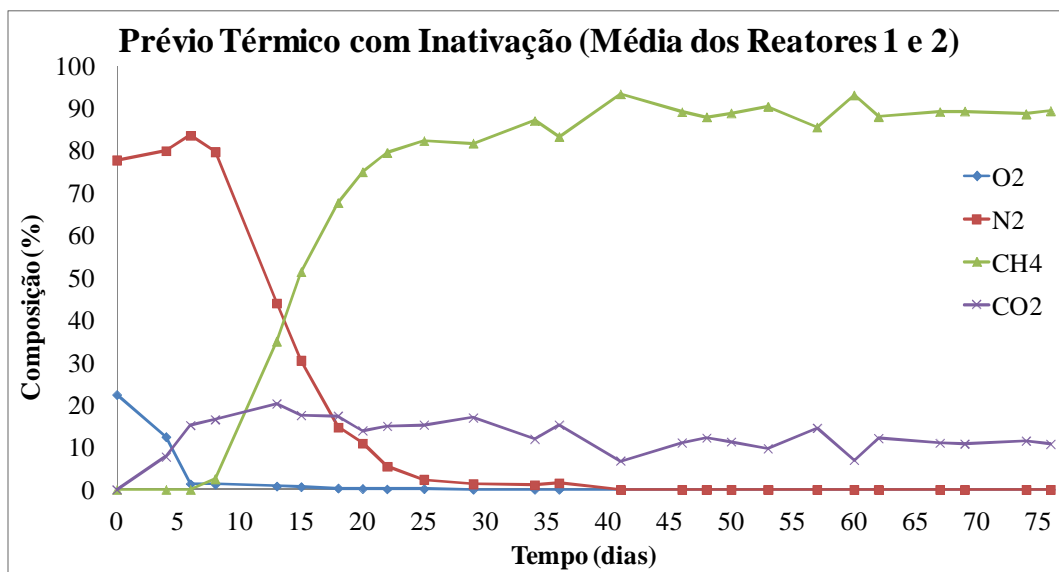


Figura 21: Perfil da composição de gases para o experimento “Prévio Térmico com Inativação”.

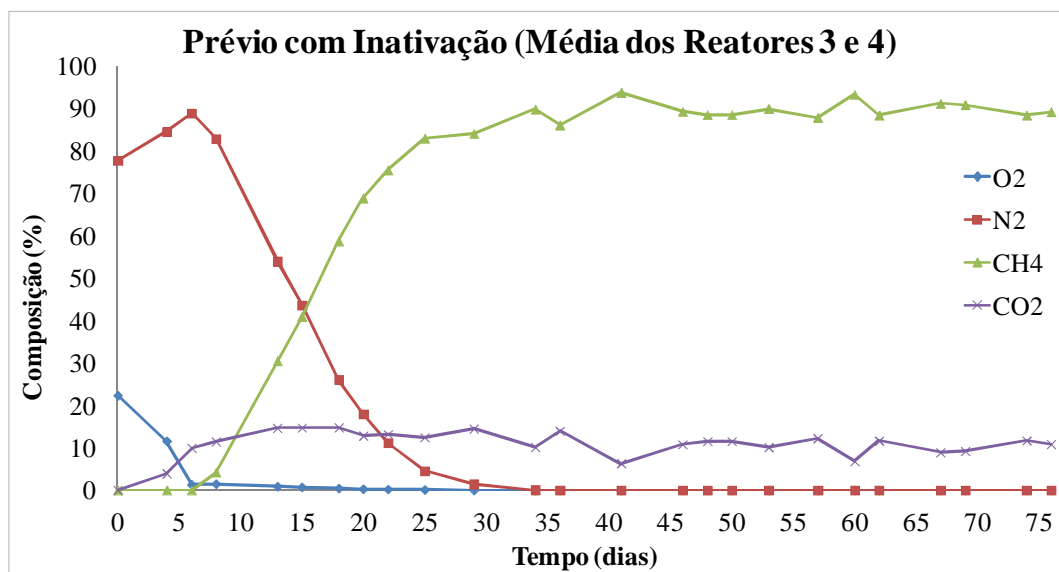


Figura 22: Perfil da composição de gases para o experimento com farelo de couro *wet-blue* “Prévio com Inativação”.

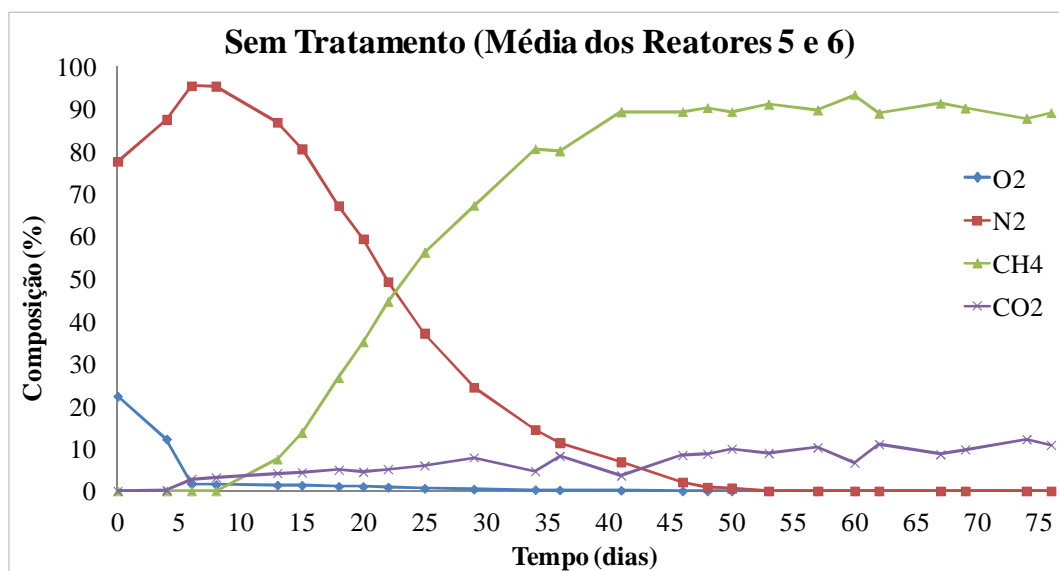


Figura 23: Perfil da composição de gases para o experimento com farelo de couro *wet-blue* “Sem Tratamento”.

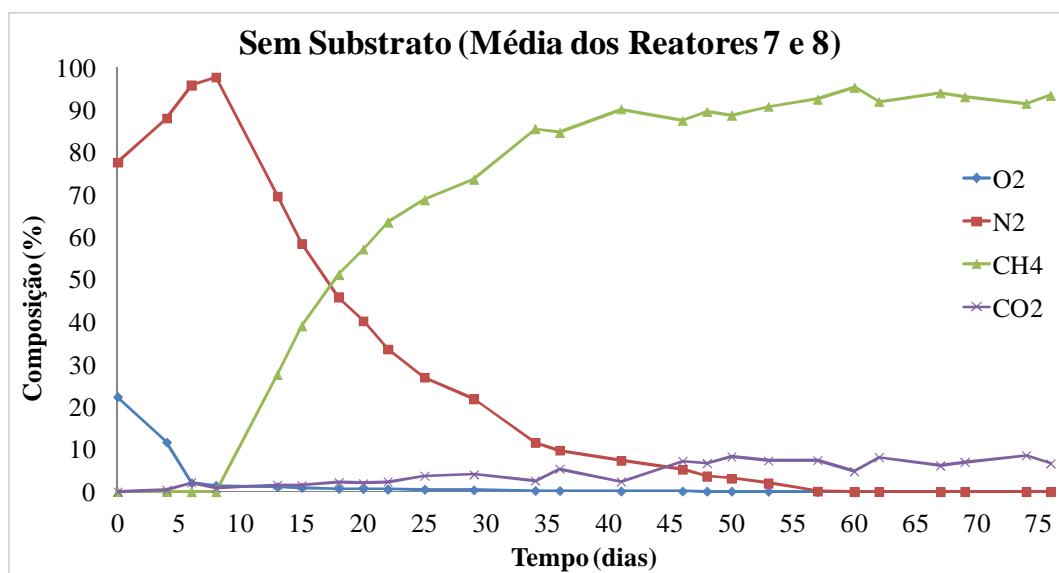


Figura 24: Perfil da composição de gases para o experimento com farelo de couro *wet-blue* “Sem Substrato”.

O processo de inativação se mostrou eficiente, pois não pode ser vista influência negativa da enzima nos perfis de composição do biogás como observado nos experimentos com colágeno (atraso na geração de metano).

A quantificação da fração de metano em cada reator (Anexo II) possibilitou a obtenção dos dados de volume total de metano gerado em cada reator e consequentemente a construção do gráfico de metano acumulado *versus* tempo, como apresentado na Figura 25.

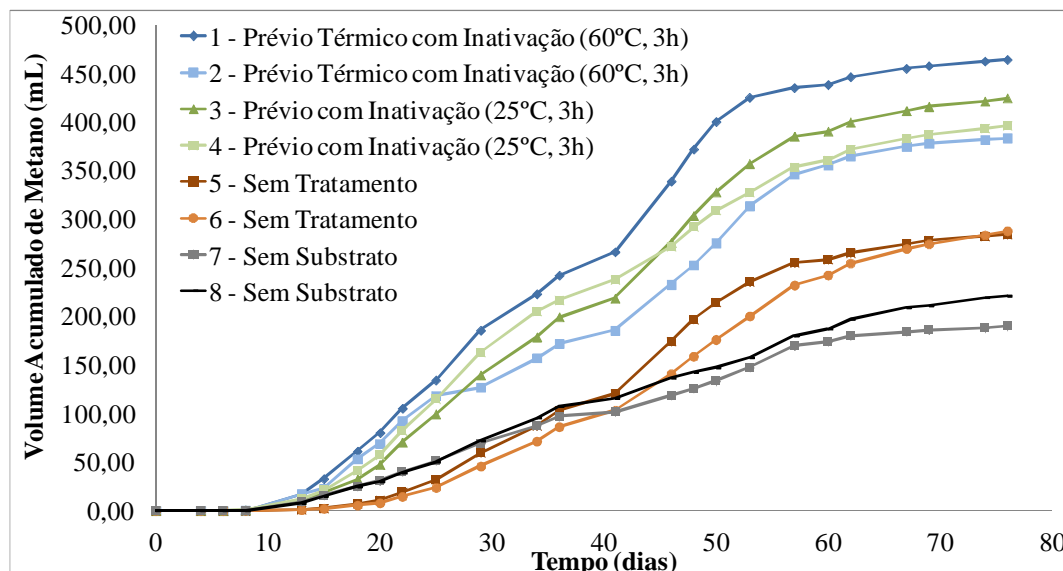


Figura 25: Volume acumulado de metano no experimento com farelo de couro *wet-blue*.

Pode-se observar que o experimento “prévio térmico com inativação” (1 e 2) gerou os maiores volumes de metano destes quatro experimentos, 464 e 383 mL de metano respectivamente, diferença que pode ser explicada pelos vazamentos mencionados anteriormente. Comparando com o experimento com colágeno, este volume de metano é próximo ao volume gerado no experimento “enzimático prévio e térmico” (569 e 572 mL; Figura 19), diferença que pode ser explicada pela diferença dos substratos, o colágeno é basicamente proteína, alimento prontamente disponível para os microrganismos, enquanto o farelo de couro *wet-blue* apresenta cromo e outros constituintes além do colágeno (principal constituinte) em sua composição. Estes resultados mostram a habilidade que tem os microrganismos em biodegradar o couro tratado com as enzimas e temperatura.

O experimento “prévio com inativação” (3 e 4) apresentou volumes de metano semelhantes ao “prévio térmico com inativação”, alcançando 424 e 396 mL respectivamente. O aquecimento (60°C) favoreceu a hidrólise e o consumo da matéria orgânica presente no couro, pois o volume alcançado foi maior, de 464 mL, uma vez que a quantidade menor do reator 2 foi devido a problemas de vazamento

A produção de biogás pelo experimento “sem tratamento” (5 e 6) mostra-se inferior em comparação com os outros experimentos com couro. O volume de metano produzido é inferior, 284 e 287 mL respectivamente. Isto pode ser explicado por o couro *wet-blue* ser um produto final, onde o colágeno presente está altamente estabilizado, dificultando sua utilização pelos microrganismos para produção de metano.

No experimento “sem substrato” (7 e 8) observou-se que mesmo sem adição de substrato, houve uma geração significativa de metano, 190 e 221 mL respectivamente. Este volume representa a contribuição da solução de nutrientes e do próprio inóculo na produção de metano.

b) Caracterização do Material após Biodegradação

Os resultados da caracterização dos materiais após a biodegradação (torta e líquido filtrado) são apresentados nas Tabelas 15 e 16.

Tabela 15: Caracterização da torta obtida após a biodegradação do experimento com farelo de couro *wet-blue*

Experimento	Reator	Massa total residual (g)	Cinzas (%)	Cromo (%)	Cromo na torta (mg)
Tratamento Prévio Térmico e Inativação*	1	0,7251	43,39	10,43	75,64
	2	0,7407	44,01	10,26	76,01
Tratamento Prévio e Inativação*	3	0,8304	40,27	9,11	75,64
	4	0,8075	42,60	9,24	74,65
Sem Tratamento*	5	1,1623	32,05	6,44	74,89
	6	1,1894	33,52	6,54	77,74
Sem Substrato**	7	0,6775	43,62	8,21	55,61
	8	0,6861	44,85	8,12	55,74

* massa inicial: 1,32 g (0,59 g de couro seco e 0,73 g de SST do lodo) e 79,0 mg de cromo.

** massa inicial: 0,73 g (somento lodo foi adicionado) e 55,9 mg de cromo.

Obs: todos os valores estão em base seca.

A análise da massa total residual (Tabela 15) apresentou massas de tortas diferentes para cada experimento. O controle, experimento “sem substrato”, apresentou a menor massa residual, que em comparação com a massa alimentada, 25 mL de lodo (0,73 g), reduziu em torno de 6,5% e foi tomada como a massa residual referente ao lodo.

O experimento “prévio térmico com inativação” foi o que apresentou massa residual (Tabela 15) mais próxima ao experimento “sem substrato”. A pequena diferença de 0,05 g é a que corresponde à massa residual de couro, o que resulta em uma degradação de 91,3% da massa de couro adicionada ao reator (0,59 g) e comprova a eficácia do tratamento prévio proposto. Este residual é a massa de cinzas que coincide como o teor de cinzas do couro, conforme foi analisado na Tabela 11, aproximadamente 9,5%, evidenciando que toda proteína foi hidrolisada e degradada.

A massa residual do experimento “prévio com inativação” foi também semelhante ao controle, porém levemente superior, em torno de 0,14 g. Isto resulta em uma degradação de 76,6% da massa de couro (0,59 g) tratada adicionado ao reator. A degradação não foi tão efetiva como a do experimento anterior, o que pode ser explicado pela não utilização da temperatura ótima de ação enzimática, que por sua vez não permite a hidrólise de todas proteínas de colágeno presentes no couro.

O experimento “sem tratamento” apresentou a maior massa residual (Tabela 15) a qual subtraída da massa referente ao lodo do “experimento sem substrato” representa o couro que não foi degradado, resultando em apenas 15,7% de degradação da massa inicial adicionada ao reator (0,59 g de couro *wet-blue* seco). Isto pode ser explicado pelo fato de tratar-se de um

material curtido, onde as proteínas de colágeno estão altamente estabilizadas dificultando sua disponibilização aos microrganismos presentes no lodo.

O teor de cinzas (Tabela 15) apresentou valores distintos entre os experimentos utilizando farelo de couro, isto ocorre devido ao teor de cinzas levar em conta a massa de amostra, assim, mesmo estes experimentos possuindo mesma composição, seu teor de cinzas foi diferente. O menor teor de cinzas do experimento “sem tratamento”, mostra que ainda haviam proteínas passíveis de hidrólise e biodegradação.

Tabela 16: Caracterização do líquido filtrado após a biodegradação do experimento com farelo de couro *wet-blue*.

Experimento	Reator	Cromo (mg.L ⁻¹)	Nitrogênio (mg.L ⁻¹)
Tratamento Prévio	1	1,4	60,3
Térmico e Inativação	2	1,4	60,3
Tratamento Prévio e Inativação	3	1,4	51,7
	4	1,4	51,7
Sem Tratamento	5	1,4	34,4
	6	1,4	25,8
Sem Substrato	7	1,4	17,2
	8	1,4	17,2

O experimento controle apresentou a menor concentração de nitrogênio nos líquidos filtrados (Tabela 16), sendo esta concentração a influência do lodo. Os experimentos “prévio térmico com inativação” e “prévio com inativação” apresentaram concentrações de nitrogênio próximas entre si devido à maior hidrólise da matéria orgânica. O experimento “sem tratamento” apresentou concentração intermediária de nitrogênio, evidenciando a estabilidade do colágeno presente no couro e sua resistência à biodegradação.

