



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



Biodegradação Anaeróbia de Gelatina e Resíduos Sólidos de Curtumes

Autor: Rafael de Sousa Marchese

Orientadora: Profa. Dra. Mariliz Gutterres

Coorientadora: MSc. Caroline Borges Agustini

Porto Alegre, julho de 2017

Agradecimentos

A Deus, pela vida, inteligência e todas as oportunidades que surgiram ao longo desta caminhada.

À família – Carlinho, Dulce e Tadeu – pelo carinho e compreensão ao longo desses anos, cujo apoio emocional e financeiro foi essencial para conclusão desta etapa.

À professora Mariliz Gutterres, pelo acolhimento, confiança e oportunidade de desenvolvimento deste trabalho no LACOURO.

À coorientadora Caroline Agustini, pelos ensinamentos, orientação e tempo tomado ao longo deste semestre.

Aos bolsistas Amanda Jasper e Guilherme Rolim, pelo auxílio com as análises no laboratório.

À UFRGS e ao DEQUI, pela oportunidade de desenvolvimento e educação de excelência.

Ao Dr. Cleiton Porciúncula e ao CNPq, pela oportunidade e apoio financeiro em pesquisa de iniciação científica durante o curso.

Aos colegas da Multilab, em especial, Bruna Nicolini e Marina Botelho, pelo acolhimento e aprendizado durante o estágio na indústria.

Ao programa “Ciência sem Fronteiras” do governo federal, e à *University of Strathclyde*, pela incrível experiência pessoal e profissional de um ano de intercâmbio.

Por fim, agradeço a todos os colegas e amigos que me acompanharam durante esses anos de estudo, dentro ou fora das aulas, sem vocês essa jornada teria sido muito mais difícil.

Resumo

O aumento da população causa maior demanda pelo consumo de diversos produtos, entre eles a carne animal. A industrialização possibilita o atendimento das diferentes demandas da população, no entanto, grandes quantidades de resíduos (sólidos e líquidos) são geradas, criando um desafio ambiental. Os resíduos sólidos da indústria de carnes são ricos em proteínas (colágeno), com grande potencial de reaproveitamento por meio de outros processos industriais como a transformação de peles em couro e gelatina, que também produzem seus resíduos. Nesse contexto, a digestão anaeróbia apresenta-se como uma alternativa de tratamento, visto que é capaz de atender não apenas o tratamento e destinação de resíduos sólidos, como também a dependência de combustíveis fósseis pela geração de energia renovável. No presente trabalho, foi avaliada a degradação anaeróbia de gelatina em conjunto com um resíduo sólido de curtume – lodo de uma estação de tratamento de efluentes de um curtume, em ensaios controlados de misturas desses resíduos. Para a avaliação da eficácia, a variação de parâmetros como volume e composição do biogás gerado, conteúdo de sólidos voláteis, demanda biológica de oxigênio, carbono orgânico total, carbono inorgânico, nitrogênio total, pH e a presença de corantes alimentícios na gelatina foram examinados antes e após o processo. Os resultados comprovaram o estabelecimento da digestão anaeróbia, pela presença de metano no biogás. No entanto, os resultados também evidenciaram uma forte inibição das etapas finais do processo, já que o conteúdo de matéria orgânica aumentou sem a devida compensação em formação gasosa. Os prováveis motivos para a inibição dos microrganismos metanogênicos, com consequente ineficiência, são as características do lodo, a baixa relação entre carbono e nitrogênio da mistura de substratos e o tempo reduzido de estudo. Os corantes alimentícios do tipo azo (Amarelo Crepúsculo FCF e Bordeaux S.) exerceram influência significativa apenas para redução de cor, em que o ensaio sem corante (SC) apresentou uma redução na resposta espectrofotométrica de 79 e 89 %, avaliados em 480 e 521 nm, respectivamente, em comparação com 12 e 6 % demonstrados pelo ensaio com corante (CC).

Palavras-chave: Gelatina, Lodo de Curtumes, Corantes Azo, Digestão Anaeróbia, Biogás.

Abstract

The increase in population causes an increasing demand for consumption of several products, including meat. The industrialization allows the overcoming of different demands from population; however, large quantities of wastes (solid and liquid) are generated, creating an environmental challenge. The solid wastes from meat industry are rich in protein (collagen), with high potential of reuse by other industrial processes like the transformation of hides in leather and gelatine, which has its own wastes. In this context, anaerobic digestion appears as an alternative treatment, since it is capable of overcoming not only the treatment and destination of solid wastes, but also the relying on fossil fuels by the generation of renewable energy. At the present work it was evaluated the anaerobic degradation of gelatine mixed with tannery solid waste — sludge from wastewater treatment plant of a tannery, in controlled essays of mixtures of these wastes. In order to evaluate effectiveness, the variation of parameters like volume and composition of biogas generated, volatile solids content, biological oxygen demand, total organic carbon, inorganic carbon, total nitrogen, pH and the presence of food dyes in gelatine were examined prior and after the process. The results proved the establishment of anaerobic digestion, by the presence of methane in biogas. Nevertheless, the results also evidenced a strong inhibition of the final steps of the process, since the organic content increased without the concomitant increase of gaseous formation. The reasons for inhibition of methanogenic microorganisms, with inefficiency as result, probably are the sludge characteristics, the low ratio of carbon and nitrogen of the substrates mixture and the reduced time of study. The azo food dyes (Yellow Sunset FCF and Bordeaux S.) exercised significant influence only in colour reduction, in which the essay without dye (SC) showed a reduction in the spectrophotometric answer of 79 and 89 %, evaluated in 480 and 521 nm, respectively, compared with 12 and 6 % exhibited by the essay with dye (CC).

Key-words: Gelatine, Tannery Sludge, Azo Dyes, Anaerobic Digestion, Biogas.

Lista de Figuras

FIGURA 1 – HIERARQUIA DA ESTRUTURA DE COLÁGENO NA PELE.	2
FIGURA 2 – MERCADO DE GELATINA NORTE-AMERICANO DE 2013 A 2024.	4
FIGURA 3 – FLUXOGRAMA DAS PRINCIPAIS OPERAÇÕES DE UMA INDÚSTRIA PRODUTORA DE GELATINA.	5
FIGURA 4 – PERFIL DE EXPORTAÇÕES BRASILEIRAS DE COUROS E PELES DE JANEIRO A ABRIL DE 2017.	8
FIGURA 5 – PRINCIPAIS DESTINOS E ORIGENS DE EXPORTAÇÕES BRASILEIRAS DE COUROS E PELES DE JANEIRO A ABRIL DE 2017. ...	8
FIGURA 6 – FLUXOGRAMA DAS OPERAÇÕES DE RIBEIRA E CURTIMENTO.	9
FIGURA 7 – ESTRUTURA DOS CORANTES ALIMENTÍCIOS AMARELO CREPÚSCULO FCF E AMARANTO.	11
FIGURA 8 – ESQUEMA ILUSTRATIVO DA SEQUÊNCIA DE ETAPAS E MICRORGANISMOS ENVOLVIDOS NA DIGESTÃO ANAERÓBIA.	14
FIGURA 9 – MODELO ESQUEMÁTICO DO BIORREATOR UTILIZADO NOS EXPERIMENTOS.	18
FIGURA 10 – DISPOSITIVO PARA MEDIR VOLUME DE BIOGÁS GERADO.	19
FIGURA 11 – PRODUÇÃO ACUMULADA DE BIOGÁS PARA OS ENSAIOS SEM CORANTE (SC) E COM CORANTE (CC).	21
FIGURA 12 – FRAÇÃO DE METANO NO BIOGÁS PARA OS ENSAIOS SEM CORANTE (SC) E COM CORANTE (CC).	21
FIGURA 13 – VALOR MÉDIO DE CONTEÚDO DE CARBONO ORGÂNICO, INORGÂNICO E NITROGÊNIO DISSOLVIDO, ANTES E APÓS A BIODEGRADAÇÃO, PARA OS ENSAIOS SEM CORANTE (SC) E COM CORANTE (CC).	23
FIGURA 14 – FRAÇÃO DE SÓLIDOS VOLÁTEIS (SUSPENSOS E DISSOLVIDOS) EM RELAÇÃO AO TOTAL DE SÓLIDOS, ANTES E APÓS A BIODEGRADAÇÃO, PARA OS ENSAIOS SEM CORANTE (SC) E COM CORANTE (CC).	24
FIGURA 15 – FOTOS DOS ENSAIOS ANTES E APÓS A BIODEGRADAÇÃO: (A) (SC) ANTES; (B) (SC) APÓS; (C) (CC) ANTES; (D) (CC) APÓS.	25

Lista de Tabelas

TABELA 1 – CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS SÓLIDOS (LODO) PROVENIENTES DO PROCESSO BIOLÓGICO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES NA FABRICAÇÃO DE GELATINA.	6
TABELA 2 – BENEFÍCIOS E LIMITAÇÕES DO PROCESSO DE DIGESTÃO ANAERÓBIA.	13
TABELA 3 – PROJETO DOS EXPERIMENTOS DE BIODEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DE GELATINA E LODO DE RIBEIRA.	17
TABELA 4 – RESULTADOS DE DEMANDA BIOLÓGICA DE OXIGÊNIO (DBO) PARA OS ENSAIOS SEM CORANTE (SC) E COM CORANTE (CC), ANTES E APÓS A BIODEGRADAÇÃO.	23
TABELA 5 – VALORES DE PH PARA OS ENSAIOS SEM CORANTE (SC) E COM CORANTE (CC), ANTES E APÓS A BIODEGRADAÇÃO.	24
TABELA 6 – ABSORBÂNCIAS PARA OS ENSAIOS SEM CORANTE (SC) E COM CORANTE (CC), ANTES E APÓS A BIODEGRADAÇÃO, EM 480 E 521 HM, DILUÍDAS A 1:2.	24
TABELA 7 – ABSORBÂNCIAS PARA AS GELATINAS PURAS, INCOLOR E VERMELHA, EM 480 E 521 HM, DILUÍDAS A 1:1000.	26

Lista de Abreviaturas e Siglas

CC	Com Corante
C/N	Carbono / Nitrogênio
DA	Digestão anaeróbia
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Efluente
FOB	<i>Free on Board</i>
IC	<i>Inorganic Carbon</i> (Carbono Inorgânico)
NBR	Norma Brasileira aprovada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas
SC	Sem Corante
SS	Sólidos Suspensos
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
TN	<i>Total Nitrogen</i> (Nitrogênio Total)
TOC	<i>Total Organic Carbon</i> (Carbono Orgânico Total)
UV/Vis	Ultravioleta / Visível

Sumário

AGRADECIMENTOS	II
RESUMO	III
ABSTRACT	IV
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS	VI
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	VII
SUMÁRIO	VIII
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 COLÁGENO	2
2.2 GELATINA	3
2.2.1 <i>Importância e Utilização</i>	3
2.2.2 <i>Mercado</i>	4
2.2.3 <i>Processo de Produção</i>	4
2.2.4 <i>Resíduos</i>	6
2.3 COURO	7
2.3.1 <i>Importância e Utilização</i>	7
2.3.2 <i>Mercado</i>	7
2.3.3 <i>Processo de Produção</i>	8
2.3.4 <i>Resíduos</i>	10
2.4 CORANTES	11
2.5 TRATAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS	12
2.5.1 <i>Digestão Anaeróbia</i>	12
2.5.1.1 <i>Biogás</i>	13
2.5.1.2 <i>Etapas e Microrganismos Envolvidos na Digestão Anaeróbia</i>	14
2.5.1.3 <i>Fatores que Influenciam a Digestão Anaeróbia</i>	15
3 MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1 ANÁLISES DO CONTEÚDO GASOSO	18
3.1.1 <i>Volume do Biogás</i>	18
3.1.2 <i>Composição do biogás</i>	19
3.2 ANÁLISES DO CONTEÚDO SÓLIDO	19
3.2.1 <i>Sólidos Voláteis</i>	19
3.2.2 <i>Demanda Biológica de Oxigênio (DBO)</i>	20
3.2.3 <i>Carbono Orgânico Total, Inorgânico e Nitrogênio Total</i>	20
3.2.4 <i>pH</i>	20
3.2.5 <i>Concentração de Corantes</i>	20
4 RESULTADOS	21
4.1 EFICÁCIA DA DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA DA GELATINA COM LODO	21
4.2 INFLUÊNCIA DOS CORANTES SOBRE A DEGRADAÇÃO ANAERÓBIA	24
5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	27
6 REFERÊNCIAS	29

1 Introdução

O consumo mundial de carne tem aumentado nos últimos anos, impulsionado pelo crescimento da população e aumento do consumo por pessoa. As principais contribuições são de ordem econômica e cultural, com a globalização da cadeia de alimentos, urbanização e mudança de hábitos alimentares. Dessa forma, a produção e o consumo de carnes afetam os três pilares da sustentabilidade: a economia, a sociedade e o meio ambiente.

A indústria da carne gera grandes quantidades de produtos secundários, tais como, sangue, ossos, aparas de carne, tecidos gordurosos, pele, entre outros. Embora parte destes possa ser aplicada diretamente como alimento, de acordo com tradições locais, a maioria acrescenta custos para ser tratada e disposta corretamente. Esses custos podem ser amenizados pelo aproveitamento desses subprodutos, transformando-os em produtos de maior valor agregado.

Esse é o caso de peles, subprodutos de frigoríficos, que não são utilizados diretamente na alimentação e ricas em colágeno, principal matéria-prima para a produção de couro e gelatina. Entretanto, o aproveitamento de peles também é responsável pela geração de resíduos líquidos e sólidos que, por sua vez, requerem tratamento e destinação.

Em especial, há grande potencial no gerenciamento de resíduos sólidos, já que estes são frequentemente dispostos em aterros. A lei da política nacional de resíduos sólidos prevê o reconhecimento do resíduo como bem econômico e de valor social, gerador de trabalho e renda, e promotor de cidadania (Brasil, 2010). De fato, a aplicação de tecnologia adequada no tratamento de resíduos minimiza o uso de recursos naturais e comprometimento do meio ambiente, atende a legislação ambiental e ainda tem potencial para aumentar a competitividade, já que o aumento na eficiência do uso dos recursos afeta diretamente a lucratividade.

