

Resíduos de curtume e o aproveitamento agrícola

Sandra Tereza Teixeira¹; Luciélcio Manoel da Silva²; Daniel Vidal Perez³; Paulo Guilherme Salvador Wadt⁴

RESUMO

A aplicação de resíduos em áreas agrícolas é uma alternativa para reciclagem, mas deve envolver a avaliação de fatores restritivos como valor pH, salinidade, sanidade, teores de nitrato e elementos traços. O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de aproveitamento dos resíduos de curtume em áreas agrícolas. Os resíduos foram coletados na Indústria curtidora Bom Retiro localizadas em Rio Branco, AC. Foi avaliado o valor pH, condutividade elétrica, umidade e elementos traço (Cd, Pb e Cr) dos resíduos de caleiro, decantador primário, águas gerais e refluxo, coletados no período de janeiro a dezembro de 2007, com frequência quinzenal. Para cada resíduo foram feitas três repetições. Os resultados indicam que dos resíduos avaliados o lodo de caleiro apresenta-se com potencial para aproveitamento agrícola por apresentar valor pH alto, baixa condutividade elétrica e umidade e baixo teor de elementos traços.

Palavras-chave: resíduos, condutividade elétrica, elemento traço.

Tannery wastes and agricultural utilization

ABSTRACT- The application of residues in agricultural areas is an alternative for recycling, but it must involve the evaluation of restrictive factors as value pH, salinity, health, nitrate and elements traces. The objective of this work was to evaluate the potential of exploitation of the residues of tannery in agricultural areas. The residues had been collected in the Industry Bom Retiro located in Rio Branco, AC. The value was evaluated pH, electric conductivity, humidity and elements trace (Cd, Pb and Cr) of the residues of caleiro, primary decanter, general waters and refluxo, collected in the period of January the December of 2007, with biweekly frequency. For each residue three repetitions had been made. The results indicate that of the evaluated residues the caleiro sludge is presented with potential for agricultural exploitation for presenting value pH high, low electric conductivity and humidity and low rate of elements traces.

Keywords: residues, electric conductivity, elements traces.

1 INTRODUÇÃO

A reciclagem agrícola de resíduos traz benefícios a produção agrícola, com melhoria das propriedades físico-química do solo e aumento de produção, todavia apresenta fatores restritivos como a lixiviação de nitratos, alterações no valor pH, aumento nos teores de elementos traços, riscos de salinização e introdução de agentes patogênicos (Tedesco et al. 2008).

Para avaliar a melhor forma de disposição dos resíduos se faz necessário a sua caracterização. A análise da composição química de fato, possibilita estimar os efeitos que a aplicação dos resíduos pode causar nas diversas propriedades do solo, avaliar sua capacidade de suprir os nutrientes e os riscos de contaminação do solo Melo (2007).

Dentre os resíduos industriais com potencial para aproveitamento agrícola citam-se os resíduos de curtume. A produção de couro, até o estágio *wet blue*, produz 85% do resíduo ambiental da cadeia produtiva da indústria do couro (Santos et al., 2007). De acordo com dados da literatura os resíduos do curtume são ricos em matéria orgânica e altos teores de nitrogênio (N) com potencial para melhorar a fertilidade dos solos tratados (Teixeira et al. 2008). O N é o macronutriente presente em maior quantidade nos resíduos de curtume, devido a sua natureza protéica, podendo ser uma fonte importante do nutriente em áreas agrícolas (Tedesco et al. 2008).

Com relação ao seu potencial poluidor, Chandra et al. (2009) verificaram que após o uso de resíduos de curtume na irrigação de trigo e milho os elementos traços estiveram acima do permitido pela legislação FAO (1984). Os resíduos de curtume também apresentam altos teores de cromo (Cr), utilizado no processo para estabilizar o couro impedindo sua degradação. A presença de Cr^{+3} formando complexos de alta estabilidade com as proteínas da pele pode reduzir a velocidade de decomposição dos resíduos no solo (Selbach, 1991).