No experimento “sem tratamento”, o teor de cromo (Tabela 15) é menor em percentual, pois existe maior quantidade de proteína colagênica não biodegradada. Ao comparar as massas de cromo nas tortas (Tabela 15) com a massa de cromo adicionada em cada reator, observa-se que a maior parte do cromo permanece na torta, pois no líquido filtrado encontrou-se concentrações de óxido de cromo de 1,4 mg/L (Tabela 16) para todos os reatores.

4.2.3. Experimentos Somente com Lodo Biológico de ETE de Curtume

a) Análise dos Gases Gerados

Estes experimentos foram realizados em virtude de ter sido constatada uma produção relevante de biogás na série de experimentos anterior para o caso apenas com o lodo de ETE ou “sem substrato”.

Em cada reator adicionaram-se diferentes quantidade de lodo de ETE juntamente com solução de nutrientes com a mesma concentração, avolumados a 250 mL, sem realização de algum tratamento prévio. Assim, depois de realizado o monitoramento da produção de biogás, pode-se construir o gráfico de volume acumulado de biogás *versus* tempo, conforme ilustrado pela Figura 26.

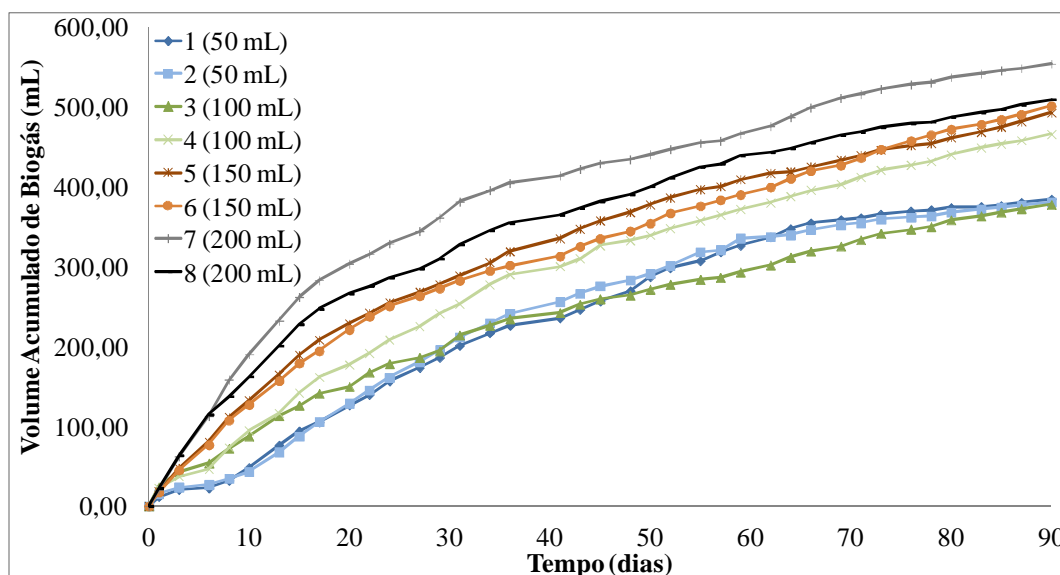


Figura 26: Volume acumulado de biogás no experimento com lodo de ETE.

Pode-se observar que inoculando somente o lodo produziu-se biogás em quantidades semelhantes ao comparado com o colágeno e com o couro *wet-blue* tratado enzimaticamente. A quantidade de lodo adicionada em cada experimento influenciou diretamente no volume e na velocidade de produção de biogás, à medida que se adicionou maior volume de lodo, aumentou o volume de biogás gerado e a velocidade com que o mesmo é produzido.

Maiores taxas de produção de biogás ocorrem nos primeiros dias, possivelmente pelo consumo da peptona e do extrato de levedura presentes na solução de nutrientes. Em torno do 30º dia de experimento a produção se torna lenta e constante, provavelmente como consequência dos microrganismos presentes no lodo se consumirem devido à falta de outro substrato (metabolismo endógeno), reduzindo assim o volume do lodo. Os experimentos com as maiores quantidades de lodo apresentaram maior volume e maior taxa de produção de biogás comparado com os experimentos com menor quantidade de lodo. Em comparação ao experimento “sem substrato”, pode ser notado um incremento na produção de biogás, referente ao aumento da quantidade de lodo adicionada (25 mL para 50 mL).

O experimento “200 mL” apresentou a maior taxa de produção com um volume produzido superior em comparação aos outros experimentos somente com lodo. Em comparação aos experimentos com colágeno e couro tratado com enzima, o volume final produzido foi inferior, porém este volume foi significativo para um experimento onde não foi adicionado um substrato específico (como colágeno ou o couro tratado) e onde não se utilizou tratamentos. O experimento apenas confinou o lodo aeróbio em um ambiente sem oxigênio, onde sua massa foi reduzida gerando biogás.

A partir das determinações das composições do biogás em cada reator, construíram-se gráficos com a composição média de cada reator *versus* tempo. As Figuras 27, 28, 29 e 30 apresentam a composição média do biogás gerado em cada experimento. No Anexo III são apresentadas as composições de cada reator.

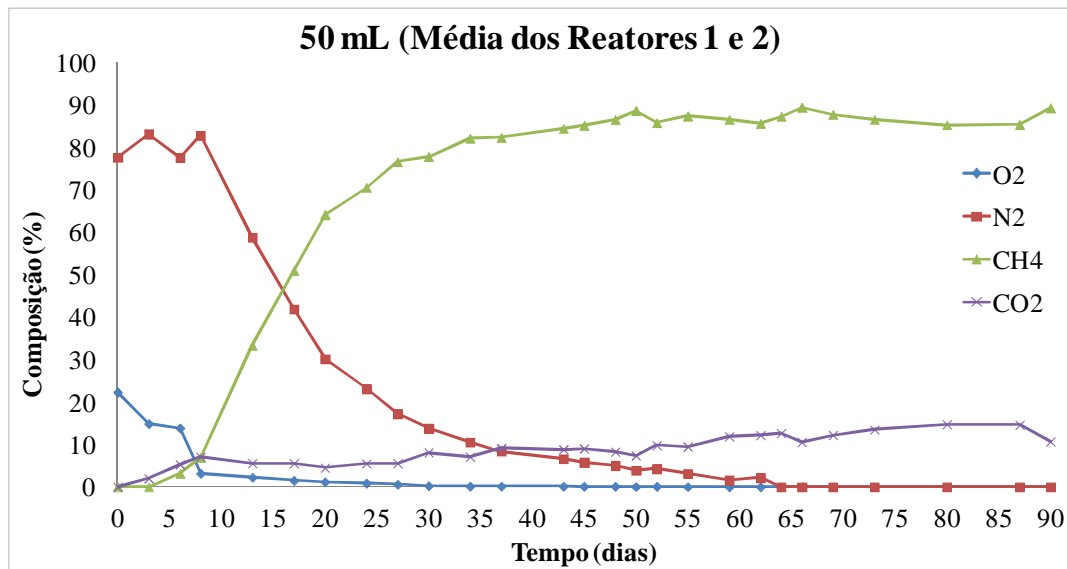


Figura 27: Perfil da composição de gases para o experimento com lodo “50 mL”.

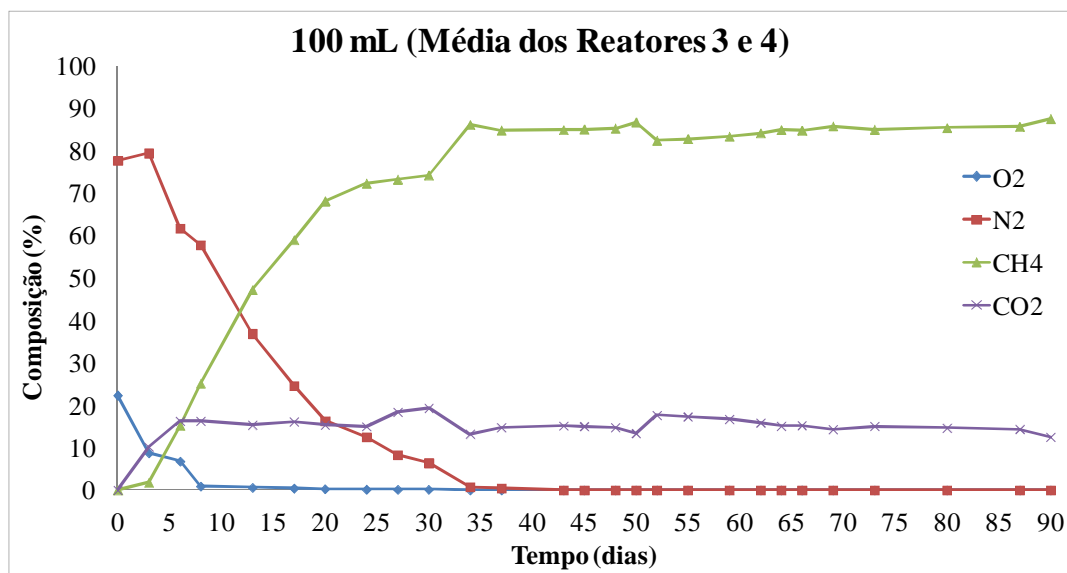


Figura 28: Perfil da composição de gases para o experimento com lodo “100 mL”.

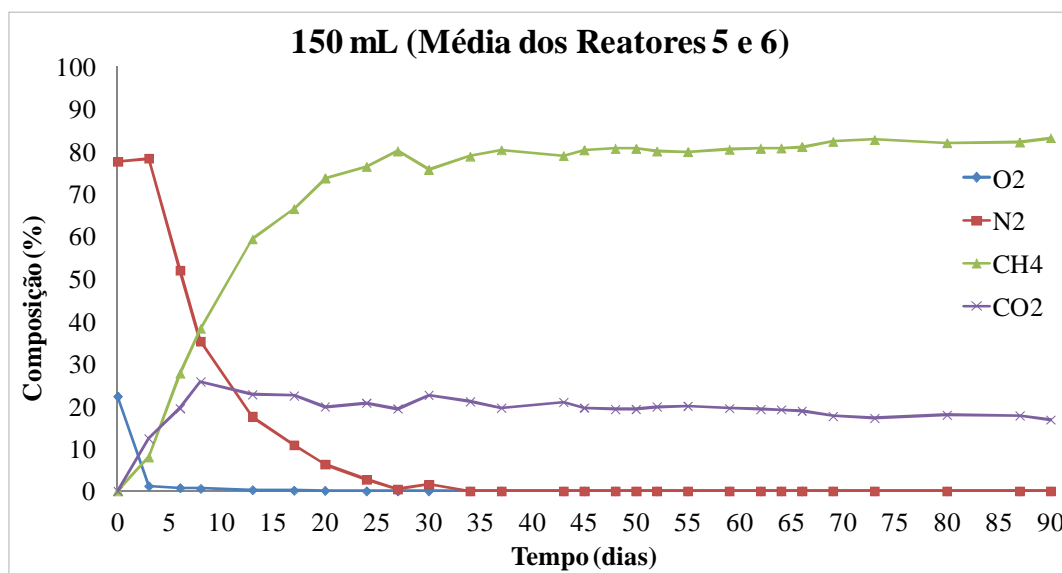


Figura 29: Perfil da composição de gases para o experimento com lodo “150 mL”.

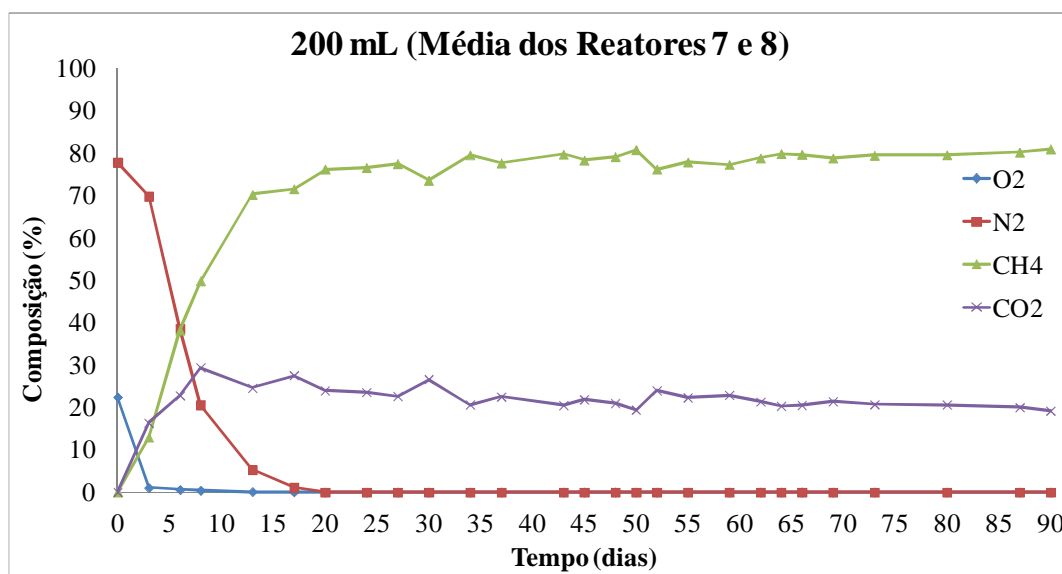


Figura 30: Perfil da composição de gases para o experimento com lodo “200 mL”.

O perfil da composição de cada experimento variou em relação ao tempo necessário para consumo de oxigênio, composição máxima de dióxido de carbono, tempo decorrido para início da produção de metano, composição máxima alcançada de metano e taxa de produção de metano. A quantidade de lodo adicionada exerceu influência nessas características. Quanto maior foi a quantidade de lodo adicionada, menor foi o tempo necessário para consumo de oxigênio, menor foi o tempo necessário para início da produção de metano e maior foi a taxa de produção de metano. Os experimentos “50 mL” e “100 mL” apresentam comportamento semelhante para a evolução da composição do biogás por eles gerado. O consumo de oxigênio em ambos ocorre de forma mais lenta em comparação aos outros experimentos (“150 mL” e “200 mL”), porém, no experimento “50 mL” o oxigênio é consumido até o 13º dia, e no experimento “100 mL” o consumo ocorre até o 8º dia.

A produção de dióxido de carbono no experimento “50 mL” ocorreu de forma lenta, e a produção de metano atingindo a fração máxima em torno de 90%. O experimento “100 mL” apresentou uma taxa de produção de dióxido de carbono levemente superior e a produção de metano chegou a uma fração máxima de 87%. Os experimentos “150 mL” e “200 mL” apresentaram a maior taxa de produção de metano dentre os experimentos somente com lodo. A fração máxima de metano alcançada pelo experimento “150 mL” foi em torno de 85%, e experimento “200 mL” atingiu 80% de fração máxima de metano.

Juntando as análises de biogás com as análises da composição de cada reator (Anexo III), foi possível a construção do gráfico de metano acumulado *versus* tempo, como apresentado na Figura 31.

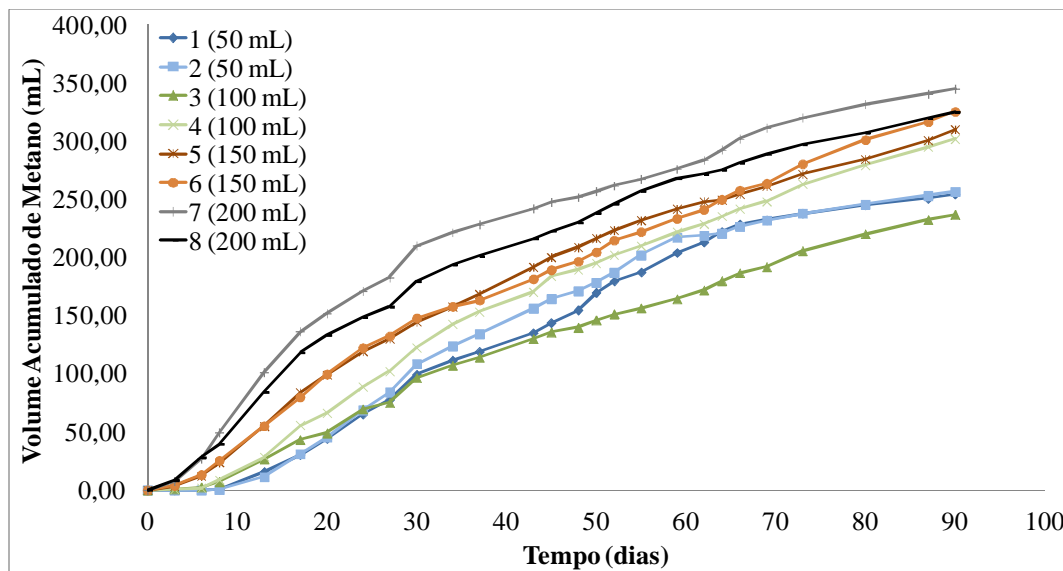


Figura 31: Volume acumulado de metano no experimento somente com lodo.

