

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

**Produção de Biogás Através da
Biodegradação Anaeróbica de Resíduos
Sólidos da Indústria Coureira**

TESE DE DOUTORADO

Guilherme Pantaleão da Silva Priebe

Porto Alegre

2016

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

**Produção de Biogás Através da
Biodegradação Anaeróbica de Resíduos
Sólidos da Indústria Coureira**

TESE DE DOUTORADO

Guilherme Pantaleão da Silva Priebe

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Materiais da Indústria Química; Couro e; Cinética Aplicada, Catálise e Reatores Químicos e Biorreatores.

Orientador:

Prof.^a Dr.^a Mariliz Gutterres Soares

Co-orientador:

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio

Porto Alegre

2016

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 Tese de Doutorado intitulada *Produção de Biogás Através da Biodegradação Anaeróbica de Resíduos Sólidos da Indústria Coureira*, elaborado por Guilherme Pantaleão da Silva Priebe, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Aline Dettmer

Prof.^a Dr.^a Vanusca Dalosto Jahno

Prof. Dr. Luiz Olinto Monteggia

Agradecimentos

À minha orientadora prof. Dr.^a Mariliz Gutterres Soares pela orientação e grande amizade antes e durante a elaboração deste trabalho.

Ao professor Dr. Nilson Romeu Marcílio, co-orientador na elaboração deste trabalho, orientador profissional, colega de trabalho e grande amigo.

À minha namorada e companheira Camila Zen pelo incentivo e compreensão durante toda a minha trajetória de pós-graduação, entendendo as dificuldades e oferecendo suporte nos momentos que se fez necessária a distância dos problemas e ansiedades do dia-a-dia.

Aos meus pais Verner e Jacira Priebe, pelo suporte emocional e intelectual, fundamentais para atingir este resultado.

Ao Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, professores e funcionários, pela oportunidade e auxílio sempre que foi necessário.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) e do Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR) que me auxiliaram nos trabalhos experimentais, principalmente no período em que estive distante.

Aos colegas das empresas Eletrobrás/CGTEE e Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC, pela compreensão e auxílio durante a realização do trabalho.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa através dos Editais MCT/CNPq nº 014/2010 – Universal e MCT/CNPq CTAgro nº 505822/2008-3, bem como pela bolsa de doutorado.

Resumo

A indústria curtidora é reconhecida pela sua relevância em termos de produção de *commodities*, gerando recursos e promovendo desenvolvimento econômico e social, a partir de subprodutos da indústria da carne. Tal atividade, porém, caracteriza-se pelo uso intensivo de recursos, gerando quantidades expressivas de efluentes líquidos, resíduos sólidos e emissões atmosféricas. A crescente conscientização ambiental da sociedade vem exercendo pressão constante sobre esta atividade industrial com vistas à redução dos potenciais impactos negativos, motivando esforços no sentido da melhoria dos produtos e processos produtivos. Em termos de rejeitos do processo, os mesmos são gerados nas diversas operações envolvidas no processo de curtimento, desde a recepção da matéria-prima até a destinação final dos resíduos sólidos. O presente trabalho tem como objetivo geral a avaliação da possibilidade de produção de biogás através da degradação anaeróbica de resíduos sólidos da indústria coureira, com foco na recuperação energética a partir da produção de biogás. Para tanto, foram realizados estudos de qualificação e quantificação de gases gerados nos processos de disposição final de resíduos sólidos da indústria coureira em aterros de resíduos sólidos industriais e em experimentos em escala de bancada, buscando avaliar a produção de biogás por diferentes substratos proteicos, principalmente de colágeno e de resíduos de curtume. Por fim, foi realizada uma avaliação da produção de biogás por resíduos sólidos da indústria do couro, com vistas a estimar o potencial de recuperação de energia através da degradação anaeróbica destes materiais. Nas avaliações de campo, amostras de biogás foram coletadas a partir dos dutos de exaustão instalados em aterros de resíduos sólidos industriais para a quantificação das frações molares de metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), nitrogênio (N_2) e oxigênio (O_2), por cromatografia gasosa, e sulfeto de hidrogênio (H_2S), este seu principal contaminante, por análise via úmida. Observou-se que a geração volumétrica de biogás ($\text{Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) em aterros é baixa, porém existente, e que as maiores frações de metano no biogás ocorrem em períodos de tempo longos (mais de 10 anos) após o selamento das células dos aterros. Os valores médios de poder calorífico encontram-se dentro de limites que permitem a sua aplicação como fonte de energia térmica ou em sistemas de geração de potência. Nos experimentos de bancada, os substratos de interesse foram incubados em biorreatores e inoculados com diferentes fontes de microrganismos disponíveis em lodos biológicos coletados em diferentes estações de tratamento de efluentes industriais. Os gases gerados nos biorreatores foram avaliados por cromatografia gasosa, ao longo de períodos entre 2 e 120 dias. Os resultados dos experimentos de bancada permitiram a avaliação da influência de parâmetros, tais como a habilidade das microbiotas para a degradação de diferentes substratos à base de colágeno e a influência da concentração de cromo nos substratos sobre a produção de biogás. Observou-se que a taxa máxima de geração de biogás ocorre em períodos entre 3 e 36 dias, alcançando valores de $162,2 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ de sólidos voláteis e fração de metano de 73,7%. A avaliação da recuperação de energia pela produção de biogás revela que entre 2,0 e 10,3% da demanda energética total ou entre 6,0 e 30,7% da demanda de energia elétrica, de curtumes típicos, podem ser obtidos através da produção e utilização deste combustível. A coleta de dados representativos relacionados à degradação biológica dos resíduos por via anaeróbica caracteriza-se como uma ferramenta para o futuro desenvolvimento de tecnologias no sentido do seu aproveitamento energético a partir do biogás.

Abstract

The tanning industry is recognized for its relevance in terms of commodity production, generating economic resources and promoting economic and social development, from the meat industry by-products. However, such activity is characterized by its intensive use of resources, generating significant amounts of wastewater, solid waste and atmospheric emissions. Growing environmental awareness has exerted constant pressure over this industrial activity in order to reduce the potential negative impacts, encouraging efforts to improve products and production processes. The process residues are generated by the diverse operations involved in the tanning process, from the raw materials reception to the final waste disposal. The main objective of the present work is to assess the potential for biogas production through anaerobic degradation of leather industry solid wastes, focused on energy recovery through biogas production. Thus, qualification and quantification studies were conducted on generated gases of final leather waste disposal (industrial solid wastes landfill), bench-scale experiments for the assessment of the biogas production potential by different protein based substrates, with and without collagen, including tannery waste. Finally, an overall evaluation of biogas production potential from leather industry waste was conducted in order to estimate the potential for energy recovery through anaerobic degradation of these materials. In the field evaluations, biogas samples were collected from the exhaust ducts installed in industrial solid waste landfills to quantify the mole fraction quantifications of methane (CH₄), carbon dioxide (CO₂), nitrogen (N₂) and oxygen (O₂) by gas chromatography, and hydrogen sulfide (H₂S), its main contaminant, by absorption and iodometric method. It was observed that the volumetric generation rate of biogas (Nm³.h⁻¹) is low and an increase in methane fraction occurs over long periods of time (over 10 years) after the sealing of the landfill cells. The average heating values are within typical values allowing its application as a thermal energy source or in power generation systems. In bench-scale experiments, the substrates were isolated in bioreactors and inoculated with different sources of microorganisms (biological sludges) collected at diverse industrial wastewater treatment plants. The gases generated in the bioreactors were analyzed by gas chromatography, over periods of 2 to 120 days. The results of bench experiments enabled the evaluation of the parameters like the ability of the microbiota to degrade the different collagen based substrates and the influence of the substrates chromium concentration on the biogas production. It was observed that the maximum rate of biogas production occurs in periods between 3 and 36 days, reaching values of 162.2 mL.g⁻¹ of volatile solids and methane fraction of 73.7%. The potential for energy recovery through biogas production reveals that 2.0 to 10.3% of the total energy demand or 6.0 to 30.7% of the electricity demand can be obtained through the production and utilization of this fuel in tanneries. The collection of representative data related to biological degradation of wastes through anaerobic pathway is considered as an opportunity for the future technology development towards the implementation of energy using biogas.

Sumário

Introdução	1
1.1. Motivação	3
1.2. Objetivos.....	4
1.3. Estrutura do Trabalho	5
Revisão Bibliográfica	7
2.1. Gestão e Destinação de Resíduos Sólidos da Indústria Coureira	7
2.1.1. <i>Tipos e Quantificação de Resíduos de Curtumes</i>	<i>9</i>
2.1.2. <i>Alternativas para a Utilização de Resíduos de Couro.....</i>	<i>11</i>
2.1.3. <i>Biogás a Partir de Resíduos de Couro</i>	<i>13</i>
2.2. Processo de Transformação da Pele em Couro	17
2.2.1. <i>Estrutura de Colágeno da Pele.....</i>	<i>19</i>
2.2.2. <i>Processamento de Peles em Curtumes</i>	<i>20</i>
2.2.3. <i>Curtimento Mineral (curtimento ao cromo).....</i>	<i>22</i>
2.2.4. <i>Desnaturação do Colágeno da Pele/Couro.....</i>	<i>24</i>
2.3. Aterros de Resíduos Sólidos.....	25
2.3.1. <i>Monitoramento de Aterros de Resíduos Sólidos.....</i>	<i>26</i>
2.4. Geração de Gases em Aterros de Resíduos Sólidos.....	27
2.4.1. <i>Modelos de Geração de Gases em Aterros.....</i>	<i>29</i>
2.5. Processos de Digestão Anaeróbica.....	32
2.5.1. <i>Fatores Importantes na Produção de Biogás</i>	<i>35</i>
2.5.2. <i>Vantagens da Degradação Anaeróbica</i>	<i>39</i>
2.5.3. <i>Formas de Utilização do Biogás</i>	<i>41</i>
2.5.4. <i>Operação de Aterros como Biorreatores.....</i>	<i>42</i>
2.5.5. <i>Fontes de Micro-organismos (inóculos).....</i>	<i>43</i>
Characterization of Biogas from Final Leather Waste Disposal.....	47
3.1. Introduction	49
3.2. Materials and Methods.....	52
3.2.1. <i>Biogas Sampling.....</i>	<i>52</i>
3.2.2. <i>Gas Molar Fractions and Heat Values of Biogas.....</i>	<i>54</i>
3.2.3. <i>Analysis of Hydrogen Sulfide (H₂S) in Biogas.....</i>	<i>54</i>
3.3. Results and Discussion	55
3.3.1. <i>Biogas Production/Generation.....</i>	<i>55</i>
3.3.2. <i>Landfill Site Structures</i>	<i>57</i>
3.3.3. <i>Potential for Energy Production</i>	<i>58</i>
3.4. Conclusions.....	58
3.5. References.....	59

Anaerobic Digestion of Chrome-tanned Leather Waste for Biogas Production	63
4.1. Introduction	66
4.2. Experiment	68
4.2.1 <i>Bench Scale Experiments.....</i>	68
4.2.2. <i>Characterization of the Substrates</i>	70
4.2.3. <i>Biogas Measurements and Analyses.....</i>	70
4.3. Results and Discussion	71
4.3.1. <i>Analyses of the Substrates</i>	71
4.3.2. <i>Biogas generation profiles.....</i>	72
4.3.3. <i>Effect of Cr (III) concentration in the substrates.....</i>	77
4.4. Conclusion	77
4.5. References.....	78
Biogas Production from Leather Industry Wastes – An Alternative Source of Energy	83
5.1. Introduction	85
5.1.1. <i>Critical Parameters on Biogas Production</i>	86
5.1.2. <i>Anaerobic Degradation Residues (digestate).....</i>	90
5.1.3. <i>Biogas Utilization.....</i>	90
5.2. Methodology.....	94
5.2.1. <i>Solid Waste Generation.....</i>	94
5.2.2. <i>Biogas Production.....</i>	95
5.2.3. <i>Biogas Heating Value.....</i>	95
5.2.4. <i>Energy Potential.....</i>	96
5.3. Results and Discussion	96
5.3.1. <i>Solid Wastes Inventory</i>	96
5.3.2. <i>Biogas Generation/Production.....</i>	98
5.3.3. <i>Energy Potential.....</i>	101
5.4. Conclusions.....	103
5.5. References.....	104
Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	109
6.1. Conclusões	109
6.2. Sugestões para Trabalhos Futuros	111
Referências Bibliográficas.....	113
Anexo A.....	121
Anexo B.....	120

Lista de Figuras

Figura 2.1: Seção transversal de uma pele <i>vacuum</i>	18
Figura 2.2: Estrutura em hélice-tríplice da molécula de colágeno.....	19
Figura 2.3: Fluxograma do processamento do couro (curtimento).....	21
Figura 2.4: Estrutura molecular do complexo binuclear cromo-colágeno.....	23
Figura 2.5: Diversas estruturas sugeridas para complexos colágeno-cromo	24
Figura 2.6: Modelo de produção de biogás em aterros sanitários.....	29
Figura 2.7: Modelo de evolução dos gases em aterros sanitários	30
Figura 2.8: Modelo teórico de degradação dos resíduos em aterros sanitários.....	30
Figura 2.9: Fatores que afetam a geração de gases em aterros sanitários	36
Figura 3.1: <i>Parameters affecting biogas production in landfill cells</i>	51
Figura 3.2: <i>Biogas sampling train using glass ampoules (probe)</i>	55
Figura 3.3: <i>Hydrogen sulfide sampling train</i>	56
Figura 4.1: <i>Biogas generation profiles for the degradation of protein based materials using slaughterhouse sludge as seed</i>	74
Figura 4.2: <i>Biogas generation profiles for the degradation of protein based materials using activated sludge as seed</i>	75
Figura 5.1: <i>Overview of biogas utilization</i>	92
Figura B.1: Cromatogramas característicos para compostos presentes no biogás.....	130

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Caracterização de RSU conforme diferentes autores	28
Tabela 2.2: Caracterização do biogás gerado por resíduos sólidos urbanos	28
Tabela 2.3: Fases da degradação biológica dos resíduos sólidos em aterros	31
Tabela 3.1: <i>Biogas sampling plan in tannery landfill cell</i>	53
Tabela 3.2: <i>Results of analyses performed on landfill gas samples</i>	55
Tabela 3.3: <i>Hydrogen sulfide concentrations in biogas</i>	57
Tabela 4.1: <i>Substrates tested for each type of inoculum at the anaerobic degradation experiments</i>	69
Tabela 4.2: <i>Components added into the bioreactors at the experiments using different protein based substrates using SS, SHS and AS seeds</i>	69
Tabela 4.3: <i>Analysis of the protein based substrates of the degradation experiments</i>	72
Tabela 4.4: <i>Biogas and methane specific generation using sewage sludge as seed</i>	73
Tabela 4.5: <i>Biogas and methane specific generation using slaughterhouse and activated sludge as seeds</i>	76
Tabela 5.1: <i>Biogas cleanup requirements</i>	93
Tabela 5.2: <i>Waste generated per metric ton of rawhide</i>	98
Tabela 5.3: <i>Biogas Production according to various authors</i>	100
Tabela 5.4: <i>Lower and higher heating values of various fuels</i>	101
Tabela 5.5: <i>Biogas raw energy potential from tannery wastes per metric ton of rawhide</i>	102
Tabela 5.6: <i>Biogas net electric power potential of tannery wastes per metric ton of rawhide</i>	103
Tabela B.1: Fatores de resposta para detectores por condutividade térmica (TCD).....	129

Capítulo 1

Introdução

A conscientização ambiental por parte da sociedade e a consequente preocupação com os potenciais impactos negativos gerados pelas atividades industriais vem motivando esforços no sentido da melhoria de produtos e processos. A indústria de curtumes apresenta relevância como atividade produtora de *commodities* a partir de subprodutos da indústria da carne, porém os curtumes necessitam grandes quantidades de recursos, gerando quantidades expressivas de resíduos sólidos, efluentes líquidos e emissões atmosféricas.

A atividade pecuária voltada à produção de alimentos, carne, leite e seus derivados, bem como a atividade curtidora, que utiliza as peles como matéria prima, têm seus valores amplamente reconhecidos. Porém, ao considerarmos a produção de couros, uma fração elevada da matéria-prima (pele) é descartada ou perdida em vista da não homogeneidade do substrato, necessitando de remoção de materiais pouco valiosos em termos da transformação da estrutura colagênica das peles em couros (presença de matéria graxa, presença de pelos e epiderme, espessura desuniforme, dentre outros). É consenso entre pesquisadores da área (BLC, 2009) que a fração de pele bruta transformada efetivamente em couro é de cerca de 20–25%, resultando, portanto, em resíduos de pele bruta, de subprodutos intermediários de pele não curtida e de couro curtido, que necessitam ser tratados e dispostos de forma segura. Tais quantitativos e diversidade de características conferem um elevado potencial de impacto ambiental à indústria coureira.

Quanto à importância deste setor industrial para o Brasil e para o estado do Rio Grande do Sul, estima-se que no ano de 2015 tenham sido produzidos 44,5 milhões de couros no Brasil, gerando em torno de 42.100 empregos diretos e movimentando US\$ 3,5 bilhões anualmente. No ranking mundial de produtores de couro, o País detém o segundo maior rebanho bovino do mundo (BRAZILIAN LEATHER, 2016). O Rio Grande do Sul é o estado com mais estabelecimentos de curtimento (224 em 2010), representando 29,91% das empresas em atividade no Brasil, gerando 13.699 empregos nesse Estado (GUIA BRASILEIRO DO COURO, 2013).

Uma das características marcantes da indústria curtidora, amplamente conhecida e discutida entre profissionais do meio acadêmico e do setor tecnológico, é o emprego de quantidades excessivas de água e produtos químicos em seu processo produtivo. A geração de elevados volumes de efluentes líquidos com altas concentrações de nitrogênio, DBO₅, DQO, cromo e sulfetos é decorrente da necessidade de execução de diversos tratamentos químicos sobre a pele bruta (limpeza do substrato), realizados em meio aquoso e em regime de bateladas (KANAGARAJ *et al.* 2015).

Os resíduos sólidos gerados no decorrer dos processos de transformação de peles em couros, bem como durante os processos fabris, que empregam o couro em sua cadeia produtiva, são bastante conhecidos e vêm sendo estudados por várias décadas no sentido da reutilização desses materiais. Tais tecnologias baseiam-se na recuperação de seus constituintes (proteína e metais empregados em sais de curtimento), seja através da quebra das ligações formadas na estabilização química do substrato e posterior processamento visando à obtenção de novos materiais, ou pela aplicação em produtos que possam retornar à cadeia produtiva. Os processos apresentam custos elevados e demandam a criação de uma cadeia consumidora, o que tem dificultado muito as suas implementações. Outras formas de processamento dos resíduos têm sido propostas, baseadas em processos de recuperação energética através da combustão, pirólise e gaseificação, porém, enfrentam dificuldades de implementação devido à necessidade de destinação final das cinzas resultantes desses processos (GODINHO *et al.* 2007, DETTMER *et al.*, 2014).

Mais recentemente, as atenções têm se voltado para aspectos relacionados a emissões atmosféricas associadas tanto aos processos de produção de couros quanto às tecnologias e métodos adotados no tratamento de efluentes líquidos e na destinação final de resíduos sólidos. Somando-se a isso, aspectos relacionados à saúde ocupacional de operários, contaminação de compartimentos ambientais circundantes aos empreendimentos, impactos sobre o meio antrópico no entorno dos empreendimentos e contribuições ao possível processo de aquecimento global, fortalecem o entendimento de que esse ramo industrial é carente em termos de avaliações e desenvolvimento de tecnologias específicas de controle de emissões.

Historicamente, no Brasil, as atividades industriais têm seus rejeitos controlados e limitados por legislações que estabelecem limites de concentração e volumes máximos de descarte para os diferentes compartimentos ambientais: água, solo e ar. À medida que os controles e cobranças foram sendo implementados, ações visando a adequação do setor produtivo a essas mudanças foram sendo tomadas.

A Lei nº 12.305/10 que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos e altera a Lei nº 9.605/98, vigente até então, reúne princípios, objetivos, instrumentos, diretrizes, metas e ações a serem adotadas pelo governo federal isoladamente ou em parceria com estados, municípios e

particulares visando a gestão integrada e o gerenciamento ambientalmente adequado dos resíduos sólidos. Neste documento estão inseridos os princípios de logística reversa e responsabilidade compartilhada sobre os resíduos gerados.

No Estado do Rio Grande do Sul a prática de destinação final dos resíduos sólidos da indústria coureira vem sendo realizada desde a década de 1980 em Aterros de Resíduos Industriais Perigosos (ARIPs) devido à sua classificação segundo as normas NBR 10.004/1987 e posteriormente NBR 10.004/2004. A disposição desses resíduos em aterros, em geral contendo o metal cromo, caracteriza-se por ser uma forma simples e econômica, porém, configura-se como sendo apenas uma solução imediata e não permanente.

Durante um longo período de tempo considerou-se apenas a geração de lixiviados e chorume como implicações diretas da prática de confinamento em aterros, acreditando-se que, devido à elevada estabilidade química dos materiais, os mesmos permaneceriam inalterados por tempo suficiente até o desenvolvimento de tecnologias específicas de utilização e/ou tratamento.

O grupo de pesquisa do Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente da UFRGS (LACOURO) vem trabalhando no desenvolvimento de processos que buscam a minimização de potenciais impactos ambientais associados à indústria do couro, através redução da geração de rejeitos e/ou processamento de subprodutos. Sendo assim, o presente trabalho iniciou uma nova linha de pesquisa que se encontra em fase de crescimento, através de trabalhos relacionados à identificação de microrganismos capazes de degradar resíduos da indústria coureira e formas de pré-tratamento dos substratos visando o incremento de sua biodisponibilidade. Os trabalhos realizados por Kipper (2013) e Agustini (2015 e 2016), nos quais o autor da presente tese de doutorado participa, evidenciam tal orientação e engajamento.

1.1. Motivação

O escasso conhecimento a respeito das emissões atmosféricas decorrentes da prática de disposição final de resíduos em ARIPs, juntamente com o consenso quanto a necessidade da substituição, mesmo que parcial, do modelo baseado na utilização de combustíveis fósseis como fonte de energia, por um modelo que empregue fontes de energia renováveis, ressalta a necessidade do desenvolvimento de tecnologias capazes de utilizar fontes energéticas alternativas. Um exemplo disso é a crescente utilização de resíduos industriais e agrícolas, materiais essencialmente orgânicos que sejam interessantes para a produção de energia na forma de combustíveis diretamente ou através da sua degradação anaeróbica para produção de biogás.

A rota de degradação biológica de resíduos sólidos da indústria coureira visando a produção de biogás vem sendo estudada por alguns grupos de pesquisa mundialmente, porém, técnicas finalizadas e prontas para implementação em escala industrial ainda não estão

disponíveis. No caso do Brasil, mais especificamente na região sul, alguns fatores e parâmetros necessitam de maior estudo, tendo em vista a adaptação dos processos biotecnológicos a condições específicas, como as características dos materiais a serem degradados e a necessidade de identificação e seleção de culturas de microrganismos capazes de realizar a degradação anaeróbica de couros.

Devido à relevância desse setor industrial para o estado do Rio Grande do Sul e para o Brasil, à inexistência de dados confiáveis sobre a possível geração de poluentes atmosféricos por resíduos dispostos em aterros e do potencial de poluição atmosférica associado a esta prática, à necessidade de investigação do potencial de geração de biogás através da degradação anaeróbica de resíduos de couro e à necessidade do estabelecimento de parâmetros de operação que permitam o emprego desses resíduos como substrato para a produção de biogás, entende-se que a pesquisa focada na biodegradação desses resíduos é necessária e promissora. A existência de trabalhos na área de degradação biológica desses resíduos, executados e publicados de forma dispersa, tais como os estudos realizados por Cenni *et al.* (1982), Lalitha *et al.* (1994), Pulavendran *et al.* (2004), Urbaniak (2006), Dhayalan *et al.* (2007), Shanmugam e Horan (2009), Mannucci *et al.* (2010), Thangamani e Rajakumar (2010), Ferreira *et al.* (2010), Thangamani e Parthiban (2011), Kameswari *et al.* (2012), Kipper (2013) e Basak *et al.* (2014), que investigaram diferentes parâmetros associados à degradação anaeróbica dos diversos resíduos do processamento de couros, fornece uma base consistente para a realização deste trabalho.

Com base no exposto, espera-se que um estudo qualitativo e quantitativo da geração de gases por aterros de resíduos sólidos da indústria de curtumes, do potencial de geração de biogás por estes resíduos e do potencial de aproveitamento do biogás como fonte de energia, juntamente com a estimativa do potencial de recuperação energética, apresentem-se como uma importante contribuição no sentido de análise da viabilidade técnica para um futuro aproveitamento energético dos resíduos, contribuindo para a redução do potencial poluidor da indústria curtidora.

1.2. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar detalhadamente os processos de disposição final dos resíduos, do seu comportamento frente a condições que favoreçam o crescimento de biotas capazes de realizar a sua degradação (anaerobicamente produzindo biogás) e as possibilidades de emprego do biogás como insumo energético, visando a sua utilização como forma de recuperação de energia.

Os objetivos específicos do trabalho são: a caracterização e a quantificação das emissões de gases decorrentes da prática de disposição final de resíduos de couro em aterros (ARIPs), bem como a avaliação das condições operacionais desses empreendimentos, através de visitas e coletas

de gases em campo; avaliação do potencial de geração de biogás através da biodegradação anaeróbica de resíduos de couro, partindo da investigação de diferentes fontes de microrganismos presentes e disponíveis em processos industriais conhecidos, avaliação de características de efetividade na degradação de substratos colagênicos e resistência a fatores inibitórios (presença de cromo no substrato, por exemplo), sob condições controladas em escala de bancada; e avaliação da produção de biogás através da degradação anaeróbica dos resíduos com base nos poderes caloríficos e potenciais de produção (em termos de composição e taxas de geração), com foco na possibilidade de aplicação do mesmo como fonte de energia térmica e/ou em ciclos de geração de potência (produção de energia elétrica), visando a recuperação energética desses materiais e o incremento da eficiência energética da indústria coureira.

1.3. Estrutura do Trabalho

O presente trabalho está estruturado em seis capítulos, conforme descrito a seguir.

O Capítulo 1 expõe o contexto em que o trabalho está inserido, juntamente com a motivação, objetivo geral e objetivos específicos, bem como a estrutura adotada na elaboração do documento.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica a respeito dos conceitos e assuntos tratados no trabalho. São abordados temas tais como a gestão e destinação de resíduos sólidos da indústria coureira, tipificação, quantificação e alternativas para reutilização. A seguir, são apresentados diversos aspectos relacionados à adoção de Aterros de Resíduos Sólidos Industriais Perigosos – ARIPs, como alternativa de destinação final de resíduos sólidos, suas necessidades de monitoramento, modelos de geração de gases por processos de degradação anaeróbica em aterros e os principais fatores que exercem influência sobre tais processos. O processo de produção de couros a partir da matéria-prima pele é apresentado de forma sucinta de maneira a permitir um maior entendimento das operações, bem como das fontes de geração e tipificação dos resíduos sólidos associados às atividades.

Por fim são apresentados alguns aspectos da utilização de processos biotecnológicos aplicados a atividades industriais, operação de aterros como biorreatores e seleção de microbiotas específicas para os processos de interesse.

Os materiais e métodos, bem como a discussão dos resultados obtidos nas diferentes etapas do trabalho são apresentados na forma de três artigos científicos resultantes da presente tese de doutorado.

No Capítulo 3 é apresentado o primeiro artigo resultante deste trabalho: “*Biogas Generation of Final Leather Waste Disposal*”. Neste artigo são descritos o método de trabalho

(escolha dos *sites* e formas de amostragem), as metodologias analíticas empregadas na avaliação da geração de gases por aterros de disposição final de resíduos sólidos da indústria coureira. Os resultados referentes ao potencial de geração de gases (biogás), caracterização através de seus constituintes majoritários (CH_4 , CO_2 , O_2 e N_2) e seu principal contaminante (H_2S), bem como aspectos relacionados à operação e condições físicas dos empreendimentos visitados, são apresentados e discutidos.

No Capítulo 4 é apresentado o artigo intitulado “*Anaerobic Digestion of Chrome-tanned Leather Waste for Biogas Production*”. Este artigo tem como principal objetivo a avaliação do potencial de produção de biogás por diferentes substratos contendo colágeno, incluindo resíduos de curtume, em escala de bancada, sob condições controladas. Foram realizados experimentos em biorreatores nos quais os substratos foram isolados e inoculados com diferentes fontes de microrganismos de diferentes estações de tratamento de águas residuais. As frações molares de metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2), nitrogênio (N_2) e oxigênio (O_2) nos gases gerados foram avaliadas ao longo de um período de 20 e 120 dias, de forma a verificar a efetividade dos diferentes inóculos na degradação de substratos colagênicos. Foram avaliados ainda, os comportamentos das fontes de microrganismos frente a cada um dos substratos testados e o incremento na produção de biogás através da adoção de tratamentos físico-químicos do substrato couro previamente à sua utilização como substrato para processos anaeróbicos (desestabilização dos complexos cromo-colágeno e incremento nas características de dispersibilidade em água).

No Capítulo 5 é apresentado o artigo sob título “*Anaerobic Digestion of Leather Industry Wastes – An Alternative Source of Energy for Tanneries*” o qual apresenta uma revisão dos principais parâmetros associados à degradação anaeróbica de resíduos de couro, com vistas à produção de biogás. Trata dos parâmetros de controle, indicando faixas de operação, bem como formas de utilização do biogás e seus requisitos de pureza, de acordo com as opções de aplicação e principais processos adotados neste sentido. Apresenta ainda uma avaliação dos potenciais de produção publicados por diversos autores e um balanço energético indicando o potencial de recuperação energética através do emprego do biogás como fonte de energia térmica ou aplicada em sistemas de geração de potencia para produção de energia elétrica.

No capítulo 6 são apresentadas as principais conclusões obtidas e sugestões para trabalhos futuros, considerando os objetivos iniciais propostos.

O anexo A apresenta os trabalhos apresentados pelo autor em congressos nacionais e internacionais, realizados pelo grupo de pesquisa paralela ou concomitantemente, durante a execução do presente trabalho. Já no anexo B são apresentados aspectos relacionados a aplicação da técnica analítica de cromatografia em fase gasosa.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentada uma base teórica, fundamentada em uma revisão bibliográfica, visando mostrar ao leitor os assuntos determinantes para uma boa compreensão do método de trabalho empregado no desenvolvimento do estudo sobre a geração e emissão de poluentes atmosféricos por resíduos sólidos da indústria curtidora. São apresentados os processos de gestão e destinação de resíduos sólidos da indústria coureira em Aterros de Resíduos Industriais Perigosos – ARIPs, situados no Estado do Rio Grande do Sul, fundamentando os processos de geração de gases decorrentes da degradação biológica desses resíduos posteriormente ao seu confinamento e os trabalhos relacionados ao desenvolvimento de processos que visam à recuperação de energia através do incremento da produção de biogás.

2.1. Gestão e Destinação de Resíduos Sólidos da Indústria Coureira

A indústria coureira gera elevados volumes de efluentes líquidos e resíduos sólidos. Resíduos não curtidos podem ser vistos como subprodutos que, sofrendo processos relativamente simples, têm aplicabilidade em diversas formas, desde incorporação a solos agrícolas, como fonte de nutrientes, até a indústria de adesivos. Os maiores problemas, e que têm sido foco de diversas pesquisas a nível mundial, são os resíduos contendo cromo em sua composição.

Segundo Tahiri e La Guardia (2009), vários grupos de pesquisa têm orientado suas atividades no sentido de reciclar esses materiais e/ou tratá-los de forma ambientalmente mais segura. Uma série de aplicações vem sendo propostas, tais como preparação de materiais multiuso, recuperação de proteínas e cromo, bem como sua valorização, incineração, emprego como adsorventes para poluentes orgânicos em efluentes.

No Brasil, os resíduos sólidos resultantes de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição são classificados em função da periculosidade apresentada, de acordo com a NBR 10.004/04. Os resíduos de Classe I são os que,

por suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade, podem apresentar risco à saúde pública e ao meio ambiente.

Segundo o Anexo B da norma NBR 10.004/2004 (Resíduos Perigosos de Fontes Específicas), resíduos do processamento de couros curtidos ao cromo são identificados com os códigos K 193 - Aparas provenientes de couros curtidos ao cromo, K194 - Serragem e poeira provenientes de couros curtidos ao cromo e K195 - Lodos provenientes do tratamento de efluentes líquidos originados no processo de curtimento ao cromo. Têm características de elevada toxicidade, devido à possível presença de cromo hexavalente, e são classificados como perigosos (Classe I).

De acordo com Gutterres (2008) em sistemas de produção ambientalmente sustentáveis existe a busca por processos industriais com melhor aproveitamento de matérias-primas, energia, ar e água, sempre visando à minimização, não geração e/ou reciclagem dos resíduos oriundos do processo produtivo. Este é o foco das tecnologias limpas, que consistem de uma integração dos objetivos ambientais aos processos produtivos.

Os resíduos sólidos de curtumes no Brasil são gerados em elevadas quantidades, uma vez 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, que representam 20 a 46% dos resíduos sólidos gerados pelos curtumes (SANTOS *et al.*, 2010).

Segundo Priebe e Gutterres (2012), é sabido que existem diversas dificuldades associadas à tomada de ações corretivas quanto à redução da geração de resíduos na fonte, o que se deve às características da própria matéria-prima (resíduos de pré-descarne e pelos).

Em curtumes, os resíduos sólidos podem ser divididos em resíduos não curtidos (pele, tecido subcutâneo e pelos), resíduos curtidos (resíduos de couro) e lodos de estação de tratamento de efluentes. Tecido subcutâneo (carneças), pelos e aparas não caleadas e caleadas são gerados nas etapas mecânicas prévias ao curtimento, decorrentes dos processos de limpeza do substrato de colágeno (substrato proteico). Os resíduos de couro curtido são compostos por recortes de *wet-blue*, farelo de rebaixamento, além de aparas e recortes de couros secos semiacabados ou acabados. Os lodos de estação de tratamento de efluentes são gerados nos tratamentos físico-químico e biológico, sendo que os lodos destinados a aterros são aqueles que contêm cromo, resultantes dos processos de tratamento físico-químico.

O confinamento de resíduos em Aterros de Resíduos Industriais Perigosos - ARIPs, nos quais os resíduos são lentamente degradados em condições anaeróbicas acaba por gerar volumes

elevados de chorume e gases (biogás) que devem ser adequadamente coletados e tratados (DI BERARDINO e MARTINHO, 2009; DUTTA *et. al.*, 2010).

De acordo com o último levantamento realizado pela FEPAM (2003), que contabilizou todos os tipos de resíduos perigosos do estado do Rio Grande do Sul, em 1993 havia cinco aterros industriais privados/próprios e três centrais de resíduos (resíduos de diversas atividades industriais) licenciados. Em 2003 este número passou para 65 aterros privados/próprios e 36 centrais de resíduos licenciados pela mesma Fundação. À época, o setor coureiro destinava 85% do seu resíduo perigoso para centrais de resíduos ou aterros industriais privados/próprios. Estes valores representavam a realidade principalmente dos curtumes e manufaturas de couro.

Segundo Kipper (2013) em seu levantamento sobre a condição de ARIPs da indústria coureira no estado do Rio Grande do Sul, dentre os resíduos dispostos, o farelo do rebaixamento de couro apresentou grande redução de disposição nos últimos 10 anos, e o resíduo que continua sendo o mais disposto é o lodo contendo cromo.

De acordo com Dutta *et. al.* (2010), o crescente número de publicações revela o interesse de pesquisas na gestão de resíduos e todas as várias estratégias de tratamento têm o mesmo objetivo: usar menos material, reduzir a toxicidade e maior reaproveitamento dos recursos.

2.1.1. Tipos e Quantificação de Resíduos de Curtumes

Segundo Tahiri e La Guardia (2009), no processamento de uma tonelada de pele bruta, são obtidos ao final do processo 200 kg de produto final couro, 250 kg de resíduo não curtido, 200 kg de resíduo curtido (3 kg de cromo) e 5.000 kg de efluentes líquidos (5 kg de cromo). Esses resíduos, bem como o efluente líquido que contém os excessos de insumos químicos, necessitam ser descartados pelo curtidor da forma mais econômica possível.

Ao considerar o processo produtivo do couro como um todo, podem-se destacar os seguintes resíduos sólidos como sendo os de maior geração: aparas caleadas e não caleadas, carnaças, farelo de rebaixamento, aparas curtidas e lodos dos sistemas de tratamento de efluentes líquidos. No caso dos lodos de estações de tratamento de efluentes, a geração é da ordem de 100 a 200 kg de matéria seca por tonelada de pele salgada processada. Dentre os resíduos sólidos são gerados 120 kg de aparas, 70 a 250 kg de carnaça como resíduos não curtidos, 100 kg de aparas e raspas como resíduo curtido, 2 a 10 kg de pó (lixa) e 30 kg de aparas como resíduo tingido/acabado (BLC, 2009). Considerando-se concentração típica de 2% de matéria seca, para lodos de saída dos decantadores primário e secundário da ETE, isto representa cerca de 7.500 kg de lodo/t de pele salgada e 500 kg de lodo/t de pele salgada, respectivamente. Se desaguado, o lodo chega até 30% de matéria seca (PACHECO, 2005).

Ainda quanto à geração de lodos de estações de tratamento de efluentes, Kameswari *et al.* (2012) apontam para valores da ordem de 175 – 225 kg por tonelada de pele bruta processada. Estes, juntamente com os resíduos de couro não curtido não devem ser destinados a aterros em função de suas características de instabilidade. Thangamani *et al.* (2010) ressaltam que 60-65% dos resíduos gerados pelos curtumes são orgânicos e putrescíveis e que a avaliação de técnicas apropriadas para a recuperação energética desses resíduos é fundamental.

Segundo Aquim (2004), as quantidades de resíduos sólidos gerados no pré-descarne, retirada do tecido subcutâneo anteriormente às etapas químicas de processo, são de 6 kg por 26 kg de pele salgada processada, cerca de 23% em massa. Esse resíduo possui aproximadamente 80% de água e a fração seca é composta por 50% de proteína, 35% de gorduras e 15% de minerais.

Buljan (2000) realizou um balanço de massa do processamento de couros e cita quantidades de resíduos sólidos gerados em processos anteriores ao curtimento. A carnaça resultante dos processos de descarne e divisão, após o caleiro, contém uma grande quantidade de água, próxima de 80%, sendo os demais componentes o colágeno (24%), sais (24%) e gorduras totais (12%). O total de resíduos gerados nesta etapa é da ordem de 555 kg por 1000 kg de pele salgada ou por 1500 kg de pele depilada/caleirada. O teor de água presente nestes rejeitos é alto em função do objetivo da etapa anterior (depilação/caleiro) que se destina à destruição, através do emprego de produtos químicos, do pelo, da epiderme da pele e inchamento da estrutura fibrilar.

Di Berardino e Martinho (2009) sustentam a ideia de que resíduos de couro não curtido, após sofrerem digestão anaeróbica para a recuperação energética através da geração de biogás, podem ser utilizados como fonte de nutrientes em agentes fertilizantes do solo.