Embora demonstre limitações com relação a custo inicial, grandes volumes associados, necessidade de purificação do biogás e sensibilidade de microrganismos, a digestão anaeróbia (DA) é considerada promissora entre as diversas tecnologias existentes para tratamento de resíduos sólidos por apresentar as seguintes vantagens: aproveitamento energético, redução da quantidade final de resíduo e possibilidade de aproveitamento do resíduo sólido tratado como biofertilizante.

O sucesso dessa abordagem é especialmente importante, pois tem potencial não apenas no tratamento dos resíduos, mas também na geração de energia renovável, e consequente redução da dependência de combustíveis fósseis. Portanto, este trabalho tem por objetivo avaliar a eficácia da DA de misturas de gelatina com lodo de curtume, através da análise da variação de carga orgânica e inorgânica, antes e após o tratamento, além da quantificação do biogás produzido e seu teor de metano.

2 Revisão Bibliográfica

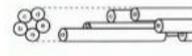
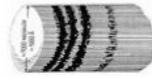
2.1 Colágeno

Em decorrência do abate de animais para obtenção de alimento (carne) são gerados subprodutos, como peles, ossos, gordura, sangue e vísceras, correspondendo a cerca de 68 % da massa de cordeiros, 52 % de porcos e 66 % de bovinos (Djekic e Tomasevic, 2016). Peles são particularmente importantes por serem constituídas principalmente por colágeno, matéria-prima amplamente utilizadas na confecção de artigos de couro e na produção de gelatina (Toldrá et al., 2016).

O termo colágeno engloba cerca de 27 proteínas, sendo o colágeno do tipo I o mais abundante (Gómez-Guillén et al., 2011). É encontrado principalmente em tecidos conectivos como pele, ossos e tendões, trata-se de proteína estrutural composta por três cadeias- α interligadas em forma de tripla hélice, estabilizada por ligações de hidrogênio entre cadeias (Ahmad et al., 2017).

A macromolécula de colágeno tipo I – também conhecida como tropocolágeno – possui sua unidade básica composta por cerca de 1.052 aminoácidos distribuídos em 3 cadeias de polipeptídeos (duas α_1 e uma α_2) de igual tamanho entrelaçadas em torno de um eixo comum, formando uma tripla hélice com 280 nm de comprimento e 1,4 nm de diâmetro. A associação com outras moléculas semelhantes dá origem às estruturas demonstradas na Figura 1 (Gutterres, 2008).

Figura 1 – Hierarquia da estrutura de colágeno na pele.

Estrutura do Colágeno		
Elemento Estrutural	Dimensões	Unidades formadoras
Aminoácidos	-	$H_2N-CHR-COOH$ (exceção para prolina e hidroxiprolina) R variável
Tripeptídeo	-	3 aminoácidos: Gli-X-Y
Cadeia polipeptídica	1052 aminoácidos	$(Gli-X-Y)_n$
Molécula de colágeno (Tropocolágeno ou hélice tripla)	Comprimento = 280 nm diâmetro = 1,4 nm	3 cadeias polipeptídicas formando hélice: 2 cadeias α_1 e 1 cadeia α_2 
Microfibrila	diâmetro = 4 nm	5 moléculas de colágeno alinhadas com deslocamentos longitudinais de 67 nm 
Fibrila	diâmetro = 100-200 nm	≈ 7000 moléculas de colágeno Estriação visível em microscópio eletrônico 
Fibra elementar	diâmetro = 2000 nm	200-1000 fibrilas
Feixe de fibras	Fibras (feixes) de 20 μm na camada papilar e de 200 μm na camada reticular	30-300 fibras elementares
Rede de fibras	Espessura da derme: 2-5 mm	Estrutura porosa de feixes de fibras

Fonte: (Gutterres, 2008).

Classificado como proteína fibrosa, o colágeno exhibe estrutura típica Gly-X-Y em que Gly representa o aminoácido glicina e X e Y são frequentemente prolina (Pro) e hidroxiprolina (Hyp), respectivamente (Ahmad et al., 2017). A molécula de colágeno possui massa molar de aproximadamente 300.000 Da (Da Silva e Penna, 2012).

O colágeno corresponde a até 30 % do total de proteínas em mamíferos e apresenta características especiais como: caráter anfótero; inchamento osmótico e liotrópico em condições ácidas ou básicas, respectivamente; retração a cerca de $\frac{1}{3}$ do comprimento original quando aquecido acima de 40 °C; reflexões de baixo ângulo em raios-X; e padrão típico de estriamento quando fibrilas são observadas em microscópio eletrônico (Gutterres, 2008).

2.2 Gelatina

2.2.1 Importância e Utilização

A gelatina, que é um biopolímero, é uma macromolécula natural de alta massa molar, cujas diferentes propriedades funcionais como ligação com água, formação de película, formação de espuma, habilidades de emulsão, a tornam muito versátil para indústria alimentícia, farmacêutica, cosmética e fotográfica (Ahmad et al., 2017). É um material insípido com excelente biocompatibilidade, biodegradabilidade e atóxico, cujo baixo custo e abundância facilitam seu uso em um grande número de aplicações (Etxabide et al., 2017).

A produção de gelatina ocorre por meio da hidrólise parcial do colágeno, principal constituinte de tecidos conectivos brancos, ossos e peles de animais (Amqizal et al., 2017). A estrutura do colágeno se desfaz com aquecimento, originando a substância quimicamente semelhante a este, chamada gelatina (Thakur et al., 2017). No entanto, sua estrutura é diferente, capacitando a formação de gel pelo aprisionamento de água entre cadeias polipeptídicas (Ahmad et al., 2017).

Partindo do colágeno do tipo I é possível a obtenção de colágeno parcialmente hidrolisado (gelatina) e de colágeno hidrolisado. Este último é produzido por hidrólise química e enzimática sob condições controladas, capaz de dissolver-se em água ou salmoura e não possui capacidade de formação de gel (Prestes et al., 2013), diferentemente da gelatina, que possui cerca de 10 % de suas moléculas não desnaturadas, permitindo uma reorganização parcial de sua estrutura (Ficai et al., 2013).

Os principais segmentos industriais que fazem uso da gelatina são a indústria de alimentos, farmacêutica e de filmes fotográficos (Thakur et al., 2017). No entanto, por se tratar de uma proteína completamente desnaturada, não serve como fonte de fibras nutritivas, sendo seu principal uso industrial restrito à formação de gel e emulsificação (Da Silva e Penna, 2012).

Não alergênica, a gelatina é usada em alimentos para dar estrutura, forma, viscosidade e espessamento. Atua como agente estabilizante, auxiliando na manutenção da textura (PB Leiner, 2013). Também pode ser usada para formação de filmes transparentes que confirmam proteção a alimentos contra desidratação, luz e oxigênio (Etxabide et al., 2017). A composição de uma gelatina comercial alimentar é de: 84 a 90 % de proteína; 8 a 12 % de água; e 2 a 4 % de sais minerais (Da Silveira, 2007).

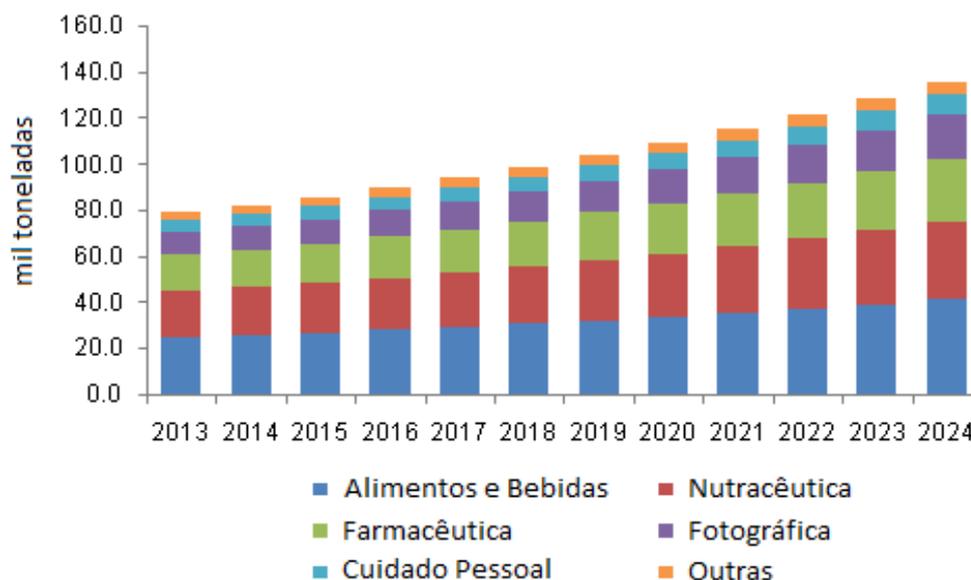
Além da alimentação e confecção de cápsulas para indústria farmacêutica, a gelatina é utilizada para outros fins técnicos, como em filmes fotográficos, colas, adesivos e tintas (Ribeiro, 2007). Também pode ser empregada no tratamento de água por adsorção, através de combinação com nanomateriais (Thakur et al., 2017), na restauração de livros danificados, em testes balísticos, fertilizantes, *pet food*, procedimentos cirúrgicos, e até em palitos de fósforo (Gelita, 2017a).

2.2.2 Mercado

Em 2007 o Brasil figurava como o provedor mundial de gelatina, com exportações correspondendo a cerca de 80 % da produção nacional, 25 mil toneladas anuais (Ribeiro, 2007). Nesse ano, as principais fontes para produção de gelatina no mercado mundial foram peles suína (49 %), bovina (29,4 %) e ossos (23,1 %) (Gómez-Guillén et al., 2011).

O mercado global de gelatina é concentrado em poucas empresas, incluindo a Rousselot, Capsugel Inc., Catalent Pharma Solutions, Gelita AG, PB Gelatin e Sterling. Com expectativa de crescimento, o comércio mundial de gelatina contabilizou 412,7 mil toneladas em 2015, sendo o setor de alimentos e bebidas o de maior demanda (29 %), seguido pelo farmacêutico (21 %). A pele suína foi a mais utilizada (40,6 %), e o maior mercado o europeu, responsável por 41,2 % da receita global (Grand View Research Inc., 2016). A Figura 2 apresenta a tendência do mercado de gelatina dos Estados Unidos em seus segmentos.

Figura 2 – Mercado de gelatina norte-americano de 2013 a 2024.



Adaptado de: (Grand View Research Inc., 2016).

2.2.3 Processo de Produção

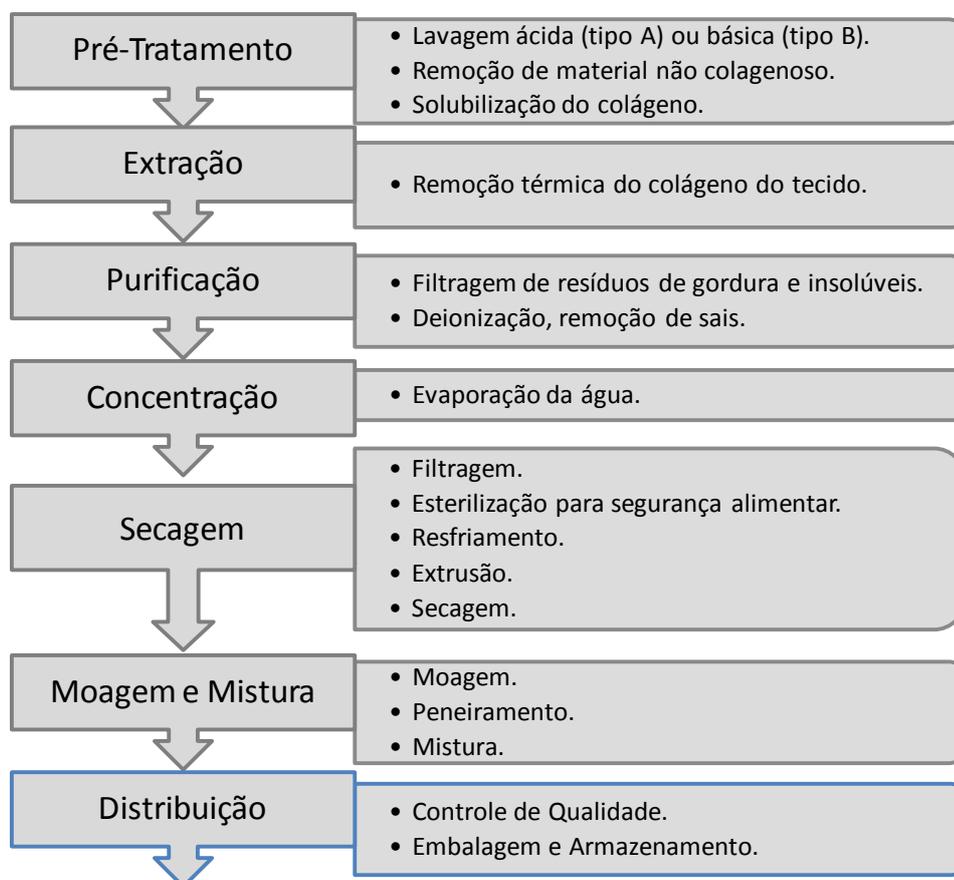
O processo de transformação do colágeno em gelatina é realizado por hidrólise ácida ou alcalina. A hidrólise ácida resulta em gelatina classificada como tipo A, apresentando ponto isoelétrico entre 7,0 e 9,0. Por outro lado, a hidrólise básica origina gelatina do tipo B, com ponto isoelétrico entre 4,7 e 5,5 (Prestes et al., 2013). O conhecimento do ponto isoelétrico é especialmente importante para mistura da gelatina com outros hidrocolóides, evitando a separação de fases (coacervação) (PB Leiner, 2013).

Independentemente do tipo de gelatina, o processo produtivo se resume a três etapas principais: remoção de material não colagenoso; hidrólise controlada; recuperação e secagem do produto final (Ahmad et al., 2017). Segundo a fabricante Gelita (2017b), podem ser definidas 6 etapas de produção, além da distribuição, representadas na Figura 3.

O pré-tratamento é um condicionamento em que são removidas gorduras e minerais por lavagem e imersão das peles em soluções adequadas, conforme o tipo de gelatina (Da Silveira, 2007). O seu objetivo principal é reduzir o material não colagenoso, promover inchamento adequado e solubilização do colágeno, quebrando algumas das ligações não covalentes. As ligações covalentes e de hidrogênio permanecem intactas, sendo desestabilizadas posteriormente por tratamento térmico (Gómez-Guillén et al., 2011). Peles suínas são tipicamente processadas por tratamento ácido (10 a 45 h), enquanto ossos e peles bovinas usualmente sofrem tratamento básico (30 a 100 dias) (Ahmad et al., 2017).