Pode-se observar que somente adicionando lodo aos reatores há uma produção considerável de metano, que aumenta a medida que a quantidade de lodo utilizada é aumentada. Em comparação com o volume de metano produzido ao utilizar colágeno e farelo de couro *wet-blue* como substratos, o maior volume produzido somente pelo lodo é inferior, cerca de 100 mL de metano a menos em relação ao couro tratado enzimaticamente e cerca de 200 mL inferior ao colágeno tratado com enzima. Porém o maior volume produzido é semelhante à produção do colágeno não tratado com enzima, e superior a produção do couro sem tratamento enzimático.

O experimento “50 mL” apresentou o menor volume de metano produzido em relação aos experimentos somente com lodo, 254 e 256 mL respectivamente. Seu volume produzido foi levemente superior ao experimento “sem substrato”, onde se utilizou 25 mL de lodo.

A produção do experimento “100 mL” apresentou um volume de metano levemente superior ao experimento “50 mL”, 236 e 301 mL respectivamente. As diferenças entre os reatores devem-se a eventuais vazamentos nos reatores.

O volume de metano produzido no experimento “150 mL” foi levemente superior ao experimento “100 mL”, produzindo 309 e 324 mL respectivamente. Este volume produzido é o segundo maior dos experimentos somente com lodo, sendo levemente inferior à produção

do colágeno não tratado com enzima, porém é superior quando comparado com a produção do couro sem tratamento enzimático.

O experimento “200 mL” apresentou o maior volume de metano produzido somente com lodo biológico de ETE de curtume, 344 e 324 mL respectivamente. Este volume é semelhante à produção do colágeno não tratado com enzima, mas é inferior aos resultados obtidos quando se utilizou colágeno e couro tratado com enzima como substrato. .

A solução de nutrientes apresenta a mesma concentração em todos os experimentos, apresentando a mesma influência na produção de metano, mostrando assim, que a quantidade de lodo adicionada aumenta o volume de metano produzido.

b) Caracterização do Material após Biodegradação

Os resultados da caracterização dos materiais após a biodegradação (torta e líquido filtrado) são apresentados nas Tabelas 17 e 18.

Tabela 17: Caracterização da torta obtida após a biodegradação do experimento com lodo de ETE.

Experimentos	Reator	Massa total residual (g)	Cinzas (%)	Cromo (%)	Cromo na torta (mg)
50 mL*	1	1,2275	50,94	8,38	102,8
	2	1,2140	49,64	8,18	99,3
100 mL**	3	2,3990	48,07	8,36	200,6
	4	2,3314	47,47	8,66	201,8
150 mL***	5	3,7424	51,69	8,58	320,9
	6	3,7211	52,66	8,46	314,7
200 mL****	7	5,3579	53,42	8,14	436,3
	8	5,1741	53,06	8,38	433,8

* massa inicial: 1,46 g de SST do lodo e 111,9 mg de cromo.

** massa inicial: 2,92 g de SST do lodo e 223,7 mg de cromo.

*** massa inicial: 4,38 g de SST do lodo e 335,6 mg de cromo.

**** massa inicial: 5,83 g de SST do lodo e 447,5 mg de cromo.

Obs: todos valores estão em base seca.

A análise da massa total residual (Tabela 17) apresentou massas de tortas diferentes para cada experimento, devido as quantidades diferentes de lodo adicionados. Porém, em todos os reatores observou-se uma redução da massa de lodo adicionado inicialmente (volume adicionado de lodo multiplicado por seu SST da Tabela 12) em torno de 15%, evidenciando que a quantidade de lodo adicionada não possui efeito sobre a redução da massa do mesmo.

O teor de cinzas permaneceu similar para todos os experimentos, ficando em média em 50%. Este resultado é esperado já que a composição do lodo não é alterada, pois o lodo utilizado em cada experimento difere apenas nas quantidades adicionadas.

Tabela 18: Caracterização do líquido filtrado obtido após a biodegradação do experimento com lodo de ETE.

Experimentos	Reator	Cromo (mg.L⁻¹)	Nitrogênio (mg.L⁻¹)
50 mL	1	1,7	51,70
	2	1,5	43,08
100 mL	3	1,7	86,16
	4	1,5	77,55
150 mL	5	1,2	77,55
	6	1,2	86,16
200 mL	7	1,5	129,24
	8	1,5	129,24

A concentração de nitrogênio no líquido filtrado (Tabela 18) apresentou resultados diferentes para cada quantidade de lodo adicionado. O experimento “50 mL” apresentou concentração de nitrogênio em torno de 50 mg/L. Os experimentos “100 mL” e “150 mL” apresentaram uma concentração maior de nitrogênio, em torno de 80 mg/L. E o experimento “200 mL” apresentou a maior concentração de nitrogênio, 129 mg/L. Pode-se observar que a quantidade de lodo adicionado exerce influência na concentração de nitrogênio, porém, quando comparada essa concentração com a caracterização do lodo (Tabela 12), ocorre redução desta concentração.

O teor de cromo (Tabela 17) para todos reatores permaneceu semelhante em torno de 8,4%. Este resultado é semelhante ao teor de cromo da caracterização do lodo, e levemente superior pois a massa de lodo é reduzida. Comparando a massa de cromo da torta (Tabela 17) com a massa de cromo adicionado, percebe-se que a maior parte do cromo permanece na torta, já que a concentração de cromo no líquido filtrado permanece igual aos experimentos anteriores, sempre abaixo de 1,7 mg/L (Tabela 18). As diferenças entre as massas de cromo adicionadas e as massas de cromo nas tortas devem-se a erros durante a realização da análise de teor de cromo e durante o processo de titulação desta análise.

4.3. Análise do Questionário das Visitas à Aterros

Analisando as respostas obtidas das visitas aos aterros de resíduos perigosos, pode-se observar que grande parte destes aterros possui características em comum, como tipo de resíduos dispostos e recebidos, período de fundação do aterro e principalmente seus aspectos de construção. Todos os aterros visitados possuem controle das quantidades e tipos de resíduos recebidos, um ou mais funcionários responsáveis pelo controle e monitoramento das valas, da coleta de chorume e do recebimento e disposição de resíduos.

No total, foram visitados oito aterros da região do Vale dos Sinos e da Região Metropolitana de Porto Alegre. Em cada visita preencheu-se um questionário sobre características do aterro, conforme mostra o Anexo IV.

Os aterros de resíduos industriais perigosos possuem ano fundação e início da disposição entre 1992 a 2003. Estas datas são posteriores à data da norma brasileira que regula a construção deste tipo de aterro (NBR 10.157/87), assim, todos apresentam sistema de impermeabilização iguais, constituídos principalmente de argila compactada e geomembrana. A diferença encontrada reside em valas atuais, iniciadas em torno de 2010, que apresentam sistema duplo de impermeabilização de fundo, aumentando a segurança e podendo detectar possíveis vazamentos da primeira camada de impermeabilização, proporcionando tempo para tomada de ação corretiva antes da contaminação do lençol freático.

A presença de cobertura das valas em operação foi verificada em cinco aterros. Esta cobertura (telhado) apresenta importância durante o preenchimento da vala até o selamento, evitando que chuvas lixivem na massa de resíduos e aumentem o volume de chorume. Uma característica extremamente importante deste telhado, é ele ser em formato de arco, indo do chão de uma lateral da vala até o chão da outra lateral, diminuindo a chuva carregada pelo vento até a massa de resíduos e possibilitando uma melhor operação e preenchimento da vala.

Outro ponto observado foi a situação atual do aterro, se está em operação, fechado ou em processo de desmanche. Dos oito aterros, cinco ainda estão em operação, recebendo resíduos e os dispostos em valas. Outros dois estão fechados e apenas um está em processo de desmanche, os resíduos estão sendo retirados e enviados para coprocessamento em empresas terceirizadas.

O sistema de drenagem dos gases produzidos nos aterros também foi avaliado. Todos os aterros apresentam a mesma configuração para o sistema de drenagem de gases, tubos verticais enterrados na massa de resíduos. Ainda, nenhum realiza monitoramento do gás gerado, sendo este liberado na atmosfera.

As Tabelas 19 e 20 apresentam um resumo do questionário para todos os aterros.

Tabela 19: Principais respostas do questionário para cada aterro.

Característica \ Aterros	A	B	C	D	E	F	G	H
Ano de Fundação	1998 a 2000	1995 a 1998	± 1990	± 1999	± 2000	2003	1992	± 2000
Recebimento de Resíduos (m ³ /mês)	0	250	30	10 mil	14 mil	1500 a 2000	0	0
Número de Valas	4 Valas	3 Valas	6 Valas	24 Valas	20 Valas	4 Valas	7 Valas	4 Valas
Situação das Valas	2 valas seladas à ± 13 anos. 2 valas em desmanche	1 vala selada à 12 anos. 1 vala selada à 8 anos. 1 vala aberta.	5 valas seladas, de 20 a 3 anos. 1 vala em operação	23 valas seladas, de 13 anos a 1 ano. 1 vala em operação.	19 valas seladas, de ± 13 anos. 1 vala em operação.	4 valas em operação. Licença para construção de mais 1 vala.	6 valas seladas, em torno de 18 anos. 1 vala aberta.	4 valas seladas, em torno de 13 anos.
Situação do Aterro	Em Desmanche	Operando	Operando	Operando	Operando	Operando	Parado	Encerrado
Capacidade do Aterro (m ³)	± 200 mil	18 mil	11 mil	> 2 milhões	> 2 milhões	± 210 mil	55 mil	± 200 mil
Forma de Disposição dos Resíduos	Misturados e Separados	Misturados	Misturados e Separados	Misturados	Misturados	Misturados	Misturados	Misturados
Volume de Chorume Gerado (m ³ /mês)	10	7	< 5	4 a 5	± 1800	200	± 210	± 200
Frequência de Coleta	Mensal	2 por mês	Contínua	Semanal	Diária	Mensal	Contínua	Semanal
Tratamento do Chorume	Terceiros	ETE Própria	ETE Própria	Reciclado	ETE Própria	Terceiros	ETE Própria	ETE Própria
Monitoramento de Águas Subterrâneas	17 Pontos	4 Pontos	4 Pontos	10 Pontos	35 Pontos	11 Pontos	8 Pontos	4 Pontos
Evidência de Infiltração de Água no Aterro	Sim	Não	Não	Não	Não	Não	Não	Sim
Realiza Aproveitamento de Resíduos	Sim	Sim	Sim	Sim	Não	Não	Sim	Não

Tabela 20: Respostas dos resíduos já dispostos e dos atualmente recebidos e dispostos.

Característica \ Aterros	A	B	C	D	E	F	G	H
Resíduo já disposto:								
• Farelo de Rebaixadeira	X	X			X	X	X	X
• Lodo de ETE		X	X	X	X	X	X	X
• Aparas Caleiradas			X		X			
• Aparas de Couro <i>Wet-blue</i>		X	X		X	X	X	X
• Aparas de Couro Semi-Acabado	X	X			X	X	X	
• Aparas de Corte (Couro Acabado)		X			X	X	X	
• Resíduos de Fábrica de Calçados	X	X		X	X	X	X	
• Outros	X		X	X	X	X	X	X
Resíduos Atualmente Recebidos/Dispostos								
• Farelo de Rebaixadeira					X	X		
• Lodo de ETE		X	X	X	X	X		
• Aparas Caleiradas					X			
• Aparas de Couro <i>Wet-blue</i>		X			X	X		
• Aparas de Couro Semi-Acabado		X			X	X		
• Aparas de Corte (Couro Acabado)		X			X	X		
• Resíduos de Fábrica de Calçados				X	X	X		
• Outros				X	X	X		

Em relação aos resíduos já dispostos e os atualmente recebidos, a Tabela 21 apresenta números comparativos entre estes fatores.

Tabela 21: Resíduos já disposto e atualmente dispostos.

Resíduos	Nº Aterros onde foram dispostos	Nº Aterro onde atualmente dispõem
Farelo de rebaixadeira.	6	2
Lodo de ETE.	7	5
Aparas caleiradas.	2	1
Aparas de couro <i>wet-blue</i> .	6	3
Aparas de couro semi-acabado.	5	3
Aparas de corte (acabado).	4	2
Resíduos de fábrica de calçados.	6	3
Outros	7	3

Pode-se observar que o farelo do rebaixamento do couro curtido com cromo é o resíduo que apresentou maior redução de disposição, dos cinco aterros onde eram dispostos farelo de rebaixamento, apenas dois continuam recebendo e dispondo este material. Isto deve-se à novas tecnologias para utilização deste resíduo, como por exemplo, sua utilização para produção de fertilizantes.

O lodo de ETE continua sendo o material mais depositado, não está sendo recebido somente nos três aterros que estão fechados e em processo de desmanche. Este lodo continua sendo disposto pois apresenta grande periculosidade, devido à presença de metais pesados, e também por não apresentar utilidade e custo elevado de tecnologias para seu tratamento.

Aparas caleiradas apresentaram redução de disposição, mas pode-se observar que não eram dispostas na maioria dos aterros. Isto se deve ao fato deste resíduo não apresentar periculosidade, pois se trata de pele não curtida que pode ser transformada em alimento para cães e gelatina ou outro destino.

Aparas de couro *wet-blue* apresentaram uma grande redução em sua disposição, apenas metade dos seis aterros que realizavam sua disposição continuam recebendo o mesmo e dispondo. Este resíduo apresenta composição semelhante ao farelo do rebaixamento, assim, o processo que transforma o farelo pode também utilizar estas aparas como matéria-prima.

Aparas de couro semi-acabado e aparas de corte (couro acabado de curtume) continuam sendo dispostos pelo mesmo número de aterros. A diferença de dois aterros a menos deve-se aos aterros que estão fechados e em desmanche, logo, este resíduo continua tendo o mesmo destino.

Resíduos de fábrica de calçados também continuam sendo dispostos pelos mesmos aterros. Estes resíduos são aparas de couro acabados com e sem cobertura/estampa, restos de calçados, espumas, solas de calçados, palmilhas, borrachas, panos e papéis.

Em outros resíduos enquadram-se resíduos do setor metalúrgico, borras de tintas, resíduos metal/mecânico, escória, resíduos farmacêuticos. Pode-se observar que houve uma diminuição de aterros que dispõem estes resíduos, porém, dentre os aterros visitados, apenas

um deles não apresentava resíduos da indústria coureira como sua maior quantidade recebimento e disposição.

Em relação à produção, coleta e tratamento do chorume gerado por cada aterro, pode-se observar algumas diferenças. Cinco aterros apresentam coleta direta do aterro, o chorume é bombeado do aterro para caminhão tanque ou ETE, ou então a coleta ocorre de forma contínua. Três aterros apresentam um tanque de coleta e estocagem de chorume, localizado abaixo do nível do fundo do aterro onde o chorume corre continuamente, ao atingir um volume máximo o chorume deste tanque é transferido para tratamento através de um caminhão tanque.

O volume gerado de chorume depende do tipo e quantidade de material disposto. A Tabela 22 apresenta o volume de chorume gerado pelos aterros.

Tabela 22: Volume de chorume gerado por cada aterro.

Volume Chorume	Número de Aterros
< 5 m ³ /mês	2
6 a 20 m ³ /mês	2
± 200 m ³ /mês	3
> 1000 m ³ /mês	1

Pode-se observar que dois aterros geram menos de 5 m³ de chorume por mês, um deles devido ao seu pequeno tamanho e material com baixo teor de umidade e o outro devido ao material disposto (resíduo metalúrgico). Outros dois aterros apresentam uma geração de 6 a 20 m³ de chorume por mês, apresentando um maior tamanho, porém o lodo disposto é seco em leitos de secagem e apresenta baixa umidade. Três aterros geram em torno de 200 m³ de chorume por mês e apenas um deles apresenta uma geração de chorume com volume maior de 1000 m³ por mês. Aterros que recebem diversos tipos de resíduos, principalmente resíduos de curtumes como lodos centrifugados e restos de couro, apresentam uma elevada produção de chorume devido à biodegradação microbiana, processos químicos e físicos e umidade presente nos resíduos. Dentre estes aterros, três apontaram a existência de infiltração de água, devido ao aumento do volume de chorume gerado em períodos de chuva.

O tratamento do chorume ocorre em locais diferentes, cinco aterros possuem estação de tratamento de efluentes própria e tratam o chorume que geram, dois aterros enviam seu chorume gerado para ETE de terceiros e apenas um dos aterros recicla o chorume. Este reciclo é devido ao baixo volume de chorume gerado e à característica de baixa umidade do resíduo disposto. O reciclo é realizado através da disposição do chorume sobre os resíduos da vala que está em operação, sendo todo o chorume absorvido por este resíduo extremamente seco.

Cada aterro possui uma frequência distinta de coleta do chorume, conforme apresenta a Tabela 23.

Tabela 23: Frequência de coleta de chorume em cada aterro.