Quanto aos resíduos de couro curtido ao cromo, Covington *et al.* (2003) citam que 30 – 35% da pele bruta é convertida em couro ao final do processo, ou seja, as perdas inerentes aos processos são da ordem de 65 – 70% em massa. Dentre as perdas, aproximadamente 25% da matéria-prima resulta em resíduos contendo cromo, o restante distribui-se entre resíduos não cromados e contaminantes em efluentes líquidos. Yilmaz *et al.* (2007) reportam valores de 0,22 kg de resíduos curtidos por kg de pele bruta, em curtumes da Turquia.

Segundo Ferreira *et al.* (2010), em torno de 600.000 toneladas de recortes de couro curtido ao cromo são produzidas anualmente. No caso da indústria calçadista, em função da qualidade da superfície do couro, do modelo e do tamanho do calçado, pode-se estimar que 0,1 – 0,2 kg de resíduos de couro acabado sejam produzidos a cada par produzido.

Na produção de artigos de couro curtido e acabado, principalmente sapatos, os resíduos produzidos representam cerca de 15 - 20% do material que entra como matéria-prima. O último

tipo de resíduo é formado pelo descarte de produtos confeccionados em couro e que perderam sua utilidade (KOLOMAZNIK, 2008).

2.1.2. Alternativas para a Utilização de Resíduos de Couro

Historicamente, os resíduos contendo cromo, sejam eles, aparas, farelos de rebaixamento ou recortes, têm sido dispostos em aterros de resíduos sólidos. O aumento das restrições para alocação desses aterros e o aumento dos custos de operação/manutenção, têm levado a uma elevação significativa dos custos de disposição desses resíduos. Tais problemas têm motivado a comunidade científica à busca por tratamentos alternativos para esses materiais.

Algumas das tecnologias de processamento, tratamento e obtenção de coprodutos, atualmente em desenvolvimento ou já estabelecidas incluem: tratamento térmico (incineração), pirólise, compostagem, gaseificação, digestão anaeróbica, co-digestão anaeróbica, hidrólise térmica, hidrólise química (ácida ou alcalina), hidrólise enzimática, utilização como material adsorvente e insumo para produção de biopolímeros. Porém, o aterro de resíduos sólidos continua sendo um método comum de gestão e nesses casos faz-se necessário o acompanhamento e tratamento dos efluentes líquidos (lixiviados) e gases (BAHILO *et al.*, 2004; GODINHO *et al.*, 2007; CHURSIN, 2008; KAMESWARI *et al.* 2014; KAMESWARI *et al.*, 2015; PICCIN *et al.*, 2016).

Segundo Kolomaznik *et al.* (2008), uma das vantagens da combustão de resíduos cromados de couro é a elevada fração de material orgânico capaz de produzir calor em processos de tratamento térmico. A principal desvantagem desses processos é a oxidação do cromo que inicialmente encontra-se na forma de Cr^{3+} para a forma Cr^{6+} , cancerígeno na forma de cromato de cálcio. São necessárias tecnologias de alta eficiência para a neutralização de compostos arrastados pelos gases de combustão, bem como a disposição das cinzas de forma segura, por ser um resíduo perigoso. Há que se levar em consideração ainda, a formação de óxidos de nitrogênio provenientes da queima da proteína de colágeno.

Os processos de pirólise vêm sendo estudados de forma intensa. A decomposição térmica a elevadas temperaturas sob atmosfera inerte (baixa concentração de oxigênio) permite a obtenção de cromo na forma trivalente, possibilitando a sua reutilização. Os demais produtos obtidos a partir da pirólise são o gás e o óleo. O gás pode ser prontamente utilizado como combustível e o óleo pode ser utilizado como combustível ou como matéria-prima para indústrias químicas (YILMAZ *et al.*, 2007; FORERO-NÚÑEZ *et al.*, 2015).

A compostagem é reconhecida como um método viável e de ótima relação custo benefício para a gestão de resíduos, e vem sendo adaptada para aplicação a diversos resíduos, tais como

lodos de estações de tratamento de esgotos, resíduos da criação de animais e resíduos agroindustriais. O processo permite que nutrientes tais como nitrogênio, cálcio, magnésio, fósforo, cromo trivalente e traços de sódio contidos nos resíduos possam ser usados como aditivos para solos, como substrato rico em nutrientes para o crescimento de plantas. A compostagem é possível através da mistura de lodos de estações de tratamento de efluentes com resíduos não curtidos, obtendo-se ao final do processo um material com 70% de matéria seca (TAHIRI e LA GUARDIA, 2009; RAVINDRAN e SEKARAN, 2010).

Outro grupo de processos utilizados mundialmente para a recuperação de proteínas e cromo são aqueles que empregam altas temperaturas, álcalis, ácidos e/ou enzimas. Tais processos, cujo princípio é a destruição da estrutura de fibras através da hidrólise parcial da estrutura de colágeno, permitem a obtenção de diferentes co-produtos com diferentes destinos e aplicações industriais (FERREIRA *et al.*, 2014).

A hidrólise alcalina tem sido utilizada em diversos países para a recuperação de cromo e isolamento das frações proteicas. Já a hidrólise ácida é comumente utilizada para a conversão dos resíduos em hidrolisados contendo cromo, aplicáveis no recurtimento e no engraxe, etapas dos processos de acabamento molhado de couros. Ambos os processos de processamento de resíduos de couro podem ser considerados ambientalmente amigáveis, uma vez que o processo não gera cromo hexavalente em vista do curto tempo de processamento (KOLOMAZNIK *et al.*, 2008 e TAHIRI e LA GUARDIA, 2009).

Outras das possíveis formas de processamento dos resíduos são: a hidrólise enzimática simplesmente ou a hidrólise em duas etapas, uma primeira térmica e após, enzimática. Nesse caso, o que se obtém são um extrato proteico gelatinizável e um precipitado contendo cromo. Geralmente esse processo visa à obtenção de produtos auxiliares de curtimento (BAJZA e VRČEK, 2001; SIMEONOVA e DALEV, 1996).

Segundo Aftab *et al.* (2006), a hidrólise enzimática de resíduos de couro curtido ao cromo permite a obtenção de aminoácidos, polipeptídeos e cromo precipitado que pode ser tratado quimicamente e reciclado. Os produtos proteicos apresentam potencial como fertilizantes e aditivos para alimentação animal, enquanto as proteínas gelatinizáveis podem ser aplicadas em cosméticos, adesivos, tintas e materiais para fotografia.

Ferreira *et al.* (2010) ressaltam que vários dos artigos publicados nessa área tiveram seu foco especificamente nos processos de separação das frações (gelatina, hidrolisado proteico e resíduo de cromo) por múltiplas etapas de processo, visando aplicações limitadas a processos industriais. Esses processos não mencionam a potencial periculosidade dos materiais originais, resíduos de couro contendo cromo, bem como dos resíduos gerados. Certas aplicações para tais

produtos necessitam de um controle muito rigoroso de qualidade e procedência, sendo a presença de cromo um fator limitante para certas aplicações.

Segundo Dettmer *et al.* (2013), é possível realizar a extração de proteínas de resíduos de couro curtido ao cromo empregando processos combinados, através da utilização de agentes alcalinos e enzimas proteolíticas. A hidrólise alcalina seguida de hidrólise enzimática resulta em um extrato proteico que pode ser usado como fertilizante ou como suplemento alimentar animal e uma fração sólida, contendo cromo, que pode ser utilizada como agente de recurtimento nos processos de curtimento de couros.

Uma alternativa à simples disposição dos resíduos em aterros é a degradação controlada desses materiais empregando microrganismos, visando a produção de biogás. No caso dos resíduos de couro, tal prática não é simples uma vez que os resíduos são essencialmente imputrescíveis. Desta forma, práticas tais como a preparação do substrato e/ou a utilização de microrganismos pré-adaptados aos agentes de mineralização (cromo, por exemplo), devem ser estudadas. A utilização destes substratos, ricos em matéria carbonosa, exige o estabelecimento de tecnologias eficientes e economicamente viáveis para a biodegradação. Zupancic e Jemec (2010) ressaltam que a redução dos volumes de resíduos gerados na produção de couros é um sério problema e a necessidade de adoção de tecnologias que vão ao encontro dos desafios ambientais do setor, vêm sendo gradativamente reconhecida.

2.1.3. Biogás a Partir de Resíduos de Couro

Uma série de trabalhos vem sendo realizados ao longo dos últimos 30 anos tendo como objetivo principal a avaliação e coleta de dados referentes à biodegradação de efluentes líquidos e de resíduos sólidos associados à produção de couros e artefatos de couro. Os mais antigos e em maior número tratam dos potenciais de degradação desses rejeitos industriais em termos de adequação a limites legais de volume e concentração para fins de descarte, e focados em efluentes líquidos com elevada carga orgânica. Mais recentemente, os estudos de biodegradação de resíduos sólidos da indústria coureira vêm recebendo maior atenção da comunidade científica, em função do seu potencial de reaproveitamento, tanto em termos de recuperação de materiais orgânicos e inorgânicos (materiais a base de colágeno e metais), quanto pela geração de biogás e reaproveitamento energético. Tais estudos partem da utilização de diversas fontes de microrganismos (utilizados como inóculos), obtidos a partir de processos industriais essencialmente anaeróbicos de tratamento anaeróbico de efluentes de curtumes ou de tratamento de esgotos.

Cenni *et al.* (1982) publicaram uma breve nota técnica com a finalidade de chamar atenção para o potencial de recuperação de energia a partir de resíduos de curtume através de

digestão anaeróbica. Para tanto, foi realizada uma investigação preliminar a respeito da susceptibilidade de aparas caleadas de peles de bezerro frente à digestão biológica anaeróbica em processo batelada a 35 °C. Foram obtidos dados de geração de biogás da ordem de 41,25mL de biogás.g⁻¹ de resíduo, sendo a máxima geração específica da ordem de 0,56mL de biogás/g.dia. As concentrações médias de metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) foram de 74% e 20%, respectivamente.

Lalitha *et al.* (1994), em seu trabalho sobre a cinética de biometanação, realçam o aspecto de que os consórcios de microrganismos envolvidos na degradação de couro sejam capazes de produzir enzimas específicas capazes de realizar hidrólise de forma sequencial. Além disso, sugerem que a colagenólise (hidrólise do colágeno) inicia-se pela degradação da matriz de proteoglicanos (polímeros orgânicos aminados) através da ação de glicosidases e proteases neutras. A quebra dessa matriz polimérica permite a exposição das fibras de colágeno a ação de collagenases e outras proteases, resultando na formação de oligopeptídeos que possam ser convertidos em aminoácidos. Os autores introduziram o conceito de controle metabólico interativo na biometanação de resíduos de colágeno visando a aceleração da produção máxima de metano por grama de sólidos voláteis do substrato. Experimentos utilizando peles de bezerro foram realizados, nos quais todas as fases de desenvolvimento do processo de biodegradação foram observadas e associadas ao tempo decorrido entre o início dos experimentos e as análises do substrato. Como resultados de geração de gases, em experimentos com 80 dias de duração, foram da ordem de 420 mL de biogás.g⁻¹ de sólidos voláteis no substrato.

O trabalho realizado por Covington e Yagoub (2003), que teve como foco a biodegradação de resíduos sólidos de couro, permite a comparação entre a produção de biogás a partir de pó-de-pele e diferentes resíduos curtidos. Os experimentos realizados em frascos de vidro de 125 mL contendo uma seringa para medição dos gases gerados, mostraram a geração de 210 mL de biogás/g de pó-de-pele, em 200 horas. Resíduos de couro curtido ao cromo e ao tanino apresentaram baixíssimo potencial de geração de biogás nas mesmas condições. Outra constatação foi a obtenção de melhores resultados em termos de volume de geração de biogás, após descurtimento, por amostras de couro curtido ao cromo quando comparado a amostras de couro curtido ao tanino vegetal. Os efeitos relacionados a inibição pelo substrato mostraram-se menos pronunciados no caso da presença de cromo III (Cr³⁺) do que na presença de taninos vegetais (polifenóis).

Dhayalan *et al.* (2007) realizaram um estudo no qual a biodegradabilidade foi explorada por meio de testes com amostras de couro não curtido (pele bovina), de couro curtido ao cromo e couro curtido ao tanino, sob condições anaeróbicas, em experimentos de 30 dias. Duas fontes diferentes de inóculo anaeróbicos foram testadas: lodo de *upflow anaerobic sludge blanket* (reator

UASB) de estação de tratamento de efluentes de curtumes e lodo de estação de tratamento de esgotos. Além disso, o efeito do descurtimento foi estudado. Os testes com amostras de couro não curtido mostraram volumes gerados da ordem de 4 mL/g de couro (pele). Novamente os resultados referentes à produção de biogás em termos de volume gerado foram superiores para o caso de couros curtidos ao cromo (3,1 mL/g de couro ao cromo e 2,4 mL/g de couro atanado), para os materiais sem pré-tratamento. Após o descurtimento, observou-se uma maior geração de biogás bruto para ambos os tipos de substrato, sendo praticamente iguais os volumes de geração (6,5 mL/g de couro).

O trabalho realizado por Shanmugam e Horan (2009b), buscou a otimização das condições de produção de biogás por resíduos de couro em co-digestão anaeróbica com resíduos sólidos urbanos. Experimentalmente foram realizados testes utilizando aparas caleiradas, etapa do processamento de couros anterior ao curtimento (relação C:N 3,2 e pH 11,4), e resíduos sólidos urbanos visando o ajuste e otimização dos parâmetros para a biodegradação em termos da relação C:N e do pH. Os intervalos testados foram para a relação C:N de 5 a 30 e pH de 4,5 a 8,5, sendo observados valores ótimos de relação C:N de 15 e pH em torno de 6,5. Os autores realizaram o estudo com base no potencial de inibição por amônia e necessidade da determinação do intervalo/valor de pH no qual o balanço entre os diferentes processos bioquímicos envolvidos na biodegradação fosse maximizado. Como resultado da degradação do resíduo de couro *in natura* obteve-se uma geração de biogás de 0,08 mL de CH₄/g de sólidos voláteis removidos. Na produção de biogás em condições ótimas, após o ajuste das condições de processo através da co-digestão com Resíduos Sólidos Urbanos - RSU, foram obtidos valores de geração da ordem de 0,48 mL de CH₄/g de sólidos voláteis removidos. Em termos de biogás bruto, um aumento de 560 mL para 6518 mL foi observado quando empregadas as condições de resíduo de couro unicamente e a co-digestão com RSU nas condições ótimas. As concentrações médias observadas para CH₄ e CO₂ nos gases nas condições ótimas foram de 60% e 40%, respectivamente.

Mannucci *et al.* (2010) realizaram uma revisão sobre os processos de tratamento anaeróbico de efluentes líquidos de curtumes e observaram que o foco dos trabalhos publicados vem sendo a avaliação dos parâmetros que afetam a remoção de matéria orgânica e sulfatos, além da produção de biogás. Mais recentemente as publicações têm tratado de assuntos relacionados aos potenciais de impacto de substâncias tóxicas, tais como o sulfeto, e dos benefícios do efeito sinérgico da combinação de processos aeróbicos e anaeróbicos de tratamento de efluentes de curtumes. Os autores citam que em processos de tratamento de efluentes por processos anaeróbicos os percentuais de CH₄ no biogás variam entre 50% e 65% e os percentuais de CO₂ e H₂S podem variar entre 39% e 40% e entre 1,5% e 2%, respectivamente. Além disso, uma redução na temperatura de trabalho de 35°C para 25°C pode provocar uma redução de até 50% na produção de biogás.

Segundo Thangamani e Rajakumar (2010), em seu trabalho de co-digestão de resíduos sólidos perigosos de curtumes com lodo de tratamento primário de efluentes de curtume, no qual foram realizados experimentos utilizando lodo primário e aparas de peles caleiradas, em experimentos batelada de 8 dias a 30°C, mostra que ambos os materiais apresentam quantidades significativas de sólidos voláteis susceptíveis a biodegradação anaeróbia. Os experimentos foram conduzidos empregando como fonte de microrganismos um inóculo preparado em laboratório, constituído de material pré-digerido contendo uma microbiota capaz de realizar todas as etapas do processo de degradação anaeróbica, contendo 2,45% de sólidos. Os resultados em termos de geração de biogás bruto foram da ordem de 419 a 635 mL/g de sólidos voláteis, sendo que as concentrações de metano no biogás variaram entre 71 e 77%.

Ferreira *et al.* (2010) apresentam resultados referentes a biodegradação de resíduos de couro acabado após a recuperação de cromo. Este trabalho teve como objetivo principal a avaliação dos processos de extração de cromo dos resíduos sólidos resultantes da produção de calçados por tratamento ácido em meio aquoso. O material orgânico obtido ao final dos processos foi submetido à biodegradação anaeróbica e apontam para remoções de matéria orgânica da ordem de 80±15% em 90 dias.

Thangamani e Parthiban (2011) apresentam resultados de experimentos realizados com resíduos não curtidos (aparas caleadas) e lodo primário de estação de tratamento de efluentes de curtume em processos batelada de dois estágios. Os autores defendem o ponto de vista de que a operação em múltiplos estágios é justificada pela característica de sequenciamento das reações bioquímicas envolvidas no processo, as quais não necessariamente compartilham as mesmas condições ambientais ótimas. A otimização em separado das diferentes etapas pode levar a um acréscimo significativo na produção de biogás. O reator acidogênico foi alimentado em ciclos de 10 dias e foram observadas características tais como: concentrações de metano entre 5 e 10%; elevadas concentrações de CO₂; concentrações de hidrogênio negligenciáveis; concentração de amônia abaixo de valores característicos de toxidez (<5.000 mg/L) e geração específica de biogás da ordem de 20 mL/g sólidos voláteis alimentados. No caso do reator metanogênico, o mesmo foi alimentado em ciclos de 20 dias, em pH médio de 7,7, com valores mínimo e máximo de 7,6 e 8,3, respectivamente. Os valores de concentração de amônia mantiveram-se abaixo de 5.000 mg/L, apresentando geração específica da ordem de 150 mL/g de sólidos voláteis alimentados e concentração média de metano próxima de 66%. Desta forma os autores concluem que a operação de processos anaeróbicos em múltiplos estágios facilita a estabilização do processo para o caso de biodegradação de resíduos proteicos.

Kameswari *et al.* (2012) realizaram um trabalho de otimização da relação entre inóculo e substrato na co-digestão de resíduos sólidos de curtumes com lodos primário e secundário de

estações de tratamento de efluentes de curtume. Os experimentos foram conduzidos em batelada com concentração inicial de sólidos voláteis de 7,5 g de sólidos voláteis (33% aparas caleadas, 60% de lodo primário e 6,7% de lodo secundário) e relação C:N de 6, em reatores de 650 mL. As razões de inóculo/substrato (I/S) empregadas variaram entre 0,25 e 2,2, sendo a melhor condição observada de I/S =2 (razão mássica entre sólidos voláteis). Nesta condição foram obtidos valores de geração de biogás bruto da ordem de 391 mL/g de sólidos voláteis adicionados ou de 274 mL/g de sólidos voláteis adicionados para o metano.

Segundo Kipper (2013), o pré-tratamento enzimático dos resíduos de couro *wet-blue* permite um incremento significativo na geração de biogás, devido à hidrólise do colágeno, contribuindo para o aumento da biodisponibilidade deste substrato para os microrganismos responsáveis pela sua degradação. O pré-tratamento enzimático de couro *wet-blue* permite um incremento da ordem de 58% na produção de biogás em relação ao substrato bruto. Em termos de degradação da fração orgânica do substrato, observou um aumento de 15,7% para 91,3%, quando comparados os substratos bruto e tratado enzimaticamente.

2.2. Processo de Transformação da Pele em Couro

A pele pode ser definida como a membrana que reveste/recobre externamente o corpo de animais superiores tais como os mamíferos e tem por finalidade principal a proteção dos órgãos e tecidos subjacentes. Além disso, tem por objetivo a regulação da temperatura corporal, servir como reserva de nutrientes e ainda conter terminações nervosas sensoriais. Exibe uma complexa estrutura morfológica que consiste de três camadas fundamentais conhecidas por epiderme, derme e hipoderme (tecido subcutâneo). É composta essencialmente de água, sais minerais, gordura natural e proteínas, juntamente com pequenas quantidades de pigmentos e carboidratos (HEIDEMANN, 1993).

A camada mais externa, a epiderme, corresponde a aproximadamente 1% da espessura total da pele. Sua estrutura apresenta um conjunto de células dispostas em camadas. Essa estrutura é completamente removida no processo de transformação de peles em couros. O principal componente da epiderme é um grupo de proteínas conhecidas como queratinas. A concentração destas, nas células, varia ao longo de suas subcamadas. Partindo da camada de Malpighi, mais interna, o grau de queratinização das células aumenta até o seu máximo, observado na camada córnea, mais externa (HOINACKI, 1989; DETTMER, 2011).

A derme contribui com 85% da espessura da pele e representa a camada de principal interesse na produção de couros. Esta camada é constituída por um tecido resistente, flexível, elástico e extraordinariamente firme de finas fibras de proteína. Sua estrutura apresenta duas subcamadas, denominadas: camada papilar e camada reticular. A primeira encontra-se mais

próxima da epiderme e caracteriza-se por apresentar um empacotamento denso de fibras finas. A segunda, camada reticular, situa-se abaixo da anterior e é composta por um conjunto de fibras mais espaçadas e grossas (BAYER, 1992; GUTTERRES, 2003).

Segundo Gutterres (2004), a pele é ordenada no grupo dos tecidos conjuntivos. A derme é formada por um tecido tridimensional de fibras de proteína de colágeno, principal proteína do corpo dos animais, que representa até 30% do total de proteínas dos mamíferos.

O colágeno não é uma substância única, mas sim uma família de substâncias. São conhecidos em torno de 30 tipos diferentes de colágeno. Estes diferem em suas características químicas e estruturais, de acordo com a sua função no organismo. As principais características são a sua estrutura composta por três cadeias polipeptídicas em forma helicoidal, o conteúdo elevado de hidroxiprolina, aminoácido específico do colágeno, e sua ocorrência na matriz extracelular (REICH, 2007). O colágeno tem como principais características macroscópicas a elevada resistência à tração e alta capacidade de absorção de água.

A Figura 2.1 apresenta um corte transversal de uma pele bovina (*vacum*), na qual é possível observar as camadas formadoras da pele: epiderme, derme e hipoderme.

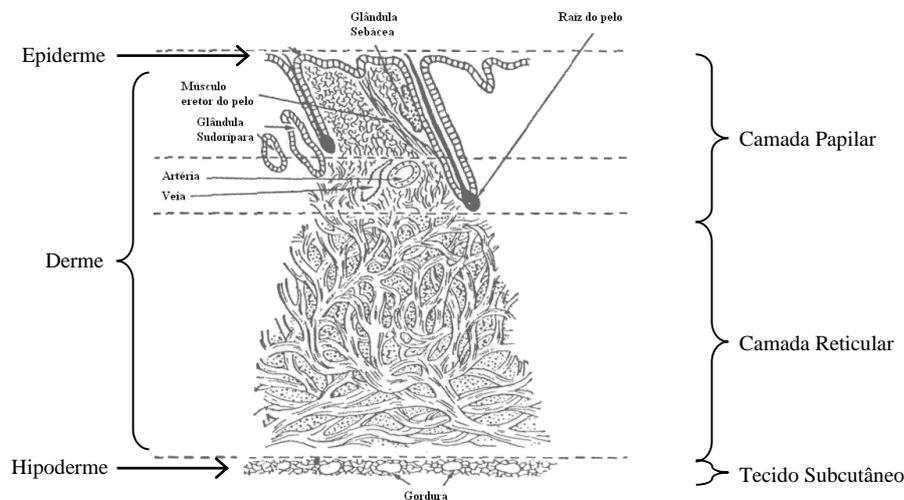


Figura 2.1: Seção transversal de uma pele *vacum*

Fonte: Adaptado de Daniels, 2002.

Segundo Gutterres (2004), o colágeno apresenta-se como um material insolúvel em água fria, porém pode solubilizar-se em água quente, sob tratamento ácido ou alcalino. Apresenta inchamento liotrópico e osmótico em condições ácidas ou alcalinas e retrai-se a 1/3 do comprimento original, quando submetido a temperaturas acima da temperatura de retração. Quando aquecido em meio aquoso sofre hidrólise parcial tornando-se parcialmente solúvel, forma que não é passível de regeneração (gelatina).

Santos *et al.* (2005) explicam que a composição das peles varia de acordo com o tipo, raça, idade, sexo e condições de saúde e alimentação dos animais. O teor de água usualmente situa-se entre 60 e 70%, sendo que a capacidade de absorção está associada à regulação térmica do corpo do animal.

A hipoderme ou tecido subcutâneo é um tecido conjuntivo, formado por tecido adiposo, conectivo, vasos sanguíneos, nervos e músculos. Esta camada é eliminada no princípio do processamento, nas operações de pré-descarne e posterior descarne, anteriormente à etapa de curtimento.

2.2.1. Estrutura de Colágeno da Pele

O colágeno é a principal das proteínas do corpo dos animais, desde esponjas até o *Homo sapiens*, e existe em vários tecidos como pele, tendões e ossos, córneas e membranas capilares. Nos últimos anos, 21 diferentes tipos de colágeno vêm sendo identificados, sendo os tipos preponderantes os fibrosos do tipo I, II e III e não fibrosos do tipo IV. Todos estes são formados por uma hélice tríplice (Figura 2.2) baseada na múltipla repetição da cadeia tri-peptídica Gly – X – Y (glicina mais dois aminoácidos representados por X e Y), porém com diferentes formas e tamanhos de cadeia com a finalidade de suprir as necessidades das diversas funções nos diferentes tecidos (BAILEY, 1997).

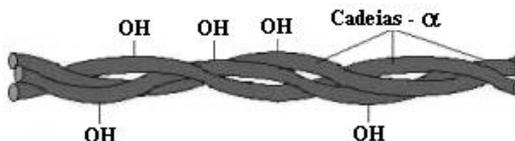


Figura 2.2: Estrutura em hélice-tríplice da molécula de colágeno

Fonte: Bailey e Paul, 1998

Segundo Bailey e Paul (1998), a união entre as cadeias polipeptídicas dá-se através de ligações cruzadas que mantêm as cadeias próximas e leva a um aumento nas interações intermoleculares, aumento na temperatura de retração e na resistência à degradação enzimática. A compactação dessa hélice tríplice (Figura 2.2) leva à formação de pontes de hidrogênio entre as cadeias formadoras e glicinas das cadeias adjacentes.

O colágeno mostra-se relativamente inerte a agentes químicos e ao ataque enzimático em condições fisiológicas, porém, para aumentar sua resistência ao desgaste externo, suas características de resistência mecânica e resistência a degradação necessitam ser aumentadas através da redução do seu conteúdo de água e estabilização química através do curtimento (BAILEY e PAUL, 1998).

Entre os diferentes tipos de colágeno existem segmentos grandes ou pequenos da hélice tríplice e certa quantidade de hidroxiprolina. A variedade de colágeno é resultado da combinação de domínios de hélice tríplice com domínios globulares não helicoidais. O tipo de colágeno predominante é o tipo I que, por razões técnicas e econômicas, é o mais utilizado industrialmente (REICH, 1995).

2.2.2. Processamento de Peles em Curtumes

A transformação de peles em couros requer uma série de etapas químicas e mecânicas realizadas antes e após o curtimento propriamente dito, conforme descrito por vários autores (GRATACOS *et al.*, 1962; ADZET *et al.*, 1985; HEIDEMANN, 1993; HOINACKI *et al.*, 1994; GUTTERRES, 2004; AQUIM, 2004; DETTMER, 2011).

As operações realizadas previamente ao curtimento ou estabilização química do substrato colagênico recebem a denominação de etapas de ribeira. Tais operações têm por finalidades a remoção do sal empregado na conservação, re-hidratação, limpeza interna do substrato fibroso e preparação química para a realização do curtimento. A sequência de procedimentos realizada nesta fase compreende: pré-remolho, remolho, depilação, caleiro, divisão, desencalagem, purga e píquel, processos tidos como padrão quando se trata de peles destinadas ao curtimento com sais de cromo. Variantes desses processos podem ser observadas na indústria, porém os objetivos principais são mantidos. A Figura 2.3 apresenta a sequência clássica de etapas que compõem as operações de ribeira (preparação do substrato proteico) e curtimento, destinadas a realização do curtimento ao cromo.

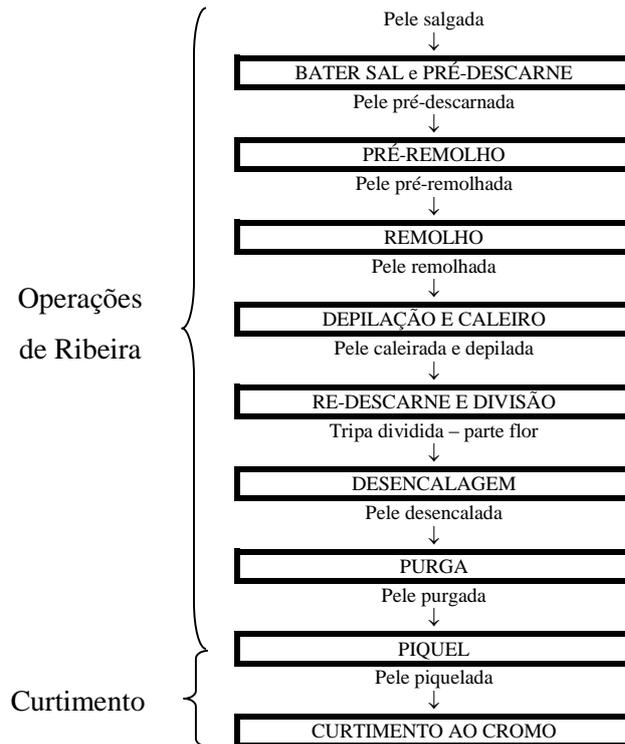


Figura 2.3: Fluxograma do processamento do couro até a sua estabilização (curtimento)

Após a etapa de curtimento a pele passa a ser denominada couro e no caso do curtimento ao cromo o couro obtido é denominado “*Wet-Blue*” em função da sua elevada umidade e da coloração apresentada (coloração azulada).

A partir da obtenção da pele curtida (couro *wet-blue*), as etapas que se seguem compreendem os processos conhecidos como acabamento molhado. Tais operações (neutralização, recurtimento, tingimento e engraxe), visam imprimir qualidades de coloração, maciez, repelência a água e aspectos de superfície que, juntamente com as operações de secagem, pré-acabamento e acabamento final, são tratamentos complementares responsáveis pelas características e o aspecto final dos artigos acabados.

No acabamento molhado os processos utilizados são essencialmente químicos e realizados via úmida, nos quais é promovida a transformação do couro *wet-blue* em produtos com características específicas definidas conforme sua utilização final, tais como napas para calçado, artigos vegetalizados para artefatos, napas para vestuário, artigos para estofamento mobiliário ou automotivo, entre outros. Nestes processos as características de maciez, elasticidade, enchimento e aspectos relacionados à firmeza e superfície da flor são definidos, bem como propriedades de resistências físico-mecânicas (tração e rasgamento) e impermeabilidade e/ou hidrofobicidade.

O acabamento final descreve uma série de processos e operações que incrementam as propriedades e a aparência do couro, tornando-o ao final num material com características exclusivas. Nestes processos são realizadas primeiramente a secagem e amaciamento e, após, são

aplicados produtos sobre a superfície (flor do couro) por meio de pistolas e outros equipamentos especialmente desenvolvidos para esse fim, com o objetivo de ajustar/melhorar o aspecto físico, servir como agente de proteção e conferir características superficiais de toque aos artigos finalizados.

Do ponto de vista ambiental, nos processos de ribeira e curtimento as operações realizadas são as que têm maiores potenciais poluidores, em função do volume e da carga de contaminantes presentes nos efluentes líquidos gerados. As etapas subsequentes, que compreendem as operações de acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento final, realizadas após a estabilização química do substrato, são caracterizadas pela elevada quantidade gerada de resíduos sólidos e emissões atmosféricas relacionadas ao emprego de solventes orgânicos.

Segundo Heidemann (1993), no processo de industrialização de peles, visando à obtenção de couros de alta qualidade, as propriedades da matéria-prima são de vital importância para as características dos couros finais. Na maioria dos casos, mais de 50% da massa final consiste de proteína original da pele, o que permite dizer que o processo consiste numa arte de enobrecer a pele natural. Tal afirmação caracteriza a extrema dependência do curtume quanto à natureza da matéria-prima, constituindo esta o fator limitador quanto às possibilidades de obtenção de artigos finais de qualidade superior.

2.2.3. Curtimento Mineral (curtimento ao cromo)

Segundo Heidemann (1993) o processo de curtimento pode ser caracterizado como o tratamento químico que visa à estabilização da fibra natural de colágeno, tornando-o um material imputrescível, não suscetível à degradação por enzimas naturais e agentes biológicos externos. A estabilização também leva a um incremento na resistência hidrotérmica e reduz o inchamento da estrutura proteica. Outros aspectos são alterados quanto às propriedades da pele natural, como aparência e perda da transparência ao secar. O material curtido apresenta uma perda de flexibilidade quando seco mantendo sua elevada porosidade. Gutterres (2008) ressalta que a fixação de curtentes em pontos reativos do colágeno causa a estabilização da estrutura dérmica da pele, a qual, mesmo quando seca, mantém em certo grau a separação física entre seus elementos estruturais.

O processo de curtimento é dividido em duas etapas de execução: a difusão e a fixação do curtente. Ambas as etapas estão intimamente ligadas à basicidade do sal de cromo utilizado. A basicidade indica o número de valências do cromo coordenadas com grupos hidroxila (OH)-. Portanto, a não ocorrência de combinação com grupos hidroxila resulta num composto com basicidade zero ou nula. A ocorrência de uma valência ligada ao grupo hidroxila resulta num sal de cromo com 33% de basicidade, duas valências em um sal de cromo com 66% de basicidade e,

finalmente, se todas as valências de cromo estiverem ligadas a grupos hidroxila tem-se um sal de cromo 100% básico, ou com 100% de basicidade (PRADO *et al.*, 2002).

A coordenação de grupos carboxílicos da proteína com o metal curtente é a principal reação envolvida no curtimento ao cromo. Tradicionalmente, realiza-se a introdução de sais de Cr^{3+} após a etapa de píquel, quando o pH do sistema “pele-banho de processo” apresenta um valor próximo de 3.0. Nesta condição, a reatividade do sal de cromo com a pele é baixa, permitindo a difusão das espécies químicas para o interior da matriz de fibras. A seguir, para que a reação de complexação colágeno-cromo ocorra, o pH da solução é elevado, permitindo que os grupos carboxílicos do colágeno (dos ácidos aspártico e glutâmico) formem complexos com o metal cromo (*crosslinking*), atuando como ligantes (Figura 2.4). A estabilidade térmica depende de condições estereoquímicas favoráveis no momento do curtimento, estando relacionada com o grau de inchamento da proteína no momento da introdução dos sais de cromo no sistema.

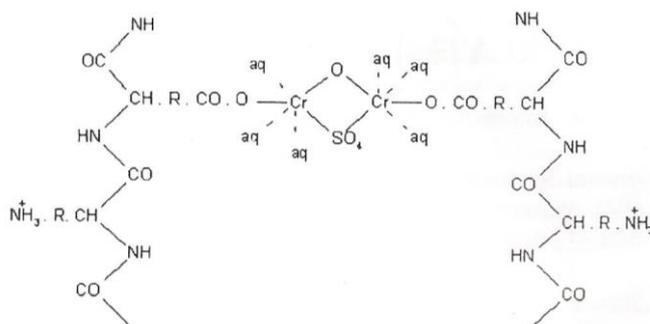


Figura 2.4: Estrutura molecular do complexo binuclear cromo-colágeno

Fonte: Tahiri e La Guardia, 2009

Trabalhos publicados por Heidemann (1983 e 1993) e Covington (1998) afirmam que a cinética e os mecanismos de curtimento ao cromo são bastante complicadas, porém, é clara a dependência direta com a reatividade do colágeno, em termos de concentração ou massa ativa de sítios reacionais. Existem evidências claras da participação de complexos bi e trinucleares de cromo no *crosslinking*, bem como da formação de complexos contendo enxofre.

Segundo Imer e Varnali (2000), reações envolvendo complexos de cromo (reações de troca, majoritariamente) são caracterizadas por serem particularmente lentas. A troca de ligantes em complexos de cromo é o princípio fundamental da teoria do curtimento ao cromo. Desta forma, o curtimento ao cromo pode ser definido pela existência de quatro fenômenos em sequência: 1) entrada de grupos OH^- na estrutura de colágeno; 2) ligação de íons na primeira esfera do complexo de cromo para torná-lo suscetível ao mascaramento; 3) reação de mascaramento - entrada do resíduo de ácido orgânico; 4) reação com os grupos carboxila das proteínas. Uma quinta reação pode ser considerada caso os grupos carboxila livres do colágeno possam entrar na estrutura dos

complexos de cromo formados anteriormente. Nesse caso poderá ocorrer a complexação coordenada e eliminação de uma molécula de água, ocorrendo a ligação entre dois complexos.

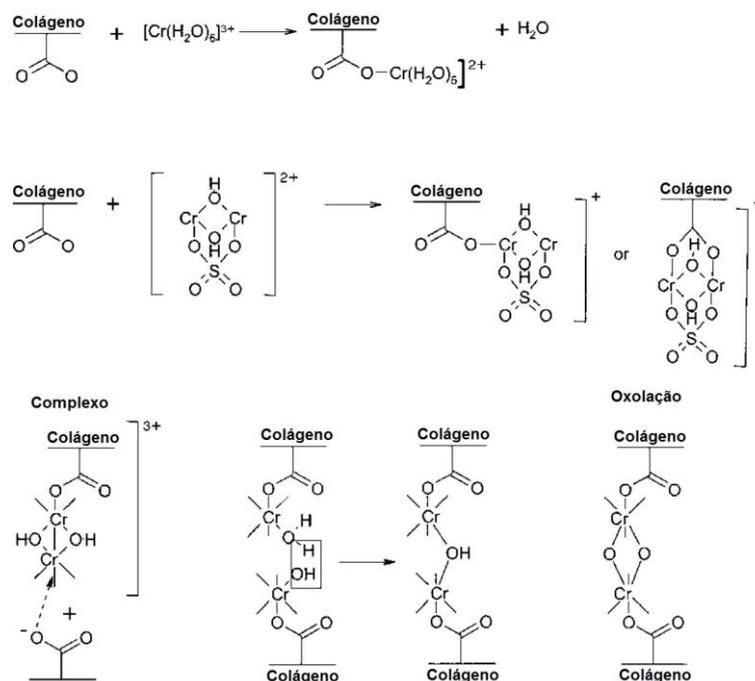


Figura 2.5: Diversas estruturas sugeridas para complexos colágeno-cromo

Fonte: Adaptado de Imer e Varnali, 2000

Sendo assim, o *crosslinking* pode ser considerado como a soma de todos os fenômenos citados e, em função da baixa velocidade das reações, faz com que a finalização do processo de curtimento e estabilização do colágeno via complexação com cromo ocorra durante o período de estocagem do *wet-blue*. Período em que o material fica armazenado até o início dos processos de acabamento molhado e acabamento final.