A extração térmica é a etapa responsável por remover o colágeno da pele animal, usualmente em processo de múltiplos estágios com aumento gradual de temperatura (5 a 10 °C). As peles sofrem lavagem contínua com água quente a cerca de 50 a 60 °C no primeiro estágio até o último com água em temperatura de ebulição (Ahmad et al., 2017). A solução resultante possui aproximadamente 6 % de gelatina (Gelita, 2017b).

Figura 3 – Fluxograma das principais operações de uma indústria produtora de gelatina.



Após a extração, a solução de gelatina passa por etapa de filtragem, a fim de remover vestígios de gordura e fibras insolúveis eventualmente presentes. A solução filtrada passa

ainda por colunas de troca iônica, em que resíduos minerais, como sais, são eliminados em um processo conhecido como deionização (Gelita, 2017b). A concentração da solução de gelatina ocorre em evaporadores de múltiplos estágios com ação de vácuo. A solução inicialmente com 5 % de gelatina passa para 25 % no segundo estágio e, por fim, concentra-se em 38 % no terceiro (Da Silveira, 2007).

Após a etapa de concentração, a solução passa novamente por filtros para remoção de partículas finas, passando em seguida por um esterilizador em alta temperatura (130 °C). O resfriamento ocorre em baixa temperatura, com a lavagem da solução, que toma a forma gelificada. Continuando o processo, a extrusão da gelatina ocorre contra uma tela de aço inoxidável, sendo o produto distribuído uniformemente sobre esteira para secagem, que acontece em câmara dividida em zonas (de 30 a 70 °C) por onde flui ar lavado e filtrado, com temperatura e umidade controladas (Da Silveira, 2007).

Por fim, ocorrem as etapas de moagem, peneiramento e mistura, conforme as características finais desejadas pelo cliente. O produto é embalado e submetido a testes para a liberação pelo controle de qualidade (Gelita, 2017b).

2.2.4 Resíduos

A fabricação de gelatina resulta em geração de grande quantidade de resíduo sólido, o qual não pode ser disposto diretamente no solo devido à sua elevada carga orgânica. Este resíduo é composto principalmente por gordura e fibra de origem animal, podendo corresponder a cerca de 2 toneladas por dia em uma empresa com 50 colaboradores e 54 mil m² (Ribeiro, 2007). A Tabela 1 apresenta um resumo das caracterizações dos resíduos obtidos industrialmente.

Em uma grande indústria produtora de gelatina, localizada em São Paulo, são processadas cerca de 100 toneladas de matéria-prima por dia, responsáveis pela obtenção diária de 14 toneladas do produto principal e de aproximadamente 80 m³ de lodo primário e 600 m³ de lodo biológico. Ambos apresentam alta umidade, o primeiro 95 %, e o segundo acima de 98 % (Guidi, 2012; Taniguchi, 2010).

Tabela 1 – Caracterização dos resíduos sólidos (lodo) provenientes do processo biológico de tratamento de efluentes na fabricação de gelatina.

Componente	Unidade	Resíduo Sólido ^a	Resíduo Sólido ^b	Resíduo Sólido ^c
pH em água	-	9,5	8,01 ± 0,25	8,2
Carbono Orgânico Total	(%)	25,0	-	14,7
Nitrogênio Total	(%)	9,5	-	7
C/N	-	2,63	-	2,1
Sólidos Totais	(mg/L)	-	12.480 ± 2.977	-
Sólidos Voláteis Totais	(mg/L)	-	5.487 ± 1.245	-
DQO _{Total}	(mg/L)	-	8.361 ± 2.431	-
DQO _{Solúvel}	(mg/L)	-	643 ± 259	-
DQO _{Solúvel} / DQO _{Total}	(%)	-	8,1 ± 3,3	-

Fonte:

^a(Ribeiro, 2007).

^b(Da Silveira, 2007).

^c(Guidi, 2012).

Durante a fabricação de gelatina, são consumidos cerca de 240 m³ de água por tonelada de produto, podendo ser produzidos cerca de 4.000 m³ de efluente por dia. O efluente é caracterizado por conter alto nível de óleos e graxas, reduzindo a eficiência de reatores anaeróbios. O tratamento do efluente líquido pode converter um problema de poluição hídrica em problema de disposição de resíduos sólidos (Da Silveira, 2007).

Em um efluente de uma indústria de gelatina foram encontrados 0,01 kg de gordura e 0,09 kg de proteínas por quilograma de matéria-prima. Em 2008, o valor de proteína não aproveitada diariamente nessa indústria foi de 4.460 kg (Valencia, Mónica et al., 2011).

De acordo com Da Silveira (2007), resíduos sólidos da gelatina (fibra animal e lodo biológico) são armazenados e enviados à compostagem, para tratamento e disposição final como fertilizante. Para legislação brasileira, o composto a ser comercializado como fertilizante orgânico bioestabilizado deve possuir pH superior a 6,0 e relação C/N inferior a 18,0 (Ribeiro, 2007). Taniguchi (2010) também afirma que o material sólido, retido no pré-tratamento (gradeamento), é encaminhado para compostagem, já o excesso do lodo biológico, oriundo da lagoa aeróbia, é descartado em solo.

No entanto, a disposição dos resíduos sólidos em lavouras tem sido inadequada, sem critério técnico, descartando-se material orgânico sem o devido conhecimento de composição química, nutrientes e inter-relação com o solo (Ribeiro, 2007), embora as concentrações de nitrogênio presentes no lodo favoreçam o seu uso na fertilização de solos (Guidi, 2012).

2.3 Couro

2.3.1 Importância e Utilização

A produção de couro compreende a transformação de peles putrescíveis em material estabilizado, que apresenta menor permeabilidade a água, maior resistência à abrasão, elevada estabilidade térmica e resistência a ataques de microrganismos. É descrito como o primeiro processo de manufatura humana (Falcão e Araújo, 2011).

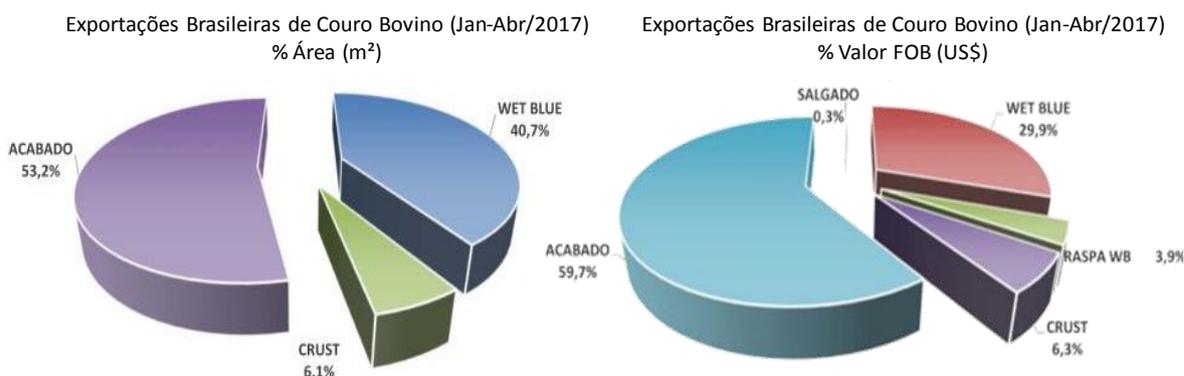
A matéria-prima da indústria coureira é a pele animal, logo, há um aproveitamento de um subproduto da indústria frigorífica. Os curtumes são as indústrias responsáveis pelo processamento de couro, podendo ser classificados conforme o tipo de produto final: curtume de ribeira, de curtimento (*wet-blue*), de semiacabado (*crust*), de acabamento e curtume integrado (que realiza todas as etapas) (ABDI, 2011).

2.3.2 Mercado

O Brasil possui o maior rebanho bovino comercial do mundo, com cerca de 206 milhões de cabeças de corte, o que equivale a 14,23 % do gado bovino mundial. Há registros de 310 plantas curtidoras, 2.800 indústrias de componentes para couro e calçados e 120 fábricas de máquinas e equipamentos, responsáveis por 42.100 empregos diretos além de uma movimentação de US\$ 3,5 bilhões por ano (Agustini, 2014).

O mercado de peles e couros é de grande importância para a economia brasileira. De janeiro a abril de 2017 houve exportação de 50,89 milhões de m² de peles e couros, que correspondeu ao valor de US\$ 663,25 milhões, distribuído entre os diferentes tipos de produto, conforme a Figura 4 (CICB, 2017).

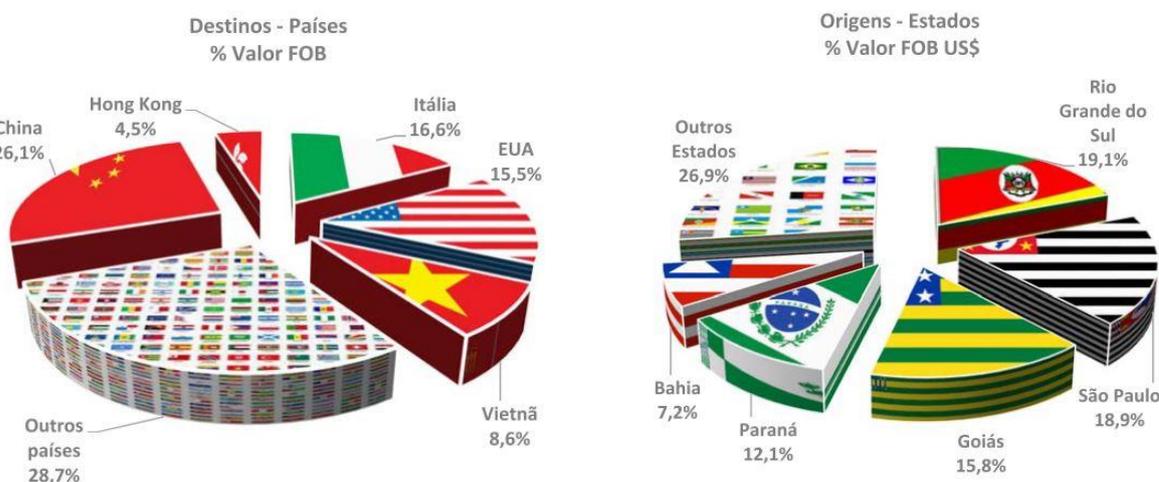
Figura 4 – Perfil de exportações brasileiras de couros e peles de Janeiro a Abril de 2017.



Fonte: (CICB, 2017).

O total de couro exportado no ano de 2015 foi de 186,91 milhões de m² (US\$ 2.265,34 milhões). Já em 2016 foram 193,98 milhões de m² (US\$ 2.032,54 milhões). Os cinco maiores compradores, representando mais de 50 % das exportações, em ordem decrescente, são: China, Itália, Estados Unidos, Vietnã e Hungria. Os principais Estados brasileiros produtores são: Rio Grande do Sul, São Paulo, Goiás, Paraná e Bahia (Figura 5) (CICB, 2017).

Figura 5 – Principais destinos e origens de exportações brasileiras de couros e peles de Janeiro a Abril de 2017.



Fonte: (CICB, 2017).

2.3.3 Processo de Produção

A transformação de peles em couro envolve o processamento de 3 etapas: ribeira, curtimento e acabamento. As operações de ribeira têm por objetivo o preparo da pele para o curtimento, duram de 24 a 48 h e inicia-se com o recebimento das peles conservadas, usualmente por salga. Na sequência, são realizadas as operações de remolho, depilação e caleiro, descarte e divisão, desencalagem, purga e píquel (Figura 6) (Gutterres e Mella, 2015).

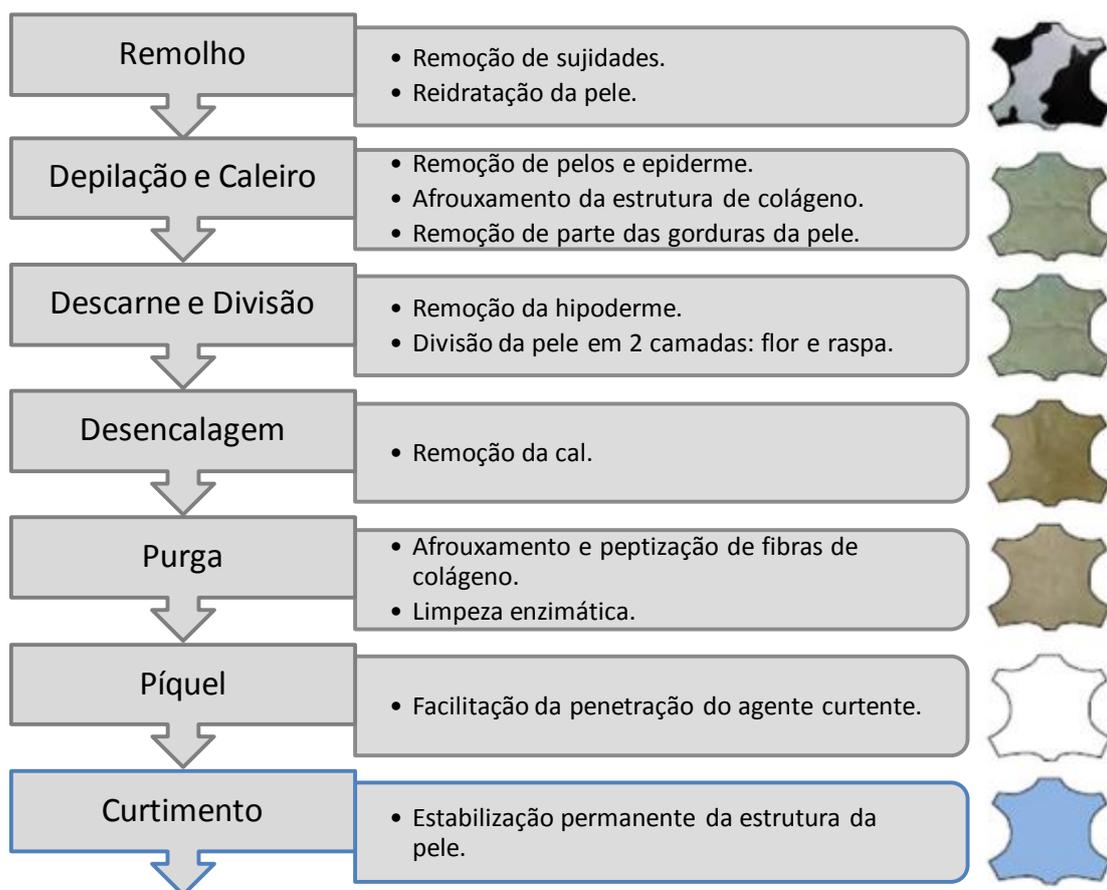
O excesso de sal é removido mecanicamente em fulões cilíndricos ocos com travessas vazadas, onde as peles sofrem ação mecânica ao realizarem o movimento de rotação. Na sequência, ocorre o remolho ou reverdecimento, com o intuito de limpar e reidratar a

pele. Para tanto, água é adicionada além de alguns agentes de remolho coadjuvantes para acelerar o processo, reduzir a quantidade de água ou evitar ataque da estrutura fibrosa. Ainda pode ocorrer pré-descarne antes do remolho, visando à economia de insumos (Moreira e Teixeira, 2003).