Frequência Coleta de Chorume	Número de Aterros
Contínua	2
Diária	1
1 Vez por Semana	2
1 Vez por Mês	2
2 Vezes por Mês	1

A coleta de chorume é realizada normalmente por caminhões tanques que recolhem o chorume do tanque coletor ou diretamente do aterro e descarregam na ETE do próprio aterro ou de terceiros, com excessão de dois curtumes que possuem sistema integrado que drena o chorume do aterro diretamente para suas ETEs. A coleta contínua de chorume é também chamada de “sangria”, o sistema de coleta de chorume instalado na base do aterro guia o chorume até uma tubulação que leva o chorume continuamente para a ETE. Deve-se perceber que a frequência de coleta pode variar (exceto para a coleta contínua), pois sempre é acompanhado o nível do chorume no tanque coletor e no aterro, e caso esteja elevado, o mesmo é drenado.

Os aterros visitados possuem diferentes capacidades, a Tabela 24 apresenta o volume aproximado de resíduos já dispostos.

Tabela 24: Capacidade de cada aterro.

Capacidade dos Aterros	Número de Aterros
< 20 mil m ³	2
21 a 60 mil m ³	1
200 a 250 mil m ³	3
> 2 milhões m ³	2

Os dois aterros com capacidade superior a 2 milhões de m³ possuem uma grande área para criação de novas valas, sendo que esta capacidade informada corresponde aproximadamente ao volume de resíduos já disposto. Alguns dos outros aterros apresentam ainda uma pequena área para construção de novas valas.

O monitoramento das águas subterrâneas é realizado por todos os aterros e segue em conformidade com a norma brasileira NBR 15.495-1/2007, apresentando sempre no mínimo 1 poço a montante e 3 poços a jusante do aterro. A Tabela 25 apresenta o número de pontos analisados por cada aterro. Quanto maior o aterro, maior a quantidade de pontos de monitoramento.

Tabela 25: Pontos de monitoramento de aquífero de cada aterro.

Pontos de Monitoramento	Número de Aterros
1 a 10 pontos	5
11 a 20 pontos	2
21 a 35 pontos	1

Capítulo 5

Conclusões e Considerações Finais

Neste trabalho foi realizado um estudo sobre produção de biogás a partir de resíduos sólidos de curtumes sem e com emprego de tratamento enzimático prévio e foi feito um levantamento de condições de instalação e operação de aterros de resíduos industriais perigosos localizados nos arredores de Porto Alegre que recebem resíduos de curtumes, através de aplicação de um questionário. Os experimentos apresentaram resultados promissores, principalmente a geração de biogás com farelo de couro *wet-blue* tratado previamente com enzima. A análise dos questionários revelou muitas características em comum entre os aterros, mas também mostrou diferenças tanto em aspectos construtivos como em sua operação.

Nos experimentos com colágeno, concluiu-se que o tratamento enzimático prévio térmico apresentou a maior efetividade, aumentando em 78,3% o volume de biogás produzido quando comparado com o colágeno não tratado, e em 76,5% o volume de metano produzido. Porém, pode-se observar que a enzima utilizada após realizar uma hidrólise previa do resíduo retarda o início da produção de biogás entre 14 a 34 dias, devido a sua ação sobre os microrganismos do lodo adicionado que são os agentes da biodegradação. A composição máxima de metano para todos estes experimentos com colágeno ficou por volta de 90%, e houve diferença apenas no tempo necessário para a produção do gás ter início.

A análise da torta após finalizado o experimento mostrou que todos experimentos apresentaram massa sólida final semelhante (lodo), a qual reduziu em torno de 30% após 120 dias, onde a maior parte do cromo permaneceu, pois no líquido filtrado a concentração de cromo foi inferior a $1,9 \text{ mg.L}^{-1}$.

Os experimentos com farelo de couro *wet-blue* apresentaram resultados promissores. O pré-tratamento enzimático térmico do couro com inativação da enzima comercial propiciou os melhores resultados, aumentando em 58% a produção de biogás em relação ao couro não tratado, e em 62,4% o volume produzido de metano. A inativação apresentou o efeito esperado, não retardando o início da produção. A composição máxima de metano permaneceu em torno de 90% para todos experimentos, diferindo apenas no tempo necessário para atingir este máximo.

A partir da análise da torta, concluiu-se que o pré-tratamento enzimático térmico com inativação aumentou a degradação do couro de 15,7% (não tratado) para 91,3%, representando uma degradação praticamente total da fração orgânica, restando apenas minerais como cromo. A concentração de cromo no líquido filtrado permaneceu inferior a 1,4 mg.L⁻¹, mostrando novamente que praticamente todo cromo permaneceu na torta.

Com a análises destes resultados, concluiu-se que as melhores condições de tratamento prévio do farelo de couro *wet-blue* com a enzima PE-555 foram: temperatura de 60°C, pH ajustado em 9,0, tempo de tratamento de 3 horas, concentração de enzima de 10% em relação à massa de couro, e inativação da enzima após o tratamento através de choque térmico atingindo a temperatura de 90°C.

Esta metodologia aplicada em couros para produção de biogás atingiu os resultados esperados, aumentando a produção de biogás e metano, reduzindo o tempo necessário para o couro ser degradado e, reduzindo significativamente a massa de resíduo. Mesmo que os resíduos sólidos residuais da biodegradação (induzida) fossem encaminhados para ARIPs, sua massa em comparação à inicial seria significativamente inferior, requerendo um menor espaço, aumentando a vida útil dos aterros.

Nos experimentos somente com lodo, concluiu-se que à medida que uma maior quantidade de lodo é utilizada, aumentou o volume de biogás e metano produzidos, levando à produção de biogás com metano a 90%, e à redução da massa inicial de lodo em torno de 15% em 90 dias. A adição de 200 mL de lodo levou a uma geração de biogás 17% inferior em comparação com o melhor resultado dos experimentos com couro.

Quanto ao inventário sobre as condições e características de aterros de resíduos industriais perigosos, pode-se concluir que todos estão de acordo com a norma brasileira ABNT NBR 10.157/87. Estes possuem sistema de impermeabilização composto por argila e geomembranas, realizam coleta e tratamento de lixiviados e, monitoram as águas subterrâneas.

Dentre os resíduos dispostos, o farelo do rebaixamento de couro apresentou a maior redução de disposição nos últimos 10 anos, e o resíduo que continua sendo o mais disposto é o lodo cromado. Pode-se concluir também que o volume de chorume produzido está diretamente relacionado com o tipo e composição do resíduo disposto no aterro.

A grande dificuldade dos aterros encontra-se na necessidade de construção de novas valas, pois os resíduos continuam sendo produzidos em grandes quantidades e a maior parte acaba destinada para os aterros. O desenvolvimento de tecnologias para tratamento ou apenas diminuição do volume destes resíduos são visadas pelos aterros, já que a construção de novas valas ou aterros é um processo extremamente caro, envolve órgãos ambientais e leis, necessitando de um longo tempo até o início da disposição.

O objetivo do estudo de avaliar a geração de biogás por resíduos sólidos de curtumes foi alcançado, mostrando que o pré-tratamento enzimático térmico e a digestão do lodo biológico cromado são alternativas de tratamento para os resíduos sólidos de curtumes (restos de couros curtidos e lodos biológicos de ETEs). O tratamento enzimático prévio não apresenta uma aplicação industrial no seu atual estado, pois a quantidade de enzima necessária é alta, tornando o processo ainda caro. Assim, estudos adicionais para redução da quantidade utilizada de enzima e testes com outras enzimas ou microrganismos diretamente são

necessários, como também, processos para recuperação do cromo presente na torta residual ou opções para disposição deste material.

5.1. Sugestões para Trabalhos Futuros

Sugere-se para trabalhos futuros dentro desta linha de pesquisa:

- Redução da quantidade de enzima utilizada no tratamento prévio, determinação da atividade enzimática residual após o tratamento, bem como testes com outras enzimas, ou microrganismos diretamente para redução do tempo de tratamento;

- Utilização de couros de diferentes etapas do processo de produção em curtumes e couros com outros tipos de curtimento como substratos;

- Realização e desenvolvimento de pré-tratamento enzimático no lodo;

- Análise das rotas metabólicas do processo de digestão anaeróbia do couro tratado e não tratado;

- Realização de estudos para utilização da torta cromada obtida, como recuperação do cromo;

- Utilização de métodos de análise mais sensíveis para determinação da produção de sulfeto de hidrogênio durante a digestão anaeróbia;

- Estudo da possibilidade de utilização e purificação do biogás gerado;

- Investigação da possibilidade de construção de biorreator anaeróbio para produção de biogás através de resíduos de couro tratado previamente.

Referências Bibliográficas

ABREU, M. A.; *Reciclagem do Resíduo de Cromo da Indústria do Curtume como Pigmentos Cerâmicos*. Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

AFTAB, M. N.; HAMEED, A.; IKRAM-UL-HAQ; CHEN, R. –S.; *Biodegradation of Leather Waste by Enzymatic Treatment*. The Chinese Journal of Process Engineering, vol. 6, n. 3, pg. 462-465, 2006.

ALVES, C. R.; BUZIN, P. J. W. K.; HECK, N. C.; SCHNEIDER, I. A. H.; *Utilization of Ashes Obtained from Leather Shaving Incineration as a Source of Chromium for the Production of HC-FeCr Alloy*. Minerals Engineering, vol. 29, pg. 124-126, 2012.

AMARAL, L. A.; *Alternativas para o Tratamento de Resíduos de Couro Curtido ao Cromo – Hidrólise Enzimática e Ação Bacteriana*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. *Standard Test Method for Total Ash in Leather: ASTM D2617-12*. 2 pg., West Conshohocken, United States, 2012.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. *Standard Test Method for Chromic Oxide in Leather (Perchloric Acid Oxidation): ASTM D2807-93(2009)*. 4 pg., West Conshohocken, United States, 2010.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. *Standard Test Method for Nitrogen Content (Kjeldahl) and Hide Substance Content of Leather, Wet Blue and Wet White: ASTM D2868-10*. 5 pg., West Conshohocken, United States, 2010.

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. *Tratamento e Disposição Final de RSS*. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/cc06fe004745928b9ad8de3fbc4c6735/Tratamento+e+Disposi%C3%A7%C3%A3o+Final.pdf?MOD=AJPERES>. Acessado em 10/10/2013.

AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C. A. L.; FORESTI, E.; SANTOS, M. L. F.; MONTEGGIA, L. O.; *Metodologias para Determinação da Atividade Metanogênica*

Específica (AME) em Lodos Anaeróbios. Eng. Sanit. Ambient., vol. 12, n. 2, pg. 192-201, 2007.

AQUIM, P. M.; *Gestão em Curtumes: Uso Integrado e Eficiente da Água*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. *Apresentação de Projetos de Aterros Sanitários de Resíduos Sólidos Urbanos: NBR 8419:1992*. 7 pg., Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. *Apresentação de Projetos de Aterros Controlados de Resíduos Sólidos Urbanos: NBR: 8849:1985*. 9 pg., Rio de Janeiro, 1985.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. *Resíduos Sólidos: Classificação: NBR 10.004:2004*. Pg.2-5, Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. *Aterros de resíduos perigosos - Critérios para projeto, construção e operação: NBR 10157:1987*. 13 pg., Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. *Peles e Couro – Determinação do Teor de Matéria Volátil: NBR 11029:2012*. 3 pg., Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. *Couro – Banho residual de curtimento e recurtimento – Determinação do teor de óxido de cromo III: NBR 13341:2010*. 6 pg., Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. *Aterros de Resíduos Não Perigosos – Critérios para Projeto, Implantação e Operação: NBR 13896:1997*. 12 pg., Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. *Couro – Banho Residual e Efluente Líquido – Determinação do Teor de Sólidos Dissolvidos, Dissolvidos Fixos e Dissolvidos Voláteis: NBR 14550:2000*. 3 pg., Rio de Janeiro, 2000.

BAJZA, Ž.; VRČEK, V.; *Thermal and Enzymatic Recovering of Proteins from Untanned Leather Waste*. Waste Management, vol. 21, n. 1, pg. 79-84, 2001.

BANJADE, S.; *Anaerobic/Aerobic Digestion for Enhanced Solids and Nitrogen Removal*. Dissertação de Mestrado, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, United States, 2008.

BARCELOS, B. R.; *Avaliação de Diferentes Inóculos na Digestão Anaeróbia da Fração Orgânica de Resíduos Sólidos Domésticos*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

BARLAZ, M. A.; SCHAEFER, D. M.; HAM, R. K.; *Bacterial Populations Development and Chemical Characteristics of Refuse Decomposition in a Simulated Sanitary Landfill*. Environmental Microbiol., vol. 55, pg. 55-65, 1989.

BECK, C. G.; ARAÚJO, A. C.; CÂNDIDO, G. A.; *Problemática dos Resíduos Sólidos Urbanos do Município de João Pessoa: Aplicação do Modelo P-E-R*. Qualit@s Revista Eletrônica, vol. 8, n. 3, 2009.

BRASIL. Lei n. 12.305, de 02 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, 3 ago. 2010.

BIDONE, F. R. A., POVINELLI, J.; *Conceitos básicos de resíduos sólidos*. 1. Ed. São Carlos: EESC, 1999.

BUCKMAN LABORATORIES; *Advances in Stabilised Enzymes for Leather Processing*. SLTC, SA Convention, 2007. Disponível em: http://www.buckman.com/images/stories/Leather/techpapers/june_07_alca.pdf, Acessado em: 10/10/2013.

BRUMMELER, E. T.; *Dry Anaerobic Digestion of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste*. Tese de Doutorado, Universidade Agrícola de Wageningen, Holanda, 1993.

CABEZA, L. F.; TAYLOR, M. M.; BROWN, E. M.; MARMER, W. N.; *Influence of Pepsin and Trypsin on Chemical and Physical Properties of Isolated Gelatin from Chrome Shavings*. Journal of the American Leather Chemists Association, vol. 92, n. 8, pg. 200-207, 1997.

CALDAS, Á. S.; *Geração de metano devido à digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos - estudo de caso do Aterro Sanitário Metropolitano Centro*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

CALLADO, N. H.; FORESTI, E.; *Resistência a Toxicidade em um Reator Anaeróbio de Manta de Lodo (UASB) Submetido ao Aumento da Concentração de Sulfato no Afluente*. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997, Foz do Iguaçu. Foz do Iguaçu: ABES, 1997

CAMPOS, J. R.; *Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição controlada no solo*. Rio de Janeiro, ABES-PROSAB. 464 pg., 1999.

CASTILHOS JR., A. B.; *Resíduos Sólidos Urbanos: Aterro Sustentável para Municípios de Pequeno Porte*. 294 pg., Rio de Janeiro, 2003. Projeto PROSAB.

CASTRO, I. A.; *Resíduo de Couro "Wet-blue" Após a Extração do Cromo: Uso como Fertilizante Nitrogenado em Plantação de Eucalipto*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

CHABAANE, L.; TAHIRI, S.; ALBIZANE, A.; KRATI, M. E.; CERVERA, M. L.; DE LA GUARDIA, M.; *Immobilization of Vegetable Tannins on Tannery Chrome Shavings and Their Use for Removal of Hexavalent Chromium from Contaminated Water*. Chemical Engineering Journal 174, pg. 310-317, 2011.

CHERNICHARO, C. A. L.; *Reatores Anaeróbios/Carlos Augusto De Lemos Chernicharo – 2.Ed.* Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária E Ambiental – UFMG, 1997. p.380 – (Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias; 5).

COOPER, M.; GUTTERRES, M.; MARCÍLIO, N.; *Environmental Developments and Researches in Brazilian Leather Sector*. Journal of the Society of Leather Technologies and Chemists, vol. 95, pg. 243-249, 2011.

COVINGTON, A.D.; PAUL, R.G.; YAGOUB, S.; *Biodegradation of Solid Leather Wastes*. Cuoio, Pelli, Materie Concianti, vol. 79, n. 4, pg. 187-195, Itália, 2003.

CREA-PR; *Guia para Elaboração de Projetos de Aterros Sanitários para Resíduos Sólidos Urbanos*. Série de Publicações Temáticas do CREA-PR, vol. 2, 2009. Disponível em: http://www.crea-pr.org.br/crea3/html3_site/doc/manuais/aterros_volumeII.pdf, Acessado em: 10/10/2013.

CUNHA, C. J.; *O Programa de Gerenciamento dos Resíduos Laboratoriais do Depto de Química da UFPR*. Quim. Nova, vol. 24, n. 3, pg. 424-427, 2001.

CUSSIOL, N. A. M.; *Sistema de gerenciamento interno de resíduos sólidos de serviços de saúde: estudo para o Centro Geral de Pediatria de Belo Horizonte*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2000.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A.; *Resíduos Sólidos de Curtumes como Adsorventes para a Remoção de Corantes em Meio Aquoso*. Química Nova, vol. 28, n. 3, pg. 433-437, 2005.

DAUDT, R. H. S.; GRUSZYNSKI, C.; KÄMPF, A. N.; *Uso de Resíduos de Couro Wet-blue como Componente de Substrato para Plantas*. Ciência Rural, vol. 37, n. 1, pg. 91-96, 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*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2012.