Desta forma o objetivo do presente trabalho foi estimar, por meio da caracterização química, o potencial de impacto ambiental do uso de resíduos da indústria de couro em área agrícolas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A- Área de estudo

As coletas foram realizadas na Exportadora Bom Retiro Ltda, indústria processadora de couro no sistema *wet blue*, situada em Rio Branco, AC. Sua produção é de 1000 a 1200 peles de couro bovino/dia. Dentre os resíduos gerados no processamento foram avaliados os seguintes: 1. Águas Gerais: água utilizada em todo o processo exceto o curtimento; 2. Lodo Decantador Primário: resíduo resultante do processo de decantação do tanque de águas gerais; 3. Lodo do processo de refluxo: efluente da etapa caleiro e; 4. Lodo de caleiro: resíduo resultante do processo de caleamento (adição de cal para retirada de gorduras do couro).

B- Coleta e análise

Os resíduos foram retirados dos tanques de estocagem de janeiro a dezembro de 2007 com uma periodicidade de quinze dias. As coletas foram realizadas com o auxílio de um coletor (recipiente de 1000 mL acoplado a um cano de PVC). Antes da coleta da amostra o tanque de armazenamento foi ligeiramente agitado. Amostras dos resíduos foram colhidas de diferentes pontos dentro dos tanques.

Os resíduos foram armazenados em garrafas polietileno e encaminhados para o Laboratório de Solos da Embrapa Acre, onde foi determinada a umidade e pH, em seguidas foram secas em estufa com circulação forçada de ar (50-60°C), acondicionadas em potes de polietileno e encaminhadas para o Laboratório de Análise de Solos e Resíduos do Instituto Agrônomo de Campinas, SP para determinação dos elementos traços utilizando a metodologia do US-EPA 3050.

Por se tratar de um estudo de caracterização são apresentadas as médias e desvio padrões utilizando o programa SPSS 15.0.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O valor pH dos resíduos gerados no processamento do couro pelo sistema *wet blue*

variou entre 7 e 12, sendo que o lodo de refluxo e caleiro apresentaram os maiores valores, provavelmente devido a adição de óxido de cálcio (cal) durante o processo (Tabela 1). A umidade dos resíduos do curtume foi de aproximadamente 95 %, sendo o lodo de caleiro que apresentou a menor umidade. Quanto a condutividade elétrica observa-se que o caleiro também apresentou em média valores mais baixos dos demais. Os teores de Pb e Cd encontrados estão abaixo do permitido pela legislação brasileira. O Cr aparece em todos os resíduos do curtume sendo os maiores teores encontrados no lodo oriundo do decantador primário com teor acima do permitido pela legislação para aplicação em áreas agrícola, quando considera o desvio padrão da média (Tabela 1).

Na etapa denominada depilação e caleiro removem-se os pelos e o sistema dérmico. Na depilação os íons hidróxila, além de sulfetos e aminas são responsáveis pela ação química sobre os pelos. O caleiro é responsável pelo preparo da pele para o curtimento. Nesta etapa, observa-se uma forte ação sobre o colágeno e outras proteínas, abertura e intumescimento da estrutura fibrosa e ação sobre as gorduras. Vários são os processos de depilação-caleiro utilizados. O mais comum, muito embora apresente graves problemas de poluição, é o sistema cal-sulfeto. Neste sistema, o pH deve estar em torno de 11,5 a 12. O hidróxido de cálcio funciona como fonte de álcali. Sua função é importante, pois o sulfeto de sódio aumenta a alcalinidade e seu efeito sobre o colágeno. Os teores de sulfeto e cal empregados industrialmente são de 2 a 5%, e são obtidos com concentrações de cal na faixa de 2 a 2,5% e de sulfeto, em torno de 2%. Além disso, podem ser usados tenso-ativos na proporção de 0,1 a 0,2%. A alcalinidade dos compostos facilita a penetração e a distribuição uniforme dos agentes do caleiro. Na indústria Curtidora Bom Retiro, AC o sistema adotado é o cal-sulfeto o que explica o caráter alcalino apresentado pelos resíduos.

A umidade do resíduo é um dado importante da caracterização em função de poder limitar a disposição. A grande quantidade de água torna a disposição muito onerosa em função do transporte do mesmo até as áreas de descarte, sendo necessário o resíduo passar por

um processo de secagem. Silva (2008) ressalta que a avaliação do teor de água do resíduo condiciona a dose que será aplicada nas lavouras e o preço final do produto principalmente se houver a necessidade de transporte do material em longas distâncias. Desta forma, o lodo de caleiro foi o que apresentou os menores valores de umidade e, portanto neste item apresenta menor restrição de aplicação.