A depilação é responsável pela remoção de pelos e da epiderme, constituídos principalmente por queratina. O caleiro visa à abertura e limpeza das estruturas fibrosas de colágeno da derme, para ação uniforme dos produtos químicos dos processos subsequentes. A depilação pode ocorrer com ou sem preservação do pelo, e usualmente é realizada no mesmo banho do caleiro. Os produtos mais usados são a cal hidratada e o sulfeto de sódio (Gutterres e Mella, 2015; Shakilanishi e Shanthi, 2017).

A pele tripa – pele depilada e caleirada – segue para o descarne e divisão. Ambas são operações mecânicas: o descarne ocorre em máquina descarnadeira, responsável por remover tecido adiposo e restos de carne presentes na camada inferior da pele (hipoderme), que representa cerca de 15 % da pele fresca; a divisão é realizada em máquina divisora, que separa a pele em duas partes paralelas a superfície: camada flor e camada raspa. O objetivo desses processos é o uso racional da matéria-prima, com facilitação da penetração de produtos químicos (Gutterres e Mella, 2015).

Figura 6 – Fluxograma das operações de ribeira e curtimento.



Adaptado de: (Deng et al., 2015).

A desencalagem consiste em remover a cal depositada mecanicamente e a cal ligada quimicamente por conversão da mesma em sais solúveis. Assim, a alcalinidade e o

inchamento da pele são eliminados. Os agentes descalcificantes mais usuais são sulfato de amônio ou cloreto de amônio (Deng et al., 2015).

A purga compreende a limpeza fina de material queratinoso, gorduras e proteínas não fibrosas remanescentes na pele por meio de ação enzimática e é realizada no mesmo banho de descalcificação (Moreira e Teixeira, 2003).

O píquel é a fase final das operações de ribeira. Nele ocorre a preparação da pele para o curtimento, tendo por objetivo favorecer a entrada do agente curtente até o interior da pele, impedindo que o mesmo se concentre apenas na superfície. Essa fase completa as etapas anteriores de descalcificação e purga por meio da redução de pH, os principais produtos adicionados são cloreto de sódio, ácido fórmico e ácido sulfúrico (Moreira e Teixeira, 2003).

Após as operações de ribeira, seguem-se as etapas de curtimento e acabamento. O curtimento é responsável por conferir ao couro resistência à degradação, por meio da estabilização do colágeno, que ocorre através da difusão e fixação de agentes curtentes (sais de cromo e taninos vegetais) na matriz da pele. O acabamento consiste em proporcionar ao couro suas características finais, de acordo com a destinação. (Gutterres e Mella, 2015).

2.3.4 Resíduos

Durante a produção de couro são geradas grandes quantidades de resíduos sólidos: restos de carne, gorduras, aparas e farelo de couro, pó de lixamento, além de lodo das estações de tratamento de efluentes (Pribe et al., 2016). Regularmente, a manufatura de 1 tonelada de pele bruta resulta em 250 kg de couro, 450 a 730 kg de resíduos sólidos e 15 a 50 toneladas de efluentes, que ainda geram cerca de 500 kg de lodo em estações de tratamento de efluentes (Hu et al., 2011).

Aproximadamente 85 % do total de resíduos ambientais da cadeia do couro são gerados até a etapa de curtimento (ABDI, 2011). Embora não apresente resíduos de colágeno curtido, as operações de ribeira são responsáveis pela maior parte da carga orgânica do efluente: 76 % de toxicidade, 83 % da demanda biológica de oxigênio (DBO) e 73 % da demanda química de oxigênio (DQO) (Bautista et al., 2015).

Muito embora o caleiro tradicional seja efetivo em remover os pelos, afrouxar a camada adiposa e promover uma abertura adequada na estrutura fibrosa, os reagentes químicos utilizados produzem efeitos adversos no meio ambiente, conduzindo à formação de grande volume de lodo com alta carga orgânica, cuja disposição é um problema ambiental (Shakilanishi e Shanthi, 2017).

O material subcutâneo removido no pré-descarne é considerado de melhor qualidade quando comparado ao removido na operação de descarne, porque não contém sulfetos e a gordura não sofreu saponificação por ação de álcalis, podendo ser empregado na produção de óleos ou ração animal (Gutterres e Mella, 2015).

Segundo Moreira e Teixeira (2003), o elevado conteúdo proteico da carnaça e das aparas caleadas são interessantes para seu emprego na fabricação de gelatina técnica (produção de cola), ou ainda para uso em produtos de alimentação canina, sendo esse material totalmente absorvido pelo setor industrial. Entretanto, de acordo com Yilmaz et

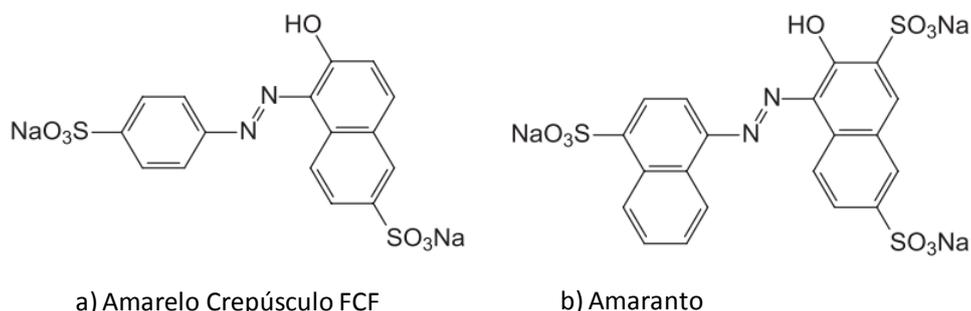
al. (2007), o modo mais comum de lidar com resíduos sólidos da indústria coureira é dispondo-os em aterros industriais.

2.4 Corantes

Corantes podem ser classificados em naturais e sintéticos. São empregados para melhorar o aspecto do produto, gerando maior aceitabilidade pelo consumidor. Os corantes sintéticos normalmente são mais baratos e estáveis frente à luz, ao calor, e a agentes químicos e biológicos. Apesar das vantagens, têm sido investigados por sua alta resistência à degradação e potencial tóxico, com efeitos associados a alergias, reação asmática, insuficiência renal, hiperatividade, falta de atenção e câncer (Rovina et al., 2016).

A classe azo representa o maior grupo de corantes sintéticos (60 – 70 %), caracterizada por liga dupla entre nitrogênios no grupo cromóforo (responsável pela absorção da radiação eletromagnética e exibição da cor) (Corrêa et al., 2009). São largamente usados para colorir diferentes materiais, como: fibras sintéticas e naturais, plásticos, papel, cosméticos, alimentos e couro (Rovina et al., 2016). Entre seus representantes, encontram-se os corantes alimentícios Amarelo Crepúsculo FCF (E110) e Bordeaux S. ou Amarantho (E123), representados na Figura 7 como usualmente comercializados, na forma de sais de sódio.

Figura 7 – Estrutura dos corantes alimentícios Amarelo Crepúsculo FCF e Amarantho.



Fonte: (Pavanelli et al., 2011).

Devido à baixa biodegradabilidade em relação aos tratamentos convencionais, efluentes industriais contendo coloração são potencialmente danosos ao meio ambiente, causando alterações na biota aquática ao reduzir a capacidade de penetração da radiação no leito receptor (Da Silva et al., 2008).

Tratamentos primários geralmente são ineficientes na remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos. O tratamento aeróbio apresenta baixa redução de corantes (10 a 30 %), sendo a maior parte do corante removida por sedimentação, adsorvida ao lodo. Por outro lado, em condições anaeróbias, há potencial para descoloração por redução do grupo cromóforo com formação de aminas, especialmente com uso de mediadores redox em condições de mesofilia, sendo relatadas eficiências de 60 a 80 % na redução de corantes azo (Corrêa et al., 2009).

No entanto, Marmitt et al. (2010) afirma que esses corantes são resistentes à degradação aeróbia, e em meio anaeróbio sua redução gera aminas aromáticas incolores, mas potencialmente tóxicas e cancerígenas. Frente à estabilidade desses compostos, o autor sugere processos oxidativos avançados como alternativa mais promissora, pois as

espécies altamente oxidantes envolvidas alcançam a mineralização dos poluentes com alta eficiência, transformando-os em substâncias inertes.

A verificação da concentração dos corantes é frequentemente realizada por Espectrofotometria UV/Vis. No entanto, interferências espectrais causadas por sobreposições de faixas de absorção limitam o método (Santos e Nagata, 2005). Os comprimentos de onda de máxima absorção para o Amarelo Crepúsculo FCF e o Amarantho são, respectivamente: $\lambda = 480 \text{ nm}$ e $\lambda = 521 \text{ nm}$ (Da Silva et al., 2008; Pavanelli et al., 2011).

2.5 Tratamento de Resíduos Sólidos

A NBR nº 10.004/2004 define resíduos sólidos como rejeitos sólidos e semissólidos resultantes de atividades industriais, domésticas, hospitalares, comerciais, agrícolas, de serviços e de varrição, incluindo-se nestes os lodos provenientes das estações de tratamento. São classificados como perigosos (Classe I) e não perigosos (Classe II), os últimos subdivididos em não inertes (Classe II A) e inertes (Classe II B) (ABNT, 2004).

A lei federal nº 12.305/2010 trata da política nacional de resíduos sólidos – PNRS, e contribui para o desenvolvimento sustentável ao estabelecer responsabilidade compartilhada entre os diferentes participantes no ciclo de vida de um produto, logística reversa e orientação quanto à priorização das medidas de controle da poluição, exigindo a não geração de resíduos sólidos; redução; reutilização; reciclagem; tratamento e disposição final ambientalmente adequada (Brasil, 2010; Jacobi e Besen, 2011).

Além da abordagem ambiental dos resíduos sólidos, um manejo eficaz se justifica financeiramente, já que o tratamento do lodo remanescente pode corresponder a mais de 50 % dos custos de operação de uma estação de tratamento de efluentes (Appels et al., 2008).

A digestão anaeróbia (DA) tem se apresentado como uma alternativa promissora aos tratamentos convencionais de resíduos sólidos, pois, além dos ganhos ambientais ao evitar poluição, reduzindo riscos ao ambiente e à saúde humana, destaca-se por aproveitar o potencial energético presente no resíduo, diminuindo a extração desnecessária de recursos naturais (Khalid et al., 2011).

2.5.1 Digestão Anaeróbia

A DA é a biodegradação de material orgânico e inorgânico na ausência de oxigênio molecular, por meio de um conjunto de microrganismos responsáveis pela conversão dos substratos em biogás e num produto estabilizado, com potencial uso na fertilização agrícola. As matérias-primas desse processo podem incluir resíduos industriais, municipais, agrícolas, leguminosos, estrume, entre outros, caracterizando o processo em estado sólido quando seu conteúdo encontra-se acima de 15 % de sólidos (Agustini et al., 2017; Khalid et al., 2011).

Apesar do excesso de lodo biológico de uma indústria de gelatina ser passível de disposição no solo, conforme certificação do órgão responsável (Fundação de Proteção ao Meio Ambiente – FEPAM/RS), o descarte desmedido acaba por saturá-lo, dificultando essa solução em longo prazo. Desse modo, a DA também é vantajosa por reduzir significativamente o volume de lodo final, ao transformar grande parte dele em produto gasoso (Da Silveira, 2007).

O subproduto oriundo do processo de DA geralmente possui uma composição rica em nutrientes e, dependendo de suas características, pode ser empregado como biofertilizante ou condicionador de solos (Pellera e Gidaracos, 2017). Assim como na compostagem, acarreta ganhos em ciclagem de carbono e nutrientes, como também em redução de gastos com fertilizantes minerais (Ribeiro, 2007). Os principais benefícios e limitações da DA são encontrados na Tabela 2, conforme literatura (Agustini, 2014; Da Silveira, 2007; Priebe et al., 2016).

Tabela 2 – Benefícios e limitações do processo de digestão anaeróbia.

Vantagens	Limitações
Aproveitamento energético através da produção de biogás	Alta sensibilidade às condições ambientais (pH, temperatura, carga orgânica, componentes inibitórios)
Baixo consumo energético para operação	Longo tempo de detenção hidráulico, taxa de reação lenta
Redução do volume de excesso de lodo	Grandes volumes associados
Boa estabilização do produto final	Alto custo inicial
Aplicação do produto remanescente como biofertilizante (ciclagem de carbono), devido ao alto teor de nitrogênio	Purificação do biogás necessária de acordo com sua aplicação
	Concentração de componentes não degradados

Alguns dos estudos visando o aprimoramento da DA envolvem: (i) codigestão para aumentar a carga orgânica; (ii) pré-tratamento para aumentar a biodegradabilidade do resíduo; (iii) melhoria no design e desempenho de reatores anaeróbios; (iv) inserção de aditivos para estimular atividade microbiana ou reduzir toxicidade de agentes inibitórios (Romero-Güiza et al., 2016).

2.5.1.1 Biogás

Considerado um combustível limpo e renovável, o biogás tem potencial para reduzir a dependência humana de combustíveis fósseis, os quais afetam negativamente o ambiente através do efeito estufa e da chuva ácida (Khalid et al., 2011). O teor de metano é determinante para o poder calorífico do biogás, que pode ser utilizado na maioria das aplicações do gás natural, como geração de calor e eletricidade, ou ainda, para uso como combustível e matéria-prima para produção de produtos químicos (Appels et al., 2008), seu conteúdo energético é em torno de $6,0 - 6,5 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$, equivalendo a $0,60 - 0,65 \text{ L}$ de petróleo· m^{-3} (Priebe et al., 2016).