2.2.4. Desnaturação do Colágeno da Pele/Couro

Com relação à resistência do colágeno ao ataque microbiológico, Reich (1997), cita que existe uma dependência direta entre o conteúdo de água presente no substrato e a sua susceptibilidade a degradação biológica. A degradação depende da presença de enzimas, o que significa a necessidade da presença de microrganismos ativos. O tipo e o grau de curtimento influenciam somente na cinética de degradação, sendo o conteúdo de água o parâmetro que exerce maior influência; até mesmo um pergaminho não curtido, seco, é mais estável contra o ataque de microrganismos do que pele bruta ou couro curtido (ao cromo ou tanino) em estado úmido.

Segundo Bailey e Paul (1998), a estrutura helicoidal concisa da tripla hélice de colágeno a torna muito resistente ao ataque enzimático. No entanto, existem enzimas específicas capazes de promover o rompimento das ligações interfibrilares e as modificações necessárias à quebra da estrutura do colágeno. Colagenases são capazes de segmentar a molécula de colágeno entre as

três cadeias da hélice tríplice num ponto específico, a 3/4 da distância a partir da extremidade N-terminal. Segmentações semelhantes foram observadas em colágenos dos tipos II e III. Os fragmentos segmentados possuem uma menor temperatura de desnaturação térmica e, quando desnaturados, são prontamente degradados novamente por outras proteinases, principalmente gelatinases, a aminoácidos. Outra forma de ataque das fibras intactas ocorre através das catepsinas ácidas, que permitem a quebra das ligações interfibrilares, libertando a molécula da estrutura que, posteriormente, pode ser desnaturada e degradada por gelatinases.

Segundo Reich (1995) e Bailey (1997), a desnaturação do colágeno ocorre pela presença da hidroxiprolina, deficiente termicamente por possuir um domínio lábil próximo aos terminais carboxila, que inicia o processo de hidrólise da hélice tríplice descompactando-a ao longo do seu comprimento.

Lalitha *et al.* (1994), sugerem que a colagenólise (hidrólise do colágeno) se inicie pela degradação da matriz de proteoglicanos (polímeros orgânicos aminados) através da ação de glicosidases e proteases neutras. A quebra dessa matriz polimérica permite a exposição das fibras de colágeno à ação de colagenases e outras proteases, resultando na formação de oligopeptídeos que possam ser convertidos em aminoácidos.

2.3. Aterros de Resíduos Sólidos

Aterro sanitário é a denominação dada à forma de disposição de resíduos sólidos sobre o solo, em valas ou trincheiras, isolando-os do meio externo (ambiente), de maneira a ocupar o menor volume e área superficial possível. O processo consiste basicamente na compactação dos resíduos no solo, em um espaço devidamente isolado que ao alojar os materiais, não permita que estes ou seus produtos de degradação entrem em contato com o meio ambiente sob alguma forma (LANZA e CARVALHO, 2006).

No Brasil, a Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT fixa as condições mínimas exigíveis para a apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos através da NBR 8.419/1992. Para resíduos industriais perigosos, os critérios para projeto, construção e operação de forma a proteger adequadamente as coleções hídricas superficiais e subterrâneas próximas, bem como os operadores destas instalações e populações vizinhas, são descritos pelas normas NBR 8.418/1983 e NBR 10.157/1987.

Segundo Mansor *et al.* (2010), a segurança e controle das células de disposição (valas ou trincheiras) são garantidos por um sistema de impermeabilização do solo, coleta e tratamento dos líquidos e gases gerados/liberados, bem como o monitoramento de águas do lençol freático por meio de uma rede de poços de monitoramento instalados no entorno do empreendimento.

O confinamento de resíduos de couro em aterros, nos quais os resíduos são lentamente degradados sob condições anaeróbicas, acaba por gerar um grande volume de chorume e gases (biogás) que devem ser adequadamente recolhidos e tratados. O Aterro de Resíduos Industriais Perigosos – ARIPs é um método comum de disposição dos países em desenvolvimento que, além de demandar grandes áreas, pode permitir a emissão de lixiviados e gases para o meio ambiente, o que deve ser levado em consideração quando da escolha do método de tratamento dos resíduos (Mor *et al.*, 2006).

2.3.1. Monitoramento de Aterros de Resíduos Sólidos

O sistema de monitoramento de aterros de resíduos sólidos, tanto industriais quanto urbanos, compreende estruturas e procedimentos que têm por objetivo a avaliação sistemática e temporal do comportamento dos aterros, bem como sua influência sobre os recursos naturais existentes em sua área de influência direta. Este sistema pode ser composto de um conjunto de subsistemas que visam o monitoramento dos diversos potenciais de degradação ambiental, em função dos meios físicos potencialmente expostos (MANSOR *et al.*, 2010, NBR 8.419/1992, 8.418/1983 e NBR 10.157/1987).

Nesse contexto podem-se citar os seguintes subsistemas associados aos compartimentos ambientais água, solo e ar (MANSOR *et al.*, 2010):

a) Monitoramento de águas superficiais e subterrâneas: estruturas e procedimentos que têm por objetivo a avaliação sistemática e temporal das alterações da qualidade das águas superficiais e subterrâneas, por meio da coleta de amostras em corpos d'água existentes na área de influência do aterro, bem como em poços de monitoramento instalados a montante e a jusante da área de disposição dos resíduos;

b) Monitoramento geotécnico: conjunto de equipamentos e procedimentos destinados ao acompanhamento do comportamento mecânico dos maciços, visando à avaliação das suas movimentações e condições gerais de estabilidade;

c) Monitoramento de emissões atmosféricas: estruturas e procedimentos que têm por objetivo a avaliação sistemática e temporal das emissões atmosféricas e/ou alterações da qualidade do ar, por meio da coleta de amostras em dutos de exaustão de gases e avaliação da dispersão desses gases na atmosfera dentro da bacia aérea sob influência do aterro.

Além dos referidos subsistemas podem-se citar ainda os sistemas responsáveis pela garantia da integridade física do aterro e atenuação de impactos ambientais, tais como isolamento físico (controle do acesso às instalações), isolamento visual (dificulta/impede a visualização do

aterro e suas instalações) e o tratamento de líquidos percolados (tratamento do chorume gerado na decomposição dos resíduos).

Quanto aos critérios a serem utilizados na escolha de áreas destinadas à instalação de aterros, há que se levar em consideração o tipo de solo (impermeabilidade e homogeneidade), topografia (declividade entre 1% e 30%), profundidade do lençol freático (profundidade mínima de 3 metros), distância de residências (mínimo de 500 metros de residências isoladas e 2000 metros de áreas urbanizadas) e a distância de corpos d'água (distância mínima de 200 metros). Tais critérios ajudam na minimização do potencial de impacto ambiental em caso de falhas nas estruturas de contenção e minimização dos impactos diretos decorrentes da operação desses empreendimentos anteriormente ao selamento das valas.

2.4. Geração de Gases em Aterros de Resíduos Sólidos

A avaliação dos processos de geração de biogás em aterros de resíduos sólidos de resíduos sólidos industriais passa, necessariamente, por uma análise dos processos de degradação que ocorrem em aterros de RSU (Resíduos Sólidos Urbanos). Isso pode ser justificado pela grande disponibilidade de dados e estudos focados nesta área, já no caso dos resíduos sólidos industriais ou mais especificamente da indústria coureira o mesmo não ocorre, apesar de os processos biológicos seguirem princípios semelhantes.

Segundo Themelis e Ulloa (2007), o biogás gerado na biodegradação de resíduos sólidos de origem urbana contém, principalmente, metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), com vestígios de compostos orgânicos voláteis de maior complexidade, que incluem os poluentes do ar e compostos orgânicos voláteis presentes nos resíduos. A obtenção de tais produtos decorre da transformação de compostos orgânicos complexos em subprodutos de menor complexidade por determinados grupos de microrganismos, que, posteriormente, serão novamente degradados, por um segundo grupo de microrganismos presentes na massa de resíduos, até a formação final dos gases supracitados (MONTEIRO *et al.*, 2006).

A caracterização do RSU pode variar consideravelmente com relação à localização geográfica (em termos de países ou diferentes culturas), classe social e grau de industrialização da sociedade. Em geral, resíduos de alimentos representam aproximadamente 30% da massa de resíduos domésticos, outros 35% são papel e papelão, 8% vidro, 8% plásticos e 5% metais. Resíduos de alimentos incluem materiais cárneos, gorduras, vegetais, óleos, frutas e ossos, sendo que esses resíduos podem diferir em composição quando avaliadas diferentes fontes tais como residências, estabelecimentos comerciais, instituições públicas, construção civil e serviços municipais de limpeza e abastecimento. Os tipos de estabelecimentos comerciais em uma determinada região se refletem na composição dos RSU, uma vez que escritórios, restaurantes,

escolas, hospitais, dentre outros, geram diferentes percentuais de alimentos, papéis, plásticos, vidro, metais e outros materiais (MULLIGAN, 2002). Na Tabela 2.1 é possível observar as variações na composição de resíduos sólidos urbanos, conforme diferentes autores.

Tabela 2.1: Caracterização de RSU conforme diferentes autores

Componente	Fração Mássica (%)	Fração Mássica (%)	Fração Mássica (%)	Fração Mássica (%)
	Castilhos Jr. <i>et al.</i> (2003)	Themelis e Ulloa (2007)	Mulligan (2002)	Tsai (2007)
	Brasil	Estados Unidos da América	Estados Unidos da América	Taiwan
Matéria orgânica putrescível	50,0	-	-	-
Papel/papelão	2,0	36,2	35,0	32,97
Madeira	-	5,8	-	3,88
Resíduos de poda	-	12,1	-	-
Plásticos	14,0	11,3	8,0	21,36
Restos de alimentos	-	11,7	30,0	27,19
Panos/couros/borrachas	13,0	7,4	-	4,0
Vidros e metais	-	-	13	7,02
Contaminantes químicos	4,5	-	-	-
Contaminantes biológicos	14,0	-	-	-
Diversos	2,5	-	-	3,58

A Tabela 2.2 mostra os principais gases e suas proporções no biogás gerado em aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos.

Tabela 2.2: Caracterização do biogás gerado por resíduos sólidos urbanos

Componente	Concentração (%)
Metano (CH ₄)	50
Dióxido de carbono (CO ₂)	45
Nitrogênio (N ₂)	5
Ácido Sulfídrico (H ₂ S)	< 1
Comp. Org. voláteis (COV)	2700 ppmv

Fonte: Themelis e Ulloa, 2007.

As reações que ocorrem no interior do aterro liberam uma pequena quantidade de calor e os gases de exaustão contêm vapor d'água próximo ao ponto de saturação correspondente à temperatura da célula. Segundo Tsai (2007), os principais contaminantes presentes no biogás, responsáveis pela degradação da qualidade do ar são a amônia e o sulfeto de hidrogênio (gases presentes no biogás gerado em aterros da indústria curtidora) em função da geração de odores. No passado, por pressão da opinião pública, houve a necessidade de desenvolvimento de tecnologias de limpeza para o biogás, através da combustão controlada e limpeza química.

2.4.1. Modelos de Geração de Gases em Aterros

A degradação dos resíduos sólidos urbanos em células de aterro sanitário é um processo demorado, pois está relacionada à velocidade de degradação dos diferentes tipos de materiais presentes, e sequencial, em razão dos fenômenos metabólicos distintos que se sucedem ou se sobrepõem. Alguns modelos globais de degradação foram desenvolvidos na perspectiva de demonstrar/diferenciar as etapas que conduzem à estabilização final dos resíduos nesses ambientes. Um primeiro modelo foi proposto por Farquhar e Rovers (1973), identificando quatro fases para a produção de biogás, designadas como: Fase I - aeróbica; Fase II - anaeróbica não metanogênica; Fase III - anaeróbica metanogênica instável e; Fase IV - anaeróbica metanogênica estável. As fases e os perfis de concentração dos gases gerados pelo aterro podem ser visualizados na Figura 2.6. Cabe ressaltar que conforme os autores as Fases I, II e III acontecem entre 250 e 500 dias após o isolamento dos resíduos.

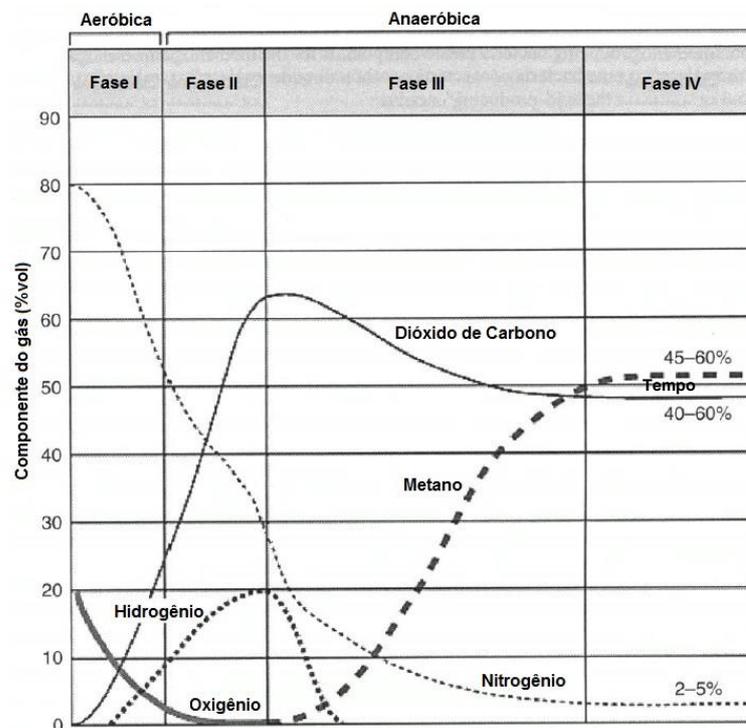


Figura 2.6: Modelo de produção de biogás em aterros sanitários

Fonte: Adaptado de Speight, 2008

Uma quinta fase foi adicionada ao modelo proposto por Farquhar e Rovers (1973) por Rees (1980). Neste modelo, além dos gases, são ilustradas curvas teóricas de degradação da celulose e dos ácidos graxos voláteis, como mostra a Figura 2.7. Além disso, a quinta fase do aterro refere-se ao decaimento da geração de metano e estabilização final da fração biodegradável presente nos resíduos.

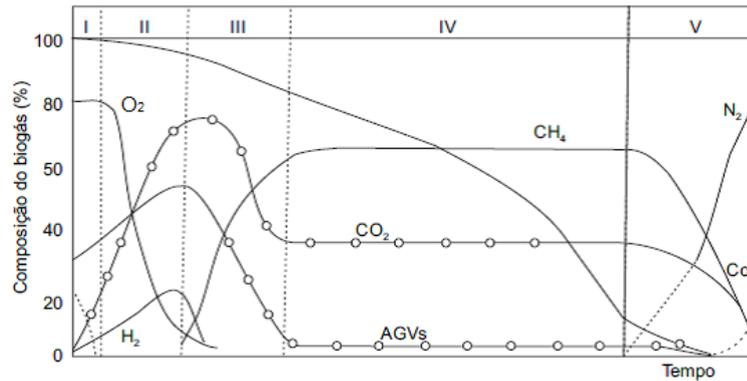


Figura 2.7: Modelo de evolução dos gases em aterros sanitários

Fonte: Castilhos Jr. *et al.*, 2003

Outro modelo foi proposto por Stanforth *et al.* (1979), no qual a degradação biológica dos resíduos em aterro sanitário ocorre segundo duas fases: uma primeira fase aeróbica e uma segunda fase anaeróbica, sendo que a segunda se divide em duas etapas, conforme a Figura 2.8. Neste modelo são previstos os comportamentos dos demais parâmetros de controle de um aterro, que estão intimamente ligadas aos processos biológicos que ocorrem no seu interior em termos de tipo, sequência e sobreposição de fenômenos.

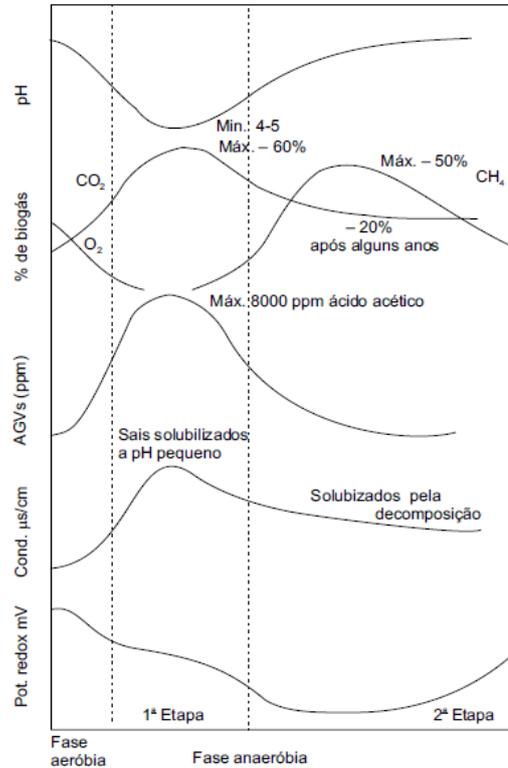


Figura 2.8: Modelo teórico de degradação dos resíduos em aterros sanitários

Fonte: Castilhos Jr. *et al.* 2003

Pohland e Harper (1985) propuseram cinco fases para avaliar a estabilização dos resíduos em aterro, em função do tempo. Estas fases são manifestações da evolução dos resíduos, cuja variação da qualidade e quantidade dos lixiviados e gases produzidos são os parâmetros indicativos. As diferentes fases são descritas a seguir na Tabela 2.3.

O início e a duração da fase de geração de gases variam de acordo com as condições físicas do aterro (composição dos resíduos, características construtivas e materiais de revestimento). Pode também variar em função das condições climáticas locais, tais como as taxas de precipitação pluviais e temperaturas médias sazonais. Podem ocorrer ainda, emissões de compostos orgânicos voláteis originalmente contidos nos resíduos, bem como aqueles gerados a partir de processos biológicos e/ou por reações químicas ocorridas no interior do aterro (USEPA, 1997).

Quanto à modelagem dos processos de geração de biogás em aterros, sabe-se que vários fatores exercem influência, bem como a complexidade do sistema não pode ser medida, de forma que torna-se importante a padronização de critérios, para que as comparações sejam válidas, em termos de potencial de geração e recuperação do biogás (AGUILAR-VIRGEN *et al.*, 2014).

Tabela 2.3: Fases da degradação biológica dos resíduos sólidos em aterros

1ª FASE (FASE INICIAL)	2ª FASE (FASE DE TRANSIÇÃO)	3ª FASE (FORMAÇÃO ÁCIDA)	4ª FASE (FERMENTAÇÃO METANOGÊNICA)	5ª FASE (MATURAÇÃO FINAL)
Aterramento dos resíduos nas células e início do acúmulo de umidade;	Capacidade de retenção em água dos resíduos é ultrapassada e inicia-se a formação lixiviados;	Os ácidos graxos voláteis (AVGs) se tornam preponderantes nos lixiviados;	Produtos intermediários que apareceram na fase ácida são transformados em metano e dióxido de carbono em excesso;	Estabilização dos componentes orgânicos disponíveis os resíduos e solubilizados nos lixiviados;
Compactação inicial dos resíduos e fechamento das células do aterro;	Passagem de condições aeróbicas para anaeróbicas. O aceptor de elétron passa do O ₂ para os nitratos e sulfatos;	Diminuição do pH se produz com mobilização e possível complexação de espécies metálicas;	Crescimento do pH a valores mais elevado, controlado pela capacidade tampão do sistema;	Concentrações em nutrientes inicialmente elevadas se tornam limitantes;
Detecção das primeiras mudanças diferentes parâmetros de degradação dos resíduos.	Concentrações de metabólitos intermediários (AGVs) surgem nos lixiviados;	Consumo de N ₂ e fósforo (P) para o crescimento dos microrganismos;	-Potencial de óxido – redução se encontra em valores baixos e consumo importante de nutrientes;	Produção de gases entra em queda acentuada e, em seguida, cessa;
	Tendências perceptíveis de instalação de condições reductoras no meio.	Detecção do H ₂ e influência na natureza dos produtos intermediários formados.	Fenômenos de complexação e precipitação de metais continuam a ocorrer;	O ₂ e espécies oxidadas reaparecem lentamente e um aumento do potencial redox é observado;
			Carga orgânica dos lixiviados decresce e a produção de gases aumenta proporcionalmente.	Matérias orgânicas resistentes a biodegradação são convertidas em moléculas como ácidos húmicos.

Fonte: Pohland e Harper, 1985.

2.5. Processos de Digestão Anaeróbica

Após a deposição/confinamento de resíduos sólidos em aterros sanitários os componentes orgânicos presentes na massa de resíduos começam a ser degradados através de reações bioquímicas por meio de microrganismos presentes no meio. Durante o período inicial, no qual ocorre a presença de ar atmosférico, logo após o selamento das valas ou células do aterro, os compostos orgânicos são oxidados via aeróbia, através de reações semelhantes à combustão, uma vez que os produtos gerados são o dióxido de carbono e vapor de água. No entanto, a biotransformação principal que ocorre nesses aterros, após o consumo total do oxigênio, é a digestão anaeróbica gerando uma mistura de gases conhecida como biogás.

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

O mecanismo de formação de biogás ocorre em quatro fases, que podem ocorrer de formas sequenciais ou sobrepostas, conhecidas como hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. De acordo com Toerien (1970), os processos de degradação anaeróbica podem envolver comunidades microbianas com características diferentes e de grupos fisiológicos distintos, que funcionam em forma de consórcio. Encontram-se presentes diferentes grupos de bactérias (anaeróbias facultativas, anaeróbias e microaerófilas), bem como alguns tipos de fungos. O primeiro processo envolvido na degradação anaeróbica, no qual bactérias fermentativas hidrolisam a matéria orgânica complexa transformando-a em moléculas solúveis, é conhecido como hidrólise. Essa fase mostra-se muito importante, uma vez que microrganismos não são capazes de metabolizar substratos insolúveis ou particulados por serem demasiado grandes para atravessar a membrana celular. Assim, enzimas extracelulares são excretadas pelas células de forma a realizar a conversão de biopolímeros (proteínas, hidratos de carbono e lipídios) nos seus monômeros (aminoácidos, açúcares e ácidos graxos) via hidrólise.

Segundo Moolenaar (1981), a etapa de hidrólise pode ser considerada como o processo limitante ou etapa lenta que influi de forma pronunciada na velocidade da degradação de materiais proteicos. Tal comportamento deve-se principalmente às suas características de complexidade estrutural. Proteínas globulares são mais facilmente hidrolisadas quando comparadas a proteínas fibrosas, porém, todas as proteínas, inclusive as de estrutura mais rígida como a queratina (presente na camada exterior da pele, cabelos e unhas) são hidrolisáveis.

Três são os grupos principais de proteases: serina, metalo-proteases e proteases ácidas, as quais apresentam pH ótimo nos intervalos alcalino (8-11), neutro (6-8) e ácido (4-6),

respectivamente. Os mecanismos que envolvem a produção das diferentes enzimas variam amplamente. Como exemplo tem-se algumas espécies de *clostridium* que secretam enzimas em diversas condições, fase de crescimento, fase estacionária, e sob estresse. A produção de enzimas pelos microrganismos pode ser suprimida/reprimida quando substratos facilmente biodegradáveis, tais como a glicose ou aminoácidos, são fornecidos às células (THANGAMANI e PARTHIBAN, 2011).

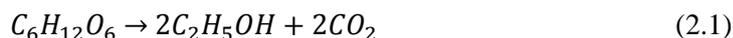
Ainda segundo Thangamani e Parthiban (2011), existem três formas principais de mecanismos para a liberação de enzimas e hidrólise de substratos particulados ou não por microrganismos: a) os organismos secretam enzimas para o meio líquido e estas se adsorvem a partículas em suspensão ou reagem com substratos solubilizados; b) o organismo se fixa sobre a partícula de substrato e secreta enzimas no seu entorno, liberando substratos menos complexos e; c) o organismo que possua uma enzima fixada externamente pode funcionar como um receptor para o transporte do substrato para interior da célula. Este método requer que o organismo se adsorva na superfície da partícula. Em todos os casos a presença de água é fator determinante para a eficiência dos processos de degradação.

Cabe ressaltar que nem toda a matéria orgânica pode ser considerada biodegradável, uma vez que pode existir uma fração particulada ou solúvel que seja anaerobicamente inerte (ALVES e MOTA, 2007).

No processo subsequente, conhecido por acidogênese, os produtos da hidrólise são transportados para o interior das células, onde são transformados em produtos intermediários (ácidos graxos voláteis e álcoois), dióxido de carbono e hidrogênio. A população de microrganismos acidogênicos apresenta tempos de duplicação reduzidos, de maneira que este processo não pode ser considerado limitante na cinética do mecanismo de produção de biogás.

A etapa conhecida por acetogênese consiste na transformação dos produtos de fermentação acidogênica em acetato, dióxido de carbono e hidrogênio, contribuindo para a formação de um substrato adequado para microrganismos metanogênicos. Tais processos ocorrem por dois mecanismos típicos: homoacetogênese e acetogênese sintrófica. As bactérias homoacetogênicas produzem acetato a partir de hidrogênio e dióxido de carbono. Os processos acetogênicos sintróficos ocorrem pela decomposição de compostos orgânicos multicarbonados (como, por exemplo, açúcares, butirato e propionato). Processos homoacetogênicos são termodinamicamente desfavoráveis frente à metanogênese e à redução de sulfato. A acetogênese sintrófica é muito sensível à presença de hidrogênio no meio, ocorrendo apenas em meios em que processos metanogênicos hidrogenotróficos ou sulfato-redutores ocorram concomitantemente (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008).

Na etapa de acetogênese ocorre a reação (2.1), a seguir:



A quarta e última etapa na produção de biogás através da decomposição anaeróbica de compostos orgânicos é conhecida como metanogênese. Existem duas rotas distintas em que o metano é produzido, tais rotas são determinadas pelo tipo de substrato disponível. Na metanogênese acetoclástica parte da conversão de ácido acético em metano e dióxido de carbono. Esta via é responsável por cerca de 60-70% do metano formado durante os processos de degradação anaeróbica. A segunda via é a metanogênese hidrogenotrófica que utiliza dióxido de carbono e hidrogênio para formar o metano e água.

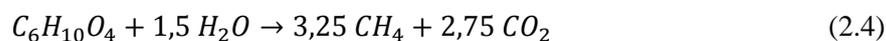
Bactérias metanogênicas pertencem ao reino das arqueobactérias e degradam apenas um número limitado de substratos de baixo número de carbonos (acetato, metanol, metilaminas, formiato e hidrogênio). Em muitos casos esta etapa pode ser considerada a etapa limitante de todo o processo de geração de biogás.

Conforme citado anteriormente, dois mecanismos de geração de biogás por bactérias metanogênicas são predominantes, ou seja, através da quebra de substratos simples de carbono em metano e dióxido de carbono ou pela redução do dióxido de carbono em presença de hidrogênio.

As reações de metanogênese são apresentadas nas equações (2.2) e (2.3):



Segundo Themelis e Ulloa (2007), a máxima produção de biogás que pode ser gerada pela decomposição anaeróbica de materiais orgânicos pode ser determinada por aproximação, utilizando uma fórmula molecular simplificada, através da seguinte equação (2.4):



Existem relatos, tais como Yang *et al.* (2006) e Hillingsmann *et al.* (2010), que partem da utilização de inóculos (fontes de microrganismos) de culturas aeróbicas a fim de aumentar a produtividade na produção de biogás em processos de obtenção de hidrogênio por rotas biológicas. Tais processos utilizam, além de inóculos aeróbios, sistemas com aeração intermitente e/ou reatores aeróbicos e anaeróbicos sequenciais. O princípio básico desses arranjos baseia-se no incremento da etapa de degradação por microrganismos acetogênicos o que, no caso de aplicação na geração de biogás rico em metano, acaba por incrementar a parcela hidrogenotrófica da geração de metano.

Segundo Hillingsmann *et al.* (2010), hidrogênio produzido por rotas biológicas caracteriza-se como um vetor energético promissor com algumas vantagens e complementaridades em relação ao metano: principalmente pela redução de emissões de dióxido de carbono pela queima do hidrogênio e sua utilização potencial em células a combustível com maior eficiência energética (30-45%) comparada a motores de combustão interna sem cogeração (25-30%). No entanto, embora a taxa de produção de H₂ seja cerca de dez vezes superior à taxa de produção de CH₄ teórica, o hidrogênio produzido em digestores anaeróbicos típicos é rapidamente consumido por bactérias metanogênicas hidrogenotróficas. Em processos realizados em duas etapas, ou seja, quando acidogênese e acetogênese são realizadas em recipiente isolado (onde não ocorre a metanogênese), é possível gerar biogás em fluxos separados contendo H₂ e CH₄, dependendo de parâmetros de operação específicos, tais como o pH.

A produção de sulfetos é um processo no qual o sulfato e outros compostos a base de enxofre são utilizados como aceptores de elétrons durante a oxidação de compostos orgânicos. Durante este processo, sulfatos, sulfitos e outros compostos contendo enxofre em estados de oxidação superiores são reduzidos a sulfeto, através da ação de um grupo de bactérias anaeróbias estritas, denominadas bactérias redutoras de sulfato (ou bactérias sulfato-redutoras). As bactérias sulfato-redutoras são consideradas um grupo muito versátil de microrganismos, capazes de utilizar uma ampla gama de substratos, incluindo toda a cadeia de ácidos graxos voláteis, diversos ácidos aromáticos, hidrogênio, metanol, etanol, glicerol, açúcares, aminoácidos, e vários compostos fenólicos. Cabe ressaltar que bactérias redutoras de sulfato apresentam uma função complexa de competição com microrganismos que utilizam hidrogênio e/ou oxidam propionato. O sulfeto apresenta efeito normalmente inibidor para microrganismos anaeróbios (CHERNICHARO, 2000; THANGAMANI e PARTHIBAN, 2011; HARADA *et al.*, 1994).

2.5.1. Fatores Importantes na Produção de Biogás

Segundo o USEPA (1997), a geração de gases por células de aterros de disposição final de resíduos sólidos, urbanos e industriais, é regida pela produção e mecanismos de transporte interno dos gases. Mecanismos de produção envolvem a geração dos componentes gasosos, seja por vaporização, decomposição biológica ou reação química. Os mecanismos bioquímicos (biológicos) de geração são, em geral, preponderantes e sofrem influência de uma grande variedade de fatores. A vaporização é afetada pela concentração dos compostos individuais no interior das células do aterro, pelas propriedades físicas dos compostos individualmente, e pelas condições específicas do aterro (temperatura e pressão interna). A decomposição biológica dos compostos orgânicos é dependente de fatores tais como: disponibilidade de nutrientes; composição dos resíduos; idade do aterro (tempo de confinamento); teor de umidade; pH; temperatura média; disponibilidade de oxigênio, e exposição a agentes químicos presentes no

meio que podem ocasionar inibição microbiológica. Já as reações químicas são governadas pela composição química dos resíduos, temperatura e teor de umidade no interior das células. A Figura 2.9 apresenta de forma esquemática os fatores que influenciam direta e indiretamente a produção de biogás pela degradação biológica em aterros de resíduos sólidos.

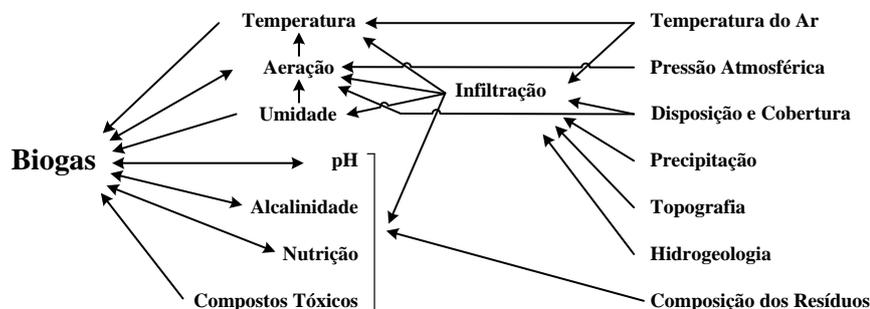


Figura 2.9: Fatores que afetam a geração de gases em aterros sanitários

Fonte: Adaptado de USEPA, 1997.

De acordo com Al Seadi (2008) e Zupancic e Grilc (2012), o teor de umidade da massa de resíduos é extremamente importante para o sucesso dos processos de degradação anaeróbica. Tais processos são bem adequados a resíduos orgânicos biodegradáveis com elevado teor de água (superiores a 80%), resultando em biogás rico em metano para a produção de energia renovável. Elevados teores de umidade são desejáveis uma vez que a água atua como solvente para os nutrientes e micronutrientes, garantindo os fluxos mássicos e a homogeneidade de concentrações no interior da massa de resíduos.

Segundo Thangamani e Parthiban (2011), a faixa de pH ótima para microrganismos geradores de metano situa-se na faixa de 6,7 a 7,5. O pH pode ser considerado uma das principais formas de inibição de processos anaeróbicos. Entre os microrganismos metanogênicos, em geral, processos inibitórios têm seu início a valores de pH inferiores a 7 e/ou superiores a 8. Valores de pH na faixa de 6,6 a 7,0 apresentam efeito inibidor parcial, enquanto valores inferiores a 6,5 apresentam efeito inibidor muito acentuado. Microrganismos metanogênicos hidrogenotróficos sofrem inibição a valores de pH inferiores a 6,5.

Ainda segundo Thangamani e Parthiban (2011), a atividade de microrganismos acidogênicos e acetogênicos apresenta decréscimo em faixas de pH inferiores a 4,0 – 4,5. Existem relatos de casos de aclimação de culturas a níveis de pH inferiores a 7,0 e até mesmo a possibilidade de ocorrência de regiões no interior da massa de resíduos nas quais os valores de pH são próximos da neutralidade devido à produção de carbonatos.

A grande maioria dos microrganismos envolvidos na degradação anaeróbica de resíduos mostra-se sensível e sofre inibição a níveis de pH entre 8 e 8,5. A inibição por elevadas concentrações de sulfetos e ácidos orgânicos é muitas vezes confundida com a inibição por pH,

uma vez que as concentrações inibitórias destes componentes ocorrem a baixos valores de pH. Em estações de tratamento anaeróbico de efluentes nas quais são alimentadas águas residuárias a base de proteínas, amônia é produzida, ocasionando um efeito de tamponamento natural do meio (THANGAMANI E PARTHIBAN, 2011).

Segundo Deublein e Steinhäuser (2008), as reações bioquímicas são extremamente dependentes da superfície específica média do substrato, ou seja, da área de contato da partícula de substrato com o meio externo, no qual ocorre a fixação dos microrganismos. Sendo assim, é de grande interesse que a superfície específica do material a ser degradado seja a máxima possível. A superfície do material varia frequentemente de forma proporcional ao quadrado do tamanho da partícula.

A moagem não necessariamente apresenta grande influência sobre o biogás gerado quando materiais facilmente degradáveis são empregados. Materiais que possuem frações baixas de fibras estruturais (como celulose, lignina) são, tipicamente, de fácil acesso para os microrganismos. Substratos vegetais como palhas e folhas, ricos em materiais estruturais, permitem um grau de decomposição próximo a 50% (em biogás) sem cominuição, rendimento este, que pode ser aumentado em até 20%, dependendo do grau de trituração. Tal comportamento deve-se ao aumento da área de superfície das partículas e do afrouxamento e/ou rompimento de estruturas fibrosas.

Quanto à temperatura, normalmente os microrganismos acidogênicos apresentam dois pontos ótimos, um entre 32 e 42°C para microrganismos mesófilos e outro entre 48 e 55°C para microrganismos termófilos. A maioria dos microrganismos metanogênicos pertence ao grupo mesófilo, sendo uma pequena fração termófila. Esses microrganismos são muito sensíveis a alterações bruscas de temperatura, sendo que os termófilos são mais sensíveis do que os mesófilos. Mesmo pequenas variações na temperatura causam uma diminuição significativa em sua atividade. Portanto, a temperatura deve ser mantida, se possível, dentro de um intervalo $\pm 2^\circ\text{C}$ em relação à temperatura de ótimo rendimento. Caso contrário, perdas de até 30% na geração de biogás devem ser consideradas. Microrganismos tipicamente mesófilos são extremamente sensíveis a faixas de temperatura da ordem de 40 a 45°C, sendo que nesse intervalo a sua atividade pode ser reduzida ou anulada de forma irreversível (DEUBLEIN E STEINHAUSER, 2008).

Conforme Al Seadi (2008), micronutrientes (microelementos ou oligoelementos) como o ferro, níquel, cobalto, selênio, molibdênio ou tungstênio são de essencial importância para o crescimento e sobrevivência dos microrganismos da mesma forma como macronutrientes, tais como o carbono, o nitrogênio, o fósforo e o enxofre. As proporções ótimas dos macronutrientes carbono, nitrogênio, fósforo e enxofre (C:N:P:S) são consideradas 600:15:5:1, respectivamente. A presença ou disponibilidade insuficiente de nutrientes e micronutrientes, bem como elevada

digestibilidade do substrato podem causar inibição e perturbações no processo de degradação anaeróbica.

Segundo Zupancic e Grilc (2012), ao analisar a biomassa de microrganismos, verificaram que a relação mássica dos elementos macronutrientes C:N:P:S é de aproximadamente 100:10:1:1. Substratos ideais devem possuir relação C:N próxima de 20-30:1 e razão C:P de 150-200:1. Relações C:N superiores a 30 podem ocasionar uma redução na velocidade de multiplicação dos microrganismos devido a dificuldades na formação de proteínas e, conseqüentemente, redução da metabolização de materiais estruturais e de energia. Conseqüentemente, uma menor eficiência de degradação de substrato pode ser observada. Por outro lado, razões C:N baixas, na ordem de 3:1 podem resultar em processos de degradação extremamente eficientes. No entanto, quando baixas relações C:N e substratos ricos em nitrogênio são aplicados (muito comuns na degradação de resíduos de natureza proteica) pode ocorrer inibição por amônio. Amônio embora represente uma forma ideal de nitrogênio para a nutrição de células microbianas, é tóxico para microrganismos mesófilos metanogênicos em concentrações superiores a 3.000 mg/L e valores de pH superiores a 7,4.

Outro fator que influencia sobremaneira a atividade de microrganismos anaeróbios é a presença de compostos e/ou elementos tóxicos. Tais elementos e/ou compostos podem ser introduzidos no sistema através do substrato ou gerados durante o processo. A definição de valores limites para compostos tóxicos é difícil, uma vez que tais compostos estão, frequentemente, ligados a processos químicos e bioquímicos de degradação e, também, associados à capacidade de os microrganismos se adaptarem à presença dos mesmos.

Ainda segundo Deublein e Steinhäuser (2008), com frequência um composto tóxico presente nos resíduos e/ou produtos da degradação biológica, exerce ação inibidora sobre a divisão celular.

Segundo Beal (2004), em testes de toxicidade do metal cromo sobre a produção de metano em reatores anaeróbicos, estabelece que, independentemente da concentração de biomassa utilizada, para a relação de concentração de Cr^{3+} /Sólidos Voláteis da ordem de 16,7, a redução na produção de metano é próxima de 50%. Quando a relação atinge valores próximos a 31,82, a produção de metano cessa por completo.