A condutividade elétrica é usada para medir a quantidade de sais presente em solução do solo e no resíduo. Quanto maior a quantidade de sais presente na solução, maior será o valor de CE obtido. O excesso de sais na zona radicular, independentemente dos íons presentes, prejudica a germinação, desenvolvimento e produtividade das plantas Tomé Jr (1997). Isso porque uma maior concentração da solução exige da planta um maior dispêndio de energia para conseguir absorver água (efeito osmótico), prejudicando seus processos metabólicos essenciais. Porém, deve ficar claro que cada espécie vegetal possui um nível de tolerância ao excesso de sais. A condutividade elétrica nos quatro resíduos foi semelhante. Indicando que os resíduos não diferem quanto a este parâmetro e apresentam altos teores de sais. Quanto a menor CE no caleiro atribui-se a maior quantidade de gorduras presentes neste material.

Os resíduos de decantador primário e águas gerais contêm teores de Cr acima do permitido e não devem ser aplicados a solos agrícolas. Os teores máximos de Cr permitidos em compostos orgânicos de lixo urbano e lodo de esgoto para sua aplicação em solos agrícolas, de acordo com as legislações de alguns países, são listados a seguir em mg kg⁻¹, base seca: Alemanha (100), Suíça (150), EPA (1.200), França (2.000) e Áustria (50 a 300). No Brasil, a proposta de resolução de 26 de outubro de 2006 para a regulamentação de uso agrícola de lodo de esgoto, sugerida pelo Conama, dispõe que o limite máximo de Cr é de 1.000 mg kg⁻¹ (base seca). Para o resíduo de curtume não há, até o momento, uma legislação própria. De acordo com a legislação do estado do Rio Grande do Sul doses até 1,0 kg/ha de Cr podem ser aplicadas na forma de resíduos de curtume Rodrigues et al. (1993). Kray et al. (2008) verificaram que tratamentos com 1,3 kg ha⁻¹ de

Cr não apresentaram efeito fitotóxico no milho e na soja após duas aplicações. O problema dos altos teores de Cr é a possibilidade de oxidação, sendo necessário avaliar o potencial de oxidação do material de Cr^{3+} para Cr^{6+} que é a forma mais tóxica do elemento para seres vivos. Cerca de 80-95% das fábricas do mundo utilizam Cr^{3+} no processo de curtimento do couro. Uma pele curtida com cromo se caracteriza por ser elástica e de fácil polimento, além de possuir grande permeabilidade ao ar e ao vapor. O uso do Cr é o fator ambiental mais debatido durante todo o processo. O Cr^{6+} é tóxico e conhecido por causar irritações na pele e até mesmo câncer. Já o Cr^{3+} tem uma toxicidade bem menor.

Os teores de Pb e Cd encontrados estão abaixo do limite permitido pela legislação brasileira. A contaminação por Cd, provavelmente deve-se ao maquinário utilizado no processamento do couro, mas não se caracteriza como um fator restritivo para aplicação de lodo de curtume em áreas agrícolas.

A contaminação por Pb é oriunda da movimentação de veículos na área. Outros autores também encontraram Pb nos resíduos de curtume (Ferreira et al., 2003). Combustíveis petroquímicos são ricos em Pb. A mobilidade do Pb no perfil solo e sua disponibilidade para as plantas são fortemente reguladas pelo pH e pela matéria orgânica. Em pH 5 e com teor de matéria orgânica maior que 5%, o Pb é fortemente retido e permanece na camada 2,5-5,0 cm. Em pH na faixa 4-6, os complexos orgânicos tornam-se solúveis e o Pb pode mover-se para as camadas inferiores do solo ou ser absorvido pela plantas. Em pH entre 6 e 8 e elevado teor de matéria orgânica, o Pb forma complexos insolúveis com a matéria orgânica, mas se o teor de matéria orgânica for baixo, ocorre a formação de óxidos hidratados de Pb ou de precipitados de carbonatos e fosfatos de Pb. Portanto, em função dos teores e pelo caráter alcalino do material o uso de resíduos de curtume não causam contaminação por Pb.