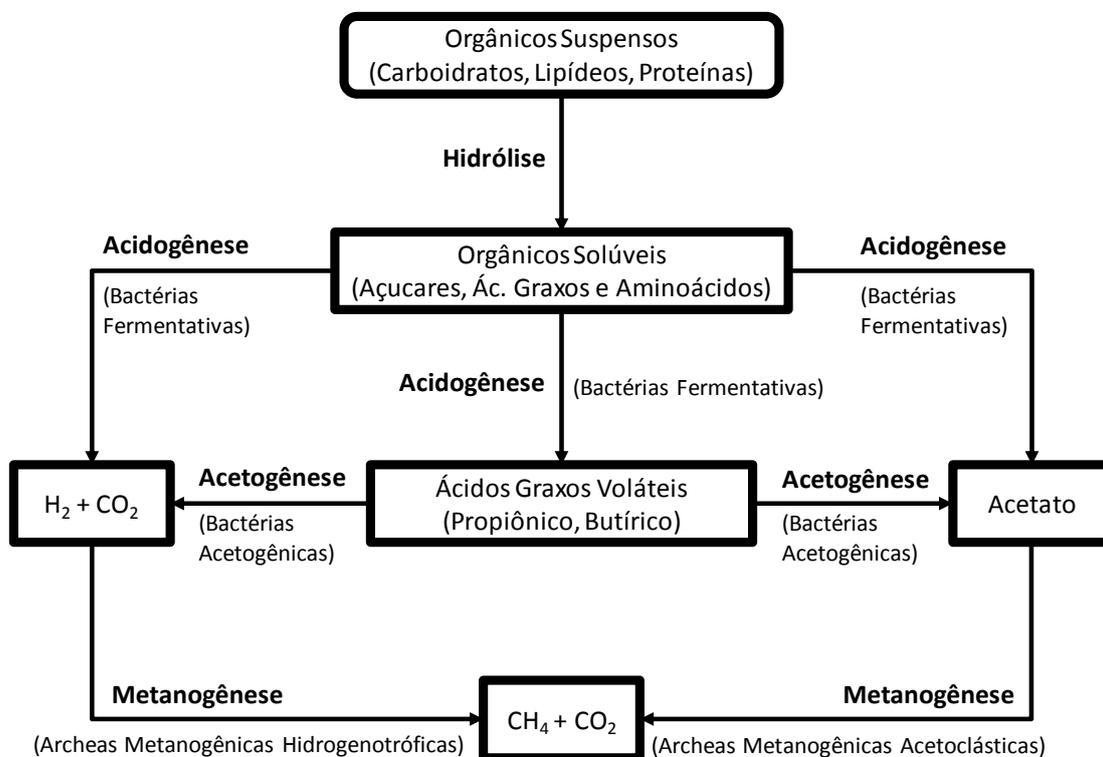
A composição do biogás é variável, dependendo principalmente da composição do substrato, relação carbono/nitrogênio (C/N), quantidade de sólidos voláteis presente, temperatura, umidade, pH do meio e tipo de reator (Silva, 2007). Usualmente saturado com vapor d'água, o biogás possui entre 50 – 70 % de metano (CH_4), 30 – 40 % de gás carbônico (CO_2), até 15 % de nitrogênio molecular (N_2), além de traços de sulfeto de hidrogênio (H_2S), dissulfetos ($\text{R-S-S-R}'$), tióis (R-S-H), siloxanos, oxigênio molecular (O_2), gás hidrogênio (H_2) e amônia (NH_3) (Appels et al., 2008; Da Silveira, 2007; Khalid et al., 2011).

Portanto, para melhor aproveitamento, faz-se necessária a purificação ou enriquecimento do gás, que ocorre usualmente por meio de mecanismos de absorção/adsorção de dióxido de carbono e impurezas (H_2S e siloxanos). Outras técnicas incluem separação criogênica, separação por membranas e decomposição microbiana do sulfeto (Appels et al., 2008).

2.5.1.2 Etapas e Microrganismos Envolvidos na Digestão Anaeróbia

A digestão anaeróbia é realizada em 4 etapas sequenciais: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. A Figura 8 ilustra um resumo do complexo processo de degradação por digestão anaeróbia (Da Silveira, 2007; Silva, 2007).

Figura 8 – Esquema ilustrativo da sequência de etapas e microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia.



Na hidrólise, ocorre a transformação de moléculas orgânicas de cadeia longa em compostos menores, passíveis de atravessar a membrana celular bacteriana. O processo ocorre por meio de exoenzimas, em que proteínas são reduzidas a polipeptídeos e aminoácidos, carboidratos são lisados em açúcares solúveis (mono e dissacarídeos) e lipídeos tornam-se ácidos graxos de cadeia longa (C_{15} a C_{17}) e glicerina. A hidrólise é afetada por: composição do substrato, tamanho das partículas, temperatura, pH, concentração de produtos da hidrólise e NH_4^+ . Técnicas de lise celular podem auxiliar significativamente na disponibilidade do substrato e, conseqüentemente, na velocidade do processo (Appels et al., 2008; Da Silveira, 2007).

Na acidogênese, bactérias fermentativas metabolizam os produtos anteriores, gerando ácidos graxos voláteis, alcoóis, ácido láctico, acetato e minerais (CO_2 , H_2 , NH_3 , H_2S) (Da Silveira, 2007).

Na acetogênese ocorre a conversão dos produtos da acidogênese em gás hidrogênio, dióxido de carbono e ácido acético (acetato). Bactérias acetogênicas são facultativas,

eliminando eventual oxigênio presente no digestor, o que favorece a etapa posterior (Agustini, 2014).

Por fim, ocorre a metanogênese, onde há geração de gás metano e dióxido de carbono. Conforme o grupo de microrganismos, existem duas rotas metabólicas: a partir da clivagem do ácido acético (rota acetoclástica); e a partir do hidrogênio e gás carbônico (rota hidrogenotrófica), de acordo com a Figura 8 (Da Silveira, 2007; Silva, 2007).

2.5.1.3 Fatores que Influenciam a Digestão Anaeróbia

A eficiência da digestão anaeróbia é influenciada por diversos fatores entre eles: substrato e inóculo de microrganismos, razão C/N, nutrientes, temperatura, pH, modo de operação, umidade e presença de componentes inibitórios (Pellera e Gidaracos, 2017).

A taxa de digestão anaeróbia é fortemente influenciada pelo tipo, complexidade e disponibilidade do substrato (Khalid et al., 2011). Embora resíduos de indústrias alimentícias sejam ricos em matéria orgânica e, portanto, ideais para digestão anaeróbia, resíduos da cadeia de carnes são ricos em gordura e proteínas, cuja degradação conduz à formação de ácidos graxos de cadeia longa e amônia, potenciais inibidores do processo anaeróbio. Além disso, esses resíduos frequentemente incluem altas concentrações de biocidas e desinfetantes (Chen et al., 2008).

A complexidade dos resíduos da cadeia da carne poderia ser superada por meio da codigestão anaeróbia (Chen et al., 2008). A codigestão anaeróbia consiste em combinar o tratamento com mais de um substrato, de características complementares, beneficiando o processo com a diluição de eventuais componentes inibitórios, melhoria na umidade, pH, capacidade de tamponamento, aumento do conteúdo biodegradável e ampliação dos microrganismos participantes (Pellera e Gidaracos, 2017).

Uma relação adequada de C/N é fundamental para a eficiência da DA, considerada favorável uma faixa de 20 a 30 (Khalid et al., 2011). Segundo Pellera e Gidaracos (2017), a razão favorável pode variar de 15 a 35, sendo que relações C/N muito elevadas (>50) causam decréscimo no rendimento de metano, devido à deficiência de nutrientes.

Embora concentrações excessivas sejam inibitórias, o baixo desempenho de processos anaeróbios já foi atribuído à falta de nutrientes. Macronutrientes (P, N e S) são indispensáveis para formação de biomassa e tamponamento, enquanto micronutrientes (Fe, Ni, Mo, Co, W e Se) são cofatores essenciais em reações enzimáticas envolvidas na formação de metano (Romero-Güiza et al., 2016). A proporção de 600:15:5:3 para C:N:P:S é considerada suficiente para atividade metanogênica (Khalid et al., 2011).

A temperatura exerce forte influência sobre o processo, pois além de ser determinante para os microrganismos envolvidos, afeta propriedades físico-químicas da mistura, como solubilidade de sólidos, viscosidade e pressão parcial dos gases presentes. Arqueas metanogênicas são sensíveis à temperatura, sendo que mudanças maiores que 0,6 °C por dia podem inibir o processo. A temperatura mais adequada é de 30-38 °C (mesofilia), embora o processo em 50-57 °C (termofilia) apresente algumas vantagens: aumento das taxas de reação e maior inativação de organismos patogênicos. No entanto, em temperaturas altas ocorre maior liberação de amônia livre, simultaneamente, inibindo a formação de metano, além de maior gasto energético para manter a temperatura do biorreator mais elevada (Appels et al., 2008).

O pH também é determinante para o sucesso da digestão anaeróbia, sendo a faixa de pH ideal relatada como de 6,8 a 7,2. Os microrganismos mais sensíveis são, novamente, as archeas metanogênicas, que possuem pH ótimo entre 6,5 e 7,2. Já as bactérias fermentativas trabalham entre 4,0 e 8,5, sendo o ótimo das fases de hidrólise e acidogênese de 5,5 a 6,5, o que justifica, em muitos casos, a separação dos processos em dois estágios: hidrólise/acidogênese e acetogênese/metanogênese. O equilíbrio de pH depende do balanceamento da produção de ácidos graxos voláteis (intermediários) e da geração de CO₂, amônia e bicarbonato (frutos da atividade metanogênica) (Agustini, 2014; Appels et al., 2008).

A umidade afeta a digestão anaeróbia por dissolver a matéria orgânica prontamente disponível, elevando a taxa de produção de metano. Todavia, a umidade decresce conforme o avanço do processo. O valor mais adequado de umidade se encontra entre 60 – 80 % (Khalid et al., 2011).

A amônia livre (NH₃) é considerada um dos principais agentes inibitórios, visto que consegue penetrar livremente as células microbianas, causando desequilíbrio de pH e deficiência de potássio. Presente nos aminoácidos, a amônia livre surge durante hidrólise de proteínas ou ureia. A concentração de amônia depende da quantidade total de nitrogênio e aumenta com elevação de temperatura ou pH. A elevação do pH resulta em maior concentração de amônia livre frente ao íon amônio (NH₄⁺), ocasionando conversão de ácido acético em acetato de amônio ou bicarbonato de amônio, reduzindo a disponibilidade do substrato para as archeas metanogênicas. Concentrações abaixo de 200 mg/L são benéficas, pois o nitrogênio é essencial para os microrganismos (Agustini, 2014; Chen et al., 2008).

Embora muitas enzimas precisem de metais para sua ativação e funcionamento, quantidades excessivas deles podem ser inibitórias ou mesmo tóxicas, dependendo da concentração, estrutura química, pH e potencial redox. A sensibilidade relativa de microrganismos metanogênicos quanto aos principais contaminantes metálicos é: Cd > Cu > Cr > Zn > Pb > Ni (Chen et al., 2008). A presença de cromo em concentração de 0,01 a 15 mg/L é considerada benéfica para metanogênese (Romero-Güiza et al., 2016). Apesar do potencial para biorremediação, alguns metais não são degradados, concentrando-se no produto remanescente (Appels et al., 2008).

3 Materiais e Métodos

Experimentos foram realizados para verificar a degradação de misturas de gelatina e lodo de estação de tratamento de efluentes (ETE) de curtume por meio de digestão anaeróbia. Foram utilizados biorreatores para digestão das amostras por 60 dias, período em que foram feitas retiradas sistemáticas de parte do biogás produzido, para quantificação e análise.

A Tabela 3 resume o projeto de experimentos onde, além da verificação do estabelecimento da digestão anaeróbia na mistura, também se analisou a presença de corantes da gelatina no processo. Os experimentos foram realizados em duplicata, em biorreatores de bancada, sendo adicionados em cada um deles gelatina comestível comercial com e sem corante, da marca Dr. Oetker[®], ambas em pó e sem sabor. Além disso, lodo e solução de nutrientes foram adicionados, sendo estes, junto à temperatura, fatores constantes. Os corantes constituintes da gelatina de cor vermelha são: Bordeaux S. (Amaranto) e Amarelo Crepúsculo FCF.

As quantidades adicionadas foram definidas de acordo com trabalhos anteriores, para fins de comparação (Agustini et al., 2017). Foram realizadas análises estatísticas por meio do programa Microsoft Excel (versão 2007), considerando-se influência significativa para presença dos corantes azo quando valor-p < 0,01, em análise de variância por *one-way* ANOVA.

Tabela 3 – Projeto dos experimentos de biodegradação anaeróbia de gelatina e lodo de ribeira.

Corante azo	Massa de Gelatina (g)	Volume de Lodo (mL)	Solução de Nutrientes (mL)	Temperatura (°C)
Ausência	1	25	200	30
Presença	1	25	200	30

O lodo atuou como fonte de matéria orgânica, mas é especialmente importante pelo seu conteúdo microbiológico, pois é o principal provedor de microrganismos para os ensaios – inóculo. O lodo utilizado foi proveniente de uma estação de tratamento de efluentes de um curtume de ribeira próximo à região metropolitana de Porto Alegre, logo, sem substâncias curtentes.