DETTMER, A.; SANTOS, R. S. O.; ANJOS, P. S.; GUTTERRES, M.; *Protein Extraction From Chromium Tanned Leather Wastes by Bacillus Subtilis Enzymes*. In: Anais do XXXII Congresso da IULTCS, Istanbul, 2013.

DHAYALAN K.; FATHIMA N. N.; GNANAMANI A.; RAO J. R.; NAIR B. U.; RAMASAMI T.; *Biodegradability of Leathers Through Anaerobic Pathway*. Waste Management, vol. 27, n. 6, pg. 760-767, 2007.

DIETZ, W. A. *Response Factors for Gas Chromatographic Analyses*. Journal of Gas Chromatography, vol. 5, n. 2, p. 68-71, 1967.

FARQUHAR, G. J.; ROVERS, F. A.; *Gas Production During Refuse Decomposition*. Journal of Water Air and Soil Pollution, vol. 2, n. 4, pg. 483-495, 1973.

FEAM – FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. *Orientações Básicas para a Operação de Aterro Sanitário*. Belo Horizonte, 2006.

FEPAM – FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIZ ROESSLER. *Inventário Nacional de Resíduos Industriais*. 2003.

FERRARI JÚNIOR, M. J.; *Tratamento de Efluentes Líquidos de Curtumes Utilizando um Sistema UASB – Lodos Ativados com Aeração Intermitente*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1996.

FERREIRA, M. J.; ALMEIDA, M. F.; PINHO, S. C.; SANTOS, I. C.; *Finished Leather Waste Chromium Acid Extraction and Anaerobic Biodegradation of the Products*. Waste Management, vol. 30, n. 6, pg. 1091-1100, 2010.

FISCH, J.; *Redução do Desperdício Sob Ponto de Vista Ambiental*. Revista do Couro, Novo Hamburgo, n. 110, pg. 32-323, 1995.

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; VAN HAANDEL, A.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P. F. F.; *Fundamentos do Tratamento Anaeróbio*. In: CAMPOS, J. R.; *Tratamento de Esgotos Sanitários e Disposição Controlada no Solo*. ABES, pg. 29-52, Rio de Janeiro, 1999.

GADELHA, E. P.; *Avaliação de Inóculos Metanogênicos na Aceleração do Processo de Degradação da Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2005.

GUEDES, V. P.; *Estudo do fluxo de gases através do solo de cobertura de Aterro de Resíduos Sólidos Urbanos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

GODINHO, M.; *Gaseificação e Combustão de Resíduos Sólidos da Indústria Calçadista*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

GUIA BRASILEIRO DO COURO 2013. Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro. Estância Velha, RS, Brasil. Disponível em: <http://www.guiabrasileirodocouro.com.br/dados-estatisticos?ano=2013>. Acessado em: 10/10/2013.

Gutterres, M.; *Aproveitamento de Serragem de Couro Curtido ao Cromo para Obtenção de Compósitos Utilizados em Chapas*. Dissertação de Mestrado PPGEMM – UFRGS, 1996.

GUTTERRES, M.; *Alternativas para Destinação do Resíduo do Rebaixamento de Couro Wet-blue*. Revista do Couro, vol. 22, n. 113, pg. 49-54, Estância Velha, 1996.

Gutterres, M.; *Curtimento ao Cromo ainda é Predominante*. Jornal Exclusivo NH, Novo Hamburgo, pg. 10-10, 21 fev. 2011.

HEIDEMANN, E.; *Depósito e Reciclagem de Materiais Curtidos ao Cromo*. Revista do Couro, Novo Hamburgo, Junho/Julho, 1992.

HOLM-NIELSEN, J.B., AL SEADI, T.; *Manure-based biogas systems – Danish Experience*. Resource Recovery and Reuse in Organic Solid Waste Management. IWA Publishing, pp. 377-394. ISBN 1 84339 054X (Chapter 17), 2004.

HOLM-NIELSEN, J. B.; AL SEADI, T.; OLESKOWICZ-POPIEL P.; *The Future of Anaerobic Digestion and Biogas Utilization*. Bioresource Technology, vol. 100, n. 22, pg. 5478-5484, 2009.

ICLEI; *Manual para Aproveitamento do Biogás: Volume Um, Aterros Sanitários*. ICLEI – Governos Locais pela Sustentabilidade, Secretariado para América Latina e Caribe, Escritório de Projetos no Brasil, São Paulo, 2009.

KAMESWARI, K. S. B.; KALYANARAMAN, C.; THANASEKARAN, K.; *Effect of Ozonation and Ultrasonication Pretreatment Processes on Co-digestion of Tannery Solid Wastes*. Clean Technologies and Environmental Policy, vol. 13, n. 3, pg. 517-525, 2011.

KAMESWARI, K. S. B.; KALYANARAMAN, C.; PORSELVAM, S.; THANASEKARAN, K.; *Enhancement of Biogas Generation by Addition of Lipase in the Co-digestion of Tannery Solid Wastes*. Clean – Soil, Air, Water; vol. 39, n. 8, pg. 781-786, 2011.

KAMESWARI, K. S. B.; KALYANARAMAN, C.; PORSELVAM, S.; THANASEKARAN, K.; *Optimization of Inoculum to Substrate Ratio for Bio-energy Generation in Co-digestion of Tannery Solid Wastes*. Clean Technologies and Environmental Policy, vol. 14, n. 2, pg. 241-250, 2012.

KANTH, S. V.; VENBA, R.; MADHAN, B.; CHANDRABABU, N. K.; SADULLA, S.; *Cleaner Tanning Practices for Tannery Pollution Abatement: Role of Enzymes in Eco-Friendly Vegetable Tanning*. Journal of Cleaner Production, vol. 17, n. 5, pg. 507-515, 2009.

KAPDI, S.S.; VIJAY, V.K.; RAJESH, S.K.; PRASAD, R.; *Biogas Scrubbing, Compression and Storage: Perspective and Prospectus in Indian Context*, Renewable Energy, vol. 30, pg. 1195–1202, 2005.

KASALI, G. B.; SENIOR, E.; WATSON-CRAIK, I. A.; *Solid State Refuse Promotion Methanogenic Fermentation: Control and Promotion by Water Addition*. Letters in Applied Microbiology, vol. 11, n. 1, pg. 22-26, 1990.

KELLER, Wilfrid *et al.* *O Cromo nos Resíduos Sólidos de Curtumes - Imobilização em Materiais Cerâmicos*. In: Anais do 19th Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Foz do Iguaçu-PR, pg. 1759-1768, 1997.

KOLOMAZNIK, K.; ADAMEK, M.; ANDEL, I.; UHLIROVA, M.; *Leather Waste – Potential Threat to Human Health, and a New Technology of its Treatment*. Journal of Hazardous Materials, vol. 160, n. 2-3, pg. 514-520, 2008.

LETTINGA, G.; FIELD, J.; VAN LIER, J.; ZEEMAN, G.; HULSHOFF POL, L.W.; *Advanced anaerobic wastewater treatment in the near future*. Water Science and Technology, vol. 35, n. 10, pg. 512, 1997.

LOUZADA, A. G.; *Avaliação da Atividade Metanogênica Específica de Lodos com Condicionamento Hidrolítico Provenientes do Sistema UASB + BFs*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2006.

LIMA, L. M. Q.; *Estudo da Influência de Reciclagem de Chorume na Aceleração da Metanogênese em Aterro Sanitário*, Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1988.

LIMA, R. G. C.; FERREIRA, O. M.; *Resíduos Industriais – Métodos de Tratamento e Análise de Custos*. Universidade Católica de Goiás, Goiás, 2007. Disponível em: <http://www.pucgoias.edu.br/ucg/prope/cpgss/ArquivosUpload/36/file/RES%C3%84DUOS%20INDUSTRIAIS%20-%20M%C3%89TODOS%20DE%20TRATAMENTO%20E%20AN%C3%81LISE%20DE%20CUSTOS.pdf>, Acessado em: 10/10/2013.

LUCAS, D.; BENATTI, C. T.; *Utilização de Resíduos Industriais para a Produção de Artefatos Cimentícios e Argilosos Empregados na Construção Civil*. Revista em Agronegócio e Meio Ambiente, vol. 1, n. 3, pg. 405-418, 2008.

MACIEL, F. J.; *Geração de Biogás e Energia em Aterro Experimental de Resíduos Sólidos Urbanos*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Pernambuco, Recife, 2009.

MARTINS, V.; *Eficiência Agronômica de Hidrolisado de Couro e Resíduo de Curtimento*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.; *O Estado da Arte Sobre o Uso de Resíduos Como Matérias-Primas Cerâmicas Alternativas*. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, vol. 6, n. 2, pg. 303-313, 2002.

MEYSTRE, J. A.; *Partida de um Reator UASB, em Escala Piloto, para Tratamento de Efluente Doméstico: Estudo de Caso para a Região da Serra da Mantiqueira*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2007.

MONTEGGIA, L. *Proposta de Metodologia para Avaliação do Parâmetro Atividade Metanogênica Específica*. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES, Foz do Iguaçu, 1997.

MONTEIRO, A. E.; *Índice de Qualidade de Aterros Industriais – IQRI*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

MONTEIRO, J. H. P.; FIGUEIREDO, C. E. M.; MAGALHÃES, A. F.; MELO M. A. F.; BRITO J. C. X.; ALMEIDA T. P. F.; MANSUR G. L. *Manual de Gerenciamento Integrado de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro: IBAM, 2001. Disponível em: www.resol.com.br/cartilha4/manual.pdf; Acessado em 10/10/2013.

MORAES, B. S.; BIDONE, F. R. A.; *Disposição e Tratamento de Resíduos Sólidos de Curtumes em Aterro Sanitário – Aparas de Couro*. Revista Brasileira de Recursos Hídricos, vol. 7, n. 1, pg. 69-80, 2002.

MU, C.; LIN, W.; ZHANG, M.; ZHU, Q.; *Towards Zero Discharge of Chromium-Containing Leather Waste Through Improved Alkali Hydrolysis*. Waste Management, vol. 23, n. 9, pg. 835-843, 2003.

- NASCIMENTO, J. C. F.; *Comportamento Mecânico de Resíduos Sólidos Urbanos*. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- NOHARA, J. J.; ACEVEDO, C. R.; PIRES, B. C. C.; CORSINO, R. M.; *GS-40 – Resíduos Sólidos: Passivo Ambiental e Reciclagem de Pneus*. THESIS, São Paulo, ano I, vol. 3, pg. 51-57, 2º Semestre, 2005.
- OLINTO, F. A.; ANDRADE, F. D.; SOUZA JR, J. R.; SILVA, S. S.; SILVA, G. D.; *Compostagem de Resíduos Sólidos*. Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável, vol. 7, n. 5, pg. 40-44, 2012.
- OLIVEIRA, D. M.; *Aplicação da Técnica de Solificação/Estabilização para Resíduos Oleosos da Indústria Petrolífera, Utilizando Solo Argiloso e Bentonita*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- OLIVEIRA, L. C. A.; DALLAGO, R. M.; FILHO, I. N.; *Processo de Reciclagem dos Resíduos Sólidos de Curtumes por Extração do Cromo e Recuperação do Couro Descontaminado*. Patente Br PI 001538, 2004.
- OLIVEIRA, D. Q. L.; CARVALHO, K. T. G.; BASTOS, A. R. R.; OLIVEIRA, L. C. A.; MARQUES, J. J. G. S. M.; NASCIMENTO, R. S. M. P.; *Utilização de Resíduos da Indústria de Couro como Fonte Nitrogenada para o Capim-Elefante*. Revista Brasileira de Ciência do Solo, vol. 32, n. 1, pg. 417-424, 2008.
- OREMLAND, S. G.; *Biogeochemistry of Methanogenic Bacteria*. Biology of Anaerobic Microorganisms, pg. 641-706, Ed. A, J. B. Zehnder, Wageningen, John Wiley & Sons, 1988.
- PACHECO, J. W. F.; *Curtumes*. Série P + L. CETESB, 77 pg. 2005.
- PEREIRA, E. L. S.; *Utilização de Biofiltro Aerado Submerso no Tratamento de Efluentes de Curtume Submetido a Processo de Pré-tratamentos Físico-químico e Anaeróbio*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2008.
- PEREIRA, S. V.; *Obtenção de Cromato de Sódio a partir das Cinzas de Incineração de Resíduos de Couro do Setor Calçadista Visando à Produção de Sulfato Básico de Cromo*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- PERSSON, M.; *Evaluation of Upgrading Techniques for Biogas*. School of Environmental Engineering, Lund University, 2003.
- PICCIN, J. S.; GUTTERRES, M.; GOMES, C. S.; FERIS, L. A.; *Kinetic and Isotherms of Leather Dyes Adsorption by Tannery Solid Waste*. Chemical Engineering Journal (1996), v. 183, p. 30-38, 2012.
- PINTO, D. P. S.; *Contribuição à Avaliação de Aterros de Resíduos Industriais*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

POHLAND, F. G.; HARPER, S. R.; *Critical Review and Summary of Leachate and Gas Production from Landfills*. EPA/600/2-86/073, US Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, 1985.

PRIEBE, G. P. S.; GUTTERRES, M.; MARCÍLIO, N. R.; *Avaliação da Geração de Biogás em Aterros de Resíduos Sólidos da Indústria Coureira*. XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Foz do Iguaçu, 2010.

PRIEBE, G. P. S.; KIPPER, E.; GUTTERRES, M.; MARCÍLIO, N. R.; *Monitoramento experimental da geração de gases por biodegradação anaeróbia de resíduos de curtume*. XVIII Congresso da Federação Latino Americana dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, 2012, Montevideo. Anais do XVIII Congresso da FLAQTIC, 2012.

PRIEBE, G. ; Gutterres, M.; *Olein Production from Pre-Fleshing Residues of Hides in Tanneries*. Latin American Applied Research, vol. 42, pg. 71-76, 2012a.

PRIEBE, G. ; Gutterres, M.; *Gas Chromatography as Tool for Quality Control in Production of Bovine Tallow Olein*. The Journal of the American Leather Chemists Association, vol. 107, pg. 116-122, 2012b.

PROAMB. Fundação PROAMB. Disponível em: <http://www.proamb.com.br/a-proamb/coprocessamento.html>, Acessado em: 10/10/2013.

PURI, S.; BEG, Q. K.; GUPTA, R.; *Optimization of Alkaline Protease Production from Bacillus sp. By Response Surface Methodology*. Current Microbiology, vol. 44, n. 4, pg. 286 – 290, 2002.

QIAN, X.; KOERNER, R. M; GRAY, D. H.; *Geotechnical Aspects of Landfill Design and Construction*. Prentice Hall, New Jersey, 2002.

QIANG, X.; FENG, H.; *Collagen Extracted from Chrome Shavings Using Alkali and Enzyme*. International Conference on Remote Sensing, Environment and Transportation Engineering, pg. 5810-5813, 2011.

RAO, J. R.; THANIKAIVELAN, P.; SREERAM, K. J.; NAIR, B. U.; *Green Route for the Utilization of Chrome Shavings (Chromium-containing solid waste) in Tanning industry*. Environmental Science and Technology, vol. 36, n. 6, pg. 1372-1376, 2002.

REES, J. F.; *The Fate of Carbon Compounds in the Landfill Disposal of Organic Matter*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, vol. 30, n. 4, pg. 161-175, 1980.

RIBEIRO, K. C. R.; *Hidrólise de Resíduos de Couro Curtido ao Cromo*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

RODRIGUES, R.; *Modelagem e Simulação de um Gaseificador em Leito Fixo para o Tratamento Térmico de Resíduos Sólidos da Indústria Calçadista*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

RUSSO, M. A. T.; *Tratamento de Resíduos Sólidos*. Universidade de Coimbra, 2003.

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.

SHANMUGAM, P.; HORAN, N. J.; *Optimising the Biogas Production from Leather Fleshing Waste by Co-digestion with MSW*. Bioresource Technology, vol. 100, n. 18, pg. 4117-4120, 2009.

SILVA, C. R.; *Áreas Potenciais para o Aterro de Resíduos Sólidos Industriais Classe II A: O Caso do Município de Osório/RS*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

SILVA, M. A. R.; *Solidificação e Estabilização de Resíduos Inorgânicos Industriais: Estudo da Eficiência do Processo e Evidência de Mecanismos de Imobilização*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

SILVA, R. C.; JÚNIOR, J. C. R.; LIMA, R. F.; SOUSA, R. V.; OLIVEIRA, L. C. A.; DANIEL, J. L. P.; MOREIRA, A. O.; *Potential of wet blue leather waste for ruminant feeding*. Revista Brasileira de Zootecnia, vol. 41, n. 4, pg. 1070-1073, 2012.