O critério para aplicação de resíduos geralmente é baseado no teor de N ou valor pH. Todavia, os resíduos de curtume apresentam grande quantidade de elementos traços,

principalmente o cromo e grandes quantidades de sais, tornando assim os fatores mais restritivos para aplicação deste resíduo em áreas agrícolas. Em relação ao teor de Cr, pode-se estimar para o lodo de decantador, que apresentou em média 500 mg de Cr/kg de resíduo, com umidade de 80%, pode-se aplicar até 10 m³/ha. Isto equivale a duas ou três aplicações do resíduo na área agrícola. No entanto, há necessidade de monitoramento da área para averiguar os níveis de contaminação.

Embora o Brasil ainda não possua uma política nacional para uso de resíduos já existem algumas leis e decretos que devem ser obedecidos para a utilização de resíduo na agricultura a lei de crimes ambientais (Lei 9605 de 12 de fevereiro de 1998). No caso específico de efluente e nos artigos 33 e 54 são esclarecidas as penas quando da ocorrência e morte de animais por emissão de efluente nas águas e na ocorrência de poluição hídrica. Para curtumes existem a norma P 4233 da CESTEB específica para disposição de lodos de curtumes. O Decreto Lei n. 1413, de 14/08/75, que dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente provocada por atividades industriais; a Portaria do Ministério do Interior n. 124, de 20/08/80, que baixa normas no tocante à prevenção de poluição hídrica, para a localização de indústrias, construções ou estruturas potencialmente poluidoras e para dispositivos de proteção.. A resolução n. 375 do CONAMA de 29 de agosto de 2006 que estabelece os critérios e procedimentos para o uso, em áreas agrícolas de lodo de esgoto. No artigo 12 da resolução fica proibido a aplicação de lodo de esgoto em pastagens e cultivo de olerícola, tubérculos e raízes e cultura inundadas, bem como as demais cuja parte comestível entre em contato com solo. E finalmente a resolução 001/07 da SEMA (PR) que estabelece critérios para aplicação de lodo de esgoto levando em conta a classe de aptidão das áreas. Na falta de uma legislação específica e em função das características químicas similares as normas para lodo de esgoto têm sido aplicadas para lodo de curtumes.

Tabela 1- Caracterização dos resíduos da indústria de processamento de couro wet blue.