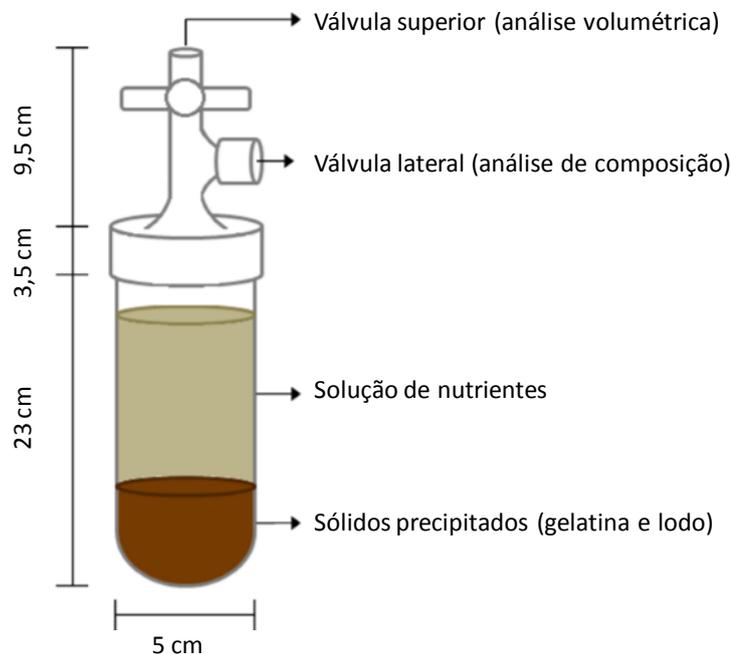
A solução de nutrientes inserida em cada mistura auxilia na manutenção de condições favoráveis para o desenvolvimento microbiano inicial, consistindo de 2 g/L de extrato de levedura, 1 g/L de peptona, 7 g/L de fosfato de potássio bibásico (K₂HPO₄) e 3 g/l de fosfato de potássio monobásico (KH₂PO₄) (Agustini et al., 2017).

Os biorreatores possuem volume útil de 300 mL e dois acessos para retirada de gás (Figura 9). Eles permaneceram em estufa a 30 °C (faixa de mesofilia) durante todo o tempo de estudo, sendo removidos apenas momentaneamente, para retirada parcial de biogás para análises.

A eficácia da digestão anaeróbia foi avaliada considerando-se o produto gasoso e parâmetros relacionados com o sólido resultante da digestão, o produto digerido. Esses parâmetros foram comparados com valores iniciais de misturas reacionais idênticas àquelas existentes nos biorreatores. Essas misturas foram agitadas por 1 h em agitador do

tipo Wagner e acondicionadas a 4 °C para decantação por 24 h. Esse procedimento foi executado porque as análises são destrutivas e a coleta de amostra dos biorreatores prejudicaria a biodegradação em andamento.

Figura 9 – Modelo esquemático do biorreator utilizado nos experimentos.



Fonte: (Agustini et al., 2017).

3.1 Análises do Conteúdo Gasoso

Os parâmetros referentes ao conteúdo gasoso compreendem a quantidade e composição do biogás gerado. As medidas foram coletadas a cada três dias durante 60 dias.

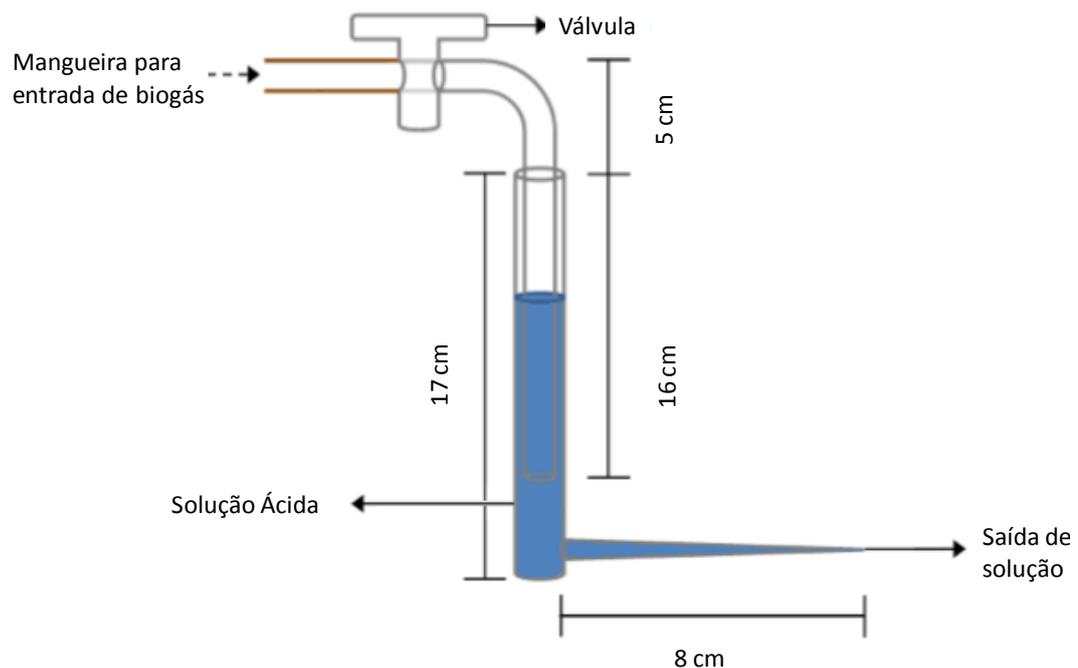
3.1.1 Volume do Biogás

Para a quantificação do volume de biogás produzido, utilizou-se um dispositivo cujo funcionamento baseia-se no deslocamento de líquido causado pela diferença de pressão entre o biorreator e o ambiente (Figura 10).

A aferição de volume era obtida seguindo-se os seguintes passos: (i) conexão de uma mangueira entre o dispositivo e a válvula superior do biorreator; (ii) alívio de pressão do dispositivo; (iii) alívio da válvula do biorreator e consequente liberação da pressão de biogás dentro do biorreator; (iv) coleta da solução deslocada; (v) pesagem da massa da solução. Conhecendo-se a temperatura ambiente, essa massa era convertida em volume através da densidade da água (Agustini et al., 2017).

Foi empregada água acidificada no dispositivo porque água neutra permitiria solubilização de parte dos componentes do biogás, como gás carbônico (CO₂) e gás sulfídrico (H₂S).

Figura 10 – Dispositivo para medir volume de biogás gerado.



Fonte: (Agustini et al., 2017).

3.1.2 Composição do biogás

A composição do biogás gerado (O_2 , N_2 , CH_4 e CO_2) foi verificada por meio de um cromatógrafo gasoso (GC-2014 Shimadzu), com detector por diferença de condutividade térmica (TCD), sendo as temperaturas do injetor e do detector iguais a 200 °C e 250 °C, respectivamente. Utilizou-se uma coluna empacotada ShinCarbon ST 100/120 2m 1mmID 1/16"OD Silco e Hélio como gás de arraste (10 mL/min). A temperatura do forno foi de 40 °C (3 min) seguida de rampa de aquecimento a taxa de 15 °C/min até atingir 150 °C, assim permanecendo por 0,67 min.

3.2 Análises do Conteúdo Sólido

3.2.1 Sólidos Voláteis

O teor de sólidos voláteis das amostras foi medido por análise gravimétrica, em duplicatas, por meio de balança analítica. O método permite a obtenção de sólidos dissolvidos e suspensos. Assim como sólidos fixos (inorgânicos) e voláteis (orgânicos).

Cadinhos de porcelana foram aquecidos a 600 °C por 1 h em forno mufla, sendo pesados (P_1) quando em temperatura ambiente. A amostra foi adicionada aos cadinhos, que seguiram para secagem em estufa a 100 °C até peso constante. Os cadinhos foram novamente pesados (P_2) e seguiram para calcinação a 600 °C em forno mufla por 1 h. Por fim, em temperatura ambiente, foram realizadas novas pesagens (P_3) dos cadinhos.

Os valores são obtidos por subtração das massas pesadas. O valor de sólidos totais corresponde ao valor da massa após secagem subtraído do valor do cadinho sem amostra ($P_2 - P_1$). Já o valor de sólidos fixos é obtido pela subtração da massa após a calcinação da amostra menos a massa do cadinho ($P_3 - P_1$). Como o valor total de sólidos é a soma da parte fixa e volátil, a massa volátil se encontra pela diferença das anteriores ($P_2 - P_3$).

3.2.2 *Demanda Biológica de Oxigênio (DBO)*

A demanda biológica de oxigênio (DBO) foi medida por análise manométrica, por meio de equipamento específico, VELP Scientifica. Foram preparados 6 frascos (4 com amostras e 2 para referência) onde foi adicionada água Milli-Q para diluição, 2 mL de semente bacteriológica oriunda de lodo de curtume e 0,25 mL de cada uma das 4 soluções de nutrientes (A, B, C e D) em todos os frascos, além de 1 mL de sulfato de sódio 0,025 N para remoção de cloro, 1 mL de piridina a 0,35 % para inibição de nitrificação e 250 mL das amostras diluídas na proporção de 1:30. Após inserção de hidróxido de potássio no compartimento de absorção de gás carbônico, os frascos foram incubados por 5 dias em temperatura de 20 °C.

As soluções de nutrientes (A, B, C e D) eram compostas por: 0,25 mL de 0,25 g/L de solução de $\text{FeCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; 0,25 mL de solução de 27,5 g/L de CaCl_2 ; 0,25 mL de 22,5 g/L de solução de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 0,25 mL de tampão com 8,5 g/L de KH_2PO_4 , 33,4 g/L de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 21,7 g/L de K_2HPO_4 e 1,7 g/L de NH_4Cl .

3.2.3 *Carbono Orgânico Total, Inorgânico e Nitrogênio Total*

A quantidade de TOC, IC e TN presentes em alíquota retirada das amostras líquidas foi medida por meio de um analisador de carbono orgânico total (TOC-L Shimadzu).

3.2.4 *pH*

O pH da amostra líquida foi determinado em pHmetro Digimed. O pHmetro foi calibrado previamente as análises com soluções padrão de pH 4,01 e 6,86.

3.2.5 *Concentração de Corantes*

A concentração dos corantes (Amaranto e Amarelo Crepúsculo FCF) antes e após os ensaios foi analisada por meio de espectrofotômetro UV/Vis. As amostras originais de gelatina (com e sem corante), bem como duplicatas das amostras referentes aos ensaios antes e após a degradação foram analisadas para os dois comprimentos de onda característicos: Amarelo – 480 nm e Amaranto – 521 nm (Da Silva et al., 2008; Pavanelli et al., 2011). A diluição para as amostras puras de gelatina foi de 1:1000 enquanto para as misturas foi de 1:2.

4 Resultados

4.1 Eficácia da Degradação Anaeróbia da gelatina com lodo

Os resultados da produção de biogás acumulado e da composição de metano para cada ensaio sem corante (SC) e com corante (CC) podem ser observados na Figura 11 e Figura 12. Devido a problemas de vedação, com conseqüente existência de gás oxigênio no sistema (cerca de 10 %), os resultados das duplicatas foram comprometidos e, portanto, foram apresentados apenas os resultados individuais dos ensaios.

Figura 11 – Produção acumulada de biogás para os ensaios sem corante (SC) e com corante (CC).

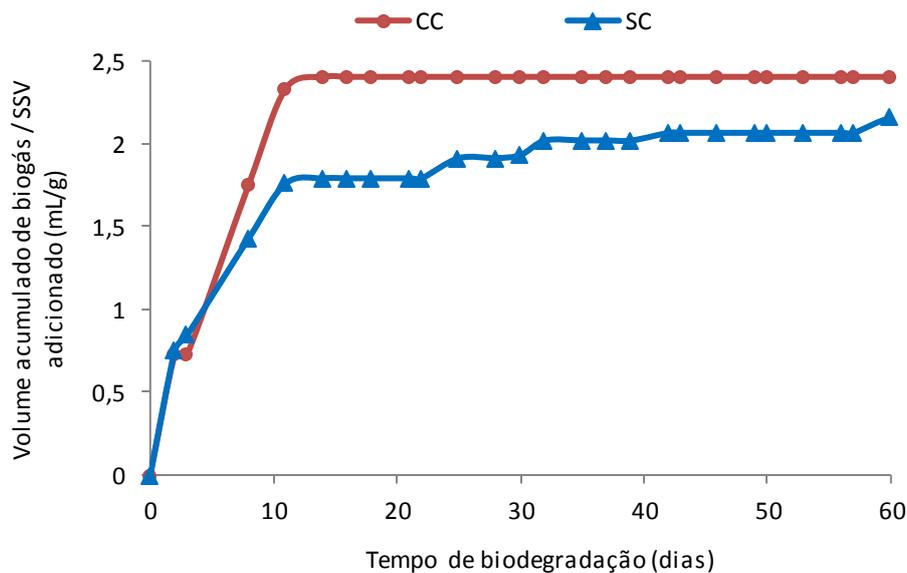
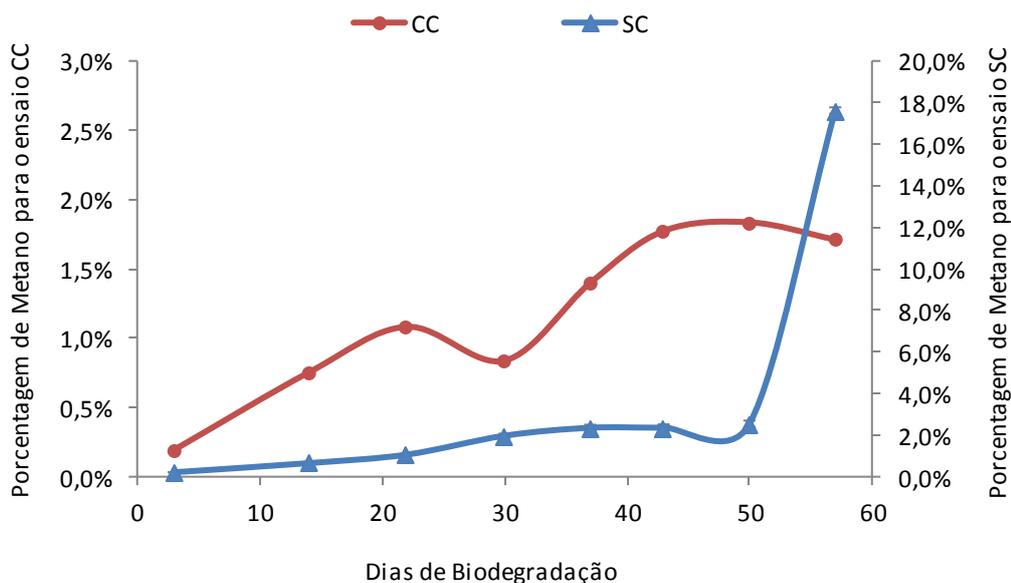


Figura 12 – Fração de metano no biogás para os ensaios sem corante (SC) e com corante (CC).



Apesar das concentrações de metano atingidas serem menores do que o esperado (50 - 70 %), a presença de metano nos ensaios confirma o estabelecimento da digestão anaeróbia. O ensaio sem corante (SC) foi mais estável, gerando biogás durante o maior

intervalo de tempo, apresentando a maior concentração de metano ao final do período (17,62 %). Já o ensaio com corante (CC) exibiu maior formação de biogás, principalmente durante o início do ensaio, porém, a partir do 15º dia, não houve mais produção gasosa acima da pressão atmosférica, ainda assim os resultados da cromatografia indicaram presença crescente de metano nesse ensaio.