A remoção dos gases (metano, dióxido de carbono, ácido sulfídrico) produzidos a partir do substrato têm uma influência considerável sobre as reações biológicas. A concentração de microrganismos viáveis pode ser aumentada por um fator de 12 no caso de metanogênicos termófilos extremos quando os gases produzidos são removidos de forma eficiente. Em particular, a retirada dos gases do interior do substrato desempenha um papel importantíssimo sempre que

os gases produzidos forem inibidores do metabolismo microbiano (DEUBLEIN E STEINHAUSER, 2008).

A transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa pode ser efetuada por técnicas simples, como por exemplo, a realimentação do biogás produzido no reator (célula de disposição). Os coeficientes de transferência de massa entre as fases líquida e gasosa podem ser aumentados em até 50%, contribuindo com a redução da inibição por H₂S (DEUBLEIN E STEINHAUSER, 2008).

2.5.2. Vantagens da Degradação Anaeróbica

Segundo Thangamani *et al.* (2010), dentre os vários métodos de tratamento biológico experimentados até o momento, a digestão anaeróbica apresenta diversas vantagens, tais como baixo consumo de energia, baixa produção de lodo, baixos requerimentos nutricionais e possibilidade de operação em uma larga faixa de cargas orgânicas, com relativamente baixo tempo de detenção hidráulica.

A principal vantagem, segundo Zupancic e Grilc (2012), é a redução do volume dos reatores, devido à redução significativa da quantidade de água no sistema. A possibilidade de trabalho com quatro vezes a concentração de substrato, quando comparado a reatores aeróbios, equivale à redução do volume dos reatores à quarta parte. Há indícios de que o efeito de alguns compostos inibidores (amônio, por exemplo) seja reduzido em processos de digestão contínua. Entretanto, a maior desvantagem dos processos de digestão em fase sólida é, definitivamente, o transporte dos componentes do substrato. Substratos sólidos requerem um maior consumo de energia para o transporte interno e externo aos digestores. Existe ainda a possibilidade de falha nas vedações dos sistemas, permitindo a entrada de ar nos digestores, o que caracteriza um grande risco à estabilidade dos processos. Outra possível desvantagem é a necessidade de emprego de equipamentos mais sofisticados para o controle dos processos, acarretando diretamente em custos de operação mais elevados.

Segundo Thangamani e Parthiban (2011), as formas de disposição de resíduos sólidos empregadas atualmente são responsáveis pela emissão de quantidades imensas de gases de efeito estufa, em geral devidos à degradação biológica aeróbica/facultativa ou combustão incompleta dos resíduos sólidos. A degradação biológica de resíduos orgânicos por via anaeróbica e a subsequente conversão do biogás em energia térmica ou elétrica em processos bem conduzidos pode reduzir de forma significativa as emissões de gases de efeito estufa para a atmosfera. Além disso, tais processos de degradação podem realizar a solubilização de compostos de nitrogênio e fósforo na fase líquida que, posteriormente, pode ser utilizada como fertilizante de solos agrícolas.

De acordo com Mulligan (2002), os processos de degradação anaeróbica de resíduos sólidos essencialmente orgânicos, de forma controlada, permitem o aumento da produção de biogás rico em metano, incremento das taxas de reação envolvidas na biodegradação e o aumento da vida útil dos aterros.

A simples análise do ponto de vista ambiental é um lembrete de que o biogás é constituído por dois dos principais poluentes associados ao efeito estufa. O metano é cerca de vinte e uma vezes mais prejudicial em comparação com o dióxido de carbono. Assim, o uso de energia do biogás prova ser energética e ambientalmente interessante, tanto para a geração de potência, quanto para a redução do impacto ambiental da indústria coureira (PRIEBE *et al.*, 2012). A seguir, são apresentadas de forma resumida as vantagens e desvantagens da degradação anaeróbica de resíduos sólidos, com vistas a produção de biogás, baseadas em diversos autores como Warith (2002), Themelis e Ulloa (2007), Deublein e Steinhäuser (2008), Seadi *et al.* (2008), Thangamani *et al.* (2010), Thangamani e Parthiban (2011), Zupancic e Grilc (2012) e Hassan e Nelson (2012).

Principais vantagens:

As principais vantagens da degradação anaeróbica de resíduos sólidos, com vistas a produção de biogás, são:

- baixo consumo energético;
- baixa produção de resíduos, redução significativa de volume;
- baixa necessidade de complementação de nutrientes;
- geração de biogás, considerada uma fonte renovável de energia;
- possibilidade da utilização futura dos lodos como fertilizantes de solo (elevada retenção de micro e macronutrientes);
- redução do potencial de impacto ambiental por gases de efeito estufa, através da utilização do metano gerado;
- elevada estabilidade dos processos (lodos anaeróbicos podem ser conservados por períodos prolongados sem alimentação);
- aceleração dos processos de degradação dos resíduos e aceleração do assentamento da massa de resíduos e recuperação de volume das valas de deposição;
- redução da geração de contaminantes durante a vida útil do aterro.

Principais desvantagens:

As principais desvantagens da degradação anaeróbica de resíduos sólidos, com vistas a produção de biogás, são:

- tecnologias de degradação anaeróbica em pequena e média escalas para o tratamento de resíduos sólidos necessitam de maiores estudos e ainda podem ser consideradas recentes em países em desenvolvimento;
- a concepção, construção, operação e manutenção desses sistemas, dependendo da escala, requerem o envolvimento de profissionais especializados na área;
- necessidade de investimento na instalação de processos de limpeza e utilização da energia contida no biogás;
- elevada sensibilidade de microrganismos metanogênicos a um grande número de compostos químicos inibidores;
- a formação de compostos contendo enxofre em sua forma reduzida pode levar à geração de odores desagradáveis.

2.5.3. Formas de Utilização do Biogás

Segundo Kapdi *et al.* (2005), o biogás produzido através da degradação anaeróbica de resíduos sólidos é, com certeza, um combustível ambientalmente amigável, limpo, barato e versátil. A produção deste combustível pode ser realizada de forma contínua, porém, a sua utilização está limitada às proximidades do local de geração. A presença de gases não combustíveis em sua composição, tais como o CO₂, H₂S e vapor d'água reduzem seu poder calorífico e podem tornar os processos de compressão e transporte inviáveis economicamente.

Mansor *et al.* (2010) citam que atualmente a recuperação de energia é considerada como passível de viabilidade, especialmente nas regiões metropolitanas, nas quais a disposição final em aterros já se torna problemática pela carência de espaço físico. A recuperação de gás metano de aterros sanitários é, também, exemplo de recuperação energética dos resíduos sólidos urbanos.

Em função de tais características as principais formas de utilização do biogás têm sido a queima direta em geradores de vapor, nas formas de combustível único ou *cofiring*, como combustível auxiliar, ou em motores de combustão interna para a geração de energia elétrica. Existem ainda outras formas de utilização associadas a processos de transformação química e geração de energia elétrica, nos quais é necessária a realização de processos de purificação, tais como: motores de combustão interna, microturbinas a gás, células de combustível, conversão e obtenção de metanol (matéria-prima industrial ou combustível veicular), conversão para óleo diesel, combustível veicular, motores ciclo Stirling (motores de combustão externa), processos de geração de vapor e energia elétrica via ciclo Rankine (TSAI, 2007; THEMELIS e ULLOA, 2007, KAPDI *et al.*, 2005; BOCCI *et al.*, 2014; CHAKRABORTY *et al.*, 2014; JATANA *et al.* 2014).

Segundo Deublein e Steinauser (2008), o biogás é classificado como uma fonte de energia secundária definida como produto que tenha sido produzido por transformação de

portadores de energia primária em produtos de qualidade superior por aplicação de processos tais como: refino, fermentação, tratamento mecânico ou queima em centrais elétricas. A composição média do biogás gerado por resíduos sólidos urbanos é de 55-70% de metano (CH₄), 30-45% de dióxido de carbono (CO₂) e vestígios de outros gases. Seu conteúdo energético aproximado é de 6,0-6,5 kWh/m³ o que equivale a 0,60-0,65 L de óleo/m³ de biogás. Campani *et al.* (2009) realizaram coletas de biogás em dois aterros de resíduos sólidos urbanos situados no estado do Rio Grande do Sul, os quais apresentaram teores de metano de 43,0 e 45,5% em base molar, representando valores de poder calorífico inferior da ordem de 12,7 e 13,1 MJ/kg, respectivamente.

Gutterres *et al.* (2003) estudaram os diversos insumos utilizados pela indústria do couro durante os processos de produção. Em termos de consumo de energia em um curtume de acabamento, o total das parcelas elétrica e térmica, revela uma demanda considerável de energia, atingindo valores próximos a 0,37 kW/m².dia. A utilização do biogás como fonte de energia (térmica direta ou como geradora de energia elétrica) pode caracterizar um impacto direto sobre os custos relativos aos insumos energéticos, levando a uma potencial redução de custo dos processos.

2.5.4. Operação de Aterros como Biorreatores

A operação de aterros sanitários na forma de biorreatores empregando técnicas de aprimoramento dos processos biológicos permite transformar e estabilizar resíduos orgânicos de fácil e moderada biodegradabilidade em períodos de 5-8 anos após sua implementação. O aterro/biorreator melhora a decomposição de resíduos orgânicos, a taxa de conversão de compostos orgânicos complexos e a efetividade sobre aqueles que não seriam degradados em aterros tradicionais. O parâmetro mais importante na operação efetiva é o controle da adição de água e a manutenção da umidade interna do aterro. Estratégias que envolvam o controle de pH, o balanço e a adição de nutrientes, condicionamento prévio dos resíduos e o controle de temperatura no interior da massa reacional, servem também para a otimização do processo como biorreator. O lixiviado/percolado gerado pelo aterro é, geralmente, insuficiente para sustentar as necessidades do biorreator. Água ou outros líquidos não tóxicos ou perigosos podem ser empregados na suplementação dos volumes de lixiviado/percolado utilizados na recirculação de líquidos (WARITH, 2002; MULLIGAN, 2002).

Ainda segundo Warith (2002), faz-se necessária a avaliação da influência de parâmetros como o tamanho dos materiais presentes nos resíduos, recirculação do lixiviado e o balanço de nutrientes, sobre os processos de degradação biológica. Técnicas empregadas visando a melhoria dos processos de degradação podem ser: cominuição, recirculação de lixiviados e percolados, bem como a adição de nutrientes e lodos. Outras técnicas tais como o controle de temperatura e

do teor de umidade tem sua importância comprovada na aceleração dos processos de biodegradação.

De acordo com Erses *et al.* (2008), ao fazer a comparação dos processos de degradação aeróbica e anaeróbica de resíduos sólidos urbanos (RSU) em aterros operados como biorreatores, concluíram que os processos aeróbicos apresentam maior eficiência de remoção de matéria orgânica, nitrogênio, fósforo e metais alcalinos do que os anaeróbicos. Além disso, os tempos necessários para a estabilização dos materiais são consideravelmente menores quando submetidos aos mesmos esquemas de recirculação de lixiviados/percolados. A comparação dos processos, aeróbico e anaeróbico, quanto à remoção de DQO (demanda química de oxigênio) a níveis de 90%, mostrou que o processo aeróbico atinge o objetivo em 70 dias, enquanto que o anaeróbico necessita de 462 dias.

Ainda segundo Erses *et al.* (2008), uma maior atenção tem sido dada ao incremento da estabilização de resíduos orgânicos através do uso de processos que empregam recirculação de percolados, uma vez que tais processos permitem a redução do tempo requerido para a degradação dos resíduos, incremento na qualidade do percolado e incremento na produção de biogás. Outro requisito importante é a alcalinidade, ou capacidade de tamponamento; faz-se necessária a manutenção de um pH estável no interior do digestor, a fim de manter uma atividade biológica ótima. No período de *start-up*, os materiais orgânicos presentes no biorreator são hidrolisados e os ácidos orgânicos gerados cessam a geração de gases. Durante a degradação anaeróbica intermediária, as bactérias metanogênicas começam a crescer e a produção de biogás é iniciada. Para os RSU testados, a produção de metano acumulada foi de 158 L/kg de resíduo sólido seco.

2.5.5. Fontes de Microrganismos (inóculos)

Pozdniakova *et al.* (2012) em seu estudo sobre o potencial de geração de metano e a escolha da fonte de inóculo para resíduos de origem animal chegaram a resultados de elevada produção específica de metano, da ordem de 317 mL de $\text{CH}_4/\text{gSV}_{\text{substrato}}$. Neste caso, a melhor fonte de inóculo foi o lodo de estação de tratamento de efluentes e concentração ótima do inóculo de 2% de sólidos voláteis. Outra constatação refere-se à utilização de um inóculo já adaptado às características do resíduo a ser degradado tende a revelar um melhor desempenho, bem como a redução do tempo de *start-up* do processo para a geração de biogás. As fontes de inóculo fornecem diferentes populações microbianas com diferentes características de adaptabilidade ao substrato, o que deve ser muito bem avaliado durante a busca pelo sucesso do tratamento anaeróbico de resíduos.

Fontes típicas de inóculo para estudos de degradação anaeróbica são: lodo de digestor anaeróbico para o tratamento de dejetos suínos, excrementos de gado, lodo granular de reator

anaeróbico de tratamento de efluentes, lodo digerido de digestores anaeróbicos de tratamento de esgotos municipais (POZDNIAKOVA *et al.*, 2012).

O trabalho realizado por Wu *et al.* (1987) verificou que microbiotas extraídas de processos de lodo ativado, quando empregadas na inoculação de processos de degradação anaeróbica, constituem uma boa alternativa de substituição a inóculos provenientes de processos de tratamento anaeróbico de esgoto. Tal comportamento deve-se, em primeiro lugar, a uma quantidade considerável de bactérias metanogênicas que podem ser encontradas em lodos ativados. Em segundo lugar, não há grandes dificuldades de obtenção de quantidades suficientes de lodos provenientes de processos de lodos ativados. Por fim, os lodos provenientes de processos aeróbicos de lodos ativados, em geral, contêm pouca areia e/ou solo e são compostos principalmente por biomassa, não havendo problemas de perda de volume útil pela deposição dos materiais inertes provenientes do material utilizado como inóculo. Seu trabalho teve como objetivo a demonstração da viabilidade do emprego de lodos ativados como inóculo para reatores UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket, tipicamente anaeróbicos), bem como investigar as características necessárias a sua aplicação no referido processos (cultivo de lodo granular). O trabalho demonstrou que microbiotas provenientes de processos de lodo ativado podem ser utilizadas como inóculo para os reatores anaeróbicos tipo UASB e que o crescimento de bactérias metanogênicas em lodos ativados pode ser atribuído à existência de núcleos anaeróbios no interior dos flocos de lodo.

Kameswari *et al.* (2012) estudaram o efeito da relação entre a concentração de sólidos voláteis no inóculo e a concentração de sólidos voláteis no substrato (I/S) na digestão anaeróbica de resíduos sólidos de curtume na faixa de 0,25 a 2,3 e obtiveram o melhor resultado para $I/S = 1$. Para valores inferiores, a produção de metano diminui significativamente e para valores mais elevados a diferença no desempenho mostrou-se inferior a 5%.

Anjos *et al.* (2013) verificou que os microrganismos presentes na microbiota extraída do processo de tratamento aeróbio de efluentes de curtume (lodo ativado) são estáveis e de fácil manipulação, indicando a possibilidade do emprego dos mesmos (de forma isolada ou em consórcio) para a produção de enzimas específicas a serem empregadas na quebra do complexo cromo-colágeno, contribuindo para o aumento da biodegradabilidade dos resíduos de couro curtido ao cromo.

Segundo Agustini *et al.* (2016), as condições de armazenamento de lodos extraídos de processos industriais, visando sua aplicação como inóculos, não exerce influência sobre as quantidades de biogás produzido. Porém, a forma como o inóculo é preservado (condições de temperatura, adição de nutrientes etc.) para aplicação futura, influencia significativamente a qualidade do biogás produzido, especialmente em termos de frações de metano. A manipulação

dos microrganismos anaeróbios extraídos de processos industriais, exposição ao oxigênio durante a transferência entre recipientes em escala de bancada, não interrompe a sua atividade ou o processo de biodegradação.

Tendo como referencial teórico as informações apresentadas neste capítulo, foram realizados levantamentos de campo e ensaios e bancada que buscam elucidar pontos ainda não explorados no que tange a degradação biológica de resíduos de couro visando a produção de biogás.

Capítulo 3

Characterization of Biogas from Final Leather Waste Disposal

Artigo submetido para publicação em periódico internacional.

Characterization of Biogas from Final Leather Waste Disposal

Priebe, G. P. S.^{a,b,*}; Marcílio, N. R.^b; Gutterres M.^a

Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS)

Chemical Engineering Department

^a*Laboratory for Leather and Environmental Studies (LACOURO)*

^b*Laboratory for Waste processing (LPR)*

Luiz Englert str. s/nº, 90040-040, Porto Alegre, RS, Brazil

Abstract: Atmospheric emissions from tanneries are characterized by particulate matter and volatile composites generated in the various operations involved in the tanning process, wastewater treatment and solid waste final destination. In some cases, these emissions (odors and smokes) can be noted outside of the company's boundaries or landfill sites, and they are responsible for reducing environmental quality in localities. They also cause occupational health problems to workers depending on the operational procedures employed. The present work aims to conduct a quantification study of potential atmospheric pollutants generated in final leather waste disposal based on biogas production. The collection of representative data is an important tool for future technology developments on generation control and/or energy recovery from these gases. Gas samples were collected from the exhaust ducts installed in industrial solid waste landfills to evaluate the mole fractions of methane (CH₄), carbon dioxide (CO₂), nitrogen (N₂) and oxygen (O₂) by gas chromatography. It was observed that the main contaminant in the generated biogas is hydrogen sulfide (H₂S), and it was also measured. The volumetric rate of biogas generation (Nm³.h⁻¹) is relatively low and the largest generation in terms of methane fraction occurs in relatively long periods of time (over 10 years) after waste disposal and landfill cells sealing. The average heating values of biogas are within typical ranges for biogas obtained from biomasses allowing its application as thermal energy source or in power generation systems.

Keywords: biogas; landfilling; leather waste; waste disposal; energy saving.

3.1. Introduction

The fraction of the raw hide that is effectively transformed into leather is about 20 to 25%. Solid wastes are generated in tanneries at different stages of leather processing. Examples include fleshings, trimmings, hair, splits and shavings. Particularly, solid waste generation includes 120 kg of trimmings, 70 to 250 kg of fleshings as untanned waste, 115 kg of chrome, 100 kg of trimmings and splits as tanned waste, 10 to 20 kg of buffing dust and 30 kg as dyed/finished wastes [1]. During the production of leather goods, especially shoes, the waste produced accounts for 15-20% of the material used as raw material. Another type of waste is formed by the disposal of leather products that have lost their utility [2, 3].

In the last few years a growing number of publications about research on waste management and the various strategies adopted for waste treatment share the same goal: use less material, recover chemicals, reduce toxicity and reduce the water consumption. Solid waste treatment methods and technologies include landfilling, incineration, pyrolysis, gasification, composting and vermicomposting (aerobic stabilization), recycling and anaerobic biological degradation (biomethanization) [4-9]. A considerable number of academic and technological studies on leather waste processing, including biodegradation, can be found in bibliography, however, data related to landfill operation are very rare or nonexistent (except for Municipal Solid Waste – MSW).

For many years it was believed that these residues (finished leather wastes) had their potential for environmental impact dramatically reduced when properly allocated in landfills, once the leachate treatment can be performed with well developed and disseminated technologies, without substantial atmospheric emissions. This behavior assumed by the environmental control agencies is justified by the high chemical stability and low humidity of these wastes [10]. However, in terms of gas generation, no reports were found about the release of air pollutants by evaporation or biological degradation of these materials. In some cases, the tanning industry wastes present high moisture content, especially when are considered the untanned material or sludges from wastewater treatment plants. Moistures is one of the parameters with major influence over its biological degradation stability [11, 12].

The major fraction of the tannery solid wastes is associated with processes of cutting and thickness adjustment of the leather, performed previously to drying processes. These materials present high moisture content (around 50%) and high content of organic materials such as collagen and chemicals added at the leather process (oils, tannins and resins) that are responsible for giving the necessary characteristics of the finished leather [13]. Furthermore, tanning processes are water intensive, since the chemical processes are performed in aqueous medium. It results in sludge generation at wastewater treatment plants, which are composed of readily biodegradable materials. The confinement of these materials in landfill sites, where the wastes are slowly degraded under anaerobic conditions, ultimately generates high volumes of slurry and gas (biogas) which must be adequately collected and treated [14, 15]. Landfilling is still a common method of disposal in developing countries which not only requires large areas but also releases leachate and gases emissions to the environment. The biogas generated in the biodegradation of municipal solid waste (MSW) contains mainly 50% of methane (CH_4), 45% of carbon dioxide (CO_2) and 5% of nitrogen (N_2), with traces of volatile organic compounds of greater complexity, including air pollutants and volatile organic compounds present in waste. The typical calorific value of MSW biogas is about 17 MJ.Nm^{-3} , which makes it extremely interesting as a source of energy. In case of raw protein residues, the biochemical composition leads to a theoretical

methane yield near 23.5 MJ.Nm^{-3} [16-20]. Biogas can be considered an environmentally friendly, clean, cheap and versatile type of fuel. Anaerobic digestion has several advantages such as low power consumption, low sludge production, low nutritional requirements and the possibility of operation in a wide range of organic loads [21, 22].

After the confinement of wastes inside landfill cells, the organic compounds begin to be degraded through biochemical reactions by microorganisms present in the environment. Immediately after the landfill cell sealing, organic compounds are oxidized by aerobic microorganisms in the presence of atmospheric air. However, the main biotransformation taking place in these landfills is anaerobic digestion, which occurs in four basic steps initiated after the complete exhaustion of the oxygen supply [23]. The rate of gas generation in cells by final disposal of solid urban and industrial waste, are influenced by several parameters that are directly associated with the production and internal transport of gases within the waste mass. Production mechanisms involve the generation of gaseous components, either by vaporization, biological decomposition, or chemical reaction. The biochemical mechanisms (biological mechanisms) of generation are, in general, prevalent and are influenced by a variety of factors [24, 25, 26]. Figure 3.1 show the main parameters and factors that have influence directly and indirectly the production of biogas in landfills.

The mechanism of biogas formation occurs in four phases: hydrolysis, acidogenesis, acetogenesis and methanogenesis that may occur in sequence or overlap. Degradation processes involve anaerobic microbial communities with different characteristics and from different physiological groups, working as a consortium. Different groups of bacteria (facultative anaerobic, anaerobic and microaerophile) and other types of microorganisms can be present [27-29].

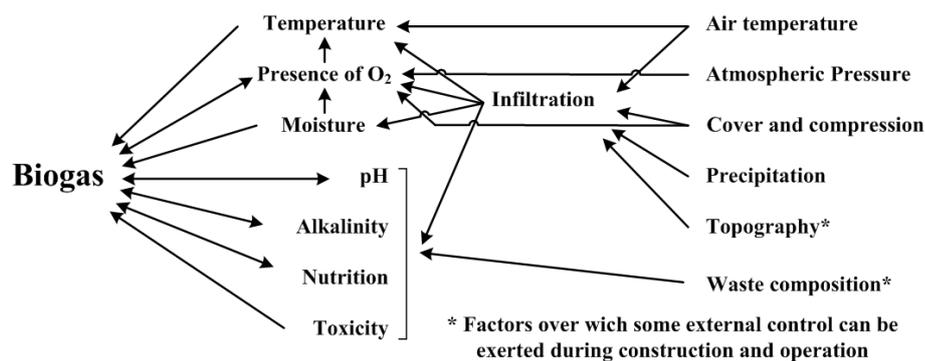


Figure 3.1: Parameters affecting biogas production in landfill cells

Source: Adapted from USEPA, 1997

Considering the characteristics of solid waste from tannery industry, the main compounds and their proportions must be very similar to biogas from municipal solid waste (MSW). The major contaminants of the biogas generated in MSW landfills are ammonia and hydrogen sulfide,

similarly to solid waste landfill of the leather industry. Hydrogen sulfide (H_2S) is always present in biogas, although concentrations may vary with feedstock (waste type). In order to avoid corrosion in compressors, gas storage tanks and engines, H_2S needs to be removed; furthermore, it can be environmentally hazardous, as it is converted to sulfur dioxide by combustion. H_2S needs to be removed from biogas either inside the digester, from crude biogas or in specially designed cleaning processes [7, 19]. Dry biogas from anaerobic digestion of animal manure has an average content of 1,000-3,000 ppm H_2S . The biogas produced by co-digestion of animal manure with other substrates can contain various levels of H_2S . Most of the conventional engines used for Combined Heat and Power generation (CHP) need biogas with levels of H_2S below 700 ppm, in order to avoid excessive corrosion and rapid and expensive deterioration of lubrication oil [20].

This paper presents the evaluation results of the characterization of the gas generated by leather solid waste in landfills. The study was conducted by collecting and analyzing biogas samples from landfills of three tanneries which conduct tanning operations of cowhides with basic chromium sulfate. These landfills were chosen as a function of the type of waste allocated inside the cells: basically, chrome leather wastes (trimmings and shavings) and chromium-containing primary sludge (from tannery wastewater treatment plants).

3.2. Materials and Methods

3.2.1. Biogas Sampling

To characterize the gases generated in the industrial hazardous waste landfills of the tannery industry, a series of samples was collected from closed landfill cells belonging to three tanneries situated at the region of *Vale do Rio dos Sinos* - Brazil. Were chosen two landfill cells (cell *a* and cell *b*) belonging to the three different tanneries. The elapsed time between the first and the last sampling biogas was 28 months (at spring and summer seasons, hot periods in south hemisphere). The biogas samplings were conducted in the gas exhaustion ducts and the samples were collected in two points of the landfill cell each point in triplicate. The sampling plan is presented in Table 3.1. The concentrations of methane (CH_4), carbon dioxide (CO_2), nitrogen (N_2), oxygen (O_2) were analyzed by gas chromatography and hydrogen sulfide (H_2S) by absorption in CdSO_4 solution.

The choice of the companies/landfills for sampling was made based on the type of waste allocated inside the cells. The landfills chosen were those where the waste mass was formed only by wet-blue (trimmings and shavings) and chrome-containing primary sludge (from wastewater treatment plants), in proportions of 70% and 30%, respectively. The main objective of the sampling was to verify the methane and carbon dioxide concentrations as a function of the

different elapsed times between the landfill cell sealing/closing and collection of the biogas samples.

Table 3.1. Biogas sampling plan in tannery landfill cell

Tannery	Elapsed Time from Sealing (months)		
	Cell <i>a</i>		Cell <i>b</i>
	1	9	23
2	5	12	13
3	60		120

The biogas samples were collected in the field using 100 ml glass ampoules, packed in a thermally insulated box and then analyzed in the laboratory of the Federal University of Rio Grande do Sul. The equipment used in field sampling was comprised of a vacuum pump, impingers, pressure and temperature gauges and a flow meter as presented in Figure 3.2.

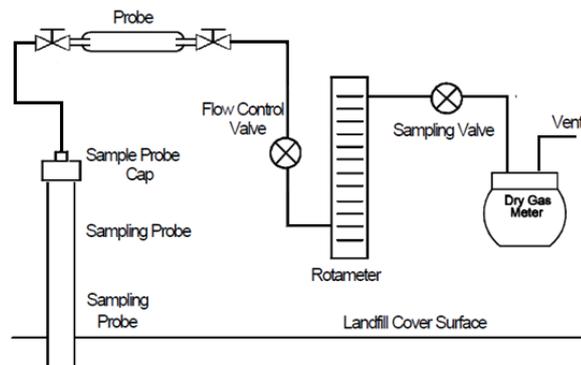


Figure 3.2: Biogas sampling train using glass ampoules (probe)

The sampling carried out for determining the hydrogen sulfide (H_2S) concentrations followed the methodology described in USEPA Method 11. This method describes both the procedure for carrying out the field sampling (Figure 3.3) and the laboratorial analytical procedures for determining the concentration of H_2S . Similarly to the other gases (biogas) the sampling were performed in two different points of the landfill cell, with three replications.

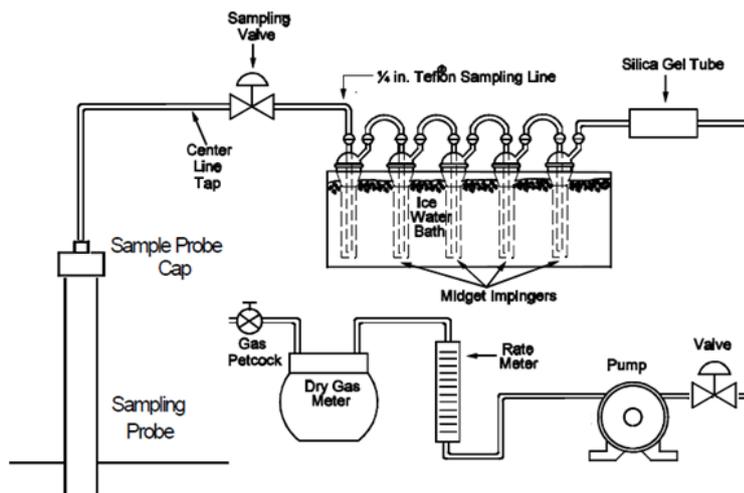


Figure 3.3: Hydrogen sulfide sampling train

Source: Adapted from USEPA Method 11

3.2.2. Gas Molar Fractions and Heat Values of Biogas

The relative composition of gases present in the biogas samples was performed by area normalization, and it was expressed as molar fractions. This procedure was based on standard test methods from ASTM and USEPA: ASTM D 1945-96, USEPA Methods 3A, 3C and 18.

The fractions of air (O_2+N_2), methane and carbon dioxide were determined by gas chromatography (GC) using a thermal conductivity detector (TCD) and a Porapak Q packed column (80-100 mesh). Helium was used as the carrier gas at a flow of $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ and the injector, oven and detector temperatures were held at 100°C , 60°C and 100°C , respectively. To determine the fractions of oxygen and nitrogen in the air fraction (obtained in the Porapak Q column), a 13x molecular sieve packed column was used, coupled with a thermal conductivity detector (TCD). Helium was used as the carrier gas at a flow of $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ and the injector, oven and detector temperatures were held at 80°C , 80°C , 100°C . A Perkin-Elmer AutoSystem XL/GC gas chromatograph was used with integrator software *Turbochrom 6.0*.

The biogas heating values were calculated according to molar fraction composition. This procedure followed the standard test methods from ASTM: ASTM D 3588.

3.2.3. Analysis of Hydrogen Sulfide (H_2S) in Biogas

The method (USEPA Method 11) used for collection consists in passing a gas sample through a series of impingers containing a $CdSO_4$ solution, in which hydrogen sulfide is absorbed, forming cadmium sulfide (CdS). Cadmium sulfide (CdS) is then quantified by iodometry. The flow rate employed for gas collection was set at $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ for a period of 10 minutes.

3.3. Results and Discussion

3.3.1. Biogas Production/Generation

Tables 3.2 and 3.3 show the field results obtained in the evaluation of tannery solid waste biodegradation through the generated gases (biogas). These tables show the gas molar fraction as a function of the sealing time of landfill cells.

The results presented in Table 2 show the starting of the biogas generation through anaerobic processes in less than five months. The early generation of methane (CH₄) probably results from the high bioavailability (biodegradability) of the substrate components. The high biodegradability of the substrate can be justified by the high fraction of sludge with high organic load containing easily degradable material by microorganisms of the developing microbiota.

The presence of low concentrations of oxygen (O₂) and high concentration of carbon dioxide (CO₂) in short times elapsed after cell sealing (less than 1 year) characterize the occurrence of aerobic decomposition processes. This behavior associated to the presence of methane in these samples suggests the occurrence of two simultaneous processes, aerobic degradation and anaerobic methanogenic degradation processes. As cited previously, the presence of oxygen in these samples may be associated to the influx of atmospheric air during the leachate draining. These operational procedures permit the formation of volume fractions with different behaviors in terms of biological processes inside the cells forming a mixed environment.

Table 3.2. Results of analyses performed on landfill gas samples

Sealing Time (months)	Biogas Sampling Point*	Gas Composition** (% molar)			
		Methane (CH ₄)	Carbon Dioxide (CO ₂)	Oxygen (O ₂)	Nitrogen (N ₂)
5	2,a	15.79 ± 0.26	11.23 ± 0.95	15.22 ± 1.01	57.76 ± 0.43
	2,a	21.30 ± 0.26	14.94 ± 0.96	13.60 ± 0.50	50.16 ± 0.52
9	1,a	59.74 ± 1.80	16.11 ± 0.86	4.65 ± 0.56	19.51 ± 0.55
	1,a	0.00 ± -	0.00 ± -	19.43 ± 0.58	80.57 ± 0.52
12	2,a	9.29 ± 0.19	1.24 ± 0.13	12.82 ± 0.13	76.64 ± 0.17
	2,a	14.18 ± 1.10	3.20 ± 1.61	10.89 ± 0.56	71.72 ± 2.17
13	2,b	1.96 ± 0.53	2.08 ± 0.40	19.57 ± 0.33	76.40 ± 0.75
	2,b	41.85 ± 0.28	24.91 ± 0.04	6.80 ± 0.06	26.44 ± 0.25
21	1,b	24.91 ± 0.70	5.56 ± 0.68	13.58 ± 0.13	55.95 ± 0.29
	1,b	46.99 ± 0.62	12.62 ± 1.28	7.99 ± 0.14	32.40 ± 0.63
23	1,a	0.00 ± -	0.00 ± -	20.61 ± 1.21	79.39 ± 1.21
	1,a	57.05 ± 1.42	4.58 ± 3.04	7.56 ± 0.38	30.81 ± 1.24
60	3,a	57.39 ± 0.14	42.07 ± 0.61	0.11 ± 0.13	0.43 ± 0.14
	3,a	53.83 ± 0.12	46.17 ± 0.12	0.00 ± -	0.00 ± 0.12
120	3,b	48.22 ± 2.87	23.42 ± 1.41	4.62 ± 0.96	23.74 ± 3.32
	3,b	65.07 ± 0.17	34.93 ± 0.17	0.00 ± -	0.00 ± -

*Sampling point (tannery, cell); **Confidence intervals based on three analytical replicates and 95% confidence.

Comparing the data presented in Table 3.2 with the theoretical models for solid waste degradation, some similarities are perceived [30-33]. At these models on its third phase an unstable anaerobic methanogenic behavior occurs, which corresponds to the acidogenic phase and start of the anaerobic methanogenic phase. Probably, in this case, the methane concentration observed in biogas resulted from hydrogenotrophic metabolism. In case of sealing times longer than two years, methanogenic anaerobic processes increases inside the landfill cells increasing the biogas generation.

Methane concentrations observed for longer periods of time evidentiate the biodegradability of leather wastes (wet-blue shavings and trimmings specifically) that occurs even slowly. At these periods (more than two years) the easily degradable organic matter tends to be minimal and the main substrate used for microorganisms growth and for the biogas generation necessarily becomes from leather wastes.

The biogas sampling performed to assess the concentration of hydrogen sulfide (H_2S) shows that the greatest generation rates occur in the first year and after the third year of cell sealing. This behavior can be observed in Table 3. The generation of hydrogen sulfide occurs at virtually all stages of landfill development in function of the high concentrations of sulfur in leather wastes (Table 3.3). Sulfate-reducing bacteria are usually found in association with methanogenic anaerobic environments and the reduction of sulfate to sulfide ions is energetically favored over the production of methane.

The analysis of the concentrations of methane (CH_4) and hydrogen sulfide (H_2S) in the first months after the sealing of the landfill cells supports the conclusion that both are related to the consumption of hydrogen generated by acidogenic processes. Thus, methane would be formed by hydrogenotrophic microorganisms and generation of hydrogen sulfide would be related to involvement of sulfate-reducing microorganisms in acetogenic and/or consuming hydrogen from acidogenic processes.

In anaerobic systems with high concentrations of sulfate ions, the environment leads the sulphate-reducing bacteria to compete for methanogenic substrates. The generation of H_2S for long periods of time and the relationship between the concentrations of methane and hydrogen sulfide indicates that the substrate can be degraded biologically and provide acetate to maintain the anaerobic methanogenic biota inside the cells.

Table 3.3. Hydrogen sulfide concentrations in biogas

Sealing time (months)	Sampling Point	H ₂ S (mg/Nm ³)*
5	2, <i>a</i>	76.2
	2, <i>a</i>	3,855.4
12	2, <i>a</i>	25.6
	2, <i>a</i>	33.9
21	1, <i>b</i>	2.6
	1, <i>b</i>	3.3
60	3, <i>a</i>	1,500.2
	3, <i>a</i>	696.9
120	3, <i>b</i>	550.5
	3, <i>b</i>	1,197.9

*1 atm and 0°C.

3.3.2. Landfill Site Structures

It is important to emphasize that field surveys performed at large-scale processes, may be influenced by characteristic parameters of each process. Although it has been taken a number of precautions, certain influences could not be circumvented because of specific characteristics of landfill sites. Construction problems were observed in 4 of the 6 cells analyzed. Some problems observed were: input atmospheric air and rainwater (sealing failures), heterogeneity of distribution and compression of the waste mass, causing the formation of gaseous pockets and leaks of biogas. All of these influences contribute to the understanding of the differences observed in concentrations of the components of biogas at the two different sampling points in the same landfill cell.

Another important feature to be considered is the leachate drainage, because these procedures can directly affect the amount of water present inside the waste mass. As a result of these operational characteristics should be emphasized that a greater reliability must be given to the relative values of 60 and 120 months (cells *a* and *b* from tannery 3), due to the continuous drainage of leachate, which favors to maintain a constant humidity inside the cells. Furthermore, it was observed the occurrence of rainwater infiltration in landfills 1 and 2 added to the intermittent drainage of leachate (which can lead to high heterogeneity in the water concentration within the cells and the influx of atmospheric air during the drainage process).

The combination of different factors, acting individually or associated, can lead to sampling problems, as seen in Tables 3.2 and 3.3. Both the heterogeneity of the wastes disposed and cells sealing problems mentioned above can explain the biogas sampling errors associated

with the *cell 1,a*. Other examples are the differences observed for the H₂S concentration in the cells *2,a* for 5 months, *3,a* for 60 months and *3,b* for 120 months.

3.3.3. Potential for Energy Production

Measures related to the biogas generation flow showed low values and cannot be measured by conventional methods like Pitot tubes or gasometers. Typically, the process of biogas production aiming the energy recycling from wastes, rely on suction systems. These systems, which use fans and valves, allow better operational control of the digesters and improve uniformity in methane concentration in the power generation systems inlet (engine or turbine). The suction of the gas generated within the landfill cells tends to improve the internal gas flows, tending to increase the overall production of biogas by removal of inhibitor compounds and shifting the chemical equilibrium increasing methane production. The hydrogen sulfide concentration values indicate the necessity of using a gas cleaning system, since the higher limit of this contaminant for internal combustion processes is near 700 mg.Nm⁻³.

The average heating value of the landfill cells analyzed varied between 4,208 and 20.3 MJ.Nm⁻³ and the best condition was associated to sealing time of 120 months. Comparing this value with values found in the literature, it would be within typical ranges for biogas obtained from MSW (17 MJ.Nm⁻³) and slightly below the theoretical optimum heating value for proteinacious residues (23.5 MJ.Nm⁻³), allowing its application as thermal energy source or power generation systems.