SOUZA, F. R.; *Aplicação de Enzimas no Processamento de Couros: Comparação entre Processos Químicos e Coenzimáticos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

SPEECE, R. E.; *Review – Environmental Requirements for Anaerobic Digestion of Biomass (Advances in Solar Energy – An Annual Review of Research and Development)*. Environmental Studies Institute, Drexel University – Philadelphia, 69 pg., 1981.

STANFORTH, R.; HAM, R.; ANDERSON, M.; STEGMANN, R.; *Development of a Synthetic Municipal Landfill Leachate*. Journal of Water Pollution Control Federation, vol. 51, n. 7, pg. 1965-1974, 1979.

TAYLOR, M. M.; DIEFENDORE, E. J.; NA, G. C.; *Enzymatic Treatment of Chrome Shavings*. Journal of the American Leather Chemists Association, vol. 85, n. 8, pg. 264-275, 1990.

TAYLOR, M. M.; DIEFENDORF, E. J.; BROWN, E. M.; MARMER, W. N.; *Characterization of Products Isolated by Enzyme Treatment of Chromium-Containing Leather Waste*. Journal of the American Leather Chemists Association, vol. 87, n. 10, pg. 380-388, 1992.

TAYLOR, M.M.; DIEFENDORF, E.J.; THOMPSON, C.J.; BROWN, E.M.; MARMER, W.N.; *Effect of Processing Variables on Ash Content of Gelable and Hydrolyzed Protein Products Isolated from Treatment of Chromium Leather Waste*. Journal of American Leather Chemists Association, vol. 88, n. 10, pg. 358-368, 1993.

TAYLOR, M. M.; CABEZA, L. F.; DIMAIO, G. L.; BROWN, E. M.; MARMER, W. N.; CARRIÓ, R.; CELMA, P. J.; COT, J.; *Processing of Leather Waste: Pilot Scale Studies on Chrome Shavings. Part I. Isolation and Characterization of Protein Products and Separation of Chrome Cake*. Journal of the American Leather Chemists Association, vol. 93, n. 3, pg. 61-82, 1998.

TCHOBANOGLIOUS, S. G.; THEINSEN, H.; VIGIL, S. A.; *Integrated Solid Waste Management*. Ed. McGraw-Hill International. 978 pg., 1993.

TEIXEIRA, C. D.; *Valorização Energética do Biogás Produzido nos Aterros Sanitários de Resíduos Urbanos*. Dissertação de Mestrado, Instituto Universitário de Lisboa, Lisboa, 2010.

TAHIRI, S.; BOUHRIA, M.; ALBIZANE, A.; MESSAOUDI, A.; AZZI, M.; ALAMI, S.; YOUNSSI, S. A.; MABROUR, J.; *Extraction of Proteins from Chrome Shavings with Sodium Hydroxide and Reuse of Chromium in the Tanning Process*. Journal of the American Leather Chemists Association, vol. 99, n. 1, pg. 16-25, 2004.

THANGAMANI A.; RAJAKUMAR S.; RAMANUJAM, R.A.; *Anaerobic Co-Digestion of Hazardous Tannery Solid Waste and Primary Sludge: Biodegradation Kinetics and Metabolite Analysis*. *Clean Technologies and Environmental Policy*, vol. 12, n. 5, pg. 517-524, 2010.

THEMELIS, N. J.; ULLOA, P. A.; *Methane Generation in Landfills*. *Renewable Energy*, vol. 32, pg. 1243-1257, 2007.

TOCCHETTO, M. R. L.; *Gerenciamento de Resíduos Sólidos Industriais*. Universidade Federal de Santa Maria, 2005.

VAN ELK, A. G. H. P.; *Redução de Emissões na Disposição Final*. Coordenação de Karin Segala. 40 pg., Rio de Janeiro: IBAM, 2007.

VAN HAANDEL, A. C.; LETTINGA, G.; *Tratamento Anaeróbio de Esgotos – Um Manual para Regiões de Clima Quente*. Campina Grande, 1994.

VERSIANI, B. N.; *Desempenho de um Reator UASB Submetido a Diferentes Condições Operacionais Tratando Esgotos Sanitários do Campus da UFRJ*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

VIEIRA, M. S.; *Recuperação do Cromo Contido nas Cinzas Provenientes da Incineração de Resíduos Sólidos das Indústrias Coureiro e Calçadista Visando a Obtenção de Cromato de Sódio (VI)*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

WELLINGER, A.; LINDBERG, A.; *Biogas Upgrading and Utilisation*. IEA Bioenergy Task 24: Energy from Biological Conversion of Organic Waste, 2005. Disponível em: http://www.biogasmax.eu/media/biogas_upgrading_and_utilisation__018031200_1011_24042007.pdf Acesso: 19 de Dezembro de 2012.

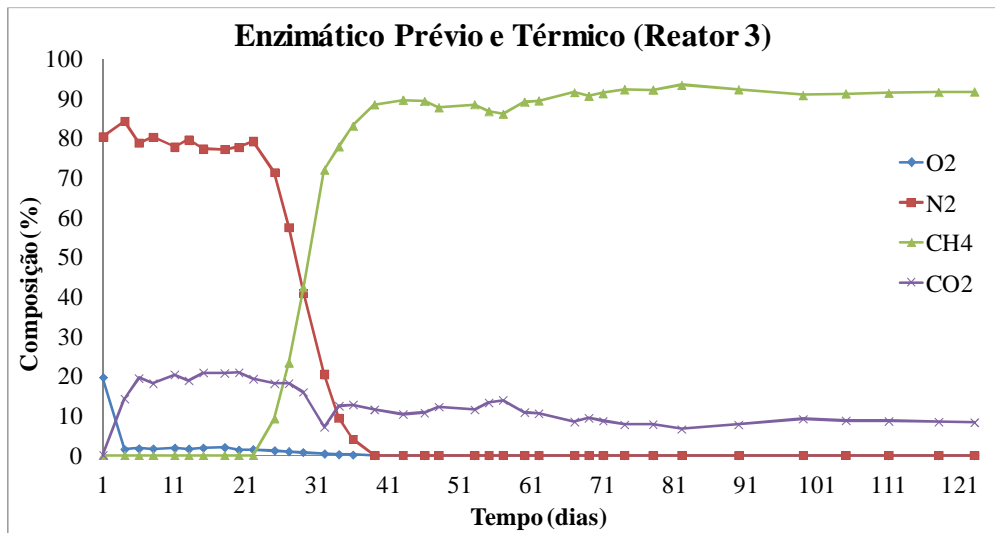
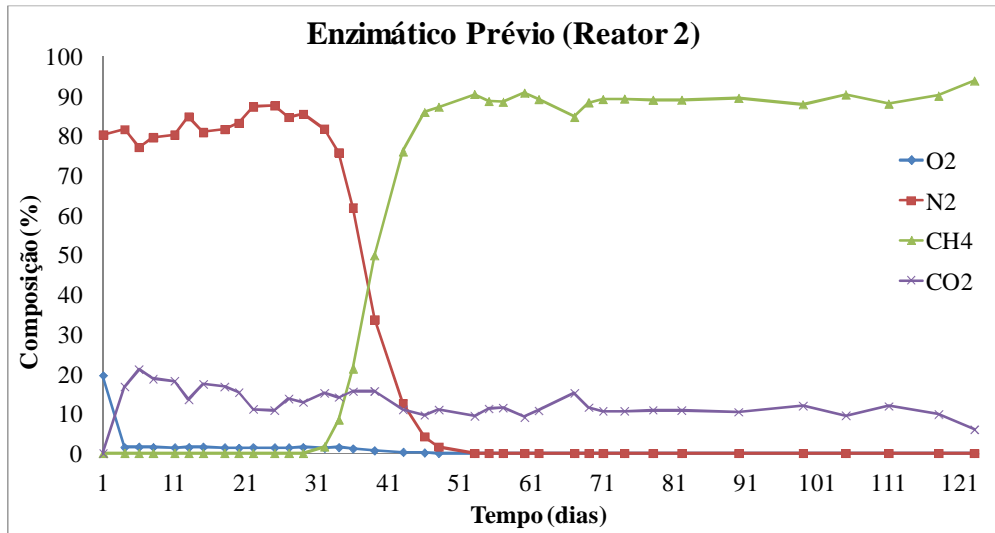
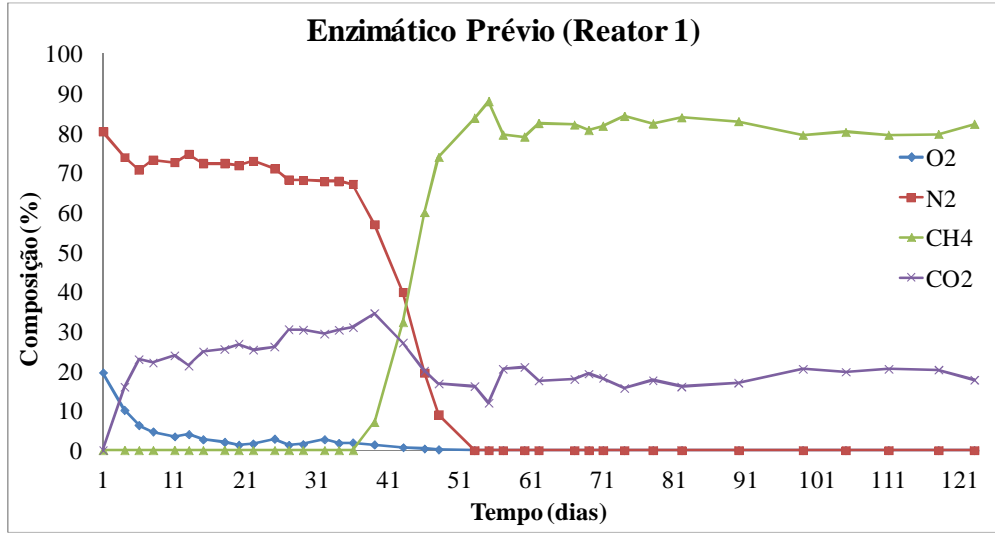
WENZEL, G. E. *Bioquímica II*. Editora Unisinos, 1ª Edição. São Leopoldo, 1997.

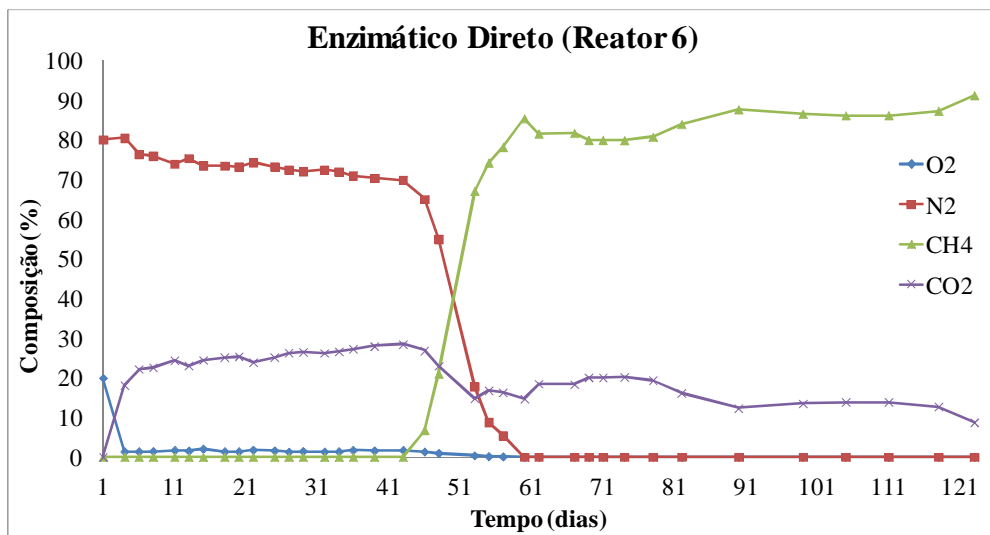
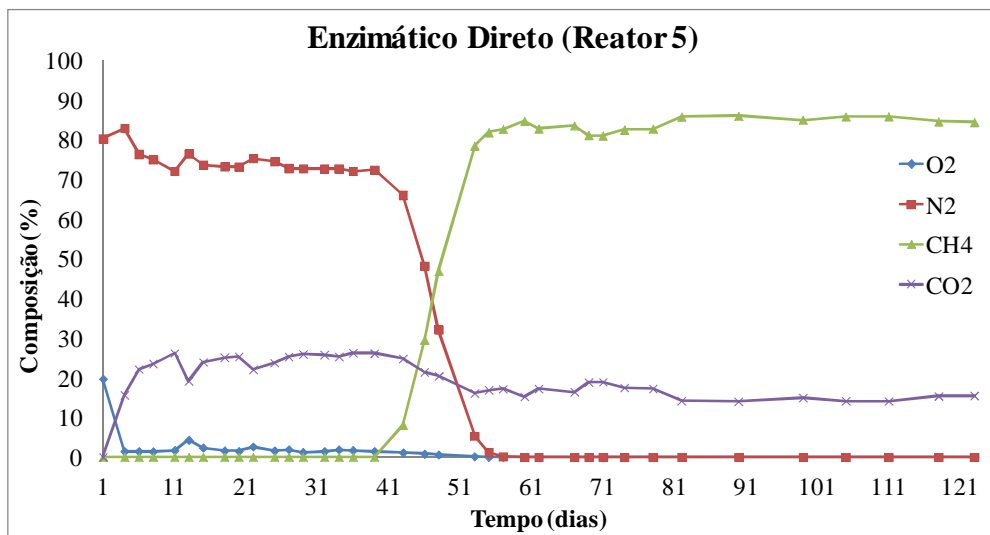
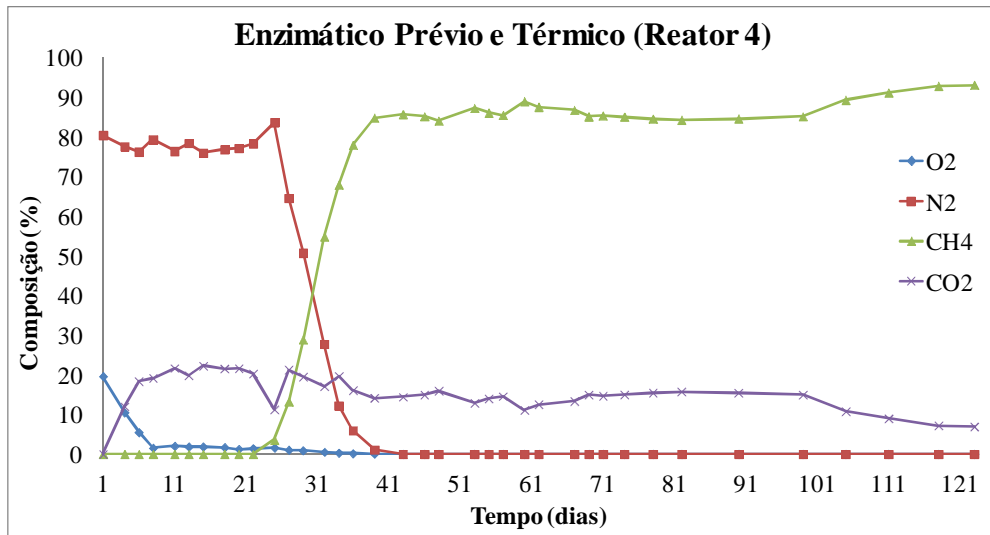
ZEHNDER, A. J. B.; INGVORSEN, K.; MARTY, T.; *Microbiology of Methane Bacteria*. *Anaerobic Digestion – Hughes et al.* Eds, pg. 45-69, 1981.