Apesar da ocorrência de degradação, a geração gasosa foi muito ilimitada – 2,40 mL/g SSV (Figura 11) – quando comparada com outros estudos, que apresentaram 200 - 250 mL de biogás acumulado considerando-se o mesmo período de avaliação (Agustini et al., 2017; Agustini et al., 2016). No entanto, esses estudos utilizaram aparas de couro e lodo de curtume contendo cromo como substrato e inóculo.

Em estudos utilizando lodo de ribeira em conjunto com farelo de couro, os resultados reportados foram mais próximos, sendo menores que 5 mL/g SSV até o 60º dia e atingindo um total de 12,24 mL/g SSV em 200 dias de avaliação, o que indica que a produção de metano oriundo da degradação de gelatina e lodo de ribeira poderia ser maior, caso o tempo de estudo tivesse sido prolongado. De fato, o maior valor de composição de metano foi atingido no 57º dia (Figura 12), reforçando a suposição de que um maior tempo de biodegradação poderia apresentar melhores resultados.

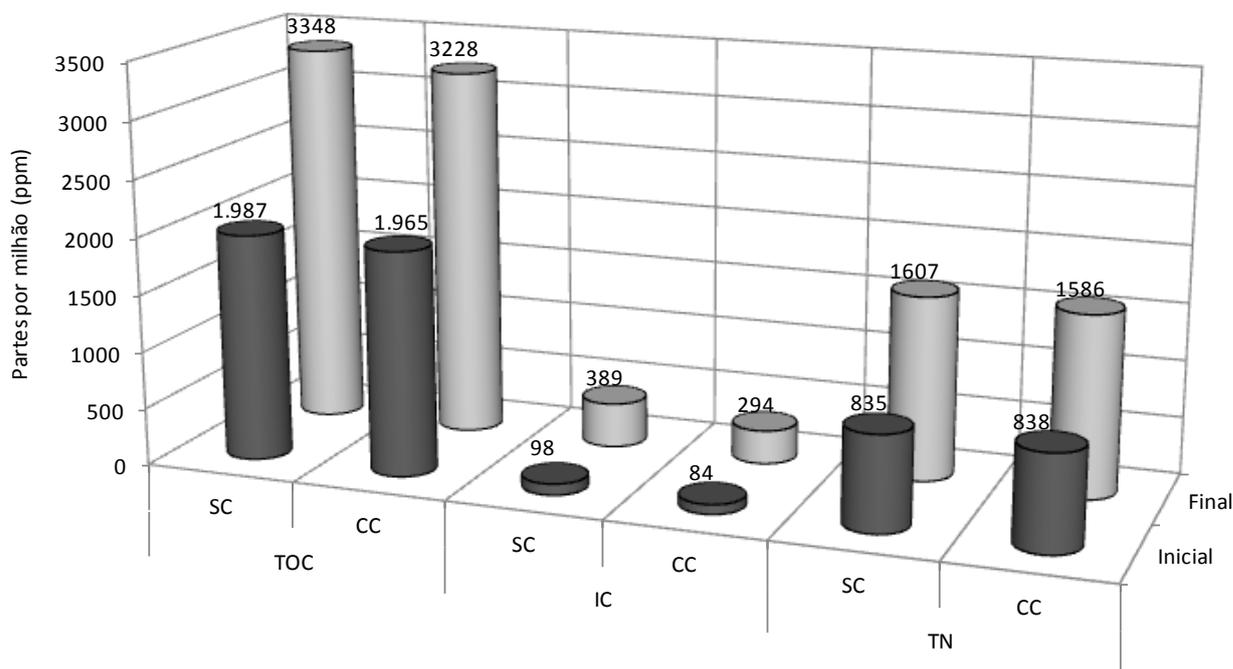
Entre os prováveis motivos para a baixa produção, destaca-se o lodo de ribeira, provavelmente devido aos produtos químicos empregados nas etapas anteriores ao curtimento.

Outro fator potencial para baixa produção de metano é a baixa relação C/N apresentada pela mistura. A média de C/N entre os ensaios antes e após a biodegradação foi de 2,47 e 2,27, respectivamente. Apesar desse resultado ser muito próximo aos valores informados para os resíduos sólidos da fabricação de gelatina, esse valor não se encontra na faixa considerada adequada para digestão anaeróbia, entre 15 e 35 (Pellera e Gidakos, 2017).

Os resultados individuais referentes ao TOC, IC e TN da parte dissolvida são mostrados na Figura 13, onde se identifica um aumento em todos parâmetros para ambos os ensaios, SC e CC. Embora o objetivo da degradação anaeróbia seja a redução da carga orgânica do resíduo, o comportamento apresentado se explica pela provável inibição dos microrganismos envolvidos nas etapas finais do processo.

O aumento da carga orgânica é resultado da atividade das enzimas hidrolíticas da etapa inicial, que transformam a matéria orgânica complexa em matéria orgânica disponível para as etapas seguintes. A matéria orgânica complexa hidrolisada torna-se mais susceptível a solubilização, confirmando o aumento verificado nas análises, que ocorre devido à dissolução dos sólidos presentes no material suspenso (precipitado) na fase dissolvida. Essa justificativa vai de encontro com a baixa produção de metano, indicando baixa atividade metanogênica.

Figura 13 – Valor médio de conteúdo de carbono orgânico, inorgânico e nitrogênio dissolvido, antes e após a biodegradação, para os ensaios sem corante (SC) e com corante (CC).



A elevação no conteúdo de IC observada ao final da biodegradação ocorre conforme o esperado, sugerindo que ocorreu mineralização de parte da matéria orgânica (Figura 13). Do mesmo modo, a quantidade de nitrogênio na parte dissolvida aumentou, resultado da solubilização do material proteico.

Os resultados das análises de DBO, apresentados na Tabela 4, corroboram com o anteriormente exposto. Percebe-se que o ensaio SC, que exibiu maior concentração de metano, sofreu menor aumento de DBO. Neste ensaio os microrganismos metanogênicos foram menos inibidos, apresentando maior eficiência na degradação dos produtos intermediários em metano e dióxido de carbono, aumentando menos a carga orgânica dissolvida.

Tabela 4 – Resultados de demanda biológica de oxigênio (DBO) para os ensaios sem corante (SC) e com corante (CC), antes e após a biodegradação.

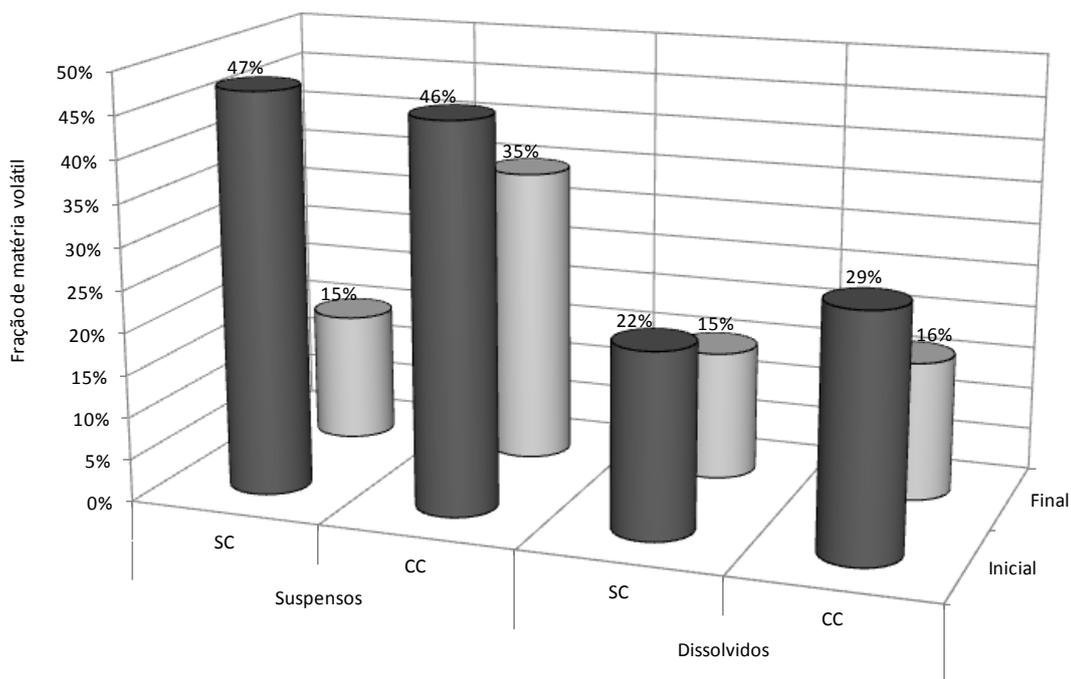
Ensaio	DBO Inicial (mg _{O2} /L)	DBO Final (mg _{O2} /L)	Aumento DBO
SC	4.210	6.585	44 %
CC	4.490	5.865	69 %

O teor de sólidos voláteis, associados à matéria orgânica, pode ser observado na Figura 14. Diferentemente dos resultados anteriores para a matéria orgânica, os valores para teor de sólidos voláteis reduziram em ambos os ensaios, tanto em sólidos suspensos quanto em dissolvidos, indicando mineralização de parte da matéria orgânica.

Entretanto, ressalta-se que a técnica utilizada – análise gravimétrica – embora amplamente utilizada em estudos semelhantes devido à facilidade e baixo custo, está sujeita a maiores erros experimentais. Foi empregada principalmente para determinação

do conteúdo sólido suspenso volátil (SSV), que serve de parâmetro para normalização da produção de biogás acumulado com relação a carga orgânica inicial (Figura 11).

Figura 14 – Fração de sólidos voláteis (suspensos e dissolvidos) em relação ao total de sólidos, antes e após a biodegradação, para os ensaios sem corante (SC) e com corante (CC).



Os valores de pH dos ensaios, antes e após a biodegradação, são mostrados na Tabela 5. Não houve variação significativa de pH, sendo que todos os ensaios se encontravam inicialmente próximos da faixa ótima para a digestão anaeróbia ($6,8 < \text{pH} < 7,2$).

Tabela 5 – Valores de pH para os ensaios sem corante (SC) e com corante (CC), antes e após a biodegradação.

Ensaio	Inicial	Final
SC	7,19	6,84
CC	7,26	7,16

4.2 Influência dos Corantes sobre a Degradação Anaeróbia

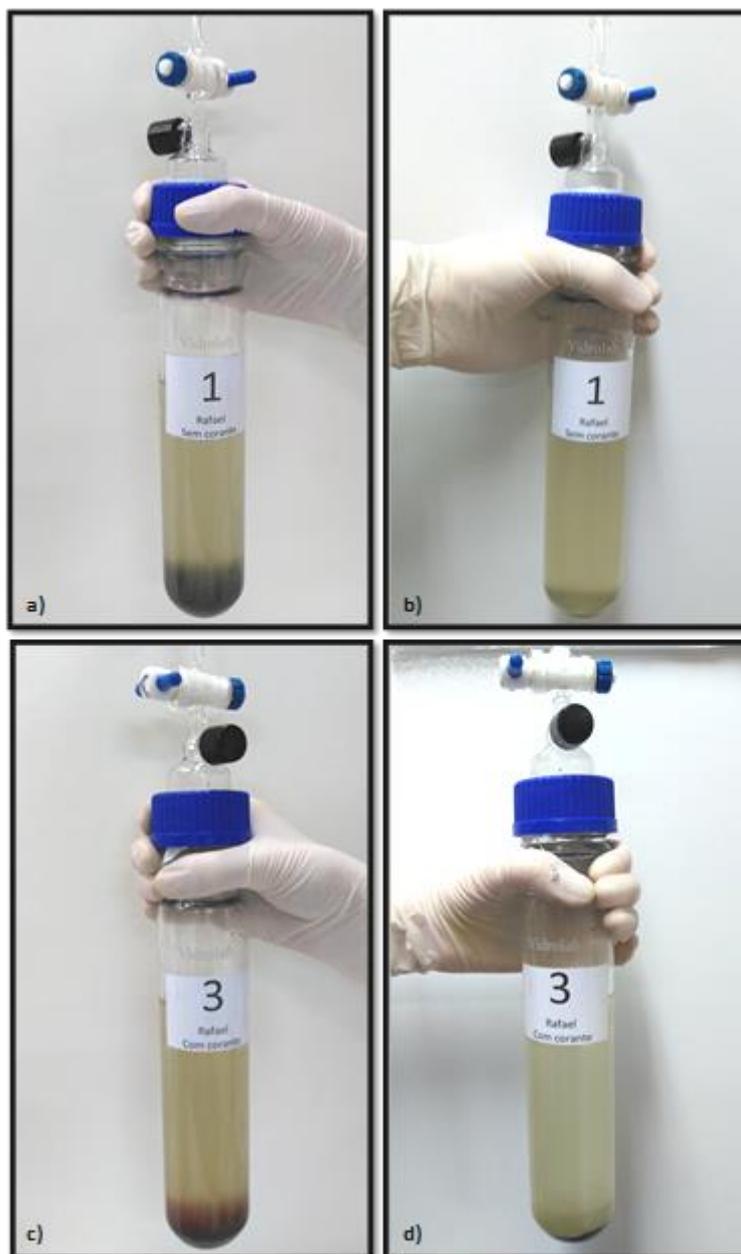
Os dados relativos às absorvâncias medidas nos comprimentos de onda de máxima absorção para os corantes alimentícios, em duplicatas dos ensaios sem corante (SC) e com corante (CC), antes e após a biodegradação, são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Absorvâncias para os ensaios sem corante (SC) e com corante (CC), antes e após a biodegradação, em 480 e 521 nm, diluídas a 1:2.

Ensaio	Absorvância ($\lambda = 480 \text{ nm}$)			Absorvância ($\lambda = 521 \text{ nm}$)		
	Inicial	Final	Redução	Inicial	Final	Redução
SC duplicata 1	0,239	0,052	78%	0,287	0,032	89%
SC duplicata 2	0,243	0,048	80%	0,280	0,032	89%
CC duplicata 1	0,178	0,156	12%	0,143	0,135	6%
CC duplicata 2	0,178	0,155	13%	0,144	0,136	6%

A análise estatística confirma que a descoloração ocorreu com diferença significativa entre os ensaios sem corante e com corante em ambos os comprimentos de onda avaliados (valor-p < 0,01). Entretanto, a descoloração, que pôde ser observada visualmente (Figura 15), não pode ser atribuída unicamente à digestão anaeróbia.