3.4. Conclusions

The heterogeneous environment, with the presence of two very different types of residues, makes it even more difficult to assess the stage development of the biota inside the landfill cells. The different availability/degradability of the residues, coupled with differences in compression and water availability inside the waste mass can favor the formation of gas pockets and areas with different behaviors in terms of degradation processes. All these parameters make it very difficult to assess the biological processes occurring inside a landfill by the simple evaluation of generated gases (biogas).

The main conclusion is that the microorganisms present in the waste mass have the ability to degrade it, even in part, as evidence of methane generation in the exhausting gases for a long period of time and the high concentrations of methane. Processes seeking to increase substrate bioavailability may indicate the future viability of an acceleration of biological processes of waste degradation and an increase in biogas generation.

Despite of the low rates of biogas generation, the initial evaluation indicates possibility of utilization as an immediate energy source; furthermore, the measures highlight the need for monitoring these activities, because they can characterize negative potential impacts on the environment.

Acknowledgements

We would like to thank CNPq (National Council for Scientific and Technological Development) for providing financial support through the Notice MCT/CNPq n° 014/2010 – Universal and the Notice MCT/CNPq CTAgro n° 505822/2008-3. We are also grateful to the tanneries for making their facilities and landfills available for sample collection.

3.5. References

1. BLC - Leather Technology Centre Ltd., International Conference with BLC Leather Technology Centre Ltd., Brazilian Association of Chemists and Technicians of the Leather Industry – ABQTIC, Estância Velha, Brazil, 2009.
2. Kolomaznik, K., Adamek, M., Andel, I., & Uhlirova, M. (2008). Leather Waste - Potential threat to human health and a new technology for its treatment, *Journal of Hazardous Materials* 160, 514-520.
3. Cooper, M., Marcílio, N., Gutterres, M., 2009. Environmental developments and researches in Brazilian leather sector. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* 95, 243-249.
4. Dhayalan, K., Fathima, N. N., Gnanamani, A., Rao, J. R., Nair, B. U., & Ramasami, T. (2007). Biodegradability of leathers through anaerobic pathway, *Waste Management* 27, 760-767.
5. Yilmaz, O., Kantarli, I. C.; Yuksel, M., Saglam, M., & Yanik, J. (2007). Conversion of leather wastes to useful products, *Resources, Conservation and Recycling* 49, 436-448.
6. Tahiri, S., & La Guardia, M. (2009). Treatment and Valorization of Leather Industry Solid Wastes: A review, *Journal of the American Leather Association* 104, 52-67.
7. Ferreira, M. J., Almeida, M. F., Pinho, S. C., & Santos, I. C. (2010). Finished leather waste chromium acid extraction and anaerobic biodegradation of the products, *Waste Management* 30:6, 1091-1100.
8. Thangamani, A., & Parthiban, R. (2011). Management of industrial tannery solid waste for biogas production, 1st ed., Lambert Academic Publishing GmbH & Co., Saarbrücken, Germany, 218p.
9. Sundar, V.J., Gnanamani, A, Muralidharan, C., Chandrababu, N.K., & Mandal, A.B. (2011). Recovery and utilization of proteinous wastes of leather making: a review, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 10, 151-163.
10. Zupančič, G. D., & Grilc, V. (2012) Anaerobic treatment and biogas production from organic waste, management of organic waste, 1st ed., In: Tech Europe, Rijeka, Croatia, pp.01-28.

11. Gutterres, M., Benvenuti, J., Fontoura, J.T., Ortiz-Monsalve, S. (2015) Characterization of Raw Wastewater from Tanneries. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* 99, 280-287.
12. Priebe, G.P.S., Kipper, E., Gusmão, A.L., Marcilio, N.R., Gutterres, M. Anaerobic digestion of chrome-tanned leather waste for biogas production. *Journal of Cleaner Production* 129, 410-416, 2016.
13. 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* 30(6), 1091-1100, 2010.
14. Dutta, S., Das, A.K. (2010) Analytical perspective on waste management for environmental remediation. *Trends in Analytical Chemistry* 29(7), 636-644.
15. Ménard, C., Ramirez, A.A., Nikiema, J., Heitz, M. (2012) Biofiltration of methane and trace gases from landfills: A review. *Environmental Reviews* 20, 40–53.
16. Kapdi, S. S., Vijay, V. K., Rajesh, S. K., & Prasad, R. (2005) Biogas scrubbing, compression and storage: perspective and prospectus in indian context, *Renewable Energy* 30, 1195–1202.
17. Mor, S., Ravindra, K., Visscher, A., Dahiya, R. P., & Chandra, A. (2006). Municipal solid waste characterization and its assessment for potential methane generation: a case study, *Science of the Total Environment* 371, 1-10.
18. Themelis, N. J., & Ulloa, P. A. (2007). Methane generation in landfills, *Renewable Energy* 32, 1243–1257.
19. Zhou, Y., Li, C., Fan, C., Fu, M., Tao, L., Yu, M., & Zhang, M. (2015). Wet removal of sulfur dioxide and nitrogen oxides from simulated flue gas by $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ solution, *Environmental Progress and Sustainable Energy* 34:6, 1586-1595.
20. Al Seadi, T., Rutz, D., Prassl, H., Köttner, M., Finsterwalder, T., Volk, S., & Janssen, R. (2008). *Biogás handbook*, 1st ed., University of Southern Denmark, Esbjerg, Denmark, 126p.
21. Thangamani A., Rajakumar S., & Ramanujam, R. A. (2010). Anaerobic co-digestion of hazardous tannery solid waste and primary sludge: biodegradation kinetics and metabolite analysis, *Clean Technologies and Environmental Policy* 12, 517-524.
22. Molino, A., Nanna, F., Ding, Y., Bikson, B., Braccio, G. (2013) Biomethane production by anaerobic digestion of organic waste. *Fuel* 103, 1003–1009.
23. Fonseca, M. M., & Teixeira, J. A. (2007). *Bioreactors: Fundamentals and applications*, 1st ed., Lidel - Technical Issues, Lisbon, Portugal, 483p.
24. Yadvika, S., Sreekrishnan, T.R., Kohli, S., Rana, V. Enhancement of Biogas Production from Solid Substrates Using Different Techniques - A Review. *Bioresource Technology* 95, 1–10, 2004.
25. Environmental Protection Agency – USEPA (1997). *Emission Factor Documentation for Ap-42, Section 2.4, Municipal Solid Waste Landfills*, North Carolina, USA.
26. Khalid, A., Arshad, M., Anjum, M., Mahmood, T., Dawson, L. (2011) The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Management* 31, 1737–1744.
27. Toerien, D. F. (1970). Population description of the non-methanogenic phase of anaerobic digestion – Isolation, characterization and identification of numerically important bacteria, *Water Research* 4, 29-148.

-
28. Cenni, F., Dondo, G., & Tombetti, F. (1982). Anaerobic digestion of tannery wastes, *Agricultural Wastes* 4, 241-243.
 29. Lalitha, K., Swaminathan, K. R., & Padma Bai, R. (1994). Kinetics of biomethanation of solid tannery waste and the concept of interactive metabolic control, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 47, 73-87.
 30. Farquhar, G. J., & Rovers, F. A. (1973). Gas production during refuse decomposition, *Journal of Water Air and Soil Pollution* 2:4, 483-495.
 31. Rees, J. F. (1980). Optimization of methane production and refuse decomposition in landfills by temperature control, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 30, 458-465.
 32. Stanforth, R., Ham, R., & Anderson, M. (1979). Development of synthetic municipal landfill leachate, *Research Journal of the Water Pollution Control Federation* 51:7, 1965-1975.
 33. Pohland, F. G., Harper, S. R. (1985). Critical review and summary of leachate and gas production from landfills, Environmental Protection Agency - USEPA, Cincinnati, Ohio.

Capítulo 4

Anaerobic Digestion of Chrome-tanned Leather Waste for Biogas Production

Artigo publicado no periódico: *Journal of Cleaner Production*

Volume 129, páginas 410-416

Disponível *online* desde 08 de maio de 2016

DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.04.038

Anaerobic Digestion of Chrome-tanned Leather Waste for Biogas Production

Priebe, G. P. S.^{a,b,*}, Kipper, E.^{a,b}, Gusmão, A. L.^{a,b}, Marcilio, N. R.^b, Gutterres, M.^a

Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS)

Chemical Engineering Department

^a *Laboratory for Leather and Environmental Studies (LACOIRO)*

^b *Laboratory for Waste Processing (LPR)*

Luiz Englert str. s/nº, 90040-040, Porto Alegre, RS, Brazil

Abstract: The introduction of cleaner technologies through the reuse of wastes, producing a clean fuel (biogas) and its utilization for energy recovery, can improve the environmental performance of the tannery industry. The degradability assessment of collagenic substrates (tanned or not) is necessary to evaluate the possibility/need of using prior treatments or mixtures of tannery wastes before its use as a growing substrate for anaerobic degradation processes. In this work, the biodegradation mechanism was studied by comparing collagenous substrates containing different concentrations of chromium (tanning degree) which helps the comprehension of the interrelation effect between microorganisms and substrate. This work presents the results from assays carried out in bioreactors to generate biogas by protein-based substrates at bench scale under controlled conditions. In the bioreactors, four substrates (soybean meal, hydrolyzed collagen, hide powder and wet-blue leather shaving) were inoculated with three different biological sludges collected from wastewater treatment plants (sewage anaerobic sludge, slaughterhouse anaerobic sludge and tannery aerobic sludge). The mole fractions of methane, carbon dioxide, nitrogen and oxygen in the generated gases were evaluated by gas chromatography. The experiments showed a previous adaptation of some of the tested *inocula* (seeds) and allowed to visualize and discuss the effect of the Chromium III concentration in the substrates over the rate and total biogas production for each of the *inocula*. The rising of chromium concentration in the substrate significantly reduced the biogas and methane yield. The maximum rate of biogas production for chrome leather shaving occurred in periods between 3 and 36 days, reaching a biogas yield of 162.2 mL.g⁻¹ and methane fraction of 73.7%. Better results were obtained using slaughterhouse and tannery sludges due to its preadaptation to collagen based protein substrates. The results indicated a considerable gain in biogas production (74 – 181%), if the leather substrate is treated or mixed with readily degradable materials prior to its use as substrate for anaerobic digestion (destabilizing the chrome-collagen complexes, increasing of the water dispersion and lowering the stability of chrome-collagen complexes).

Keywords: leather waste, biogas, energy recovery, biodegradation, chrome shaving.

4.1. Introduction

The leather making process generates substantial quantities of solid waste (cuts of hides and skins, fats, shavings and trimmings, buffing dust and sludge from wastewater treatment plants) and wastewater (Cooper et al., 2009; Gutterres and Aquim, 2013). Several works reported alternatives to improve the environmental performance of the leather industry through the adoption of clean and innovative approaches in processes, effluent treatment and solid waste (Menikpura et al., 2013; Kanagaraj et al., 2015). By definition, chrome leather is the raw hide stabilized using chromium salts ($\text{Cr}^{(III)}$). Wet-blue is the wet leather after chrome tanning stabilization which is held in wet state prior to the wet end (deacidulation, retanning, fatliquoring and dyeing), drying and finishing steps, thus wet-blue trimmings and wet-blue shavings (chrome shavings) represent typical chrome-tanned leather wastes. The quantities of chrome shavings were reported to be of 8.8 % (Thangamani and Parthiban, 2011), 24.7% (Sundar et al., 2011) and 24.8 % (Stoop, 2003) of the overall tannery waste production. The most common way to manage these solid wastes is by disposing them off at landfill sites (Yilmaz et al., 2007).

The challenge related to leather waste processing is the conversion/oxidation of $\text{Cr}^{(III)}$ to $\text{Cr}^{(VI)}$. $\text{Cr}^{(VI)}$ compounds are more toxic than $\text{Cr}^{(III)}$ due to the mobility of the former, which can cross the cellular membranes and react with intracellular biomolecules. Some biological processes have stimulated the growth of $\text{Cr}^{(III)}$ concentrations up to 15 mg.L^{-1} (above which it is inhibited), with lethal doses above 160 mg.L^{-1} . For $\text{Cr}^{(VI)}$, toxic effects appear at concentrations above 5 mg.L^{-1} , with the lethal dose identified as approximately 80 mg.L^{-1} (Vaiopoulou and Gikas, 2012). Furthermore, $\text{Cr}^{(VI)}$ results in human systemic toxicity to the kidneys and when combined in the forms of calcium or magnesium chromate, it becomes a carcinogenic agent (Kolomaznik et al., 2008; Dettmer et al., 2012).

The most explored processes for biological degradation of tannery wastes employ fleshings and trimmings from rawhides or after the liming step together with tannery effluents (Ravindranath et al., 2015; Kameswari *et al.*, 2014). Chrome shavings, wet-blue trimmings and sludge from tannery wastewater treatment plants proved to be degradable by microorganisms. Analytical results of methane fractions in biogas generated at bench scale experiments and landfill gases exhibit such behavior (Dhayalan *et al.*, 2007; Priebe *et al.*, 2011). Therefore, a more environmentally friendly alternative to landfilling disposal is the controlled degradation of waste using microorganisms focused on biogas production. This is not a simple practice for leather wastes because these residues are essentially non-putrescible (Hu et al., 2011). Thus, prior practices, such as the preparation of the substrate and/or use of pre-adapted microorganisms (to leather mineralization agents) must be studied (Dixit, 2015). The use of these substrates (leather

wastes), rich in carbonaceous matter, requires the establishment of efficient and economically viable biological degradation technologies (Basak et al., 2014; Pati et al., 2014).

The main advantages of anaerobic treatment applied to solid wastes are: lower energy consumption because forced aeration is not required; the organic matter of the substrate is converted into biogas that can be used as an energy source; and a lower amount of biomass is remained, resulting in lower costs for sludge disposal (Di Berardino and Martinho, 2009; Ravindran and Sekaran, 2010). This final sludge can also be used as a source of organic matter and nutrients for agricultural activity (Parawira et al., 2005). Biogas comprises 55 - 70% methane (CH₄), 30 - 45% carbon dioxide (CO₂) and traces of other gases. The energy content of biogas is 6.0 - 6.5 kWh.m⁻³ and the fuel equivalent is 0.60 - 0.65 L of oil.m⁻³. Thus, the use of energy from biogas proves to be energetically and environmentally interesting for heat/power generation and for the reduction of environmental impacts (Deublein and Steinhauser, 2008; Priebe et al., 2012).

The first reports drawing attention to the potential for energy recovery from tannery wastes (through anaerobic digestion) were in the 1980s (Cenni et al., 1982). This work was followed by a sequence of studies in this field published by other authors (Lalitha et al., 1994; Urbaniak, 2006; Zupancic and Jemec, 2010; and Kameswari et al., 2012). The potential for biogas production presented in these mentioned papers varied between 145 and 829 mL per gram of volatile solids. Other studies (Yang et al. 2006; Hilligsmann et al., 2011; and Pillai and Archana, 2012) showed data related to the biodegradability of leather wastes employing various sources of microorganisms. These works employed strictly anaerobic biota as inoculum, obtained from anaerobic treatment processes, mainly sewage sludge. Practices widely used are the co-digestion of solid wastes and effluents in order to enhance the anaerobic processes by the mixture of wastes with different characteristics, adjusting the substrate composition (Lopez, et al., 2015; Kanchinadham et al., 2015).

This work aims to contribute to the state of art of biological degradation/digestion of leather wastes. The evaluation relied on the ability of the available microorganisms to degrade/metabolize different types of substrates by comparing the cumulative biogas generation and methane fractions. These observations allow the discussion of a range of issues related to the biodegradation process; the influence of the source of the microorganisms over the biological process; the feasibility of using an aerobic biota as a seed for anaerobic processes; the influence of chromium concentration over the process stability/efficiency; the choice for better-adapted microorganisms; the need for prior treatments of the substrates containing chromium (e.g., hydrolysis); the establishment of a routine to assess different seeds for anaerobic processes; and the influence of the origin of the microorganisms over the digestion/degradation effectiveness (pre-adaptation). Furthermore, such a collection of information can contribute to the

introduction/development of anaerobic processes of solid waste treatment in tanneries located in regions that are characteristically diverse.

4.2. Experiment

The experiments were assembled to compare three different biotas (sludges used as seed) collected from: 1) an anaerobic municipal sewage treatment plant (anaerobic digester sludge); 2) an anaerobic wastewater treatment plant of a slaughterhouse (anaerobic pond sludge); and 3) an aerobic wastewater treatment plant of a tannery (activated sludge reactor). The activated sludge was collected in a tannery that employs chromium salts as a tanning agent. These *inocula* were used for biological degradation of four different proteinaceous substrates aiming to evaluate the effectiveness. The substrates tested were a vegetable protein (soybean meal) and three samples of animal protein (collagen) at different stages of chemical stabilization, i.e., untanned (hydrolyzed collagen), tanned with a minimum of chromium content (hide powder) and wet-blue leather (chrome shaving).

4.2.1 Bench Scale Experiments

The experiments were performed in hermetically sealed bench anaerobic reactors with useful volume of 350 ml. Each group of experiment employed one of the three different seeds (*inocula*). The bioreactors were built in cylindrical glasses provided with two points for internal gas sampling (valve and *septum*).

Nutrient solution was employed to ensure favorable conditions for the growth and metabolism of the microorganisms. The solution was prepared using yeast extract, peptone, monobasic potassium phosphate and dibasic potassium phosphate (buffer solution, pH 7.0). The bioreactors were inoculated with the biological sludges (seeds) and maintained in a thermostatic bath at 35°C for all the experiments (mesophilic temperature range). The seeds (sludge) were employed *in natura* (without prior isolation/concentration). Table 4.1 presents the design of experiments in which the three different *inocula* were applied to digest the four substrates. The 'Control' experiments were accomplished in order to measure the biogas generation released from the degradation of the nutrient solution (without substrate). The experiments were labelled according to the *inoculum* applied e.g., SS for Sewage Sludge, SHS for Slaughterhouse Sludge and AS for Aerobic Sludge.

There is currently no anaerobic wastewater treatment plant installed in tannery in southern Brazil that could provide microorganisms for the tests performed in this study. Therefore, microorganisms found in activated sludge reactor from tannery (that is essentially aerobic) were selected in order to compare to the anaerobic microorganisms from sewage treatment plant and slaughterhouse is because there is no anaerobic processes in tanneries located at southern Brazil

that could provide microorganisms for the proposed tests. Other authors (Wu et al., 1987; Cronin and Lo, 1997; Kim and Speece, 2002; Parawira et al., 2005) demonstrated the feasibility of using activated sludge (aerobic sludge) as a seed for anaerobic processes.

The materials employed as substrates included: vegetable protein (soybean meal, according to the Brazilian Standard for Soybean Meal); hydrolyzed collagen (raw hide powder treated to improve its water dispersion, produced by the Protein Trading Co., Germany), hide powder (raw hide stabilized with a minimum percentage of Cr ^(III), produced at *FILK - Forschungsinstitut für Leder und Kunststoffbahnen GmbH Freiberg/Germany*) and chrome shaving (the waste of wet-blue leather, collected at a standard operation tannery) (Table 4.1).

Table 4.1

Substrates tested for each type of inoculum at the anaerobic degradation experiments

<i>Inoculum</i> (Experiment)	Control Experiment	Substrate Tested			
		Vegetable Protein	Hydrolyzed Collagen	Hide Powder	Chrome Shaving
Sewage Sludge (SS)	✓	✓	✓	✓	✓
Slaughterhouse Sludge (SHS)	✓	✓	✓	✓	✓
Activated Sludge (AS)	✓	✓	✓	✓	✓

The nutrient solution volume and concentration were kept at a constant value for all the experiments and the total solids (TS) of the seeds were 66.6, 42.2 and 32.4 g.L⁻¹ for the SS, SHS and AS experiment, respectively. The experiments were performed in diluted aqueous solution with a total volume of 275 mL, 250 mL of nutrient solution and 25 mL of *inoculum*, as shown in Table 4.2. The removal of dissolved oxygen was necessary for reactors with strictly anaerobic *inocula*. Pure nitrogen was fed for 120 seconds before the inoculation and sealing of the reactors.

Table 4.2

Components added into the bioreactors at the experiments using different protein based substrates using SS, SHS and AS seeds

Components	Control	Vegetable Protein	Hydrolyzed Collagen	Hide Powder	Chrome Shaving
Substrate (g)	0.0	3.5	1.7	1.6	1.7
<i>Inoculum</i> (sludge) (mL)	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Yeast extract (g.L ⁻¹)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Peptone (g.L ⁻¹)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
K ₂ HPO ₄ (g.L ⁻¹)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
KH ₂ PO ₄ (g.L ⁻¹)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0

4.2.2. Characterization of the Substrates

The analyses to determine the humidity, total ash, total chromium content and elemental analysis (carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur) of the substrates were performed based on standard test methods from the Brazilian Association of Technical Standards (ABNT), the American Society for Testing and Materials (ASTM) and the ISO International Standards: ABNT:NBR 11029/2001 for volatile matter, ASTM D 2617-96 for total ash, ISO 17072-2/11 for chromium content and ASTM D 5373-08 for elemental analysis. The results were expressed in wet basis and were used to calculate the specific generation of biogas from each substrate.

4.2.3. Biogas Measurements and Analyses

In order to monitor the biogas production inside the bioreactors, a water displacement equipment was constructed based on the Mariotte principle. The gas volumes were measured from the mass of the fluid displaced using the specific gravity at room temperature. An aqueous solution with a pH lesser than 3.0 was employed in order to avoid the solubilization of some of the biogas components (e.g., the CO₂ and H₂S). The biogas measurements were performed every two or three days until the end of each experiment, attempting to maintain local atmospheric pressure (avoiding pressure inhibition). These monitoring periods varied in a range of 20 to 120 days depending on the experiment. The stop condition adopted was 0.5 mL.day⁻¹ or less. The molar fractions of CH₄, CO₂, O₂ and N₂ were evaluated twice weekly by gas chromatography.

A gas chromatograph (GC) equipped with a thermal conductivity detector (TCD) and Porapak Q packed column (80 - 100 mesh) was used to determine the air fraction (O₂ + N₂), methane and carbon dioxide. Helium was used as the carrier gas at a flow rate of 30 mL.min⁻¹. The injector, oven and detector temperatures were held at 100, 60 and 100°C, respectively.

A 13X Molecular Sieve (80 - 100 mesh) packed column and TCD detector was employed for determining the proportions of oxygen and nitrogen in the air fraction that was detected in the Porapak Q column. For the analyses using the 13X Molecular Sieve column, helium was used as the carrier gas at a flow rate of 20 mL.min⁻¹ and the injector, oven and detector temperatures were maintained at 80, 80 and 100 °C, respectively. The equipment used was an AutoSystem XL/GC, Perkin-Elmer gas chromatograph. The chromatographic conditions were established based on the standard methods from the American Society for Testing and Materials (ASTM) and the United States Environmental Protection Agency (USEPA): ASTM D 1945-96, ASTM D 1946, USEPA Method 3A, Method 3C and Method 18.

The differences in the substrates characteristics require the use of a more reliable parameter to evaluate the anaerobic processes because the biogas volumes and the CH₄ fraction

are not sufficient. The specific biogas/methane generation obtained through the total amount of biogas or methane generated divided by the mass of Volatile Solids Added (mL.gVSA^{-1}) constitutes a better parameter for comparison of the experimental results.

In order to assess the solubilization (oxidation) of this metal after the biological process, the total chromium concentrations in liquid fractions were analyzed by atomic spectroscopy at the end of the experiments.

4.3. Results and Discussion

This section shows the results of substrates characterization, the results associated with the anaerobic degradation processes using different substrates and *inocula* and the evaluation of the effect of the chromium concentration over the biological process. The results of the biodegradation processes are presented in terms of biogas generation and methane fraction in biogas. The different behaviors are discussed based on the interrelation of the parameters: specific characteristics of the substrates, the source of *inoculum* (pre-adaptation) and chemical stability of the substrates.

4.3.1. Analyses of the Substrates

The characterization of the four substrates employed in the biological degradation experiments is displayed in Table 4.3. The results demonstrate that there are considerable differences between the substrates. The three most prominent differences in composition are the humidity, the chromium content and the sulfur content. In terms of humidity, the chrome shavings sample expresses the typical humidity of wet-blue leather at the end of the tanning process.

The analysis of the chromium content shows expected results. The hide powder production process employs a minimum level of chromium in its chemical stabilization (0.33% of total chromium content or 0.97% Cr_2O_3 by mass). This concentration of chromium makes the hide powder substrate more stable chemically and biologically compared to the raw hide. The chrome shaving presents a higher concentration of chromium (1.15% of the total chromium content or 3.36% Cr_2O_3 by mass) as expected. The increase in the chromium concentration results in a larger number of linkages between the metal and the reactive sites of the collagen molecule (near to total saturation, one of the principles of the chrome-tanning process).

In terms of sulfur content, its higher concentration in the chrome shaving is due to the use of the chromium sulfate salt in the tanning process or sulfate ions in previous steps of the leather production (Gutterres and Mella, 2013). The values of sulfur for the other substrates are consistent with the typical concentrations for proteinaceous materials.

Table 4.3

Analysis of the protein based substrates of the degradation experiments

Analyze (wt.%, wet basis)	Vegetable Protein	Hydrolyzed Collagen	Hide Powder	Chrome Shavings
Humidity	6.3	12.2	16.3	44.9
Total Ash	6.9	1.0	1.3	5.4
Total Chromium Content*	-	-	0.33	1.15
Elemental Analysis				
Carbon	42.80	42.4	40.22	24.09
Hydrogen	6.55	7.16	7.46	8.20
Nitrogen	8.13	15.47	15.40	8.90
Sulfur	0.40	0.21	0.29	1.03

* Results expressed as the amount of total chromium metal.

4.3.2. Biogas generation profiles

The biogas generation results for each of the *inocula* tested employing the four substrates are shown in the Tables 4.4 and 4.5 and Figures 4.1 and 4.2. These results present the total accumulated volume of biogas produced per gram of Volatile Solids Added (VSA) *versus* the elapsed time from the experiment startup. The curves represent the average biogas produced by each pair of reactors that contains the same composition.

The first experiment performed as a test was the SS experiment. This experiment reveals that the biota can partially degrade most of the substrates, except for the chrome shavings (in which the biogas generated was inferior to the Control). Table 4.4 presents the summary of the SS experiment in terms of biogas generation. It is possible to observe that the *inoculum* is better able or adapted to degrade vegetable proteins (in terms of total biogas production). However, the *inoculum*'s methane generation was very low. The VSA of *inoculum* was 0.64 g (SS) and the maximum methane fraction was 6.01 % molar for the hydrolyzed collagen. A maximum rate of biogas generation occurs before day 4. The results suggest that the chromium presence at concentrations superior to the hide powder inhibits the microbiological process as evidenced by the chrome shaving biogas generation being inferior to the Control (hydrolysis inhibition). For these microorganisms, the collagenic materials with low concentrations of chromium (less than 0.33 wt. %) and those that are chrome free exhibit similar behaviors.

Comparing to anaerobic biota from sewage treatment plants reported in the literature (Zupancic and Jemec, 2010) some important differences can be noted. The referred authors found 617 mL of biogas per gram of VSA and a methane fraction of approximately 62.5 % molar within 30 days for raw the hide. For lime trimmings (untanned leather waste), the literature reports values of 391 mL of biogas per gram of VSA (Urbaniak, 2006) and 690 mL of biogas per gram of VSA. The methane fractions observed in these experiments were approximately 70 % molar. Compared

to the results from the SS experiment, it can be concluded that this specific *inoculum* (SS) is inadequate for biogas production.

Table 4.4

Biogas and methane specific generation using sewage sludge as seed (SS experiment)

Substrate	Biogas Generation (mL.gVSA ⁻¹)	Methane Generation (mL.gVSA ⁻¹)	Average Methane Fraction (% molar)	Total Time (days)
Control	24.96	-	-	18
Vegetable Protein	65.95	0.94	3.17	19
Hydrolyzed Collagen	46.24	1.05	3.76	18
Hide Powder	39.09	0.73	3.18	18
Chrome Shavings	17.66	0.00	-	18

The biogas generation profile obtained with the slaughterhouse anaerobic sludge (SHS) for the substrates tested is exhibited in Fig. 4.1. This experiment reveals that the strictly anaerobic microorganisms are able to metabolize the substrates and hence providing higher volumes and methane fractions than those observed in the SS experiment. An exception occurs when vegetable protein is assessed. In this case, the microorganisms cannot effectively degrade the substrate. The VSA of inoculum were 0.62 g (SHS) and the maximum methane fraction was 73.68 %molar for the chrome shavings. The maximum rate of biogas generation was observed between day 3 and 17.

After day 20, the depletion of the biogas generation for the Control was observed (carbon source exhaustion). For the experiments with substrates, the generation slowly continues from day 20. Therefore, this behavior suggests a deficiency/difficulty related to the collagenic substrates' hydrolysis. The final biogas generation for the hydrolyzed collagen was 426.39 mL of biogas per gram of VSA. Tests performed (Lalitha et al., 1994; and Pulavendran et al., 2004) using anaerobic seeds presented 308 mL of biogas production and 635 mL of biogas per gram of VSA using raw hide (this type of substrate presents characteristics that more closely resembled those of the hydrolyzed collagen). Such researchers observed methane fractions between 62.5 and 70 % molar in experiments lasting 40 to 80 days, respectively.

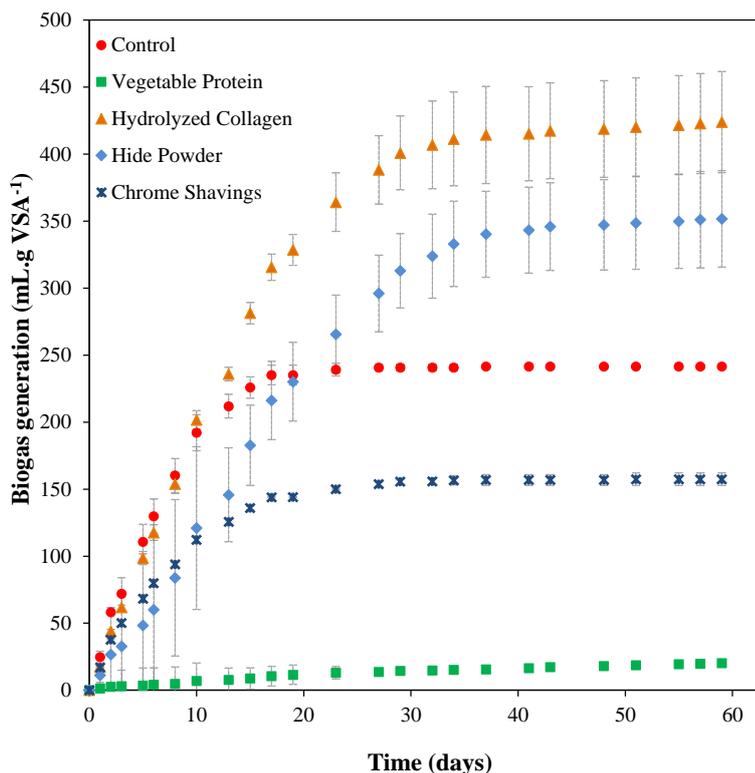


Fig. 4.1. Biogas generation profiles for the degradation of protein based materials using slaughterhouse sludge as seed (SHS experiment)

The works that employed anaerobic seeds reported the following results: biogas production of 274.14 mL of biogas per gram of VSA in 8.3 days for hide powder (Covington and Yagoub, 2003) and 3.16 mL of biogas per gram of volatile solids for chrome shavings in 30 days (Dhayalan et al., 2007). The comparison of the reported values with the results obtained herein for the SHS experiment suggests that this type of seed can be effectively used for anaerobic degradation of collagenic materials. The assessment is based on time, cumulative volume and the methane fraction in biogas.

The profiles presented in Fig. 4.2 show the generation profile with the aerobic sludge (AS experiment) for the different substrates. The graph shows that the microorganisms have the ability to metabolize the tested substrates similarly to the observed in the SHS experiment. In both the cases (SHS and AS), the biota show a previous adaptation to grow over substrates containing high fractions of collagenous protein. This characteristic explains the smaller generation of biogas for the vegetable proteins. The AS experiment employs an aerobic sludge collected from an activated sludge reactor of a tannery, and the expected characteristics were slower growth that is compensated by the previous adaptation to the presence of chromium in the substrate. The amount of inoculum VSA added to the reactors was 0.35 g. The maximum rate of biogas production was observed between day 12 and 36, which was the largest period among the three experiments. This behavior can be explained by the characteristics of the seed that contains not only anaerobic

microorganisms but a mixture of aerobic and anaerobic microorganisms. This mixture of microorganisms results in a small number of anaerobic microorganisms at the experiment startup.

The higher methane fraction was observed for the hide powder substrate, achieving 71.21 % molar. For the three collagenic substrates, a very similar behavior found in the SHS experiment was observed, especially in terms of production of the final biogas. The periods required to achieve the final gas volume are close to the Control test. As noted for the SHS experiment, the chrome shaving was a more resistant substrate to degrade among the collagenous substrates. This confirms the greater stability of the chrome shaving to hydrolysis.

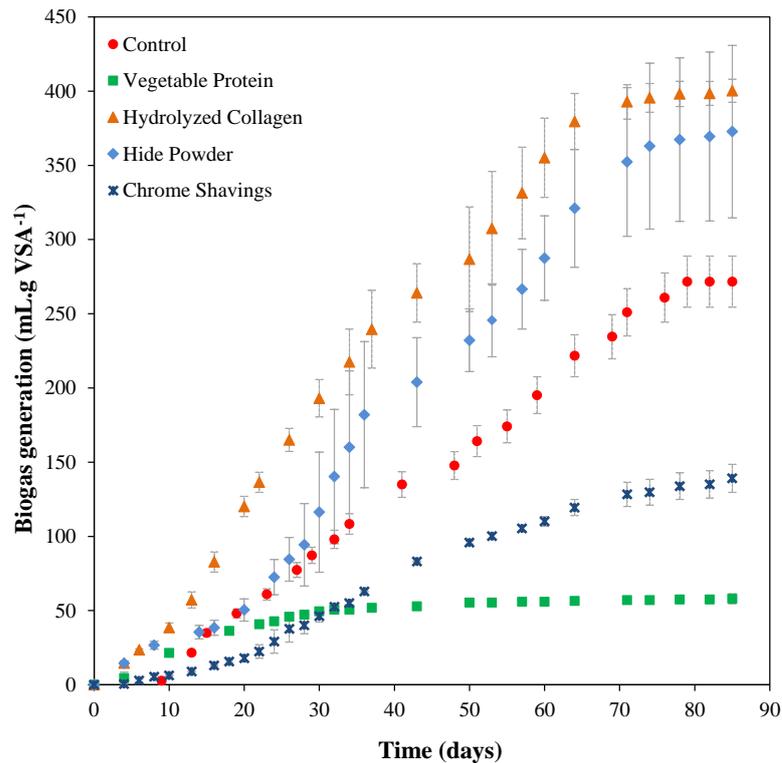


Fig.4.2. Biogas generation profiles for the degradation of protein based materials using activated sludge as seed (AS experiment)

The data collected for the SHS and AS degradation processes is summarized in Table 4.5. This table presents the major results obtained from the proposed experimental design considering these two experiment groups. The results are consistent with previous results related to the characterization of gas emissions from leather waste in landfills (Priebe et al., 2011). This study shows average methane concentrations between 11.7 and 56.7 % molar for distinct cells. The landfill cells analyzed had 5 to 120 months of waste disposal time. The higher concentrations were observed for 60 and 120 months after the cells sealing.

Hydrolyzed collagen exhibits the lowest chemical stability of the collagen-based substrates. This behavior results in the best performance in terms of biogas generation for all the seeds tested due to its complete water dispersion and lower chromium content. For the other

collagen substrates, the increase in the chromium concentration leads to a decrease in biogas and methane production. Based on this behavior, it is clear that the previous destabilization process of chrome-collagen complexes substantially improves the biological metabolization of chrome leather substrates. A previous work of this research group confirms this assertion (Kipper, 2013). In terms of percentages, the complete hydrolysis of chrome-collagen complexes of chrome leather wastes improved its biogas and methane production at levels of 74.1 and 181.9%, respectively. Considering only the partial hydrolysis, the biogas generation increased by approximately 65.9 % and methane increased by 168.7%. This observation highlights that some simple and viable practices could improve the efficiency of the biological processes (i.e., acid, alkaline, thermal and/or enzymatic hydrolysis).

Table 4.5

Biogas and methane specific generation using slaughterhouse and activated sludge as seeds (SHS and AS experiments)

Substrate	Experiment			
	SHS	AS	SHS	AS
	Biogas generation (mL of Biogas.gVSA ⁻¹)		Methane generation (mL of CH ₄ .gVSA ⁻¹)	
Control	241.47	271.61	137.24	176.78
Vegetable Protein	24.78	59.81	9.64	1.26
Hydrolyzed Collagen	426.39	405.34	180.12	189.42
Hide Powder	354.25	399.52	171.61	180.64
Chrome Shavings	162.16	160.21	103.44	67.22

Regarding the biogas and methane generation, the differences between the SHS and AS microorganisms are negligible. The only consideration is related to the methane fractions in biogas that prove to be superior at the AS experiment, especially for collagen substrates containing lower chromium concentration. Isolation of the specific microorganisms contained in these sources may improve the effectiveness of the chrome tanned leather degradation processes by the amendment of the substrate hydrolysis step.

Considering the industrial application of these processes, the hydraulic retention times reported in the literature indicate periods of 10 to 30 days for technical and economic viability (Fonseca and Teixeira, 2007). Considering the retention time needed to produce 90 % of the total biogas potential for the SHS and AS experiments, the results showed that periods of 20 to 31 days and 62 to 69 days are required for the SHS and AS microorganisms, respectively. In summary, the SHS inoculum presents the best potential for the direct application and both of the inocula (SHS and AS) can be used for the startup procedure of biological reactors.

4.3.3. Effect of Cr (III) concentration in the substrates

The total chromium concentrations in the aqueous fractions at the end of the experiments were very low and the values were very similar ($0.45 \pm 0.1 \text{ mg.L}^{-1}$ for a 95% confidence level). Therefore, this result confirms that the oxidation of Cr (III) to Cr (VI) must not be significant. Authors (Gikas and Romanos, 2006) concluded that the Cr (VI) species stimulate microbial growth for concentrations up to approximately 25 mg.L^{-1} and the lethal dose was found to be between 80 and 160 mg.L^{-1} . For the Cr (III) species, the microbial growth is stimulated for concentrations up to approximately 15 mg.L^{-1} with a lethal dose between 160 and 320 mg.L^{-1} . It can be realized that the major influence of chromium metal occurs primarily through the formation of highly stable complexes that are difficult to be hydrolyzed by the enzymes produced by the microorganisms.

The presence of chromium concentrations below the toxicity limits and the major biogas production by substrates containing lesser chromium content allow to infer that the main mechanism associated to the leather biological resistance should be related to its stability to hydrolysis. The unsaturation of collagen reactive sites can substantially improve their susceptibility to anaerobic degradation (Fuck et al., 2011). The chrome shavings substrate exhibited the worst performance in terms of the biogas generation caused by its saturation of the reactive sites through chromium bounding and lower water solubility.

The pre-adaptation of the microorganisms to substrates containing chromium is not completely clear, but demonstrates its importance for the success of biological degradation and biogas production. However, a conclusive evaluation of the previous adaptation of microorganisms to chromium containing substrates becomes difficult because there are several parameters to be assessed (i.e., the solubility of the substrate, saturation degree of the substrate and resistance to hydrolysis of chromium-collagen complexes).