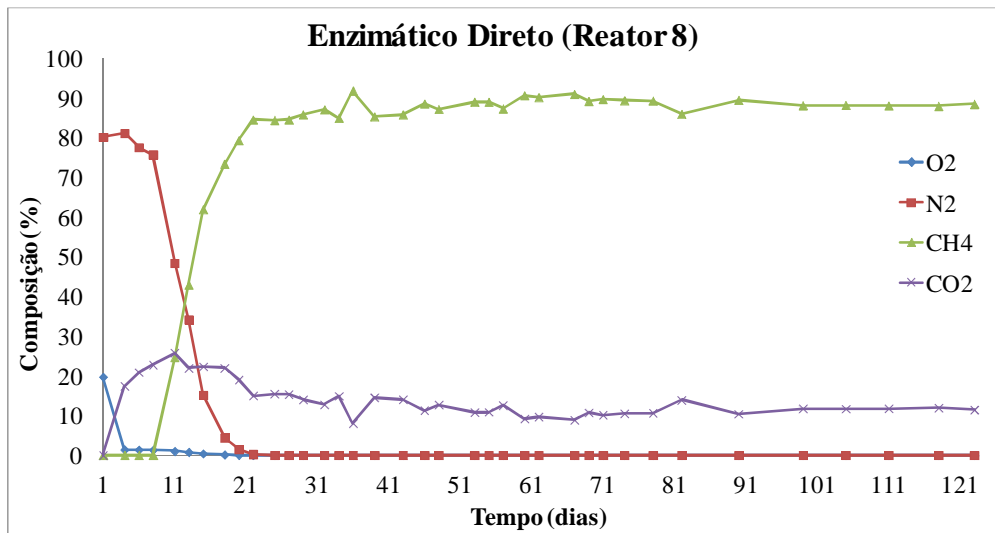
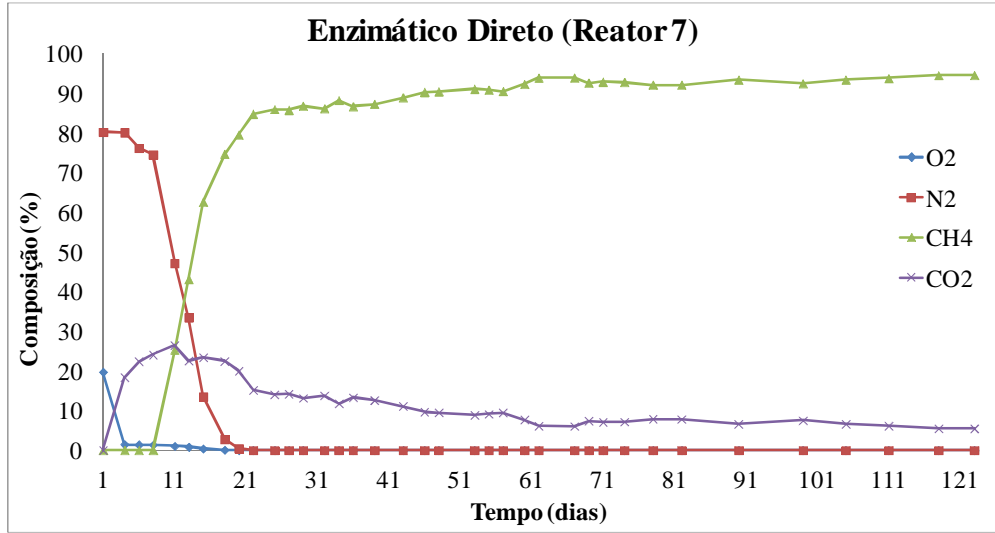
ZUPANČIČ, G. D.; JEMEC, A.; *Anaerobic Digestion of Tannery Waste: Semi-continuous and Anaerobic Sequencing Batch Reactor Processes*. *Bioresource Technology*, vol. 101, n. 1, pg. 26-33, 2010.

Anexo I

Gráficos da composição do biogás gerado *versus* tempo para os Experimentos com Colágeno.

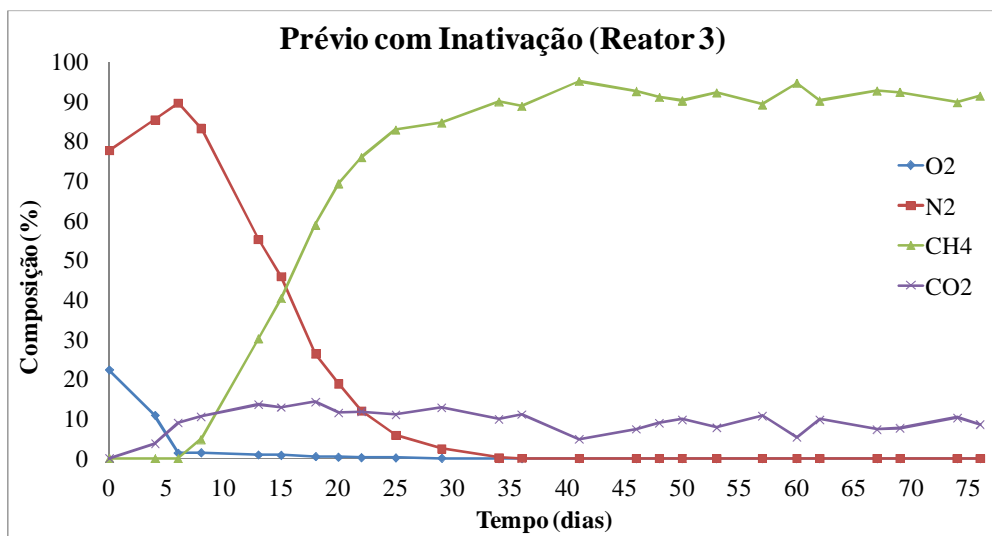
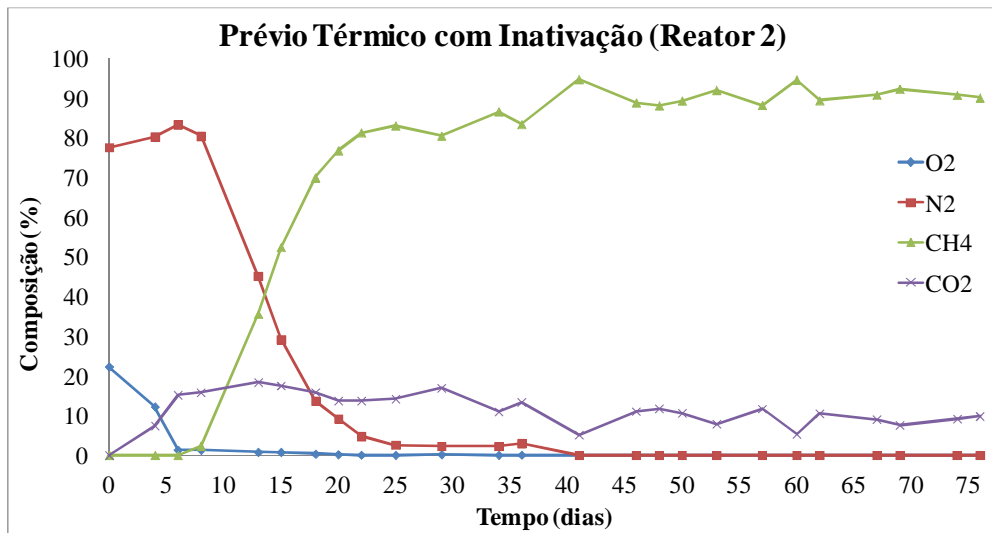
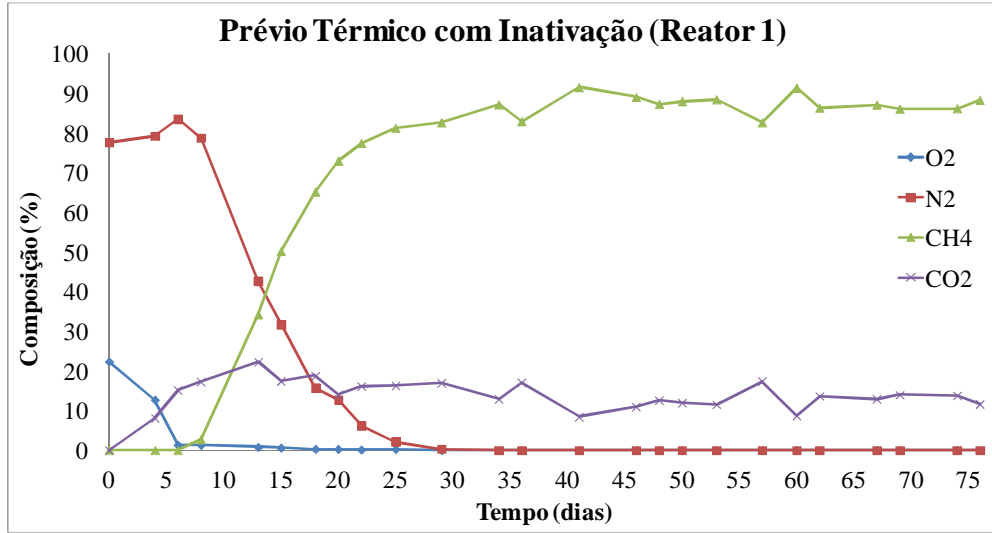


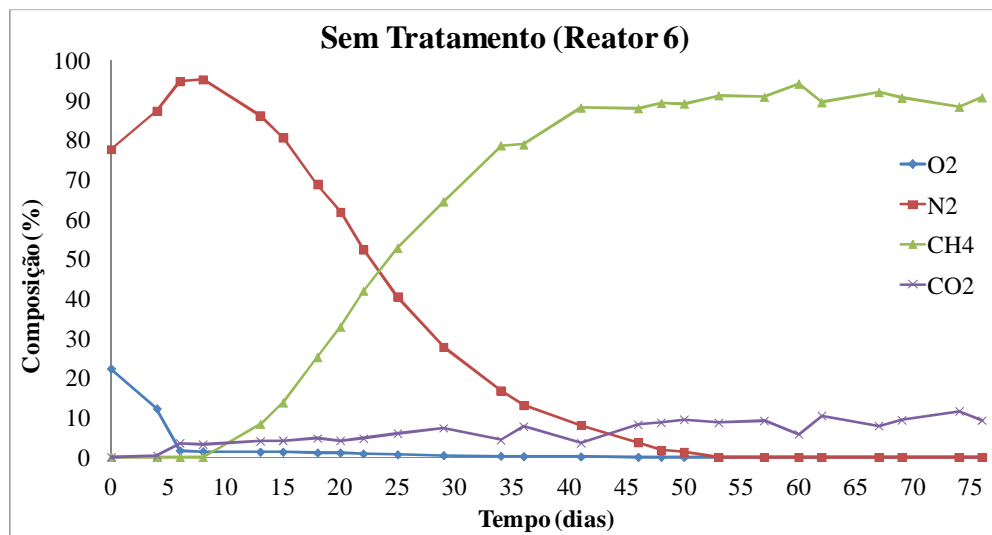
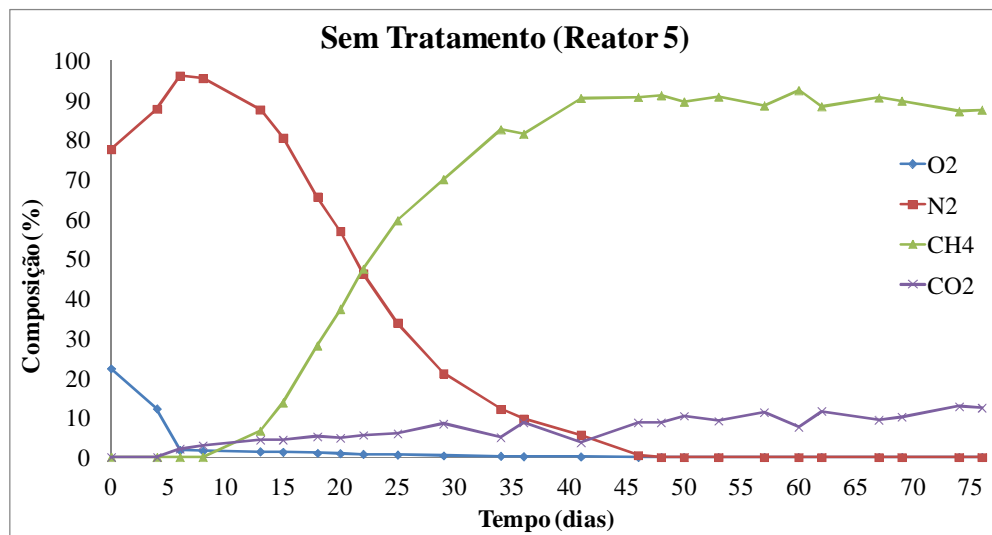
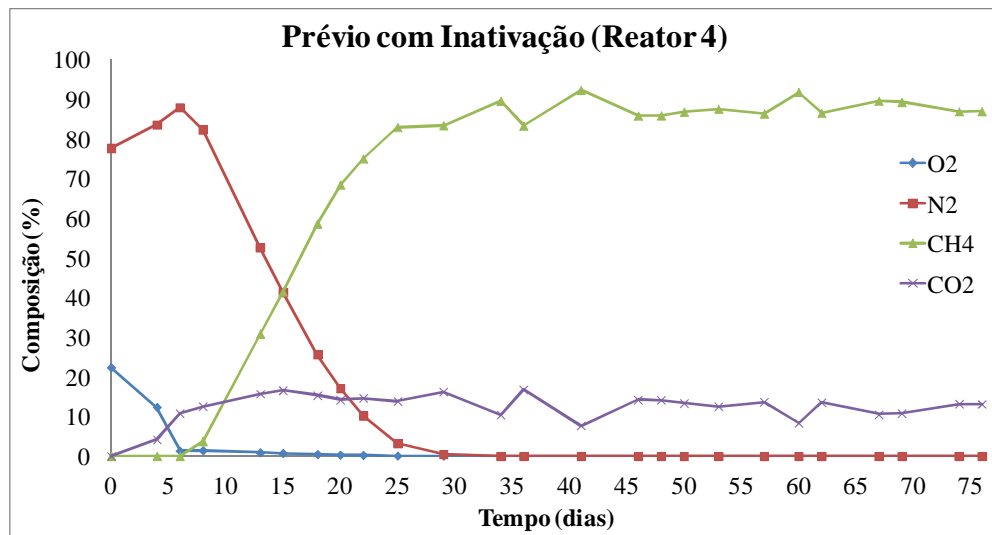


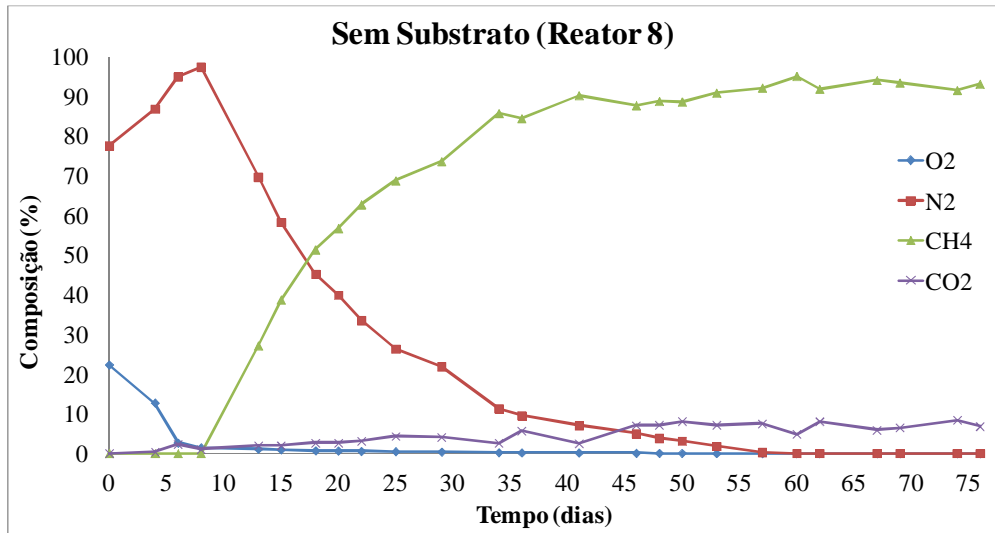
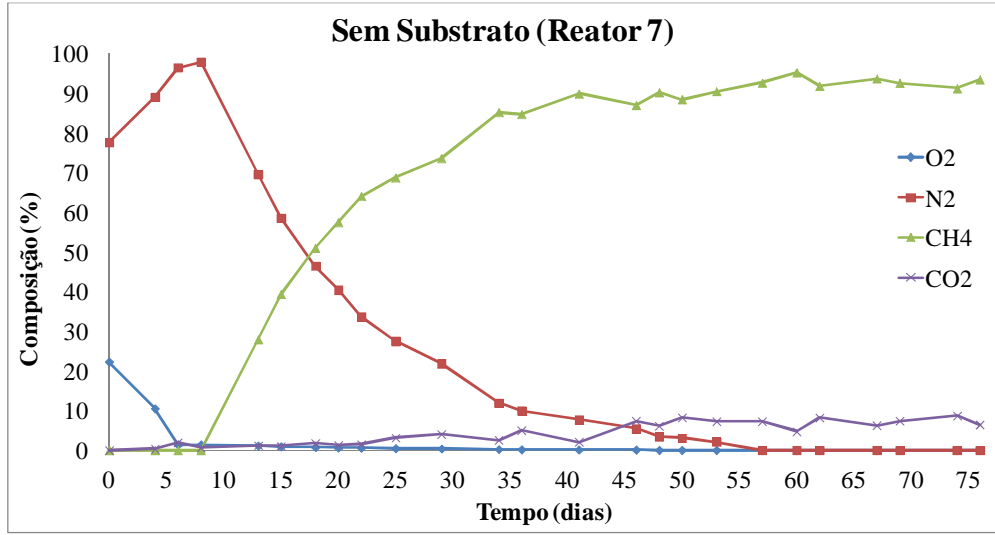


Anexo II

Gráficos da composição do biogás gerado *versus* tempo para os Experimentos com Farelo de Couro *Wet-Blue*.