Figura 15 – Fotos dos ensaios antes e após a biodegradação: (a) (SC) antes; (b) (SC) após; (c) (CC) antes; (d) (CC) após.



O ensaio SC apresentou o maior percentual de redução de cor, no entanto, não possuía os corantes alimentícios Amarelo Crepúsculo FCF e Amaranato, sendo sua resposta espectrofotométrica atribuída ao lodo e gelatina incolor adicionada, como pode ser notado pela resposta das gelatinas puras (Tabela 7). Já o ensaio CC teve baixa redução de cor, com eventual concentração dos corantes alimentícios no meio.

Tabela 7 – Absorbâncias para as gelatinas puras, incolor e vermelha, em 480 e 521 nm, diluídas a 1:1000.

Gelatina Pura	Absorbância ($\lambda = 480 \text{ nm}$)	Absorbância ($\lambda = 521 \text{ nm}$)
Incolor	0,017	0,006
Vermelha	0,068	0,064

Quanto aos demais parâmetros analisados, as respostas dos ensaios sem corante e com corante exibiram comportamento semelhante (Figura 11, Figura 13 e Figura 14), logo, não foi confirmada influência significativa da ação dos corantes alimentícios sobre eles.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

A degradação anaeróbia de resíduos contendo colágeno apresenta-se como uma alternativa possível para o gerenciamento de resíduos sólidos com simultâneo aproveitamento energético, sendo comprovada nos ensaios realizados, devido à formação de metano durante o período de estudo. No entanto, o tratamento apresentou limitações para geração de biogás, já que o volume gasoso foi pequeno e com baixo teor de metano.

As potenciais causas para o baixo desempenho são: (i) o lodo de ribeira, cujas substâncias químicas presentes, usadas nas etapas de preparo das peles, podem ter sido inibitórias para o estabelecimento das etapas finais da DA, mais sensíveis; (ii) a baixa relação C/N inicial das misturas, relatada na literatura como fator crucial para limitação do processo; e (iii) o tempo limitado para realização do estudo.

Quanto aos demais parâmetros analisados, houve aumento da carga orgânica na fase dissolvida, conforme demonstrado pela elevação de DBO e de TOC. Tal elevação pode ser explicada pelo estabelecimento da etapa de hidrólise e consequente solubilização do conteúdo orgânico presente na fase suspensa, que foi parcialmente consumido devido à inibição dos microrganismos das etapas finais da DA.

Não houve influência significativa dos corantes sobre a maioria dos parâmetros analisados, exceto a redução de cor. Entretanto, a influência deles não deve ser descartada, já que os efeitos podem ser pequenos, o que exigiria uma redução do ruído nos experimentos. Apesar da intensidade da cor ter sido reduzida em todos os ensaios, não pode ser afirmado que a digestão anaeróbia foi responsável pela degradação dos corantes alimentícios presentes, visto que a maior redução ocorreu nos ensaios sem os corantes.

Quanto ao digerido, o resíduo sólido remanescente apresenta características potenciais para uso agrícola, como pH e relação C/N adequados, ainda que outros fatores devam ser considerados.

São necessários mais estudos para consolidar a digestão anaeróbia como alternativa eficaz para o tratamento de resíduos sólidos contendo colágeno com simultâneo aproveitamento energético. As seguintes sugestões são apresentadas para trabalhos futuros:

- O período de estudo poderia ser ampliado, visto que a DA leva mais tempo que o estudado para se estabelecer.
- Avaliação da DA com o resíduo sólido do processo de fabricação de gelatina, além do lodo da ETE como inóculo de microrganismos.
- Avaliação da DA com lodo de curtume contendo cromo, já que os resultados da literatura mostram que esse lodo é mais eficaz.
- Obtenção da relação C/N ótima da mistura através de combinação adequada de resíduos, incluindo a adição de outros tipos de resíduos da região.

- Avaliação econômica do processo, envolvendo (i) custo e retorno envolvido na instalação e operação de unidade de tratamento anaeróbio para os resíduos de indústria de gelatina, (ii) contabilização da purificação e uso do biogás, (iii) bem como disposição final ou comercialização do digerido como fertilizante bioestabilizado.

6 Referências

ABDI – Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial. **Relatório de Acompanhamento Setorial Indústria de couro**, 2011.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **ABNT NBR 10004**. Resíduos Sólidos – Classificação, 2004.

Disponível em: <www.unaerp.br/documentos/2234-abnt-nbr-10004/file>

Acesso em: 7 de junho. 2017.

AGUSTINI, C. B. **Isolamento Microbiano na Biodegradação de Resíduos de Curtumes**. 2014. 111 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

AGUSTINI, C. B.; HAUBERT, G.; BARCELLOS, B. S. C.; GUTTERRES, M. Mass Reduction of Tannery Solid Wastes by Biodegradation. **Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists**, v. 100, n. 5, p. 271–274, 2016.

AGUSTINI, C. B.; LOURENÇO, W.; PRIEBE, G.; et al. Biodegradation of leather solid waste and manipulation of methanogens and chromium-resistant microorganisms. **Journal of The American Leather Chemists Association**, v. 1, p. 1–12, 2017.

AHMAD, T.; ISMAIL, A.; AQLIMA, S.; et al. Recent advances on the role of process variables affecting gelatin yield and characteristics with special reference to enzymatic extraction: A review. **Food hydrocolloids**, v. 63, p. 85–96, 2017.

AMQIZAL, I. H. A.; AL-KAHTANI, H. A.; ISMAIL, E. A.; et al. Identification and verification of porcine DNA in commercial gelatin and gelatin containing processed foods. **Food Control**, v. 78, p. 297–303, 2017.

APPELS, L.; BAEYENS, J.; DEGRÈVE, J.; et al. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 6, p. 755–781, 2008.

BAUTISTA, M. E.; PÉREZ, L.; GARCÍA, M. T.; et al. Valorization of tannery wastes: Lipoamino acid surfactant mixtures from the protein fraction of process wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 399–408, 2015.

BRASIL. **Lei 12.305, de 2 de Agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível em:

<http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>.

Acesso em: 1 de junho. 2017.

CHEN, Y.; CHENG, J. J.; CREAMER, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 4044–4064, 2008.

CICB – Centro das Indústrias de Curtume do Brasil. **Exportações brasileiras de couros e peles**. 2017.

CORRÊA, C. A. R.; AQUINO, S. F.; CALDAS, P. C. DE P.; et al. Uso de extrato de levedura como fonte de carbono e de mediadores redox, para a degradação anaeróbia de corante

azo. **Eng. Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 559–568, 2009.

DA SILVA, C. P.; MARMITT, S.; HAETINGER, C.; et al. Avaliação da degradação do corante vermelho bordeaux através de processo fotoquímico. **Eng. Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 1, p. 73–77, 2008.

DA SILVA, T. F.; PENNA, A. L. B. Colágeno: Características químicas e propriedades funcionais. **Rev. Inst Adolfo Lutz**, v. 71, n. 3, p. 530–539, 2012.

DA SILVEIRA, D. A. **Pré-Tratamento do Excesso de Lodo Ativado Visando Posterior Estabilização Anaeróbia**. Estudo de Caso: Efluente da Indústria de Gelatina. 2007. 96 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

DENG, W.; CHEN, D.; HUANG, M.; et al. Carbon dioxide deliming in leather production: a literature review. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, n. 1, p. 26–38, 2015.

DJEKIC, I.; TOMASEVIC, I. Environmental impacts of the meat chain e Current status and future perspectives. **Trends in Food Science & Technology**, v. 54, p. 94–102, 2016.

ETXABIDE, A.; URANGA, J.; GUERRERO, P.; et al. Development of active gelatin films by means of valorisation of food processing waste: A review. **Food hydrocolloids**, v. 68, p. 192–198, 2017.

FALCÃO, L.; ARAÚJO, M. E. M. Tannins characterisation in new and historic vegetable tanned leathers fibres by spot tests. **Journal of Cultural Heritage**, v. 12, p. 149–156, 2011.

FICAI, A.; ALBU, M. G.; BIRSAN, M.; et al. Collagen hydrolysate based collagen/hydroxyapatite composite materials. **Journal of Molecular Structure**, v. 1037, p. 154–159, 2013.

GELITA. **Especialidades | Gelita**. Disponível em:
<<https://www.gelita.com/pt-pt/aplicacoes/especialidades>>.
Acesso em: 22 de abril. 2017a.

GELITA. **Produção | Gelita**. Disponível em:
<<https://www.gelita.com/pt-pt/conhecimento/gelatina/o-que-e-gelatina/producao>>.
Acesso em: 23 de abril. 2017b.

GÓMEZ-GUILLÉN, M. C.; GIMÉNEZ, B.; LÓPEZ-CABALLERO, M. E.; et al. Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review. **Food hydrocolloids**, v. 25, n. 8, p. 1813–1827, 2011.

GRAND VIEW RESEARCH INC. **Gelatin Market Analysis By Raw Material (Pig Skin, Bovine Hides, Cattle Bones), By Function (Stabilizer, Thickener, Gelling Agent), By Application [Food & Beverage (Confectionery, Dairy Products, Meat & Poultry Products, Desserts, Beverage), Nutraceutical]**. 2016. 86 p. Disponível em:
<<http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/gelatin-market-analysis>>.
Acesso em: 3 de julho de 2017.

GUIDI, I. M. **Uso do lodo biológico de indústria de gelatina para adubação de cana-de-açúcar**. 2012. 48 f. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências Agrárias e

Veterinárias – UNESP. Programa de Pós-Graduação em Agronomia.

GUTTERRES, M. **A Ciência Rumo à Tecnologia do Couro**. 1ª ed. Porto Alegre: Tríplice Assessoria e Soluções Ambientais, 2008.

GUTTERRES, M.; MELLA, B. Chromium in Tannery Wastewater. In: **Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety**. 2015. p. 315–344.

HU, J. et al. Ecological utilization of leather tannery waste with circular economy model. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, n. 2–3, p. 221–228, 2011.

JACOBI, P. R.; BESEN, G. R. Gestão de resíduos sólidos em São Paulo: desafios da sustentabilidade. **Estudos Avançados**, v. 25, n. 71, p. 135–158, 2011.

KHALID, A.; ARSHAD, M.; ANJUM, M.; et al. The anaerobic digestion of solid organic waste. **Waste Management**, v. 31, n. 8, p. 1737–1744, 2011.

MARMITT, S.; PIROTTA, L. V.; STÜLP, S. Aplicação de fotólise direta e uv/h₂o₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Quim. Nova**, v. 33, n. 2, p. 384–388, 2010.

MOREIRA, M. V.; TEIXEIRA, R. C. **Estado da arte tecnológico em processamento do couro: revisão bibliográfica no âmbito internacional**. Porto Alegre: Centro Nacional de Tecnologias Limpas, 2003. 242p. (Projeto Desenvolvimento Sustentável da Indústria do Couro em MG e no RS).

PAVANELLI, S. P.; BISPO, G. L.; NASCENTES, C. C.; et al. Degradation of Food Dyes by Zero-Valent Metals Exposed to Ultrasonic Irradiation in Water Medium: Optimization and Electro spray Ionization Mass Spectrometry Monitoring. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 1, p. 111–119, 2011.

PB LEINER. GELATINA UM AGENTE GELIFICANTE ÚNICO E NATURAL. **Food Ingredients Brasil**, v. 27, p. 43–47, 2013.

PELLERA, F.-M.; GIDARAKOS, E. Anaerobic digestion of solid agroindustrial waste in semi-continuous mode: Evaluation of mono-digestion and co-digestion systems. **Waste Management**, 2017.

PRESTES, R. C.; GOLUNSKI, S. M.; TONIAZZO, G.; et al. CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA DE COLÁGENO, GELATINA E COLÁGENO HIDROLISADO. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 15, n. 4, p. 375–382, 2013.

PRIEBE, G. P. S.; KIPPER, E.; GUSMÃO, A. L.; et al. Anaerobic digestion of chrome-tanned leather waste for biogas production. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, p. 410–416, 2016.

RIBEIRO, R. M. **Tratamento do resíduo da indústria de gelatina através da compostagem, com emprego de serragem e palha de café**. 2007. 62 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Lavras. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola.

ROMERO-GÜIZA, M. S.; VILA, J.; MATA-ALVAREZ, J.; et al. The role of additives on anaerobic digestion: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p.

1486–1499, 2016.

ROVINA, K.; PERUMAL, P.; SIDDIQUEE, S.; et al. Methods for the analysis of Sunset Yellow FCF (E110) in food and beverage products - a review. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 85, p. 47–56, 2016.

SANTOS, M. E.; NAGATA, N. DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA SIMULTÂNEA DE CORANTE AMARELO TARTRAZINA E AMARELO CREPÚSCULO VIA REGRESSÃO POR COMPONENTES PRINCIPAIS. **Publicatio UEPG Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias**, v. 11, n. 1, p. 51–60, 2005.

SHAKILANISHI, S.; SHANTHI, C. Specificity studies on proteases for dehairing in leather processing using decorin as model conjugated protein. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 103, p. 1069–1076, 2017.

SILVA, J. F. **Monitoramento de um sistema piloto no tratamento da água residuária do café produzido por via úmida**. 2007. 133 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Lavras. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola.

TANIGUCHI, C. A. K. **Mineralização do lodo biológico de indústria de gelatina, atributos químicos de solo e uso fertilizante para produção de milho**. 2010. Tese de Doutorado. Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Unesp. Programa de Pós-Graduação em Agronomia.

THAKUR, S.; GOVENDER, P. P.; MAMO, M. A.; et al. Recent progress in gelatin hydrogel nanocomposites for water purification and beyond. **Vacuum**, p. 1–13, 2017.

TOLDRÁ, F.; MORA, L.; REIG, M. New insights into meat by-product utilization. **Meat Science**, v. 120, p. 54–59, 2016.

VALENCIA, MÓNICA, J.; CERÓN, I. X.; CARDONA, C. A. Estimación de procesos de aprovechamiento usando residuos no agrícolas como materias primas. **Vector**, v. 6, p. 71–78, 2011.

YILMAZ, O.; KANTARLI, I. C.; YUKSEL, M.; et al. Conversion of leather wastes to useful products. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 49, n. 4, p. 436–448, 2007.