4.4. Conclusion

The experimental work and results described in this paper prove the feasibility of applying microorganisms (inocula) from different sources to perform the anaerobic degradation of chrome tanned leather wastes, especially processes designed for the treatment of wastewaters containing protein-based materials. Furthermore, the work points to the viability of using non-strict anaerobic biota to produce biogas.

The slaughterhouse sludge (SHS experiment) and the aerobic sludge (AS experiment) presented similar behavior in terms of total biogas and methane production. Sewage sludge (SS experiment) was inadequate for the leather degradation at the same environment conditions. A maximum rate of biogas generation was observed between day 3 and 17 for the SHS experiment

and between day 12 and 36 for the AS experiment. Regarding the total biogas yield the results point to differences lesser than 12%. For the total methane production, the slaughterhouse sludge exhibited better performance when applied to chrome leather waste. For that case, 162.2 mL of Biogas.gVSA⁻¹ and 103.4 mL of CH₄.gVSA⁻¹ for chrome shavings was observed. In general, both of the SHS and AS inocula presented satisfactory results for biogas production using collagen based substrates reaching methane fractions of 73.7 %molar for the chrome shavings and 71.2% molar for the hide powder, respectively. In terms of industrial implementation, the SHS inoculum presents the better potential for direct application and both of the inocula (SHS and AS) can be used for the startup of biological reactors.

The work enables to conclude that the effectiveness of collagen based substrates degradation is directly affected by the water dispersion/solubility and chrome-tanning degree. Collagenic materials with lower concentrations of chromium (lesser than 0.33 wt.%) and chrome free exhibit similar degradability characteristics. Therefore, the adoption of previous processes of destabilization of the chrome-collagen complexes and/or mixture with readily degradable materials can improve significantly the biogas production through anaerobic degradation. Furthermore, the lower concentration of Cr (VI) in the aqueous fractions at the end of the experiments confirms that the oxidation of Cr (III) to Cr (VI) is negligible.

Taking into account the quantity of biogas and its methane concentration obtained for collagen based substrates including leather wastes, the results of this study may be considered promising for the perspective of anaerobic process application in tanneries. This changing paradigm can guide the tannery industry in a new technological direction in terms of solid waste treatment and disposal. The cleaner production practices driven by the accurate waste management will increase the tanning industry efficiency by the production and use of an environmentally friendly fuel.

Acknowledgements

The authors thank the National Council for Research and Innovation – CNPq/Brazil for the financial support through public notices MCT/CNPq n° 014/2010 – Universal and MCT/CNPq CTAgro n° 505822/2008-3. The authors are also grateful to the tanneries Fridolino Ritter Ltda. and Kern-Mattes S.A., DMAE – Porto Alegre and Frigorífico Costa da Serra Ltda. for offering their facilities and providing samples whenever necessary.

4.5. References

Alves, M., Mota, M., 2007. Reactors for anaerobic treatment, In: Fonseca, M.M., Teixeira, J.A. (Eds), *Biological Reactors: fundamentals and applications*. Lidel – Technical editions, Lisbon, Portugal, pp. 373-392.

- Basak, S.R., Rouf, M.A., Hossain, M.D., Islam, M.S., Rabeya, T., 2014. Anaerobic digestion of tannery waste by mixing with different substrates. *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.* 49(2), 119-124.
- Cenni, F., Dondo, G., Tombetti, F., 1982. Anaerobic digestion of tannery wastes. *Agricultural Wastes* 4, 241-243.
- Cooper, M., Marcílio, N., Gutterres, M., 2009. Environmental developments and researches in Brazilian leather sector. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* 95, 243-249.
- Cronin, C., Lo, K.V., 1997. Anaerobic treatment of brewery wastewater using UASB reactors seeded with activated sludge, *Bioresource Technology* 64, 33-38.
- Dettmer, A., Anjos, P.S., Gutterres, M., 2013. Special review paper: enzymes in the leather industry. *Journal of the American Leather Chemists Association* 108, 146-158.
- Dettmer, A., Cavaleiro, J.C., Cavalli, E., Rossi, D.M., Gusatti, C.S., Ayub M. A. Z., Gutterres, M., 2012. Optimization of biotechnological process for hide unhairing in substitution of toxic sulfides. *Chemical Engineering and Technology* 35(5), 803-810.
- Deublein, D., Steinhauser, A., 2008. *Biogas from waste and renewable resources*, second ed., Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- Dhayan, K., Fathima, N.N., Gnanamani, A., Rao, J.R., Nair, B.U., Ramasami, T., 2007. Biodegradability of leathers through anaerobic pathway. *Waste Management* 27, 760-767.
- Di Berardino, S., Martinho, A., 2009. Co-digestion of tanning residues and sludge. In: 12th IWA Sludge Conference - Sustainable Management of Water & Wastewater Sludge, Harbin, 8-10 August, pp.6, China, 2009.
- Dixit, S., Yadav, A., Dwivendi, P.D., Das, M., 2015. Toxic hazards of leather industry and Technologies to combat threat: a review. *Journal of Cleaner Production*, 87, 39 – 49.
- Fuck, W.F., Gutterres, M., Marcilio, N.R., Bordignon, S., 2011. The influence of chromium supplied by tanning and wet finishing processes on the formation of Cr(vi) in leather. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28 (02), 221 – 228.
- Gikas, P., Romanos, P., 2006. Effects of tri-valent (Cr^(III)) and hexa-valent (Cr^(VI)) chromium on the growth of activated sludge, *Journal of Hazardous Materials* B133, 212-217.
- Gutterres, M., Aquim, P.M., 2013. *Wastewater Reuse Focused on Industrial Applications*, in: *Wastewater Reuse and Management*. Springer ed., London, UK.
- Gutterres, M., Mella, B., 2014. Chromium in tannery wastewater. In: Sharma, S.K. (Ed.), *Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety*. Publisher: The Royal Society of Chemistry, v. 1, pp. 315-344.
- Hilligsmann, S., Masset, J., Hamilton, C., Beckers, L., Thonart, P., 2011. Comparative study of biological hydrogen production by pure strains and consortia of facultative and strict anaerobic bacteria. *Bioresource Technology* 102, 3810-3818.
- Hu, J., Xiao, Z., Zhou, R., Deng, W., Wang, M., Ma, S., 2011. Ecological utilization of leather tannery waste with circular economy model. *Journal of Cleaner Production* 19, 221 – 228.
- Kameswari, K.S.B., Kalyanaraman, C., Porselvam, S., Thanasekaran, K., 2012. Optimization of *inoculum* to substrate ratio for bioenergy generation in co-digestion of tannery solid wastes. *Clean Techn. Environ. Policy* 14, 241-250.

- Kameswari, S.B.K., Kalyanaraman, C., Umamaheswari, B., Thanasekaran, K., 2014. Enhancement of biogas generation during co-digestion of tannery solid wastes through optimization of mix proportions of substrates. *Clean Techn Environ Policy* 16, 1067–1080.
- Kanagaraj, J., Senthilvelan, T., Panda, R.C., Kavitha, S., 2015. Eco-friendly waste management strategies for greener environment towards sustainable development in leather industry: a comprehensive review. *Journal of Cleaner Production* 89, 1-17.
- Kanchinadham, S.B.K., Kalyanaraman, C., Kumarasamy T., 2015. Optimization of organic load for co-digestion of tannery solid waste in semi-continuous mode of operation. *Clean Techn. Environ. Policy* 17, 693–706.
- Kim, M., Speece, R.E., 2002. Aerobic waste activated sludge (WAS) for start-up seed of mesophilic and thermophilic anaerobic digestion. *Water Research* 36, 3860-3866.
- Kipper, E; Enzyme treatment and biogas production by tannery solid wastes. Master thesis, Chemical Engineering Post Graduation Program – PPGEQ, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil, 2013.
- Kolomaznik, K., Adamek, M., Andel, I., Uhlírova, M., 2008. Leather waste - Potential threat to human health, and a new technology of its treatment. *Journal of Hazardous Materials* 160, 514–520.
- Lalitha, K., Swaminathan, K.R., Padma Bai, R., 1994. Kinetics of biomethanation of solid tannery waste and the concept of interactive metabolic control. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 47, 73-87.
- López, I., Passeggi, M., Borzacconi, L., 2015. Variable kinetic approach to modelling an industrial waste anaerobic digester. *Biochemical Engineering Journal* 96, 7–13.
- Menikpura, S.N.M., Sang-Arun, J., Bengtsson, M., 2013. Integrated Solid Waste Management: an approach for enhancing climate co-benefits through resource recovery. *Journal of Cleaner Production* 58, 34-42.
- Parawira, W., Kudita, I., Nyandoroh, M.G., Zvauya, R., 2005. A study of industrial anaerobic treatment of opaque beer brewery wastewater in a tropical climate using a full-scale UASB reactor seeded with activated sludge. *Process Biochemistry* 40, 593–599.
- Pati, A., Chaudhary, R., 2014. A review on management of chrome-tanned leather shavings: a holistic paradigm to combat the environmental issues. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 11266-11282.
- Pillai, P., Archana, G., 2012. A novel process for biodegradation and effective utilization of chrome shavings, a solid waste generated in tanneries, using chromium resistant *Bacillus subtilis* P13. *Process Biochemistry* 47, 2116-2122.
- Priebe, G.P.S., Gutterres, M., 2012. Olein production from pre-fleshing residues of hides in tanneries. *Latin American Applied Research* 42, 71-76.
- Priebe, G.P.S., Gutterres, M., Marcílio, N.R., Kipper, E., 2011. Landfill gas generation of final leather wastes disposal. In: XXXI Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemists Societies, Valencia, Spain.
- Ravindran, B., Sekaran, G., 2010. Bacterial composting of animal fleshing generated from tannery industries. *Waste Management* 30, 2622–2630.

- Ravindranath, E., Chitra, K., Porselvam, S., Srinivasan, S.V., Suthanthararajan, R., 2015. Green energy from the combined treatment of liquid and solid waste from the tanning industry using an upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Energy Fuels* 29, 1892 – 1898.
- Stoop, M.L.M., 2003. Water management of production systems optimised by environmentally oriented integral chain management: case study of leather manufacturing in developing countries. *Technovation* 23, 265–278.
- Sundar, V.J., Gnanamani, A., Muralidharan, C., Chandrababu, N.K., Mandal, A.B., 2011. Recovery and utilization of proteinous wastes of leather making: a review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 10, 151–163.
- Thangamani, A., Parthiban, R., 2011. Management if industrial tannery solid waste for biogas production. Lambert Academic Publishing GmbH & CO, Saarbrücken, Germany.
- Thangamani, A., Rajakumar, S., Ramanujam, R.A., 2010. Anaerobic co-digestion of hazardous tannery solid waste and primary sludge: biodegradation kinetics and metabolite analysis. *Clean Techn. Environ. Policy* 12, 517-524.
- Urbaniak, M., 2006. Gaseous Efficiency of Methane Fermentation of Chromium-Free Tannery Wastes. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* 91, 5-62.
- Vaiopoulou, E., Gikas, P., 2012. Effects of chromium on activated sludge and on the performance of wastewater treatment plants: A review. *Water Research* 46, 549-570.
- Wu, W., Hu, J., Gu, X., Zhao, Y., Zhang, H., Gu, G., 1987. Cultivation of anaerobic granular sludge in uasb reactors with aerobic activated sludge as seed. *Water Research* 21(7), 789-799.
- Yang, H., Shao, Lu, T., Shen, J., Wang, D., Xu, Z., Yuan, X., 2006. Continuous bio-hydrogen production from citric acid wastewater via facultative anaerobic bacteria. *International Journal of Hydrogen Energy* 31, 1306 – 1313.
- Yılmaz, O., Kantarli, I.C., Yuksel, M., Saglam, M., Yanik, J., 2007. Conversion of leather wastes to useful products. *Resources, Conservation and Recycling* 49, 436–448.
- Zupancic, G.D., Jemec, A., 2010. Anaerobic digestion of tannery waste: Semi-continuous and anaerobic sequencing batch reactor processes. *Bioresource Technology* 101, 26 - 33.

Capítulo 5

Biogas Production from Leather Industry Wastes – An Alternative Source of Energy

Artigo aceito para publicação no periódico: *Journal of the American Leather Chemists Association* – JALCA, em 09.10.2016

Biogas Production from Leather Industry Wastes – An Alternative Source of Energy

G.P.S. Priebe, M. Gutterres

Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS)

Chemical Engineering Department (DEQUI)

Laboratory for Leather and Environmental Studies (LACOURO)

Luiz Englert str. s/nº, 90040-040, Porto Alegre, RS, Brazil

ABSTRACT

Advances in environmental protection legislation, along with the awareness of societies, has led the industrialists, environmentalists and scientists, to search for production methods or industrial processes with lower environmental impacts. Within this philosophy, the maximum utilization of raw materials, wastes and by-products should be considered as a target for the leather industry. The anaerobic digestion of solid leather wastes may represent a possibility for energy recovery through biogas production. This gaseous fuel (biogas) is considered a renewable and carbon-free since the basic raw material is classified as biomass. This paper presents the potential for energy recovery through anaerobic digestion of different tannery wastes, tanned and untanned, based on the potential for biogas generation available in scientific literature using recent publications. The results show that collagenous materials can be efficiently degraded biologically to obtain a gas with high calorific value in sufficient quantities to supplement the energy demand of tanneries as a complementary source. The average heating values (Higher Heating Value, HHV) of biogas obtained under controlled conditions was found to be between 13.1 and 29.4 MJ.Nm⁻³ allowing an estimated energy potential of around 123 to 485 kWh per metric ton of rawhide processed. Considering the tannery energy consumption, the biogas may represent from 0.9 to 15% of the total energy demand or from 6 to 31% of the electrical demand. This initiative aims to increase the energy efficiency and improve the environmental quality of the tanning industry.

Keywords: tanning industry, biogas, leather waste, anaerobic digestion, energy recovery

5.1. INTRODUCTION

The tanning industry is recognized as a sustainable solution provider through commodity production using meat industry by-products as raw material.¹ This industrial activity requires large amounts of resources generating substantial quantities of solid wastes, liquid effluents and air emissions.² The solid wastes generated in the leather transformation process from rawhides and during the manufacturing of leather goods (leather production chain) are well known and studied. For several decades, the improvements in waste processing technologies have been

focused on the utilization of these materials.^{3,4,5,6} These technologies are based on the recovery of its constituents to obtain new materials or products for direct application in the leather chain, or other applications (protein and metals) by destroying the leather structures for further processing.^{7,8,9} Such processes have elevated costs and require the creation of a consumer chain which hampers its implementation. Other forms of waste processing have been proposed, based on energy recovery processes through combustion, pyrolysis and gasification. However, difficulties associated with the ash disposal due to the presence of chromium metal are reported.^{10,11,12,13}

Another approach to this problem, recognizing the need for replacement of the energy model based on the use of fossil fuels, is for a model that employs renewable energy sources (from biomass). Biogas can be produced from almost all types of biological materials including the primary sector (agriculture) and various organic wastes. The most abundant resource is animal excrements. Waste and sludge resulting from cattle and pig production units as well as poultry and fish. If managed properly these wastes can provide a considerable resource for renewable energy (biogas and biodiesel) and as a source of nutrients for agriculture.^{14,15}

Anaerobic degradation/digestion processes have been one of the most widely employed technologies in chemical and biological stabilization of wastewaters and bio-solids since the early 20th century and are continuously being developed and expanded. Several research groups worldwide have studied the biological degradation of solid wastes from the leather industry aimed at biogas production; however, implementation of these technologies on industrial scale appears to still be underutilized, despite its proven applicability.^{16,17}

This paper aims to assess the different possibilities for biogas production through anaerobic degradation of various leather wastes focused on energy recovery. The compilation of data published in journals and scientific literature related to anaerobic biological degradation of different leather wastes, exploring its potential for biogas and energy production reveals it to be a valuable tool to increase tannery energy efficiency. The average calorific values and degradation potential (in terms of composition and generation rates of biogas) allows evaluation for possible application as thermal energy source or in power generation systems.

5.1.1. Critical Parameters on Biogas Production

Despite the many benefits of anaerobic digestion (AD), the process is burdened by complexity, poor practical and operational stability, high sensitivity to changes in environmental conditions and toxic substances, long retention and start-up times, and undesired sludge dewaterability. Many researchers have investigated various methods to eliminate the above-mentioned problems.¹⁸

The AD process includes four distinct chronological steps: hydrolysis, acidogenesis, acetogenesis and methanogenesis. These steps can occur sequentially, after the process starts, and simultaneously in continuous processes. The hydrolysis step can control the whole process due to its relationship with substrate solubilization.¹⁹ When the substrate is leather fiber, the hydrolysis step is crucial and the methanogenesis step is the most sensitive or unstable. In terms of microorganism interaction, syntrophy is a fundamental concept of this complex process.²⁰

5.1.1.1. Substrate Characteristics

The potential for biogas production and its composition are both dependent on the characteristics of the substrate used and the specific features of microbiological processes.²¹ The biogas production depends on the waste/substrate composition - its chemical composition and heterogeneity - and some specific physicochemical conditions that the substrate brings to the reaction medium.¹⁶ These aspects are deeply associated with the final energy content of produced biogas.

The solid wastes generated in leather production in tanneries are characterized by high protein content (collagen) and water (free and water of hydration). Protein levels vary by type of waste and the production method employed, ranging between 23 and 44% by mass, and between 10 and 87% in humidity.^{22,23} The phosphorus and potassium concentrations are negligible, which leads to the necessity of complementary additions of these chemicals when this substrate is submitted to anaerobic digestion. Other essential trace elements such as Ni, Co, Mo and Se may also be required.²⁴

Chrome tanned leather is highly stable and its use as a substrate is particularly difficult. The formation of coordinated cross-links between the collagen matrix (side-chain carboxyl groups of aspartic and glutamic acids) and chromium results in a very stable complex, conferring it hydrothermal and enzymatic stability.^{25,26} The bacterial, or more specifically the bacterial enzyme degradation of these complexes is hindered by the tannage, making it difficult to hydrolyze these chemical structures. The effectiveness of leather AD is directly affected by dispersion in water, water solubility, and degree of chrome-tanning. The adoption of previous processes to destabilize the chrome-collagen complexes and/or mixture with readily degradable materials can significantly improve the biogas production by anaerobic digestion.¹⁹

Another characteristic to be considered when leather wastes are used for biogas production is the C:N ratio. C:N ratios are considered adequate in a range between 16:1 and 25:1. Due to low production of biomass in anaerobic processes, an acceptable and sufficient ratio for C:N:P:S nutrients is approximately 500-1000:15-20:5:3. Leather fleshing's present a C:N ratio of near to

3.5:1, a very low value, but this represents a good example of the C:N ratio of proteinaceous materials.²⁷

5.1.1.2. Inhibitory Substances

Inhibitory conditions/processes are dependent on the inhibiting substance concentration in the substrate and in solution and the capacity of the biota to adapt to a specific inhibitor. The effect on the anaerobic process is complicated for certain reasons, such as: 1) Microorganisms are adaptable to the environment; 2) Inhibitors have different effects depending on the form of exposure; 3) Effect of interactions or crossover effects (inhibitors are affected by several factors, including inhibition by other bacterial species). Usually anaerobic processes can develop some resistance and frequently adapt to certain inhibitory agents.

• Ammonium

Nitrogen containing substrates submitted to AD processes tend to increase the ammonia and ammonium concentration causing inhibition of the methane production by raising the pH value. The equilibrium between ammonia and ammonium ions is dependent on the concentration of hydrogen ion (H^+). Both present inhibiting effects to the biota at higher concentrations. Ammonium presents an inhibiting effect at concentrations above $1,500 \text{ mg.L}^{-1}$ and its effect occurs predominantly on the availability of species whose concentration depends on the pH value. This negative effect increases at high pH values. The ratio ammonium to ammonia is 99:1 at pH 7 and 70:30 at pH 9.^{28,29}

High concentrations of nitrogen and chromium are present in leather substrate. The inhibition of methanogenesis due to the simultaneous presence of trivalent chromium ($Cr^{(III)}$) and ammonium is demonstrated for concentrations higher than 12 mg.L^{-1} of total Cr and $4,000 \text{ mg.L}^{-1}$ of NH_4^+ , which causes a 50% reduction in bacterial activity.³⁰

• Sulfur Content

The minimum influence on biogas production with increase in sulfide concentrations is a process delay and manifests itself mainly over methanogenesis. In a continuous reactor, concentrations of 100 mg.L^{-1} of hydrogen sulfide can inhibit and reduce efficiency by at least 15%.³¹ The toxicity of sulfides is strongly dependent on the pH since only the un-ionized forms of hydrogen sulfide (H_2S) can pass through the cell membrane (closely dependent on the pH). The inhibition limits over methanogenic processes are low, near 200 mg.L^{-1} when biomass is acclimatized and $50\text{--}100 \text{ mg.L}^{-1}$ in shock load conditions.³² Sulfite is another inhibitory compound that can inhibit the biological process if it is present in concentrations higher than 132 mg.L^{-1} .³³

Oxidized forms of sulfur give some inhibition characteristics over methane formation. Sulfate reducing microorganisms are dominant over methanogenic ones. Sulfate degradation (reduction) is energetically favored when compared to methane formation. Therefore, sulfate-reducing microorganisms can utilize acetate more efficiently than methanogens at low acetate concentrations, resulting in a predominance of these microorganisms under acetate limited conditions. Methanogens exhibit higher maximum growth at higher acetate concentrations.³⁴ These behaviors explain the high concentrations of hydrogen sulfide in biogas when sulfur rich substrates are used and the negative effect over methane production when the sulfate concentration in the substrate is increased.³⁵

• Metals

Heavy metals at low concentrations give a stimulating effect for some anaerobic processes. Toxic or inhibitory effects are observed at higher concentrations. Particularly, lead, cadmium, copper, zinc, nickel, and chromium can promote disturbances in biogas production plants. In the presence of sulfides at 1 - 2 mg.L⁻¹ some metal species are bound or precipitated. In other cases, the metals can be made inert by using complexing agents such as polyphosphates or EDTA.²⁹

The presence of high chromium concentration in leather substrate must be taken into consideration. The Cr^(VI) species represents significant toxicity compared to Cr^(III) due to its higher mobility. Cr^(VI) can cross cellular membranes and influence intracellular biochemical processes. Some biological processes are stimulated at concentrations up to 15 mg Cr^(III).L⁻¹ with lethal doses above 160 mg.L⁻¹. Cr^(VI) is reported as toxic at concentrations above 5 mg.L⁻¹ with the lethal dose identified as near 80 mg.L⁻¹.^{30, 36} Generally, microorganisms present a tolerance to Cr species in the range of 0 - 100 mg.L⁻¹, however, some types of *Bacillus* spp. can tolerate around 500 – 5,000 mg.L⁻¹ of Cr^(VI).³⁷ In the absence of ammonium, chromium does not show toxicity until concentrations of 140 mg.L⁻¹.³⁰

• Other Organic Compounds

The presence of certain cations in sufficient concentrations is toxic to the anaerobic process. There are a large number of these substances, too numerous to list. However, high concentrations of halogenated organics can be harmful.³⁸

Another type of organic material that influences biological process are the vegetable tannins. Vegetable extracts are widely used as tanning agent in chrome free leathers.³⁹ The performance of the anaerobic bioreactor can be hindered by the presence of vegetable tannins in concentrations above 915 mg.L⁻¹.³³

5.1.1.3. Operational Conditions

The operational control of anaerobic reactors or digesters should take into consideration the average temperature of the bioreactor, the nutrient and micronutrient concentrations necessary for the growth of microorganisms, the pH in order to ensure favorable conditions for microbial growth, and the presence of inhibitors such as sulfur and nitrogen compounds, and metals in their reduced forms. A moisture content of 40% or higher based on the wet weight of the waste input promotes maximum biogas production.²⁰

The temperature inside the digester has a major effect on the biogas production process. Anaerobic processes can be carried out at three different temperature ranges, psychrophilic (< 20°C), mesophilic (20 - 45°C) and thermophilic (> 45°C). However, anaerobes are most active in the mesophilic and thermophilic temperature range.⁴⁰ Mesophilic microorganisms show a quick reduction of 50% in biogas yield when the temperature is reduced from 35°C to 25°C.³⁰

Another crucial parameter that needs attention - since a slight change may result in reduction of biogas production - is pH. The formation of volatile fatty acids beyond a particular range hinders methane production.⁴⁰ Volatile Fatty Acids (VFA) are produced during acidogenesis and their concentration depends on the characteristics of the substrate and on the equilibrium between acidogenic and methanogenic bacteria. The stability parameter may be expressed and assessed by variations in acetate concentration. Its rapid increase indicates an evolution to the acidogenic phase with an increase in the organic matter to be treated.⁴¹ In these cases, the pH can be used as a control parameter for the biological growth phases inside the reactor/digester. Volatile fatty acids inhibit the growth of methanogens if their concentration rises above a certain level. Additionally, different volatile fatty acids show different behaviors when inhibiting methanogens.¹⁸

The optimum pH for the methanogens is in the range of 6.5 - 7.5. Metabolism is considerably suppressed at pH < 6 and pH > 8.3. If the pH value is below 6.5, the production of organic acids causes an increase of hydrolytic bacterial metabolism and the anaerobic digestion processes may cease. Normally, the pH value must be held within the neutral range.¹⁶

5.1.2. Anaerobic Degradation Residues (digestate)

Anaerobic digestion of wastes focused on biogas production allows the recovery of a fraction of the energy contained in the wastes and a post-digestion sludge with high fertilizing value. The digested substrate contains undegraded organic waste, microorganism cells and structures formed during digestion, as well as some inorganic matter and a high content of water. Studies have shown that composts are valuable fertilizers having a much higher content of N, P, Ca, Zn and

Cu compared to farmyard manure.⁴² The digested slurry or sludge contains 2-12 % of solids; wet waste from solid-state digestion contains 20-25 % solids. This is potentially an alternative source of humic material, nutrients and minerals for agricultural soil.²⁴

A solid-liquid separation is performed to obtain aqueous and semi-solid fractions. The semi-solid fraction may be used for fertilizing purposes. The final aqueous solution is considered as wastewater. Sludges from tannery waste anaerobic digestion may contain as much as 10 times more phosphorus and nitrogen than any average manure.⁴³

5.1.3. Biogas Utilization

Biogas characteristics, such as storage simplicity and low costs for transportation, permits a wide range of applications. As examples, it can be used as a fuel for direct combustion in boilers and steam generating systems or for power generation in internal combustion engines (ICEs), in microturbines, in some specific fuel cells, for hot gas generators like sludge dryers, or for chemical synthesis of other fuels like hydrogen by steam reformer process. Therefore, knowledge about its specific properties is useful for optimizing biogas utilization.^{44,45,46}

5.1.3.1. Utilization Forms

The most common way for biogas to be used as an energy source is its direct use as a gas of medium calorific value for power generation (electricity) or distribution through gas grids. The chemical energy can be converted to heat and/or mechanical energy in a controlled combustion system. The mechanical energy activates an electric generator producing electrical power.

The power generation can be achieved using classic Rankine Cycles (RC) through biogas combustion to produce high-pressure steam in boilers. However, gas turbines (or microturbines) and internal combustion engines (ICE) are the most common technologies for power generation using biogas. In general, engines are more efficient than turbines and even more efficient when operating in cogeneration cycles, producing electricity and heat.⁴² ICEs can work with biogas, natural gas, mixtures of both fuels, and in a combination of these gaseous fuels with diesel fuel.⁴⁷ For microturbine applications, the biogas has to present a heating value (HV) above 200 Btu.ft⁻³ (7,456 kJ.Nm⁻³). Gaseous fuels with Lower Heating Value (LHV), near these values have greatly restricted flammability limits when compared to methane.⁴⁸

For thermal generation only, the gas calorific value, purity, and its adaptation to the available firing system are considered. The efficiencies associated with these processes are varied. Typically, such processes present high levels of energy conversion to steam, of the order of 75% or more. When the electric power generation using steam turbines coupled to electrical generators

is considered, the overall efficiency is reduced to between 20 and 31%.⁴⁹ Alternately, power generation can be achieved by the use of internal combustion (ICE, Otto cycle) or rotating (gas turbine, Brayton cycle) engines. These configurations operate at 30 to 40% of conversion efficiency, the remaining power is lost internally (cooling and friction) or rejected through the gas exhaustion system.⁵⁰

Other available technologies are combined heat and power systems (CHP), in which a piston engine or a turbine drives an electrical generator. The biogas can be converted in typical CHP systems to electricity (35% efficiency) and heat (50% efficiency) with 15% of energy loss.²⁰ The most efficient engines, hybrid diesel and hybrid hydrogen fuel cell, achieve nearly 50% efficiency. Further, emissions for hybrid hydrogen fuel cell are substantially less than diesel and gasoline engines.⁵¹ Figure 5.1 presents an overview of the diverse forms of biogas utilization as an energy source, with necessary adaptations.⁵²

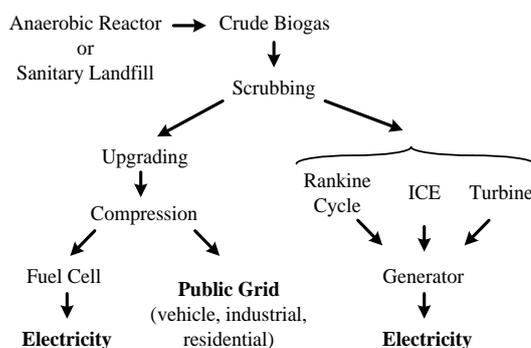


Figure 5.1 - Overview of biogas utilization

Another clean and efficient technology is the high temperature fuel cell. Specifically, this type of fuel cell is a molten carbonate fuel cell (MCFC) working at 600 °C with an electrical efficiency of 47%. The biogas is internally reformed into hydrogen and carbon monoxide, which is consumed at the anode as a fuel. In addition, the MCFC consumes carbon dioxide at the cathode side. The heat recovered can be used to produce steam for power generation in a typical RC.⁵³

An efficient way of integrating the biogas into the energy sector is the upgrading of biogas to natural gas quality (biomethane) and injecting it into the existing natural gas grid. As biogas cannot always be used nearby the production facilities (such as farming areas) injecting upgraded biogas such as biomethane into natural gas grids widens up the opportunities for transport and utilization of biogas in larger energy consumption areas – e.g. areas where population concentration is higher.¹⁵ A technology that is undergoing current research and development is the production of methanol from biogas.⁵⁴

5.1.3.2. Cleanup Requirements

Biogas cleanup requirements for use in diverse ways vary by the aim and type of energy utilization. The cleanup requirements for each case vary as function of the equipment construction materials, storage conditions, and/or process conditions. Initially the biogas has to be cooled, drained and dried immediately after production. Another essential operation is the lowering of the hydrogen sulfide (H₂S) content. Table 5.1 presents a summary of the main contaminants of biogas and purity requirements (limit concentration) for some typical applications.

Table 5.1
Biogas cleanup requirements

Contaminant	Boiler Burners	Internal Combustion Engines	Turbines	Fuel Cells
H ₂ S (ppm)	< 1,000 ³	< 200 ¹	700 ⁴	< 10 ¹
NH ₃ (ppm)	-	150 ²	-	< 1,000 ¹
Siloxanes (mg/m ³)	-	< 15 ¹	-	0 ¹

Sources: ¹Castell et al., 2009⁵³; ²Deublein and Steinhauser, 2008²⁹; ³Drapcho et al., 2008⁵¹; ⁴Boyce, 2006⁴⁸.

• Ammonia

The concentration of ammonia in biogas is usually lower than 0.1 mg.m⁻³. The maximum concentrations observed are between 1 and 1.5 mg.m⁻³ when nitrogen rich substrates are degraded (typically protein-based substrates such as leather or poultry excrements). Its presence can raise the NO_x emissions of direct burners, damage fuel cells, and increase the anti-knock properties of engines.⁵⁵

• Hydrogen Sulfide

For energy conversion purposes, the H₂S content needs to have concentrations lower than 500 ppm to avoid damaging equipment.¹⁵ Similarly for other contaminants the content of H₂S in biogas depends on the process conditions and the type of substrate. In its raw state, the biogas may have H₂S concentrations exceeding 1,500 ppm by volume.⁵¹

For biogas application, it is essential that H₂S content be maintained at the lowest level possible to prevent damage to plant components downstream. To reduce the H₂S formation inside the bioreactor, the substrate can be manipulated in terms of sulfur concentration and process conditions. With effective control, the content can be maintained below 70 mg.m⁻³.^{56,57}

The H₂S has to be removed in order to avoid corrosion in compressors, gas storage tanks and engines. In addition, it can contaminate the equipment used in upgrading processes - it is poisonous to catalysts. The most widespread processes for H₂S removal are adsorption using iron oxide and liquid phase oxidation processes (physical or chemical absorption using alkalis or iron salts).⁵⁸ Another cleanup system consists of a biological plant with aerobic bacteria capable of

converting the H₂S into sulfur and sulfuric acid. The reduction of the H₂S concentration can be very high (up to 95%) and the low operation and maintenance cost balances the high investment cost.⁵³

• Siloxanes

The siloxanes represent a group of biogas contaminants formed from silicon. Siloxanes are found in water in its soluble form, inside the digester these materials are carried over by the biogas. In leather wastes, the silicon oxide (SiO₂) represents near 20% wt of total ashes.¹³ Concentrations of the order of 18 mg.m⁻³ of methylcyclosiloxane have been measured. In biogas combustion processes, at high temperatures, siloxanes and its oxidized form (SiO₂) may deposit or remain on hot surfaces of the equipment. It results in friction, flow reduction and can cause abrasion of ICE pistons. The recommended limit value of polysiloxane in biogas, for heating and power plants, is near 0.2 mg.m⁻³.²⁹ Siloxanes can cause fatal degradation of fuel cells if not removed.⁵⁹

5.2. METHODOLOGY

The main objective was the calculation of the biogas potential of different wastes from leather manufacturing. A search was conducted of works by renowned authors and research groups (recent literature) to find experimental results of AD that contain sufficient reliable information. Information was selected and evaluated to represent the state-of-the-art for research in this area.

Works performed since the 1980's was investigated in which the solid wastes from rawhide up to wetblue leather was assessed. Data about waste generation and anaerobic degradation potential (biogas production) in different process stages were computed and energy potential was calculated. The generated data uses the waste generation amounts, the potential for biogas generation by each type/class of waste, and the biogas characteristics (methane concentration) for each type/class employing standard methods.

5.2.1. Solid Waste Generation

Considering the whole leather production process, the following wastes representing the larger amounts generated can be highlighted: rawhide trimmings, limed trimmings, limed fleshings, wetblue shavings, wetblue trimmings and sludge from wastewater treatment plants. The amounts of waste generated in leather processing and its volatile solids fractions (VS) were investigated and expressed considering one metric ton of rawhide processed. Waste materials were categorized according to the steps mentioned, rating them into: (1) rawhide wastes, (2) limed hide wastes, (3) chrome tanned leather wastes and (4) leather wastes subjected to pre-treatments prior to use as a substrate for biogas production. From these data were calculated the VS mass of each material (approached by its organic matter) per ton of rawhide processed, for each category.

The inventory data related to the quantities of waste produced per ton of rawhide processed, as well as their characterization allows quantification of the VS fractions of wastes, as shown in equations (5.1) and (5.2).

$$m_{VSW} = m_W \times X_{VSW} \quad (5.1)$$

$$X_{VSW} = 1 - X_{Ashes} \quad (5.2)$$

where: m_{VSW} : is the waste VS mass per ton of rawhide processed, on dry basis ($\text{kg}_{VS} \cdot \text{ton}^{-1}$); m_W : is the waste amount (mass) on dry basis (kg); X_{VSW} : is the VS fraction of the waste on dry mass basis; X_{Ashes} : is the ash fraction of the waste on dry basis.

The values for the VS mass produced per ton of rawhide allow the calculation of the biogas potential by each waste category.

5.2.2. Biogas Production

Several works have described the potential for anaerobic degradation of different wastes generated by the leather industry. However, the potential for biogas production has been secondary information, not the focus. Thus, obtaining sufficient and reliable data is difficult.

As the results for biogas production potential are expressed as volume of biogas per mass of volatile solids (VS) ($\text{m}^3 \cdot \text{kgVS}^{-1}$), the potential biogas per ton of feedstock processed can be obtained by multiplying the potential for biogas production by the VS mass fraction of each waste per ton of rawhide processed.

5.2.3. Biogas Heating Value

To determine the Higher and Lower Heating Values (HHV and LHV) of the biogas, from the mole fractions of its components, a methodology based on a standard test method from American Society for Testing and Materials was employed (ASTM D 3588-98 – Standard Practice for Calculating Heat Value, Compressibility Factor and Relative Density of Gaseous Fuels). The results were expressed on dry weight basis and used to calculate the energy potential of biogas from each substrate.

Considering the average quantities of biogas production ($\text{mL} \cdot \text{gVS}^{-1}$) and the average concentrations of methane in the generated gas (% molar) it is possible to obtain the heating values (HV) of the biogas produced, expressed as $\text{MJ} \cdot \text{Nm}^{-3}$ and $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, based on the HV's of the pure substances. The higher and lower heating values of methane (HHV of $55.54 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ and LHV of $50.05 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) and its fractions in the biogas were considered to obtain the heating values of the produced gases employing different wastes as substrate. For calculation purposes, the biogas was

considered as a mixture of methane (CH₄) and carbon dioxide (CO₂) without considerable loss in terms of reliability. The higher heating values of biogas (HHV_{Biogas}) were calculated by using equation (5.3), and considering the mole fraction of its components.

$$HHV_{Biogas} = \frac{\sum_{j=1}^n x_j \cdot M_j \cdot HV_j}{\sum_{j=1}^n x_j \cdot M_j} \quad (5.3)$$

where: HHV_{Biogas} is the biogas higher heating value per unit mass (MJ.kg⁻¹); x_j is the mole fraction of Component j ; M_j is the molar mass of Component j of the gaseous mixture; n is the total number of components (gases); HV_j is the higher heating value per unit mass of pure Component j (MJ.kg⁻¹).

The HHV_{Biogas} per unit volume is calculated multiplying the higher heating value per unit of mass by its density (kg.m⁻³). The equation (5.3) can be used to calculate the LHV_{Biogas}, substituting the HV_j by the LV_j - lower heating value per unit mass of pure Component j (MJ.kg⁻¹).

5.2.4. Energy Potential

The potential values for overall energy production by the different wastes was obtained from the multiplication of the HV's of the biogas by its yield and VS mass of each waste per ton of rawhide processed. The equation (5.4) shows the method used to obtain these values. Thus, when the biogas production potential from different materials is considered, it is possible to delimit a range, expressing the conditions of maximum and minimum potential for biogas and energy production. These tabulated results allow an estimate of the potential for each waste class and its full potential for energy recovery (sum of contributions from each class). It is worth mentioning that the energy losses associated both with the operation/maintenance and biogas cleaning and compression processes were not estimated.

$$E_{Potential} = Q_{Biogas} \times HV_{Biogas} \times x_{VSW} \times 277.7 \times 10^{-3} \quad (5.4)$$

where: $E_{Potential}$: is the energy potential of biogas per ton of rawhide processed (kWh.ton⁻¹); Q_{Biogas} : biogas produced per mass of substrate (L.kg_{VS}⁻¹); HV_{Biogas} : is the biogas heating value per unit mass (MJ.kg⁻¹); x_{VSW} : VS fraction of the considered waste.