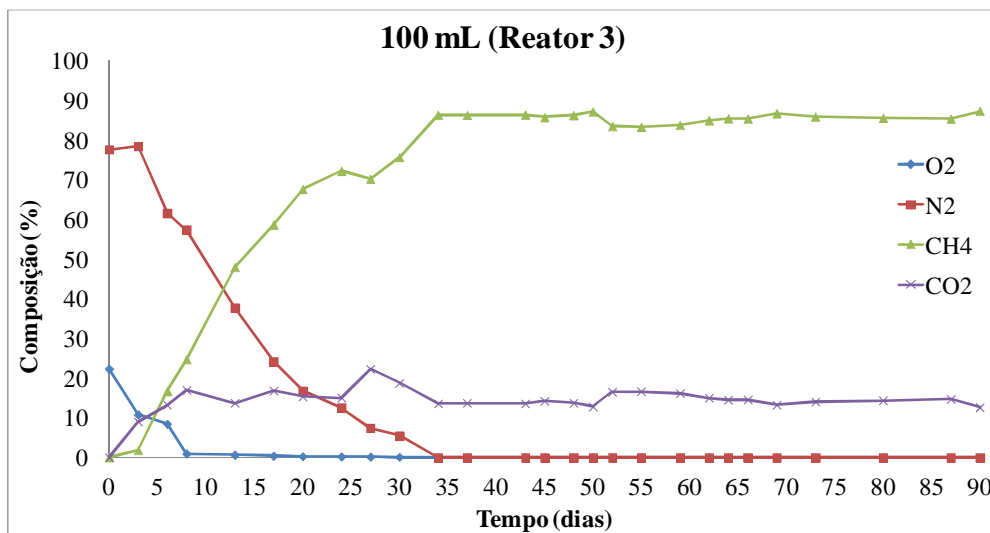
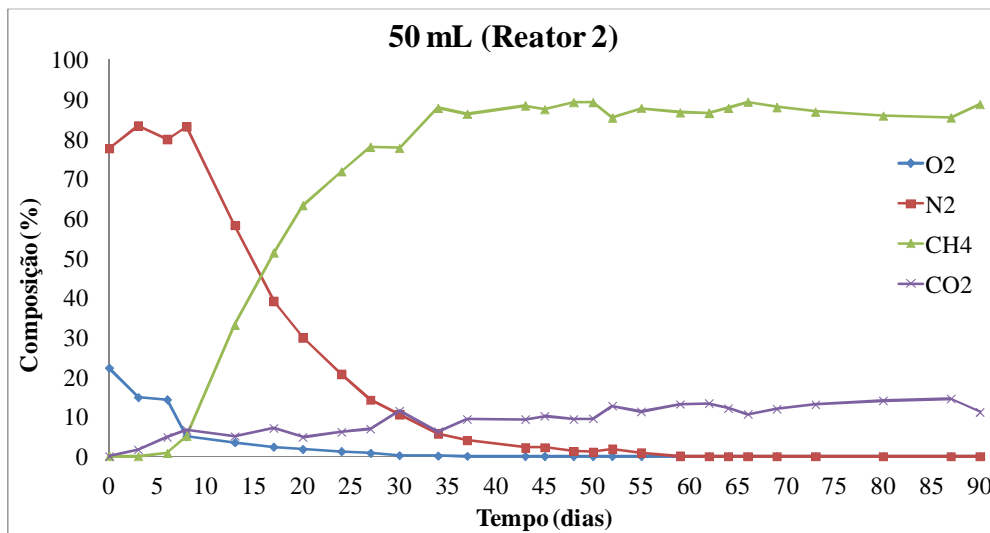
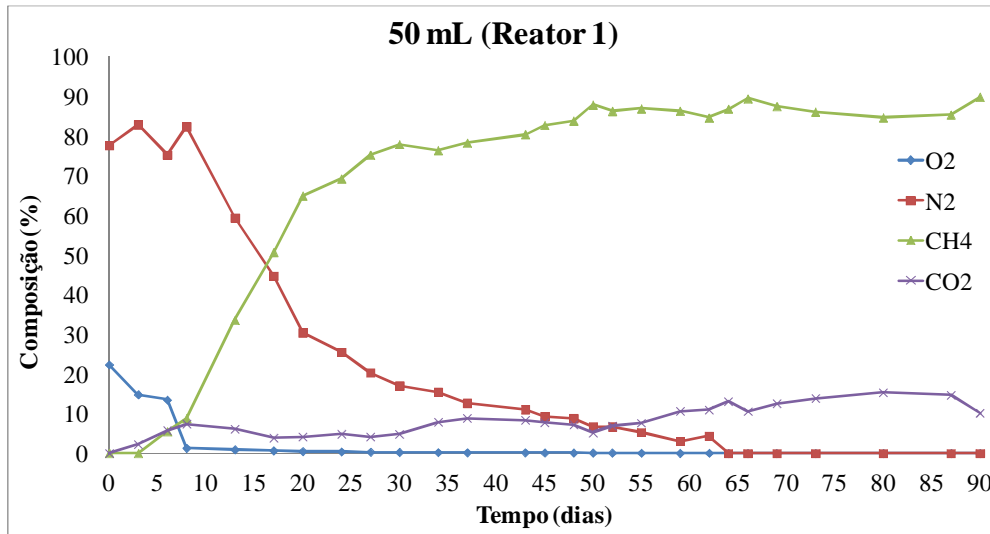


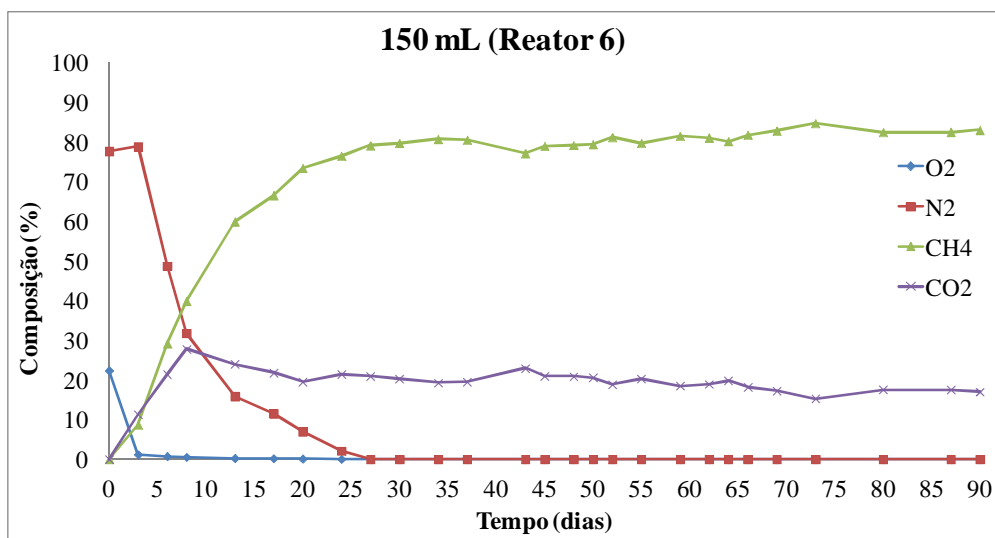
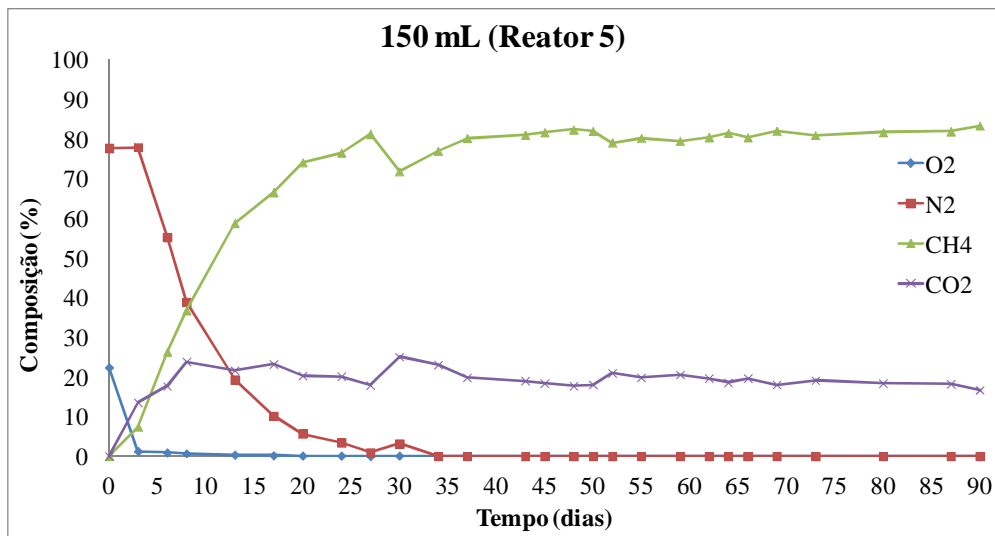
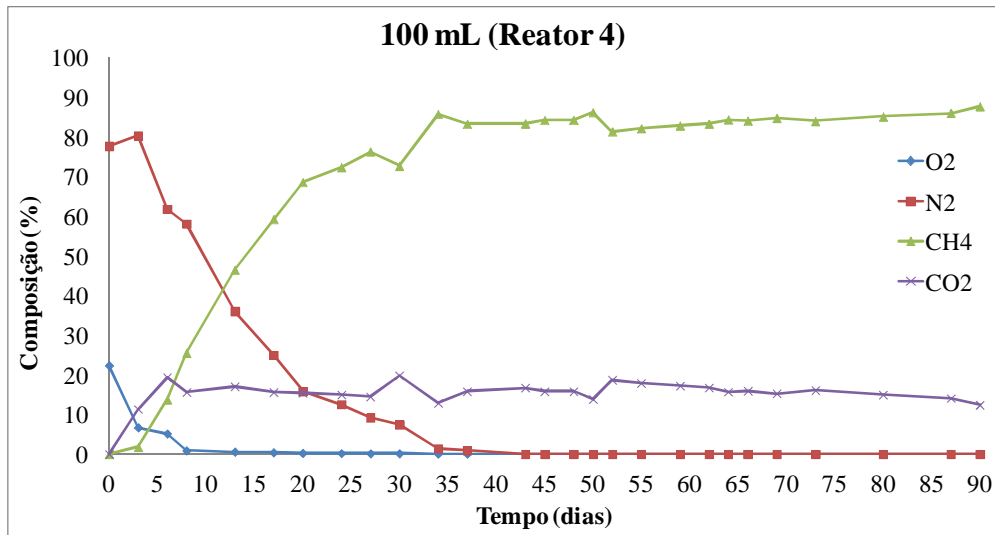


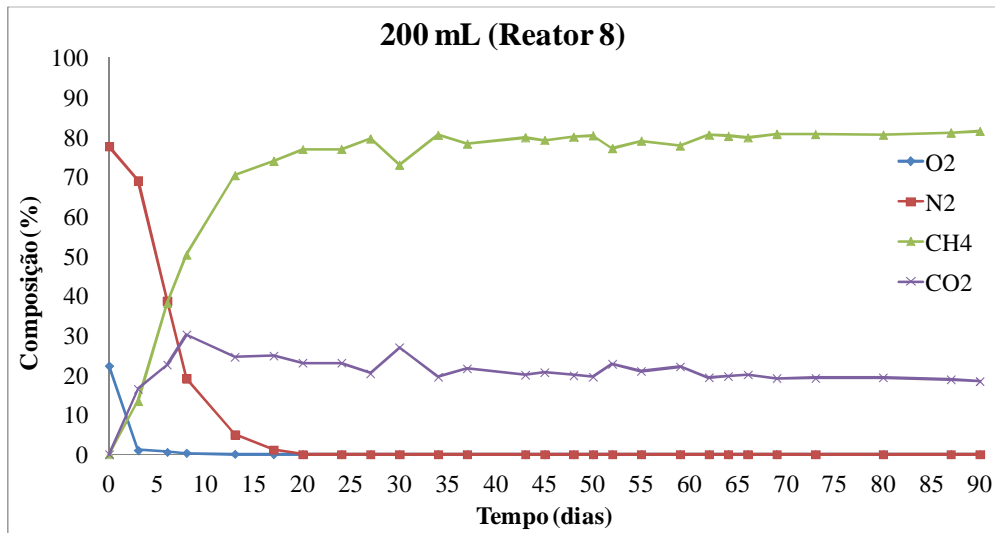
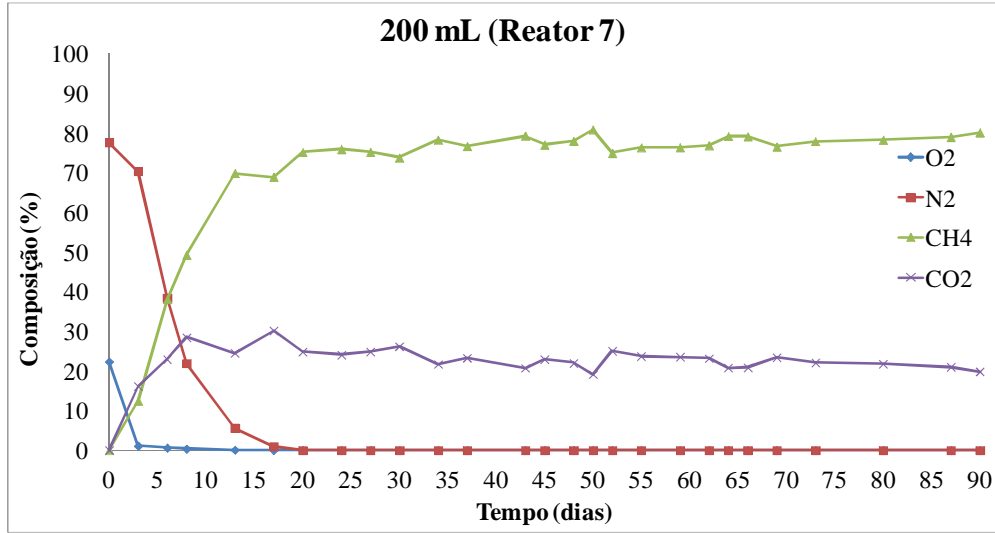


Anexo III

Gráficos da composição do biogás gerado *versus* tempo para os Experimentos
Somente com Lodo Biológico de ETE de Curtume.







Anexo IV

Questionário desenvolvido e aplicado nas visitas aos aterros.



Universidade Federal do Rio Grande do Sul
 Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
 Departamento de Engenharia Química
 Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente



Nome do Aterro:

Ano de fundação do aterro:

Quantidade média de recebimento de resíduo ou quantidade disposta:

Qual o tempo que o aterro está selado?

O aterro foi dividido em células (valas)? Quantas células (valas)?

Foi realizada compactação dos resíduos?

Capacidade do aterro:

1. Qual resíduo foi disposto no aterro e sua quantidade?
 - Farelo de rebaixadeira.
 - Lodo de ETE.
 - Aparas caleiradas.
 - Aparas de couro *wet-blue*.
 - Aparas de couro semi-acabado.
 - Aparas de couro acabado.
 - De curtume.
 - Fábrica de calçados.
 - Outros (restos de tintas, produtos químicos, resíduo sólido em geral):
2. Qual resíduo está sendo disposto no aterro e sua quantidade?
 - Farelo de rebaixadeira.
 - Lodo de ETE.
 - Aparas caleiradas.
 - Aparas de couro *wet-blue*.
 - Aparas de couro semi-acabado.
 - Aparas de couro acabado.
 - De curtume.
 - Fábrica de calçados.
 - Outros (restos de tintas, produtos químicos, resíduo sólido em geral):
3. Os resíduos são dispostos segregados ou misturados?
 - a. Se segregados, qual o critério de separação?
4. É realizada a adição de inóculo (microrganismo especializado) no aterro?
 - Se, sim, qual tipo, quantidade, periodicidade.
 - Não.

5. Em relação à construção e operação do aterro:
 - a. O sistema de impermeabilização é composto por?
 - Argila compactada.
 - Geomembranas de PEAD.
 - Outra:
 - b. Há coleta de chorume?
 - c. Com qual frequência é realizada a coleta de chorume?
 - 1 vez por semana.
 - 2 vezes por semana.
 - 1 vez por mês.
 - 2 vezes por mês.
 - Outro:
 - d. Qual o volume gerado de chorume?
 - Caso seja conhecido o volume:
 - Não se conhece o volume gerado.
 - e. Há tratamento de chorume? Descreva as etapas do tratamento.
 - f. O aterro possui lagoa de emergência?
 - g. O sistema de coleta de gases possui ramificações por toda massa de resíduos ou é somente um tubo vertical?
 - h. Há monitoramento dos gases gerados?
 - Sim.
 - Não.
 - i. Caso haja monitoramento, o gás emitido é queimado (flare) ou disposto para a atmosfera?
 - Gás queimado.
 - Liberado na atmosfera.
6. Há monitoramento das águas subsuperficiais? Quantos pontos?
 - Sim.
 - Não.
7. Há casos de infiltração de água no aterro?
 - Sim.
 - Não.
8. Há casos de formação de bolsões de ar no aterro?
 - Sim.
 - Não.
9. Existe aproveitamento (venda, distribuição) de resíduos?
10. Autoriza a divulgação do nome da empresa nos resultados?