The potential for electric power generation through internal combustion engines, gas turbines and steam cycles, were assumed using conversion efficiencies (η) of 33% for internal combustion engines⁶⁰, 27% for simple combustion turbine⁴⁵, 32% for combined cycle combustion turbine and 25.5% for steam RC⁶¹.

5.3. RESULTS AND DISCUSSION

This section presents the quantification of wastes generated at the various stages of leather making, the potential for biogas production using these wastes as substrate and the potential for

biogas utilization as an energy source. This information includes values on the potential for energy recovery considering different ways of conversion and power generation and compares these with the energy demand of the leather industry.

5.3.1. Solid Wastes Inventory

Table 2.1 presents the data reported by different authors relative to solid waste generation at different stages of leather processing in tanneries. These data refer to industrial processes that use chromium salts as tanning agent, a characteristic representing the vast majority of tanning establishments worldwide.

It is possible to observe that the values presented vary considerably when different types of wastes from distinct process steps/groups are compared. The variability is large but the average values are closer when considering the same process step. Some of the variation can be attributed to the technologies used in processing the raw material or diverse characteristics associated with the feedstock (calf hides, adult hides, and hides from different species).

The waste mass produced by the processing of one metric ton of rawhides is high, and adding other losses during the industrial process confirms the estimate that only 20 - 25% of the total feedstock is effectively transformed into the final leather.¹² Chrome free residues represent 75 - 80% of the entire quantity of solid wastes as fleshings, trimmings, unused splits, and hair residues.⁶² In beamhouse operations, the average values are 115 kg.ton⁻¹ of rawhide waste (trimmings + fleshings), 113.3 kg.ton⁻¹ of limed waste (fleshings + trimmings) and 199.5 kg.ton⁻¹ of chrome tanned leather waste (wetblue waste). The maximum values according to the Table 5.2 are 420, 155 and 226 kg.ton⁻¹ respectively.

The average values of waste generation and its VS fractions can be used to estimate the total volatile solids produced during beamhouse operations. The VS average values are 29.6% for rawhide wastes, 21.1% for limed wastes and 38.5% for wetblue wastes. These results enable an estimate of the quantities of wastes available for use as substrates to AD aimed at biogas production.

Table 5.2
Waste generated per metric ton of rawhide

Process/Step	Mass of waste per ton of rawhide / Volatile Solids fraction (kg.ton ⁻¹ , wet basis) / (%VS)			
	Author			
	Buljan <i>et al.</i> (2000) ⁶³	Stoop (2003) ⁶⁴	Sundar <i>et al.</i> (2011) ⁷	Thangamani and Parthiban (2011) ⁶⁵
Rawhide				
Raw Trimmings	-	120/29.2	120/-	80 – 100/30.0
Raw Fleshings	-	-	70 – 230/-	
Limed Hide				
Fleshings	155/16.5	75/32.7	-	90/13.9
Trimmings			-	20/13.9
Tanned Leather				
Splits	107/45.5	115/40.9	115/-	110/29.6
Trimmings and Shavings	119/45.4	102/40.2	100/-	30/29.6

5.3.2. Biogas Generation/Production

The results obtained by various authors related to the potential for biogas generation using leather industry wastes are presented in Table 5.3. The potential yields are expressed as the volume of biogas produced per mass of VS added (mL_{Biogas}.g_{VS}⁻¹) and the heating values calculated using equation (3), according to the categories. Together with the biogas potential, the main process parameters, controlled and/or monitored, during experiment execution are exhibited. This information allows comparison of the operational conditions and similarities between different types of waste.

A review of Table 5.3 information indicates that the higher heating values of biogas range between 13.12 and 29.42 MJ.Nm⁻³ (8.45 and 28.28 MJ.kg⁻¹). The biogas generated from these wastes have comparable heating values to combustibles such as ethanol, wood and forestry waste, as shown in Table IV. Furthermore, when the biogas heating values are compared to the raw solid wastes on dry basis (limed hide, chrome leather trimming and shavings) the same magnitude range can be observed, *i.e.* 17.6 and 24.9 MJ.kg⁻¹ (Table 5.4).

The potential for biogas production presented by the authors varies from 2.4 and 910 mL.g_{VS}⁻¹, with an average value of 361.5 mL.g_{VS}⁻¹. Comparing these values to the theoretical maximum methane yield from carbohydrate, protein and lipid, that is 1.37, 1.0 and 0.58 m³.CH₄.kg⁻¹ of organic dry matter respectively, the observed results are promising.⁵¹ Considering the average potential for biogas methane production by leather wastes (361.5 mL.g_{VS}⁻¹, with 61.2% of methane fraction) compared to the average yield from protein based substrates, it represents

nearly 22% of the maximum yield. As leather waste substrates contain several characteristics capable of destabilizing the biological process, these results are positive.

When the biogas yield is compared to results obtained for the complete anaerobic biodegradation of municipal solid wastes (MSW), the conclusion is encouraging. The MSW generates approximately 122 Nm^3 of CH_4 .ton⁻¹ of dry biomass when completely degraded⁶⁶, an increment of near 80%.

For each group of residues, the average biogas production was 520, 533.6, 108.5 and 349.9 mL.g_{VS}⁻¹ for rawhide wastes, limed wastes, chrome tanned wastes and pre-treated wastes respectively. The assessment of these data reveals that the rawhide wastes are more suitable to biological degradation compared to other raw wastes. As the leather processing steps advance, the wastes generated become less degradable, resulting in inferior values of final biogas production. The adoption of processes for leather destabilization before it is used as substrate (considering limed and wetblue leather wastes) may be an alternative to improve the substrate in terms of bioavailability.

Among the values presented, attention is drawn to the fact that only one study employs thermophilic microorganisms ($T > 45^\circ\text{C}$) and all the others performed their experiments in mesophilic temperature range (20 - 45°C) with no significant differences in terms of total biogas yield or methane concentration.

In general, the reported values for the C:N ratio shown in Table 5.3 are lower than those cited as optimal conditions. The experiments performed with higher C:N ratios showed better potential for biogas production, as expected. The reported pH ranges are set in a narrow range between 7 and 7.9, suggesting little influence in terms of production of ammonia.

According to the data presented in Table 5.4, a process focused on leather biogas cleanup and upgrading permits this fuel to achieve heating characteristics near to natural gas or liquefied petroleum gas. In these cases, it can be used directly in boiler burners for steam production.

Table 5.3
Biogas Production according to various authors

Author	Substrate	Source	Inoculum	C:N Ratio	Temperature (°C)	Biogas (mL/g VS)	Methane Fraction (mol %)	Average Methane Fraction (mol %)	Time (days)	HHV (LHV) (MJ.Nm ⁻³)	of Biogas (MJ.kg ⁻¹)
Rawhide											
Lalitha <i>et al.</i> (1994) ⁶⁷	Rawhide	Bovine/Calf	Effluent anaerobic sludge	-	30	648.2	62.7 - 71.8	70.0	80	27.83 (25.08)	25.86 (23.01)
Pulavendran <i>et al.</i> (2004) ⁶⁸	Rawhide	-	Effluent anaerobic sludge	6	28	308.0	60 - 65	62.5	40	24.85 (22.39)	20.99 (18.92)
Zupancic and Jemec (2010) ²	Rawhide	Bovine	Sewage anaerobic sludge	-	55	617.0	55 - 70	62.5	30	24.85 (22.39)	20.99 (18.92)
Limed Hide											
Cenni <i>et al.</i> (1982) ⁶⁹	Limed trimmings	Bovine/Calf	Swine manure	-	35	825.0	74	74.0	134	29.42 (26.51)	28.28 (25.49)
Urbaniak (2006) ⁴³	Limed trimmings	Bovine	Sewage anaerobic sludge	12	35	690.0	70 - 71	70.5	25	28.03 (25.26)	25.86 (23.30)
Zupancic and Jemec (2010) ²	Limed fleshings and trimmings	Bovine	Sewage anaerobic sludge	-	55	377.0	56 - 70	62.5	31	24.85 (22.39)	20.99 (18.92)
Shanmugam and Horan (2009) ⁷⁰	Limed trimmings	Bovine	-	3.2		242.6	33	33.0	30	13.12 (11.82)	8.45 (7.619)
Basak <i>et al.</i> (2014) ²³	Limed trimmings and sewage anaerobic sludge	Bovine	Swine manure	17	30	476.0	-	-	60	-	-
Chrome Tanned Leather											
Dhayalan <i>et al.</i> (2007) ⁷¹	Chrome tanned leather	Bovine	Tannery UASB sludge	1.57	-	3.2	-	-	30	-	-
Priebe <i>et al.</i> (2016) ¹⁹	Chrome tanned leather	Bovine	Slaughterhouse anaerobic sludge	2.7	35	162.2	53.8 - 73.7	63.8	62	25.36 (22.86)	21.72 (19.59)
			Aerobic activated sludge			162.2	21 - 61.1	42.0	60	16.70 (15.05)	11.60 (10.45)
Pretreated Leather											
Urbaniak (2006) ⁴³	Limed trimmings (thermal hydrolysis at 100°C)	Bovine	Sewage anaerobic sludge	12	35	910	70 - 72	71	25	28.22 (25.44)	26.19 (23.60)
Dhayalan <i>et al.</i> (2007) ⁷¹	Detanned chrome tanned leather	Bovine	Tannery UASB sludge	1.52	-	6.6	-	-	30	-	-

Table 5.4
Lower and higher heating values of various fuels

Fuel/Substance	LHV (MJ/kg)	HHV (MJ/kg)	Specific Mass (kg/Nm ³)
Methane ¹	50.04	55.83	0.716
Hydrogen ¹	120.01	141.85	0.089
Limed hide (dry) ²	24.91	-	-
Chrome leather trimmings (dry) ²	17.58	-	-
Chrome leather fleshings (dry) ²	22.73	-	-
Natural gas (NG) ³	47.14	52.23	0.78
Conventional gasoline ³	43.45	46.54	744.70
U.S. conventional diesel ³	42.79	45.77	836.64
Ethanol ³	26.95	29.85	789.35
Liquefied petroleum gas (LPG) ³	46.61	50.15	508.00
Wood (dry basis) ³	19.55	20.59	-
Forest residues (dry basis) ³	17.21	18.12	-

Sources: ¹Perry's Chemical Engineering Handbook - 5th Edition (1980)²²; ²Biomass Energy Data Book - 4th Edition (2011)²³; ³Tomaselli and Mora (1992)²².

5.3.3. Energy Potential

The potential for biogas use as an energy source depends on the biogas calorific value and available technologies for energy conversion. Table 5.5 shows the gross energy potential (thermal) calculated by comparing data from the AD of wastes from processing one metric ton of rawhides and the potential for biogas production using these wastes. The values represent the application of equation (5.4) for each biogas yield and HV presented in Table 5.3, using the average values for waste generation and VS fractions presented in Table 5.2 (according to the waste groups).

The variation ranges were presented as average values and interval limits (min and max values) due to the limited number of authors and the variance of the available data. In terms of gross energy potential (thermal), the sum of the relevant waste groups show that on average 279.12 kWh.ton⁻¹ can be produced by degrading solid wastes generated from processing one ton of rawhides. An asymmetrical dispersion is observed presenting max and min values of 123.1 and 484.95 kWh.ton⁻¹ respectively.

The observed variability, in terms of minimum and maximum potential, must be associated with the natural variations when using different *inocula* and process conditions adopted in the work cited in Table III. In case of AD of industrial leather wastes, little variations in the tannery process along with different raw substrate characteristics can greatly influence the final biogas yields. This variability results mainly from the wide ranges presented in Tables 5.2 on waste generation.

For all intents, the lower limits are more reliable than the higher ones. The higher limits are estimated but are considered good approximations.

The assessment of the data presented in Table 5.5 allows the observation that the highest energy potential is associated with the rawhide waste, followed by limed waste. These substrates are less stable chemically and biologically, being more susceptible to hydrolysis of the collagen chains.¹⁹ The chrome tanned waste presents the lowest potential for biogas production, this is related to the stabilization of the material using chromium salts.

Table 5.5
Biogas raw energy potential from tannery wastes per metric ton of rawhide

Substrate	Raw Energy Potential (kWh.ton ⁻¹ of rawhide)		
	Min.	Average	Max.
Rawhide	64.77	116.32	153.81
Limed pelts	14.13	89.78	226.75
Tanned Leather	44.20	73.02	104.39

The power consumption (electrical and thermal fractions combined) of a typical leather finishing tannery reveals an energy demand of 0.21 - 0.37 kW.m².day⁻¹ (18.1 – 32 MJ.m⁻²). Of these, the electrical fraction is shown to be 33.5%, suggesting the adoption of cogeneration systems.⁵⁰ Considering all process steps and utilities involved in leather tanning, the average energy consumption required is in the order of 80 MJ.m⁻² of finished leather or 10 GJ.ton⁻¹ of rawhide.⁶⁴ Values of 33 and 52 MJ.m⁻² respectively have been reported for Asian and European energy consumption in tanneries.⁷⁴

The annual Brazilian leather production, according to data from the year 2015 was 44.5 million hides.⁷⁵ Assuming average values of 25 kg.rawhide⁻¹ and 4 m².rawhide⁻¹, the mass of rawhides processed per year approaches 1.113×10⁶ kg or 1.780×10⁸ m².⁶³ Considering an average value of 5.6 GJ.ton⁻¹ for rawhides processed as the tannery energy consumption (1,555.6 kWh.ton⁻¹)⁵⁰, it can be inferred that the Brazilian leather industry uses 1.72 TWh (1,721 MWh.year⁻¹) annually.

Table 5.6 shows the potential net electricity through biogas conversion using different conversion technologies from thermal to electric energy. The biogas yield employed in the calculation is the result of the sum of the three groups of wastes. Furthermore, the percentage values result from the comparison between the energy consumption of Brazilian leather industry and the potential production using the biogas as energy source (energy recovery).

The systems considered for energy conversion were Internal Combustion Engines (ICE), Combustion Turbines (CT), Combined Cycle Combustion Turbines (CCCT) and Steam Rankine Cycles (SRC). Considering the closeness of efficiency values for thermal to electric conversion, the variations observed in generation potential are directly dependent on the potential raw energy

(Table 5.5). It is worth mentioning that losses related to the biogas production process, such as cleaning and conditioning, were not considered (process losses and operating costs). A complete and definitive assessment would require a detailed analysis considering plant maintenance and operating costs as well as the investment return rate.

Table 5.6
Biogas net electric power potential from tannery wastes per metric ton of rawhide

	Net Electric Power			
	(kWh.ton ⁻¹) / (% of electric input)			
	ICE	CT	CCCT	SRC
	($\eta = 0.33$)	($\eta = 0.27$)	($\eta = 0.32$)	($\eta = 0.255$)
Max.	160.0/30.9	130.9/25.3	155.2/29.9	123.7/23.9
Mid.	92.1/17.8	75.4/14.5	89.3/17.2	71.2/13.7
Min.	40.6/7.8	33.2/6.4	39.4/7.6	31.4/6.1

The results presented in Table 5.5 allow a maximum estimate of raw energy potential of 14.7% (min 0.9%) of total energy consumption of the leather production. Taking into account that 33.5% is the electricity fraction of the total energy consumption of a tannery, the conclusion that all biogas produced could be used in electrical generation is well founded. This statement makes sense as the vast majority of companies use biomass (wood) as fuel for steam production. The conversion of biogas into electricity would result in minimal process changes, but with considerable gains in terms of input saving and would make the adoption of these practices easier. On the other hand, the adoption of biogas production processes and its conversion into electricity can represent a reduction of between 6.1 and 30.9% of the total electricity consumed (Table 5.6). This, depending on the scale factor, could represent significant economic values.

5.4. CONCLUSIONS

The assessment of different possibilities for biogas production through anaerobic digestion of various leather wastes focused on energy recovery reveals the potential for use of this fuel as an energy source for tanneries.

In terms of average calorific values and degradation potential (composition and generation rates of biogas) a positive statement is concluded, especially the application as thermal energy source or in power generation systems. The waste inventory shows that 115 kg of rawhide waste (trimmings + fleshings), 113.3 kg of limed waste (fleshings + trimmings) and 199.5 kg of chrome-tanned leather waste (wet-blue waste) are produced per ton of rawhide processed. A methane rich biogas can be obtained representing high heating values that range between 13.12 and 29.42 MJ.Nm⁻³ (8.45 and 28.28 MJ.kg⁻¹).

The potential for biogas production vary from 2.4 and 910 mL.g_{VS}⁻¹, with an average value of 362 mL.g_{VS}⁻¹, representing for each beamhouse group of wastes an average biogas yield of 520, 534, 109 and 350 mL.g_{VS}⁻¹ for rawhide wastes, limed wastes, chrome tanned wastes and pre-treated wastes respectively.

Considering the total energy consumption of leather processes, it is estimated that the maximum energy provided using biogas can reach 10.3% (min 2.0%) of the total energy demand. When considering the electrical fraction of the total tannery demand for energy, the adoption of biogas production processes and its conversion into electricity can represent from 6.0 to 30.7% of the electricity consumption. This may represent significant economic values with reduction of other inputs and promote best industrial practice in tanneries.

It is concluded that the implementation of anaerobic processes for biogas production using tannery wastes presents a powerful tool for future technological developments in energy recovery and implementation of sustainable tannery practices.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the National Council for Research and Innovation – CNPq/Brazil for the financial support through public notices MCT/CNPq n° 014/2010 – Universal, MCT/CNPq CTAgro n° 505822/2008-3 and doctoral scholarship.

5.5. REFERENCES

1. Pati, A., Chaudhary, R.; A review on management of chrome-tanned leather shavings: a holistic paradigm to combat the environmental issues. *Environmental Science and Pollution Research* **21**, 11266-11282, 2014.
2. Zupancic, G.D., Jemec, A.; Anaerobic Digestion of Tannery Waste: Semi-continuous and Anaerobic Sequencing Batch Reactor Processes. *Bioresource Technology* **101**(1), 26-33, 2010.
3. Gomes, C.S., Piccin, J.S., Gutterres, M.; Optimizing adsorption parameters in tannery-dye-containing effluent treatment with leather shaving waste. *Process Safety and Environmental Protection* **99**, 98-106, 2016.
4. Piccin, J.S., Gomes, C.S., Mella, B., Gutterres, M.; Color removal from real leather dyeing effluent using tannery waste as an adsorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **4**, 1061–1067, 2016.
5. Priebe, G.P.S., Gutterres, M.; Olein production from pre-fleshing residues of hides in tanneries. *Latin American Applied Research* **42**, 71-76, 2012.
6. Tahiri, S., La Guardia, M.; Treatment and valorization of leather industry solid wastes: A review. *Journal of the American Leather Chemists Association* **104**, 52-67, 2009.
7. Sundar, V.J., Gnanamani, A., Muralidharan, C., Chandrababu, N.K., Mandal, A.B.; Recovery and utilization of proteinous wastes of leathermaking: a review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol* **10**, 151-163, 2011.
8. 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* **30**(6), 1091-1100, 2010.

9. Galarza, B.C., Cavello, I., Greco, C.A., Hours, R., Schuldt, M.M., Cantera, C.S.; Alternative Technologies for Adding Value to Bovine Hair Waste. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* **94**, 26-32, 2009;
10. Dettmer, A., Nunes, K.G.P., Gutterres, M., Marcilio, N.R.; Obtaining sodium chromate from ash produced by thermal treatment of leather wastes. *Chemical Engineering Journal* **160**, 8-12, 2010.
11. 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* **160**, 514-520, 2008.
12. Yilmaz, O., Kantarli, I.C., Yuksel, M., Saglam, M., Yanik, J.; Conversion of leather wastes to useful products. *Resources, Conservation and Recycling* **49**, 436-448, 2007.
13. Godinho, M., Marcilio, N.R., Vilela, A.C.F., Masotti, L., Martins, C.B.; Gasification and combustion of the footwear leather wastes. *Journal of the American Leather Chemists Association* **102**, 182-190, 2007.
14. Kolomaznik, K., Pecha, J., Barinova, M., Sanek, L.; Economic Aspects of Biodiesel Production from Tannery Waste Fats. *Journal of the American Leather Chemists Association* **105**, 327-333. 2010.
15. Holm-Nielsen, J.B., Al Seadi, T., Oleskowicz-Popiel, P.; The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Bioresource Technology* **100**, 5478-5484, 2009
16. Fonseca, J.A., Teixeira, M.M.; *Biological Reactors: Fundamentals and Applications*. Lidel – Technical editions, Lisbon, Portugal, 483 p., 2007.
17. Vasudevan, N., Ravindran, A. D.; Biotechnological Process for the Treatment of Fleshing from Tannery Industries for Methane Generation. *Current Science* **93**(11), 192-194, 2007.
18. Amani, T., Nosrati, M., Sreekrishnan, T.R.; Anaerobic digestion from the viewpoint of microbiological, chemical and operational aspects — A review. *Environmental Reviews* **18**, 255-278, 2010.
19. Priebe, G.P.S., Kipper, E., Gusmão, A.L., Marcilio, N.R., Gutterres, M.; Anaerobic digestion of chrome-tanned leather waste for biogas production. *Journal of Cleaner Production* **129**, 410-416, 2016.
20. Speight, J.G. *Synthetic fuels handbook: properties, process and performance* 1st Ed., McGraw-Hill Companies Inc., Arima, Trinidad and Tobago, 2008.
21. Agustini, C.B., Lourenço Neto, W., Priebe, G.P.S., Costa, M., Gutterres, M.; Leather solid waste biodegradation and manipulation of methanogens chromium resistant microorganisms. *Journal of the American Leather Chemists Association*. Accepted, in press, 2016.
22. Tomaselli, M., Mora, R.; Heating power of hides and tannery residues. *Cuoio, Pelli, Materie Concianti* **68** (1), 73-78, 1992.
23. Basak, S.R., Rouf, M.A., Hossain, M.D., Islam, M.S., Rabeya, T.; Anaerobic digestion of tannery solid waste by mixing with different substrates. *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, **49**(2), 119-124, 2014.
24. Zupancic, G.D., Grilc, V.; *Anaerobic Treatment and Biogas Production from Organic Waste, Management of Organic Waste*. Dr. Sunil Kumar (Ed.), InTech Europe, Slavka Krautzeka 83/A, 51000 Rijeka, Croatia, 2012.
25. Gutterres, M., Mella, B.; Chromium in tannery wastewater. In: Sharma, S.K. (Ed.), *Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety*. The Royal Society of Chemistry, v.1, pp. 315-344, 2014.
26. Gayatri, R., Sharma, A.K., Rajaram, R., Ramasami, T.; Chromium(III)-Induced Structural Changes and Self-Assembly of Collagen. *Biochemical and Biophysical Research Communications* **283**(1), 229-235, 2001.
27. Kameswari, K.S.B., Kalyanaraman, C., Porselvam, S., Thanasekaran, K.; Optimization of Inoculum to Substrate Ratio for Bioenergy Generation in Co-digestion of Tannery Solid Wastes. *Clean Technologies and Environmental Policy* **14**, 241-250, 2012.

28. Westerholm, M., Levén, L., Schnürer, A.; Bioaugmentation of syntrophic acetate-oxidizing culture in biogas reactors exposed to increasing levels of ammonia. *Applied and Environmental Microbiology* **78** (21), 7619-7625, 2012.
29. Deublein, D., Steinhauser, A.; *Biogas from waste and renewable resources 2nd Ed.*, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008.
30. Mannucci, A., Munz, G., Mori, G., Lubello, C.; Anaerobic treatment of vegetable tannery wastewaters: A review. *Desalination* **264**, 1-8, 2010.
31. Wiemann, M., Schenk, H., Hegemann, W.; Anaerobic Treatment of Tannery Wastewater With Simultaneous Sulphide Elimination. *Water Research* **32**(3), 774-780, 1998.
32. Chou, H., Huang, J., Chen, W., Ohara, R.; Competitive reaction kinetics of sulfate-reducing bacteria and methanogenic bacteria in anaerobic filters. *Bioresource Technology* **99**, 8061-8067, 2008.
33. Banu, J.R., Kaliappan, S.; Treatment of tannery wastewater using hybrid upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Journal of Environmental Engineering Science* **6**, 415-421, 2007.
34. Yoda, M., Kitagawa, M., Miyaji, Y.; Long term competition between sulfate-reducing bacteria and methane producing bacteria in anaerobic biofilm. *Water Research* **21**, 1547-1556, 1987.
35. Harada, H., Uemura, S., Momonoi, K.; Interaction between sulfate-reducing bacteria and methane-producing bacteria in UASB reactors fed with low strength wastes containing different levels of sulfate, *Water Resource* **28**(2), 355-367, 1994.
36. Vaipoulou, E., Gikas, P.; Effects of Chromium on Activated Sludge and on the Performance of Wastewater Treatment Plants: A Review. *Water Research* **46**, 549-570, 2012.
37. Pillai, P., Archana, G.; A novel process for biodegradation and effective utilization of chrome Shavings, a solid waste generated in tanneries, using chromium resistant *Bacillus subtilis* P13. *Process Biochemistry* **47**, 2116-2122, 2012.
38. GTRI, Georgia Tech Research Institute. *Biogas Utilization Handbook*. Atlanta, Georgia 30332, 133 p., 1988.
39. Gutterres, M.; Analysis of vegetable tannin absorption during the tannage of hide/hide powder. *Journal of the American Leather Chemists Association* **102**(7), 216-221, 2007.
40. Yadvika, S., Sreekrishnan, T.R., Kohli, S., Rana, V.; Enhancement of Biogas Production from Solid Substrates Using Different Techniques - A Review. *Bioresource Technology* **95**, 1-10, 2004.
41. Fantozzi, F., Buratti, C.; Anaerobic digestion of mechanically treated OFMSW: Experimental data on biogas/methane production and residues characterization. *Bioresource Technology* **102**, 8885-8892, 2011.
42. Ahmad J., Ansari, T.A.; Biogas from Slaughterhouse Waste: Towards an Energy Self-Sufficient Industry with Economical Analysis in India. *Journal of Microbial and Biochemical Technology* **12** (1), 2012.
43. Urbaniak, M.; Gaseous Efficiency Of Methane Fermentation Of Chromium-Free Tannery Wastes. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* **91**, 5-62, 2006.
44. Klass, D.L.; *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals 1st Ed.*, Academic Press, San Diego, California, USA, p.445 – 491, 1998.
45. Salomon, K.R., Lora, E.E.S.; Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogas in Brazil. *Biomass and Bioenergy* **33**, 1101-1107, 2009.
46. Rao, P.V., Baral, S.S., Dey, R., Mutnuri, S.; Biogas generation potential by anaerobic digestion for sustainable energy development in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **14**, 2086-2094, 2010.
47. Pulkrabek, W.W.; *Engineering Fundamentals of the Internal Combustion Engines*. University of Winsconsin, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey 07458.
48. Boyce, M.P.; *Gas turbine engineering handbook 3rd Ed.* Elsevier, 30 Corporate Drive, suite 400, Burlington, MA01803, USA, 2006.
49. Environmental Protection Agency – USEPA. *Turning a liability to an asset: A landfill gas-to-energy project development handbook*, Landfill Methane Outreach Program. EPA 430-8-96-0004, Energy Efficiency and Renewable Energy Section, 401 M Street, SW, Washington DC 20460, USA, 1996.

50. Gutterres, M., Schneider, P.S., Vielmo, H., Marcílio, N. R., Danieli, R., Conceição, S. T.; Using natural gas to supply energy using co-generation. *Leather International* **206**(4742), 25-30, 2004.
51. Drapcho, C.M., Nhuan, N.P., Walker, T.H.; *Biofuels engineering process technology* 1st Ed., McGraw-Hill Companies Inc., 2008.
52. Al Seadi, T.; *Biogas Handbook*. University of Southern Denmark Esbjerg, Niels Bohrs Vej 9-10, DK-6700 Esbjerg, Denmark, 2008.
53. Castell, A., Medrano, M., Cabeza, L.F., Morera, J.M., Bartolí. E.; Economic Viability of Using Biogas from Tannery Wastes in Molten Carbonate Fuel Cells. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* **94**, 93-97, 2009.
54. Roe, Stephen M., Joel Reisman, Randy Strait, Michiel Doorn, E. H. Pechan, Rancho Cordova, Work Assignment No, and Susan A. Thorneloe.; *Emerging Technologies for the Management and Utilization of Landfill Gas*. Citeseer, 1998.
55. Kohl, A.L., Nielsen, R.; *Gas Purification*, 5th Ed., Gulf Publishing Co., Houston, Texas, pp. 279-326, 1997.
56. Aguilar-Virgen, Q., Taboada-González, P., Ojeda-Benítez, S., Cruz-Sotelo, S.; Power generation with biogas from municipal solid waste: Prediction of gas generation with in situ parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **30**, 412–419, 2014.
57. Environmental Protection Agency – USEPA. *A manual for developing biogas systems at commercial farms in the United States*. 2nd Ed., EPA-430-B-97-015, AgSTAR Program - Managing Manure with Biogas Recovery Systems, Washington DC 20460, USA, 2004.
58. Kapdi, S.S., Vijay, V.K., Rajesh, S.K., Prasad, R.; Biogas scrubbing, compression and storage: perspective and prospectus in Indian context. *Renewable Energy* **30**, 1195-1202, 2005.
59. Bocci, E., Di Carlo, A., McPhail, S.J., Gallucci, K., Foscolo, P.U., Moneti, M., Villarini, M., Carlini, M.; Biomass to fuel cells state of the art: A review of the most innovative technology solutions. *International Journal of Hydrogen Energy* **39**, 21876-21895, 2014.
60. Barros, R.M., Filho, G.L.T., Silva, T.R.; The electric energy potential of landfill biogas in Brazil. *Energy Policy* **65**, 150-164, 2014.
61. Environmental Sanitation Technology Company - CETESB. *Biogas: projects and research in Brazil*. State Environmental Department, 184p., São Paulo, Brazil, 2006.
62. Bezama, A., Szarka, N., Navia, R., Konrad, O., Lorber, K.E.; Lessons learned for a more efficient knowledge and technology transfer to South American countries in the fields of solid waste and contaminated sites management. *Waste Management and Research* **25**, 148-161, 2007.
63. Buljan, J., Ludvik, J., Reich, G.; *Mass Balance in Leather Processing*. United Nations Industrial Development Organization - UNIDO, Regional Programme for Pollution Control in the Tanning Industry in South-East Asia, US/RAS/92/120, 2000.
64. Stoop, M.L.M.; Water management of production systems optimised by environmentally oriented integral chain management: case study of leather manufacturing in developing countries. *Technovation* **23**, 265–278, 2003.
65. Thangamani, A., Parthiban, R.; *Management of industrial tannery solid waste for biogas production*. Lambert Academic Publishing GmbH & CO, Saarbrücken, Germany, 2011.
66. Themelis, N.J., Ulloa, P.A.; Methane generation in landfills. *Renewable Energy* **32**, 1243-1257, 2007.
67. Lalitha, K., Swaminathan, K.R., Padma Bai, R.; Kinetics of Biomethanation of Solid Tannery Waste and the Concept of Interactive Metabolic control. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **47**, 73-87, 1994.
68. Pulavendran, S., Ganesh, R., Thangamani, A., Thirumaran, K., Ramanujam, R.A.; Anaerobic Digestion of Animal Glue Industry Solid Wastes. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* **89**, 67-70, 2004.
69. Cenni, F.; Dondo, G.; Tombetti, F.; Anaerobic Digestion of Tannery Wastes. *Agricultural Wastes* **4**, 241-243, 1982.

70. Shanmugam, P., Horan, N.J.; Optimising the Biogas Production from Leather Fleshing Waste by Co-digestion with MSW. *Bioresource Technology* **100**, 4117-4120, 2009.
71. Dhayalan, K., Fathima, N.N., Gnanamani, A., Rao, J.R., Nair, B.U., Ramasami, T.; Biodegradability of Leathers through Anaerobic Pathway. *Waste Management* **27**, 760-767, 2007.
72. Perry, R.H., Green, D.W.; *Perry's Chemical Engineering Handbook* 5th Ed., McGraw Hill, New York, 1980.
73. Boundy, B., Diegel, S.W., Wright, L., Davis, S.C.; *Biomass Energy Data Book* 4th Ed., U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee, USA, 2011.
74. Redwood, M.; Corporate social responsibility and the carbon footprint of leather. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists* **97**, 47 - 55, 2013.
75. Brazilian Leather Book, Center of Tannery Industries of Brazil, Available at: <http://brazilianleather.com.br/wp-content/uploads/2014/04/bl-book-mobile-port.pdf>, accessed on June 27, 2016.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões obtidas a partir deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

6.1. Conclusões

Com base nas avaliações realizadas quanto à qualificação e quantificação da geração de gases por aterros industriais de curtumes, conclui-se:

- O estudo do potencial de geração de gases por resíduos sólidos industriais da indústria coureira dispostos em ARIPs mostra-se relevante, uma vez que informações qualitativas e quantitativas não foram encontrados em literatura e/ou artigos de periódicos. Tal estudo mostra a necessidade de adoção de técnicas para a minimização do impacto ambiental, em termos de emissões atmosféricas, relacionados à prática de disposição final em aterros. O ambiente extremamente heterogêneo, com a presença de diferentes tipos de resíduos e condições ambientais diversas, torna complexa a avaliação da biodisponibilidade e degradabilidade dos resíduos, devido às diferentes condições de compressão e umidade no interior da massa de resíduos. Tais condições podem favorecer a formação de bolsões de gás e áreas com comportamentos distintos em termos de evolução dos processos de degradação;
- Os microrganismos presentes na massa de resíduos no interior de ARIPs têm a capacidade de degradar resíduos de couro, mesmo que parcialmente, o que pode ser comprovado pela observação de elevadas concentrações de metano nos gases e por períodos de tempo longos após o selamento das valas. Tais características evidenciam a possibilidade de

condução de processos biológicos de degradação controlada com vistas à recuperação de energia a partir desses resíduos.

Quanto à avaliação de diferentes fontes de microrganismos para utilização como inóculo para processos de degradação anaeróbica de resíduos da indústria coureira, conclui-se que:

- O trabalho experimental e os resultados descritos neste trabalho provam a viabilidade da aplicação de microrganismos de diferentes fontes como inóculo para degradação anaeróbia de resíduos da indústria coureira, especialmente aqueles oriundos de processos de tratamento biológico de efluentes contendo materiais de base proteica. Além disso, o trabalho aponta para a viabilidade do uso de microbiotas anaeróbicas não-estritas para a produção de biogás;
- Em termos de implementação industrial, os inóculos oriundos de processos biológicos de tratamento de efluentes contendo materiais proteicos apresentam bom potencial para o *start up* de reatores biológicos. Foram observadas taxas máximas de geração de biogás entre 3 e 36 dias, indicando que, apesar de mais lentos, diferem pouco de processos típicos de processos anaeróbicos destinado à produção de biogás. Dentre os inóculos testados diferenças inferiores a 12% foram observadas, sendo que as frações molares de metano alcançaram valores superiores a 70% molar;
- Observou-se ainda que a degradação de substratos a base de colágeno é influenciada diretamente por suas dispersibilidades/solubilidades em água e grau de curtimento ao cromo. Materiais com baixas concentrações de cromo (menor que 0,33% em massa) e livres de cromo apresentam características semelhantes de degradabilidade. Sendo assim, a adoção de processos prévios de desestabilização dos complexos cromo-colágeno e/ou a mistura com materiais mais facilmente degradáveis pode melhorar significativamente a produção de biogás por estes substratos. Além disso, as baixas concentrações de Cr^(VI) nas frações aquosas, ao final dos experimentos, confirmam que a oxidação do Cr^(III) a Cr^(VI) é pouco significativa.

Considerando a avaliação da produção de biogás, com foco na possibilidade de aplicação do mesmo como fonte de energia térmica e/ou em ciclos de geração de potência, conclui-se que:

- É possível realizar a degradação anaeróbica obtendo biogás de boa qualidade (elevada fração de metano), especialmente se o pH do meio reacional for controlado e mantido próximo a neutralidade (pH 7), apesar do tempo de residência ou retenção hidráulica necessário ser mais longo que o tipicamente empregado/observado;

- Considerando o consumo energético total do processamento de couro, estima-se que o potencial máximo de recuperação de energia através da utilização de biogás seja da ordem de 10,3% (mínimo de 2,0%) da demanda total de energia. Quando considerada apenas a fração de energia elétrica, apesar das perdas relacionadas aos processos de conversão, a adoção de processos de produção de biogás com vistas a produção de energia elétrica pode representar entre 6,0 e 30,7% do consumo elétrico de curtumes;
- Apesar de os dados considerados para o cálculo do potencial de produção de biogás por substratos de couro ter sido obtidos em condições ideais (escala de bancada) os intervalos considerados devem abranger as variações observadas no *scale up* dos processos (escalas piloto e/ou industrial), garantindo a confiabilidade dos resultados.

6.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Os resultados obtidos na realização deste trabalho permitem a sugestão de realização de trabalhos futuros, conforme segue:

- Experimento empregando colágeno hidrolisado com adição de diversas concentrações de cromo (Cr^{3+} , na forma de Cromossal B[®]), visando a avaliação da resistência e/ou pré-adaptação dos inóculos. A avaliação conclusiva quanto a pre-adaptação de microrganismos a substratos contendo cromo somente é possível através do controle dos diversos parâmetros intervenientes no processo, que são múltiplos, quais sejam, solubilidade do substrato, concentração de cromo no substrato, grau de complexação das moléculas de colágeno com o cromo, pH do meio e umidade;
- Realização de experimento de crescimento dos microrganismos e geração de biogás em diferentes condições: diluída, semi-sólida e sólida, sob condições controladas, em escala de bancada, empregando diferentes condições de pH e relações C:N, para avaliar as influências da geração de amônia e ácido sulfídrico sobre a atividade dos microrganismos;
- Realização de testes em escala piloto de forma a avaliar a viabilidade técnica da realização de tais processos em escalas de maior porte, a partir da avaliação dos principais parâmetros de processo, das eficiências e potenciais de geração de biogás nessas condições.

Referências Bibliográficas

ADZET, A.; MASSANELLA, G. E.; ESCUDERO, R.L.; *Química Técnica de Tenerife*, Barcelona, 1985.

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

AGUILAR-VIRGEN, Q., TABOADA-GONZÁLEZ, P., OJEDA-BENÍTEZ, S., CRUZ-SOTELO, S.; *Power generation with biogas from municipal solid waste: Prediction of gas generation with in situ parameters. Renewable and Sustainable Energy Reviews* 30, 412–419, 2014.

AGUSTINI, C.B., LOURENÇO NETO, W., PRIEBE, G.P.S., COSTA, M., GUTTERRES, M.; *Biodegradation and Biogas Production from Solid Waste of Tanneries. In: XXXIII Congress of the International Union of Leather Technicians and Chemists Societies*, 2015, Novo Hamburgo, Brasil. *Anais do XXXIII Congress of the International Union of Leather Technicians and Chemists Societies*, 2015.

AGUSTINI, C.B., LOURENÇO NETO, W., PRIEBE, G.P.S., COSTA, M., GUTTERRES, M.; *Leather solid waste biodegradation and manipulation of methanogens chromium resistant microorganisms. Journal of the American Leather Chemists Association*. Artigo aceito para publicação, 2016.

AL SEADI, T.; RUTZ, D.; PRASSL, H.; KÖTTNER, M.; FINSTERWALDER, T.; VOLK, S.; JANSSEN, R.; *Biogás Handbook. University of Southern Denmark Esbjerg*, 126p., Niels Bohrs, Dinamarca, 2008.

ANJOS, P.S; PRIEBE, G.P.S.; CORÇÃO, G.; GUTTERRES, M.; *Isolamento, caracterização e efeitos de inibidores em bactérias produtoras de biogás a partir do lodo de curtume, Congress of the International Union of Leather Technicians and Chemists Societies*, Istanbul, Turquia, 2013;

AQUIM, P.M.; *Balanço de Massa: uma Ferramenta para a Implementação de Melhorias nos Processos de Ribeira e Curtimento*, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

AQUINO NETO, F.R.; *Cromatografia: princípios básicos e técnicas afins*; Rio de Janeiro, Ed. Interciência, 187p., p.69-84, 2003;

- BAHILLO, A.; ARMESTO, L.; CABANILLAS, A.; OTERO, J.; *Thermal valorization of footwear leather wastes in bubbling fluidized bed combustion. Waste Management* 24, 935–944, 2004.
- BAILEY, A.J., PAUL, R.G., *Collagen: A not so Simple Protein, Journal of the Society of Leather Technologists & Chemists*, v.82, n. 3, p.104-110, 1998.
- BAILEY, A.J.; *Collagen: A not so Simple Protein*, In: *Congress of the International Union of Leather Technicians and Chemists Societies*, Londres, 1997.
- BAJZA, Ž.; VRČEK, V.; *Thermal and Enzymatic Recovering of Proteins from Untanned Leather Waste. Waste Management*, v.21, n.1, p.79-84, 2001.
- BAYER; *CURTIR, TEÑIR, ACABAR*, 6 ° edição , Alemanha, 1992.
- BEAL, L.L.; Tratamento anaeróbio de efluentes de curtume de acabamento associado a membranas de micro e ultrafiltração. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004;
- 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.
- BLC – Leather Technology Centre Ltd., Conferência internacional com o BLC Leather Technology Centre Ltd., Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro – ABQTIC, Estância Velha, 2009.
- BOCCI, E., DI CARLO, A., MCPHAIL, S.J., GALLUCCI, K., FOSCOLO, P.U., MONETI, M., VILLARINI, M., CARLINI, M.; *Biomass to fuel cells state of the art: A review of the most innovative technology solutions. International Journal of Hydrogen Energy* 39, 21876-21895, 2014.
- BRAZILIAN LEATHER BOOK, Center of Tannery Industries of Brazil, Disponível em: <http://brazilianleather.com.br/wp-content/uploads/2014/04/bl-book-mobile-port.pdf>. Acessado em 27 de junho de 2016.
- BULJAN, J.; REICH, G.; LUDVIK, J.; *Mass Balance in Leather Processing. United Nations industrial development Organization. Regional Programme for Pollution Control in the Tanning Industry in South-East Asia*, 2000;
- CAMPANI, D.B.; SCHNEIDER, P.S.; XAVIER, F.M.; Determinação do poder calorífico do biogás gerado em aterros sanitários. In. *Anais do III Congresso Interamericano de Resíduos Sólidos de AIDIS*, Buenos Aires, Argentina, 2009.
- CASTILHOS Jr., A. B.; Resíduos Sólidos Urbanos: Aterro Sustentável para Municípios de Pequeno Porte. 294 p., Rio de Janeiro, 2003. Projeto PROSAB.
- CENNI, F.; DONDO, G.; TOMBETTI, F.; *Anaerobic Digestion of Tannery Wastes. Agricultural Wastes*, v.4, p.241-243, 1982.
- CHAKRABORTY, R.; GUPTA, A.K.; CHOWDHURY, R.; *Conversion of slaughterhouse and poultry farm animal fats and wastes to biodiesel: Parametric sensitivity and fuel quality assessment. Renewable and Sustainable Energy Reviews* 29, 120–134, 2014.
- CHERNICHARO, C. A. L.; *Reatores Anaeróbicos - Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias*. Departamento de Engenharia Sanitária E Ambiental – UFMG , 2ªEd., 380p., Belo Horizonte, 1997.
- CHURSIN, V.I.; *Properties of biopolymer compositions based on products of collagen hydrolysis and polysaccharides. Russian Journal of Applied Chemistry* v.81, n.5, 858-861, 2008.
- COVINGTON, A.D.; *New tannages for the new millennium. Journal of the American Leather Chemists Association*, v. 93, p.168-182, 1998.

- COVINGTON, A.D.; PAUL, R.G.; YAGOUB, S.; *Biodegradation of Solid Leather Wastes. Cuoio, Pelli, Materie Concianti*, v.79, n.4, p.187-195, Itália, 2003.
- DANIELS, R., *Raw Material and Preservation, World Leather, Part. 1 of 9*, p.52-53, 2002.
- DETTMER, A.; AYUB, M.A.Z.; GUTTERRES, M.; *Hide unhairing and characterization of commercial enzymes used in leather manufacture, Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.28, p.373-380, 2011.
- 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.
- DETTMER, A.; SANTOS, R. S. O.; ANJOS, P. S.; GUTTERRES, M.; *Extracción de proteína de residuos de piel curtida al cromo a través del enzima Bacillus subtilis. Journal of AQEIC*, v.65(3), 2014.
- DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A.; *Biogas from Waste and Renewable Resources. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 450p., Weinheim, Alemanha, 2008.*
- DHAYALAN, K.; FATHIMA, N.N.; GNANAMANI, A.; RAO, J.R.; NAIR, B.U.; RAMASAMI, T.; *Biodegradability of Leathers Through Anaerobic Pathway. Waste Management*, v.27, p.760-767, 2007.
- DI BERARDINO, S.; MARTINHO, A.; *Co-digestion of tanning residues and sludge. In: 12th IWA Sludge Conference - Sustainable Management of Water & Wastewater Sludge*, Harbin, China, 6p., 2009.
- DIETZ, W. A. *Response Factors for Gas Chromatographic Analyses. Journal of Gas Chromatography*, v.5, n.2, p.68-71, 1967.
- DUTTA, S.; ARABINDA, K.D.; *Analytical perspective on waste management for environmental remediation. Trends Anal. Chem.*, v.29, n.7, p.636-644, 2010;
- ERSES, A.S.; ONAY, T.T.; YENIGUN, O.; *Comparison of aerobic and anaerobic degradation of municipal solid waste in bioreactor landfills. Bioresource Technology*, v.99, p.5418–5426, 2008.
- FARQUHAR, G. J.; ROVERS, F. A.; *Gas Production During Refuse Decomposition. Journal of Water Air and Soil Pollution*, v.2, n.4, p.483-495, 1973.
- FEPAM – FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIZ ROESSLER. Inventário Nacional de Resíduos Industriais. 2003.
- 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*, v.30, n.6, p.1091-1100, 2010.
- FERREIRA, M.J.; ALMEIDA, M.F.; PINHO, S.C.; GOMES, J.R; RODRIGUES, J.L.; *Alkaline Hydrolysis of Chromium Tanned Leather Scrap Fibersand Anaerobic Biodegradation of the Products. Waste Biomass Valor*, v. 5, 551 – 562, 2014.
- FONSECA, M.M.; TEIXEIRA, J.A.; *Reactores biológicos: fundamentos e aplicações. Lidel – Edições Técnicas*, 483p., Lisboa, Portugal, 2007.
- FORERO-NÚÑEZ, C.A.; MÉNDEZ-VELÁSQUEZ, J.A.; SIERRA-VARGAS, F.E.; *Energetic improvement of tanned leather solid wastes by thermal treatment. Ingeniería y Desarrollo*, v.33 n° 1, 1-17, 2015.
- GODINHO, M.; *Gaseificação e Combustão de Resíduos Sólidos da Indústria Calçadista. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.*

- GODINHO, M., MARCILIO, N.R., VILELA, A.C.F., MASOTTI, L., MARTINS, C.B.; *Gasification and combustion of the footwear leather wastes. Journal of the American Leather Chemists Association* 102, 182-190, 2007.
- GRATACOS, E., BOLEDA, J., POTAVELLA, M., ADZET, J. M., LLUCH, G. *Tecnología Química del Cuero*, Barcelona, 1962.
- GUTTERRES, M.; *Ciência Rumo à Tecnologia do Couro, Tríplice Assessoria e Soluções Ambientais*, Porto Alegre, 505p., p.216, 2008.
- GUTTERRES, M.; Efeito do curtimento sobre a microestrutura dérmica, *Revista do Couro*, v.26, n.16, p.56-59, 2003.
- GUTTERRES, M.; Emprego de gás natural em curtumes para suprimento de demandas energéticas a partir do sistema de co-geração. *Leather International*, v.206, n.4742, p.25-30, 2004.
- GUTTERRES, M.; Estrutura de colagênio da pele, *Revista do Couro*, v.29, n.170, p.76-80, 2004.
- HARADA, H.; UEMURA, S.; MOMONOI, K.; *Interaction between sulfate-reducing bacteria and methane-producing bacteria in UASB reactors fed with low strength wastes containing different levels of sulfate. Wat. Res.*, v.28, n.2, p.355-367, 1994.
- HASSAN, A. N.; NELSON, B.K. ; *Anaerobic fermentation of dairy food wastewater. Journal of the American Dairy Science Association*, v.95, p.6188–6203, 2012;
- HEIDEMANN, E.; *Fundamentals of Leather Manufacturing. Eduard Roether KG, Darmstadt, Alemanha*, 1993.
- HEIDEMANN, E.; *How can we help to solve the problems of practical tanners using fundamental research? Journal of the American Leather Chemists Association*, v.78, p.251-266, 1983.
- HILIGSMANN, S.; MASSET, J.; HAMILTON, C.; BECKERS, L.; THONART, P.; *Comparative study of biological hydrogen production by pure strains and consortia of facultative and strict anaerobic bacteria. Bioresource Technology*, v.102, p.3810–3818, 2011.
- HOINACKI, E; MOREIRA, M.V.; KIEFER, C.G.; *Manual básico de processamento de couro. SENAI/RS, Porto Alegre*, 1994.
- HOLLER, F.J.; *Princípios de Análise Instrumental; F. James Holler, Douglas A. Skoog, Stanley R. Crouch; 6ªEd., 1056p., p.802-824; Porto Alegre, Bookman, 2009;*
- IMER, S.; VARNALI, T.; *Modeling chromium sulfate complexes in relation to chromium tannage in leather technology: a computational study. Applied Organometallic Chemistry*, v.14, p.660-669, 2000.
- JATANA, G.S.; HIMABINDU, M.; THAKUR, H.S.; RAVIKRISHNA, R.V.; *Strategies for high efficiency and stability in biogas-fuelled small engines. Experimental Thermal and Fluid Science*, v.54, 189 – 195, 2014.
- 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 Techn. Environ. Policy*, v.14, p.241-250, 2012.
- KAMESWARI, S.B.K.; KALYANARAMAN, C.; UMAMAHESWARI, B.; THANASEKARAN, K.; *Enhancement of biogas generation during co-digestion of tannery solid wastes through optimization of mix proportions of substrates. Clean Techn Environ Policy* 16, 1067–1080, 2014.
- KAMESWARI, S.B.K.; KALYANARAMAN, C.; KUMARASAMY, T.; *Optimization of organic load for co-digestion of tannery solid waste in semi-continuous mode of operation. Clean Techn Environ Policy* 17, 693 – 706, 2015.

KANAGARAJ, J.; SENTHILVELAN, T.; PANDA, R.C.; KAVITHA, S.; *Eco-friendly waste management strategies for greener environment towards sustainable development in leather industry: a comprehensive review. Journal of Cleaner Production* 89, 1-17., 2015

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.

KIPPER, E; Tratamento Enzimático e Produção de Biogás por Resíduos Sólidos de Curtume. Dissertação de Mestrado, Programa de pós-graduação em Engenharia Química – PPGEQ, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2013.

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*, v.160, p.514–520, 2008.

LALITHA, K., SWAMINATHAN, K.R., PADMA BAI, R., *Kinetics of Biomethanation of Solid Tannery Waste and the Concept of Interactive Metabolic Control, Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.47, p.73-87, 1994;

LANÇAS, Fernando M.; *Cromatografia em Fase Gasosa*; Editora ACTA; São Carlos, 254p., p.33-52, 1993;

LANZA, V.C.V.; CARVALHO, A.L.; *Orientações básicas para a operação de aterro sanitário. Fundação Estadual do Meio Ambiente – FEAM, Belo Horizonte*, 36p., 2006.

MANNUCCI, A.; MUNZ, G.; MORI, G.; LUBELLO, C.; *Anaerobic treatment of vegetable tannery wastewaters: A review. Desalination*, v.264, p.1–8, 2010.

MANSOR, M.T.C.; CAMARÃO, T.; COSTA, C.R.; CAPELINI, M.; KOVACS, A.; FILET, M.; SANTOS, G.A.; SILVA, A.B.; *Resíduos Sólidos. Secretaria de Estado do Meio Ambiente*, 76p., São Paulo, 2010.

MONTEIRO, V.E.D; MELO, M.C.; ALCÂNTARA, P.B.; ARAÚJO, J.M.; ALVES, I.R.F.S.; JUCÁ, J.F.T.; *Estudo do comportamento de rsu em uma célula experimental e suas correlações com aspectos microbiológicos, físicos e químicos. Eng. Sanit. e Ambiental*, v.11, n.3, P.223-230, 2006.

MOOLENAAR, W.; *Bioconversion of waste, a source of energy. Resources and Conservation*, v.7, p.321-325, 1981.

MOR, S., RAVINDRA, K., VISSCHER, A., DAHIYA, R.P. AND CHANDRA, A., *Municipal solid waste characterization and its assessment for potential methane generation: A case study. Science of the Total Environment*, v.371, n.3, p.1-10, 2006.

MULLIGAN, C.N.; *Environmental Biotreatment: Technologies for Air, Water, Soil, and Wastes. Government Institutes*, 395p., Rockville, Maryland, , 2002.

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

PEREIRA, A.S.; AQUINO NETO, F.R.; *Estado da arte da cromatografia gasosa de alta resolução e alta temperatura. Química Nova*, v.23, n.3, 2000.

PICCIN, J.S.; FERIS, L.A.; COOPER, M.; GUTTERRES, M.; *Dye Adsorption by Leather Waste: Mechanism Diffusion, Nature Studies and Thermodynamic Data. Journal of Chemical Engineering Data* 58 (4), 873–882, 2013.

POHLAND, F.G.; HARPER, S.R.; *Critical Review and Summary of Leachate and Gas Production from Landfills. Environmental Protection Agency - USEPA, Cincinnati*, 1985.

- POZDNIAKOVA, T.A.; COSTA, J.C.; SANTOS, R.J.; ALVES, M.M.; BOAVENTURA, R.A.R.; *Anaerobic biodegradability of Category 2 animal by-products: Methane potential and inoculum source. Bioresource Technology*, v.124, p.276–282, 2012.
- PRADO, L.N.; LUCCA, R.M.D.; RESENDE, S.E. Eficiência na Produção com Tecnologias Limpas. *Revista do Couro*, n°155, Novo Hamburgo, Brasil, 2002.
- PRIEBE, G. P. S.; KIPPER, E.; GUTTERRES, M.; MARCÍLIO, N. R.; Monitoramento experimental da geração de gases por biodegradação anaeróbica de resíduos de curtume. XVIII Congresso da Federação Latino Americana dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, Montevideo. Anais do XVIII Congresso da FLAQTIC, 2012.
- RAVINDRAN, B.; SEKARAN, G.; *Bacterial composting of animal fleshing generated from tannery industries. Waste Management*, v.30, p.2622–2630, 2010.
- REES, J. F. *Optimization of methane production and refuse decomposition in landfills by temperature control. Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 30, p. 458-465, 1980.
- REICH, G.; *Collagen report: A review about the present state. Das Leder*, v.8, p.192-199, 1995.
- REICH, G.; *From collagen to leather – the theoretical background*, 337p., Ludwigshafen, Alemanha, 2007.
- REICH, G.; *The Structural Changes of Collagen During the Leather Making Process. Journal of the Society of Leather Technologists & Chemists*, v.83, p.63-78, 1998.
- SANTOS L. M., Gutterres M., Aquim P. M., Priebe, G. P. S., *Influence Of Fats During Leathermaking, anais do 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering*, 2005.
- 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*, v.100, n.18, pg.4117-4120, 2009b.
- SIMEONOVA, L.S.; Dalev P.G.; *Utilization of a Leather Industry Waste. Waste Management*, v.16, n.8, p.765-769, 1996.
- STANFORTH, R.; HAM, R.; ANDERSON, M.; *Development of synthetic municipal landfill leachate. Research journal of the Water Pollution Control Federation* v.51, n.7, p.1965–1975, 1979.
- TAHIRI, S.; LA GUARDIA, M.; *Treatment and valorization of leather industry solid wastes: A review, Journal of the American Leather Chemists Association*, v.104, p.52-67, 2009.
- THANGAMANI, A.; RAJAKUMAR, S.; RAMANUJAM, R.A.; *Anaerobic Co-digestion of Hazardous Tannery Solid Waste and Primary Sludge: Biodegradation kinetics and metabolite analysis, Clean Techn. Environ. Policy*, v.12, p.517-524, 2010.
- THANGAMANI, A.; PARTHIBAN, R., *Management of industrial tannery solid waste for biogas production. LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co.*, 1Ed., 218p., Saarbrücken, Alemanha, 2011.
- THEMELIS, N.J.; ULLOA, P.A.; *Methane generation in landfills. Renewable Energy*, v.32, p.1243–1257, 2007.
- TOERIEN, D.F.; *Population Description of the Non-Methanogenic Phase of Anaerobic digestion, Water Research*, v.4, p.129-148, 1970.
- TSAI, W.T.; *Bioenergy from landfill gas (LFG) in Taiwan. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.11, p.331–344, 2007.

- USEPA - U.S. *Environmental Protection Agency. Emission factor documentation for municipal solid waste landfills*. 125p., Carolina do Norte, Estados Unidos, 1997
- WARITH, M.; *Bioreactor landfills: experimental and field results. Waste Management*, v.22, p.7–17, 2002.
- WU, W.; Hu, J.; GU, X.; ZHAO, Y.; ZHANG, H.; GU, G.; *Cultivation of anaerobic granular sludge in UASB reactors with aerobic activated sludge as seed. Water Research*, v.21, n.7, p.789-799, 1987.
- YANG, H.; SHAO, LU, T.; SHEN, J.; WANG, D.; XU, Z.; YUAN, X.; *Continuous bio-hydrogen production from citric acid wastewater via facultative anaerobic bacteria. International Journal of Hydrogen Energy*, v.31, p.1306 – 1313, 2006.
- YILMAZ, O.; KANTARLI, I.C.; YUKSEL, M.; SAGLAM, M.; YANIK, J.; *Conversion of leather wastes to useful products. Resources, Conservation and Recycling*, v.49, p.436–448, 2007.
- ZUPANČIČ, G. D.; JEMEC, A.; *Anaerobic Digestion of Tannery Waste: Semi-continuous and Anaerobic Sequencing Batch Reactor Processes. Bioresource Technology*, v.101, n.1, p.26-33, 2010.
- ZUPANČIČ, G.D.; GRILC, V.; *Anaerobic Treatment and Biogas Production from Organic Waste, Management of Organic Waste*, Dr. Sunil Kumar (Ed.), ISBN: 978-953-307-925-7, InTech, 2012. Disponível em: “<http://www.intechopen.com/books/management-of-organic-waste/anaerobic-treatment-and-biogas-productionfrom-organic-wastes>.” Acessado em 4.11.2013.

Anexo A

Demais Trabalhos Publicados como Resultado da Tese de Doutorado

1. PRIEBE, G.P.S.; GUTTERRES, M.; MARCÍLIO, N.R.; Avaliação da Geração de Biogas em Aterros de Resíduos Sólidos da Indústria Coureira. In: XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010, Foz do Iguaçu. Anais do XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2010.
2. PRIEBE, G. P. S.; MARCÍLIO, N.R.; GUTTERRES, M.; *Landfill Gas Generation of Final Leather Wastes Disposal*. In: XXXI Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemists Societies, 2011, Valência. Anais do XXXI International Union of Leather Technologists and Chemists Societies, 2011.
3. PRIEBE, G.P.S.; MARCÍLIO, N.R.; KIPPER, E.; GUSMAO, A.L.; GUTTERRES, M.; *Biogas Production from Leather Industry Wastes*. In: XXXII Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemists Societies, 2013, Istanbul. Anais do XXXII Congress of The International Union of Leather Technologists and Chemists Societies, 2013.
4. ANJOS, P.S.; PRIEBE, G.P.S.; CORCAO, G.; GUTTERRES, M.; *Isolation, Characterization and Effects of Inhibitors on Bacteria Producing Biogas from Tannery Sludge*. In: XXXII Congress of the International Union of Leather Technicians and Chemists Societies, 2013, Istanbul. Anais do XXXII Congress of the International Union of Leather Technicians and Chemists Societies, 2013.
5. PRIEBE, G.P.S.; KIPPER, E.; MARCÍLIO, N.R.; GUTTERRES, M.; Monitoramento experimental da geração de. In: XVIII Congresso da Federação Latino Americana dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, 2012, Montevideo. Anais do XVIII Congresso da Federação Latino Americana dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, 2012.

6. AGUSTINI, C.B.; DUARTE NETO, W.L.; PRIEBE, G.P.S.; COSTA, M.; GUTTERRES, M.; Isolamento de Arqueas e Bactérias Anaeróbias em Meios Residuais de Curtumes. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - Cobeq, 2014, Florianópolis, SC. Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - Cobeq, 2014.
7. AGUSTINI, C.B.; DUARTE NETO, W.L.; PRIEBE, G.P.S.; COSTA, M.; GUTTERRES, M.; *Leather Solid Waste Biodegradation and Manipulation of Methanogens Chromium Resistant Microorganisms*. Artigo aceito para publicação no periódico *Journal of the American Leather Chemists Association – JALCA*, 2016.
8. KIPPER, E.; PRIEBE, G.P.S.; MARCÍLIO, N.R.; GUSMAO, A.L.; GUTTERRES, M.; *Biogas Production by Biodegradation of Wet-Blue Leather Shavings Pretreated with Enzymes*. Artigo em processo de revisão, a ser submetido para publicação em periódico ainda em 2016.

Anexo B

Cromatografia Gasosa

A Cromatografia Gasosa é um método físico de separação e análise de misturas formadas por compostos volatilizáveis ou gasosos. A cromatografia gasosa em seu princípio foi dividida em duas categorias principais: cromatografia gás-líquido (CGL), neste caso, ocorre a partição de uma amostra entre uma fase gasosa móvel e uma camada delgada de líquido (fase estacionária) não volátil que recobre a superfície de um suporte inerte, e a cromatografia gás-sólido (CGS) que emprega um sólido com elevada área superficial como fase estacionária. Atualmente, como a grande maioria das aplicações atuais é de CGL, essa terminologia foi abandonada, empregando-se, apenas, cromatografia gasosa (AQUINO NETO, 2003).

Trata-se, hoje, de uma técnica indispensável à pesquisa, desenvolvimento, ou simples controle de qualidade, em uma grande variedade de áreas da Ciência, como a Química, Medicina, a extração e prospecção de petróleo, o monitoramento de pesticidas e agrotóxicos, entre outras. De particular importância na rápida popularização da técnica encontra-se, sem dúvida, a simplicidade de uso, aplicabilidade a uma ampla gama de situações e substratos aliada a uma notável capacidade de separação, particularmente útil na abordagem de misturas complexas (PEREIRA e AQUINO, 1999).

Em cromatografia gasosa, a separação de compostos é realizada em função da volatilidade relativa dos compostos, ou seja, os analitos a serem separados devem apresentar uma razoável pressão de vapor à temperatura de separação. O aumento do caráter iônico do analito, e consequente diminuição da volatilidade, reduz o potencial de separação via cromatografia gasosa.

A fase estacionária pode ser um sólido adsorvente ou, mais comumente, um filme líquido (líquido pouco volátil), suportado sobre um sólido inerte na forma de grânulos ou sobre a parede de um tubo de sílica fundida. Na cromatografia gasosa os dois fatores predominantes na separação

dos constituintes de uma amostra são: a interação entre os componentes da amostra com a fase estacionária (quanto maior interação dos constituintes com a fase estacionária, maior o tempo de retenção no interior da coluna e melhor a separação) e a volatilidade (quanto mais volátil a substância, mais rapidamente ela é vaporizada e maior a sua velocidade de passagem pelo sistema).

As substâncias dissolvidas no gás de arraste e separadas no interior da coluna são analisadas continuamente ao final do sistema por um detector (dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído). O registro do sinal elétrico em função do tempo é denominado cromatograma, um gráfico no qual as substâncias são observadas como picos de potencial, sendo as áreas proporcionais às frações mássicas dos componentes da mistura.

B.1. Injetores

Em um cromatógrafo gasoso a seção do equipamento responsável pela introdução da amostra no sistema denomina-se injetor. Trata-se de um receptáculo conectado à coluna cromatográfica e à alimentação de gás de arraste no qual a amostra é inserida e volatilizada. Quando a amostra a ser analisada é um gás a temperatura ambiente, o injetor não necessita, necessariamente, ser aquecido, uma vez que a amostra já se encontra vaporizada.

O injetor contém um orifício com um septo, geralmente de borracha de silicone, no qual as amostras na forma líquida ou gasosa são injetadas pelo emprego de seringas, microseringas ou válvulas. As seringas são construídas, em sua maioria, em vidro com embolo de aço inoxidável e vedação em material inerte aos componentes da mistura a ser injetada. A temperatura do injetor deve situar-se acima do ponto de ebulição dos compostos presentes na amostra, a fim de que ocorra uma volatilização completa e instantânea dos mesmos, ou seja, a injeção deve aproximar-se ao máximo da forma de pulso a fim de evitar o alargamento dos picos de detecção. Caso a temperatura empregada seja excessivamente alta é possível que ocorra a decomposição da amostra.

Segundo Lanças (1993), as quantidades de amostra a serem injetadas na coluna dependem do tipo de coluna e do detector a ser empregado. No caso de colunas empacotadas são utilizados, tipicamente, volumes de 0,1 μL a 1,0 L. Cabe lembrar que para a obtenção de picos em formato ideal e maximização da resolução, deve-se empregar o menor volume possível de amostra. Volumes elevados de amostra podem comprometer os resultados pelo alargamento dos picos ou pela saturação da coluna cromatográfica.

Para a cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR), os volumes de injeção devem ser da ordem de nanolitros. Entretanto, em virtude da dificuldade de medir volumes tão pequenos

com boa precisão, injetores são comumente dotados de "divisores de fluxo" os quais permitem que apenas uma fração do volume injetado chegue à coluna (tipicamente entre 1/10 e 1/300), sendo o restante descartado (sistema "split/splitless").

Injetores típicos possuem temperatura programável, ou seja, aquecimento e resfriamento programável da câmara de vaporização. Tal recurso permite grandes benefícios no que se refere a separação de misturas contendo compostos com diferenças significativas em termos de temperatura de ebulição.

B.2. Colunas cromatográficas

Na cromatografia gasosa o elemento responsável pela separação dos componentes da amostra é a coluna, na qual está suportada a fase estacionária. Existem duas geometrias básicas de colunas, a saber: colunas empacotadas (ou recheadas) e colunas capilares.

Em colunas capilares a fase estacionária é depositada na forma de um filme delgado sobre a superfície interna de um tubo capilar feito de aço, vidro ou sílica fundida. Sua principal vantagem sobre as colunas empacotadas é que, pelo fato de serem tubos muito finos, podem-se confeccionar colunas de comprimentos bastante longos. Tendo em vista que um maior comprimento representa um maior número de pratos teóricos de equilíbrio, colunas capilares apresentam uma maior eficiência de separação frente a colunas empacotadas. Em geral são encontradas colunas capilares de poucos metros até 100 m de comprimento, sendo que a sílica fundida é atualmente o material preferido pelas suas características de flexibilidade e estabilidade química.

As características construtivas mais importantes no caso de colunas capilares são: o diâmetro interno e a espessura do filme da fase estacionária. Quanto menor o diâmetro da coluna, maior a sua eficiência, porém, colunas muito finas suportam filmes menos espessos de fase estacionária, tornando-as menos seletivas. Tipicamente, os diâmetros internos variam entre 0,1 e 0,5 mm. Via de regra, fases estacionárias com estruturas similares às da amostra dissolverão melhor seus constituintes, provendo melhor seletividade e separação. Fases polares têm maior afinidade com compostos polares, fases menos polares possuem menor afinidade e a separação é dada basicamente por diferenças nas temperaturas de ebulição dos componentes.

Nas colunas empacotadas, a fase estacionária é depositada sob a forma de um filme fino e uniforme sobre partículas de um suporte adequado. O suporte deve ser um sólido poroso com grande área superficial, inerte e de boa resistência mecânica. O tamanho das partículas e dos poros deve ser o mais uniforme possível. O material mais empregado como suporte é a diatomita, terras diatomáceas, compostos principalmente de SiO₂ amorfa e traços de óxidos metálicos. Muitas

vezes, o material é submetido a tratamentos químicos a fim de diminuir a sua atividade superficial, tornando-o inerte.

Segundo Holler (2009), as dimensões das colunas empacotadas é bastante variável. Tipicamente são utilizadas colunas com diâmetros internos de 1 a 4 mm e comprimentos de 1 a 5m. O aumento do comprimento da coluna permite uma maior eficiência de separação, entretanto, o tempo de análise é afetado sobremaneira. Colunas muito longas oferecem uma resistência muito alta à passagem do gás de arraste, exigindo pressões excessivamente altas.

B.3. Detectores

Os equipamentos responsáveis pela detecção dos compostos químicos situam-se na saída da coluna de separação e sua função é a de identificar e/ou quantificar, mesmo em pequenas quantidades, os compostos separados na coluna cromatográfica e que se encontram diluídos na corrente de gás de arraste que elui da coluna. O sinal de saída do detector é enviado a um registrador ou sistema de coleta de dados tal como um integrador ou um computador pessoal que, finalmente, traça o gráfico denominado cromatograma. O tipo de detector a ser utilizado em determinada análise depende das características dos compostos presentes na amostra e dos relativos níveis de concentração (AQUINO NETO, 2003).

Existem, entretanto, algumas características básicas comuns para descrição do seu desempenho, ou seja:

Seletividade: Existem detectores que apresentam resposta para qualquer substância diferente do gás de arraste. Tais detectores são chamados universais. Porém, em sua maioria, os detectores apresentam respostas de amplitude satisfatória somente a compostos que contenham um determinado tipo de estrutura e/ou elemento químico em sua estrutura (detectores específicos). Entre estes dois extremos, certos detectores respondem a determinadas classes de compostos (detectores seletivos);

Ruído: São oscilações do sinal de resposta, observados na linha base do cromatograma (resposta do detector para o gás de arraste unicamente). Suas causas podem ser variadas e tem sua origem em problemas eletrônicos, impurezas e sujeiras nos gases e no detector. Por melhor que seja o funcionamento do sistema, o ruído está sempre presente;

Tipo de Resposta: Refere-se ao tipo de sinal apresentado pelo detector. O sinal pode apresentar-se como sendo proporcional à concentração de soluto na corrente de gás, ou em outros casos, proporcional à taxa mássica de entrada de soluto no detector. Tal comportamento é dependente do mecanismo de funcionamento de cada detector especificamente.

Quantidade Mínima Detectável (QMD): Está relacionada à quantidade mínima de um composto suficiente para gerar um sinal com intensidade de duas vezes o valor do ruído. É uma característica intrínseca do detector e quanto menor o valor da QMD, mais sensível será o detector;

Fator de Resposta: Refere-se à intensidade do sinal gerado por uma determinada massa de soluto. Depende do detector em questão e do composto estudado. Pode ser visualizado como a inclinação da reta que correlaciona o sinal de resposta com a concentração de um soluto numa curva de calibração. Maiores fatores de resposta pressupõem uma análise quantitativa mais confiável;

Faixa Linear Dinâmica: Caracteriza-se pela região na qual o fator de resposta mantém-se constante frente a variações na concentração do soluto, ou seja, a curva de calibração mantém-se linear.

Os dois detectores mais comumente empregados em cromatografia gasosa são: o Detector por Condutividade Térmica (TCD) e o Detector por Ionização em Chama (FID).

B.4. Análises Quantitativas

O princípio básico da quantificação é a proporcionalidade entre as áreas dos picos registradas no cromatograma e a concentração do composto presente na amostra. Desta forma, é fundamental que a medida das áreas dos picos seja a mais exata e reprodutível possível, a fim de garantir a confiabilidade da análise.

A determinação das áreas dos picos pode ser realizada de forma manual ou através de integradores eletrônicos. No caso do procedimento manual a área dos picos pode ser determinada planimetricamente ou por triangulação. O procedimento mais adotado nesse caso consiste em supor que o pico cromatográfico se aproxima de um triângulo isósceles. Faz-se a medida da altura do pico (h) e a sua largura de base (W_b) ou à meia-altura (W_h), e calcula-se a área pelas fórmulas usadas para cálculo de área de triângulo:

$$A = \frac{h \cdot W_b}{2} \quad \text{ou} \quad A = h \cdot W_h \quad (\text{B.1})$$

A conveniência da utilização de uma ou outra forma é dependente da largura do pico e de sua assimetria. Em casos em que os picos sejam estreitos e simétricos é possível a substituição da área pela altura do pico como uma boa aproximação.

Integradores eletrônicos são dispositivos baseados em microprocessadores que coletam o sinal cromatográfico, digitalizam-no, detectam a presença de picos e calculam a sua área.

Integradores são muito mais precisos e rápidos que qualquer método manual de medida, desde que empregados convenientemente.

Independentemente da maneira empregada na medição das áreas dos picos, o procedimento usual em uma análise quantitativa por cromatografia gasosa envolve a obtenção do cromatograma da amostra, a medida da área dos picos de interesse e o cálculo da concentração correspondente a cada um dos compostos presentes. O cálculo das concentrações deve ser realizado pelo emprego de uma curva de calibração na qual é observada a correlação entre a área do pico e a concentração do composto na amostra.

A curva de calibração deve ser obtida através de análises cromatográficas de padrões contendo concentrações conhecidas dos compostos de interesse. Para cada composto deve ser construída uma curva de calibração específica, uma vez que a resposta do detector nem sempre é a mesma para diferentes substâncias.

O esquema geral proposto acima é denominado padronização externa. Em função da dificuldade de obtenção de uma boa reprodutibilidade entre diversas corridas cromatográficas o mesmo é recomendado juntamente com repetições dos pontos visando à diminuição da imprecisão e inexatidão. Com a finalidade de contornar tais problemas, pode-se usar o método chamado de padronização interna. Este procedimento consiste na adição uma quantidade conhecida de um composto que seja separável dos componentes da amostra (padrão interno). Sendo a concentração do padrão interno igual em todas as soluções, tanto de amostras quanto de soluções padrão, a área do pico correspondente deve ser sempre a mesma. Este comportamento permite a correção dos picos referentes à amostra e padrões a partir da área correspondente ao padrão interno, eliminando interferências diversas advindas de deficiências na injeção das soluções.

Outra forma de quantificação de compostos por cromatografia, especialmente nos casos em que apenas a composição relativa é necessária, parte da normalização de áreas. Nesses casos, utilizam-se soluções padrão contendo concentrações conhecidas dos compostos de interesse e realiza-se o cálculo das sensibilidades relativas. Para o caso específico de detectores por condutividade térmica, a sensibilidade denomina-se Resposta Térmica (RT), que pode ser obtida através da razão entre a área obtida no cromatograma e a massa ou número de mols do composto na mistura padrão.

Para o caso de amostras gasosas é bastante comum a utilização do método de normalização de áreas. Trabalhos como o realizado por Dietz (1967) permitem a verificação da qualidade e das faixas de validade dos valores obtidos experimentalmente com valores medidos previamente. Os valores de sensibilidade relativa obtidos pelo autor citado, para detectores por condutividade térmica (TCD), são apresentados na Tabela A.1.

Tabela B.1: Fatores de resposta para detectores por condutividade térmica (TCD)

Composto	Massa Molar	Resposta térmica
Metano	16	35,7
Nitrogênio	28	42
Oxigênio	32	40
Dióxido de carbono	44	48

Fonte: Dietz (1967)

As áreas correspondentes aos compostos de interesse obtidas nos cromatogramas em cada coluna são divididas pela relativa resposta térmica (RT) do composto em questão a fim de obter-se as áreas reais. Essas últimas (áreas reais) correspondem à concentração molar dos compostos quando divididas pela soma das áreas obtidas no cromatograma.

A determinação das frações molares compensadas pelas respostas térmicas dos compostos de interesse pode ser realizada através do percentual da área total, como pode ser observado na Equação 2.

$$\%Gas_i = \frac{A_i / RT_i}{\sum A_j / RT_j} \times 100 \quad (B.2)$$

Onde:

$\%Gas_i$ = fração molar do composto de interesse;

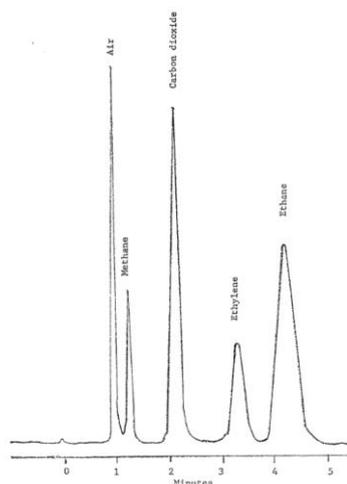
A_i = área do pico cromatográfico relativo ao composto de interesse;

RT_i = resposta térmica referente ao gás de interesse;

A_j = área do pico cromatográfico referente a cada um dos gases presentes no cromatograma;

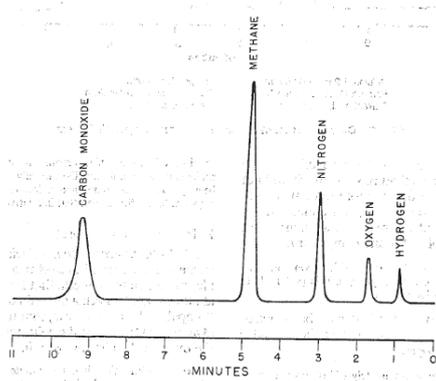
RT_j = resposta térmica referente a cada um dos gases presentes no cromatograma.

A Figura A.1 apresenta um cromatograma típico de uma mistura de gases com concentrações próximas às do biogás.



Coluna: 1,2 m X 6,35 mm
Porapak Q, 50 a 80 mesh
Corrente no detector: 225 mA

Temperatura: 40 °C
Vazão: 50 mL Hélio
Amostra: 0,5 mL



Peneira Molecular 13X, 14 a 30 mesh
Coluna: 2 m X 6 mm Vazão: 60 mL/min Hélio
Temperatura: 35 °C Amostra: 0,5 mL

Figura B.1: Cromatogramas característicos para compostos presentes no biogás

Vale a pena salientar que a utilização das respostas térmicas para determinação das frações molares não é válida para quantificação individual dos compostos. Se o interesse for a quantificação individual dos mesmos, faz-se necessária a construção de curvas de calibração para cada gás.