| | Cromo | Cádmio | Chumbo | Umidade | Sólidos totais | pH | CE |
|---------------------|--------------------------------|--------|--------|-------------------------------|----------------|-------|---------------------|
| CALEIRO | | | | | | | |
| | -----mg kg ⁻¹ ----- | | | -----g kg ⁻¹ ----- | | | μS cm ⁻¹ |
| Tamanho da amostra | 31,0 | 31,0 | 31,0 | 57,00 | 57,00 | 57 | 57 |
| Média | 18,9 | 0,5 | 0,9 | 84,08 | 15,92 | 11,82 | 1536 |
| Mediana | 12,4 | 0,5 | 0,5 | 88,58 | 11,42 | 12,73 | 1822 |
| Moda | 12,2 | 0,5 | 0,5 | 12,78 | 2,54 | 1,05 | 1903 |
| Desvio Padrão | 22,4 | 0,0 | 1,9 | 16,99 | 31,00 | 2,6 | 31 |
| 1º quartil | 8,4 | 0,5 | 0,5 | 82,15 | 26,00 | 11,99 | 26 |
| 2º quartil | 12,4 | 0,5 | 0,5 | 88,58 | 18,93 | 12,73 | 1 |
| 3º quartil | 15,0 | 0,5 | 0,5 | 93,61 | 12,40 | 13,46 | 1 |
| REFLUXO | | | | | | | |
| Tamanho da amostra | 39 | 39 | 39 | 68 | 68 | 68 | 68 |
| Média | 55,82 | 0,5 | 6,55 | 92,76 | 7,24 | 10,71 | 1834,44 |
| Mediana | 23,7 | 0,5 | 0,5 | 9,07 | 3,93 | 11,88 | 1825 |
| Moda | 6,6 | 0,5 | 0,5 | 35,55 | 1,67 | 12,08 | 1903 |
| Desvio Padrão | 107,04 | 0 | 36,25 | 9,29 | 9,29 | 2,61 | 86,79 |
| 1º quartil | 9,5 | 0,5 | 0,5 | 92,24 | 3,17 | 7,84 | 1777,75 |
| 2º quartil | 23,7 | 0,5 | 0,5 | 96,07 | 3,93 | 11,88 | 1825 |
| 3º quartil | 54,4 | 0,5 | 0,5 | 96,83 | 7,76 | 12,82 | 1878 |
| DECANTADOR | | | | | | | |
| Tamanho da amostra | 42 | 42 | 42 | 71 | 71 | 71 | 71 |
| Média | 561,25 | 0,5 | 0,62 | 93,72 | 6,28 | 7,8 | 1793,73 |
| Mediana | 389 | 0,5 | 0,5 | 94,18 | 5,82 | 7,28 | 1800 |
| Moda | 3,7 | 0,5 | 0,5 | 85,61 | 2,8 | 6,65 | 1903 |
| Desvio Padrão | 496,47 | 0,0 | 0,69 | 2,18 | 2,18 | 1,62 | 224,81 |
| 1º quartil | 173,5 | 0,5 | 0,5 | 92,69 | 4,82 | 6,71 | 1740 |
| 2º quartil | 389 | 0,5 | 0,5 | 94,18 | 5,82 | 7,28 | 1800 |
| 3º quartil | 809 | 0,5 | 0,5 | 95,18 | 7,31 | 7,71 | 1887 |
| ÁGUAS GERAIS | | | | | | | |
| Tamanho da amostra | 40 | 40 | 40 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| Média | 394,92 | 0,52 | 0,88 | 95,49 | 4,51 | 8,15 | 1817,43 |
| Mediana | 92,25 | 0,5 | 0,5 | 96,75 | 3,25 | 8,31 | 1802 |
| Moda | 2,8 | 0,5 | 0,5 | 86,99 | 0,79 | 9,05 | 1847 |
| Desvio Padrão | 511,87 | 0,11 | 1,14 | 3,47 | 3,47 | 1,81 | 111 |
| 1º quartil | 40,28 | 0,5 | 0,5 | 92,52 | 1,5 | 7,61 | 1749,5 |
| 2º quartil | 92,25 | 0,5 | 0,5 | 96,75 | 3,25 | 8,31 | 1802 |
| 3º quartil | 878,75 | 0,5 | 0,83 | 98,50 | 7,48 | 9,01 | 1889,25 |

4 CONCLUSÕES

O lodo de calcário apresenta potencial para aproveitamento agrônomico por apresentar altos valores de pH, baixa condutividade elétrica e teor de água e teor de elementos traços abaixo dos limites estabelecidos pela legislação.

O lodo e decantador apresentam problemas para disposição agrícola em função dos altos teores de elementos traços e umidade elevada.

O refluxo e as águas gerais em função dos altos teores de umidade devem passar por processo de secagem para aplicação em áreas agrícolas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CHANDRA, R.; BHARAGAVA, R.N.; YADAV, S.; MOHAN, D. Accumulation and distribution of toxic metals in wheat (*Triticum aestivum* L.) and Indian mustard (*Brassica campestris* L.) irrigated with distillery and tannery effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 162:1514-1521, 2009.
- CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Resolução nº. 375, de 29 de outubro de 2006. Diário Oficial da União. Brasília, DF.
- FAO/WHO. 1984. *Contaminants*. In Codex Alimentarius, vol. XVII, Edition 1, FAO/WHO, Codex Alimentarius Commission, Rome.
- KRAY, C.H.; TEDESCO, M.J.; BISSANI, C.A.; GIANELLO, C.; SILVA, K.J. 2008. Tannery and coal mining waste disposal on soil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 32:2877-2882.
- MELO, L.C.A. 2007. *Caracterização físico-química e comparação de métodos de digestão de resíduos orgânicos*. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação UFLA, Lavras, 72p.
- RODRIGUES, A.L.M.; ANGHINONI, M.C.M.; TEDESCO, M.J. & GIANELLO, C. 1993. *Critérios técnicos para disposição no solo de resíduos sólidos de curtume*. In: CONGRESSO DA UNIÃO INTERNACIONAL DOS QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO, 22. Porto Alegre. Boletim. Porto Alegre: FEPAM, 14p.
- SANTOS, A.M.M.; CORREIA, A.R.; ALEXIM, F.M.B.; PEIXOTO, G.B.T. *Panorama do setor de couro no Brasil*. Disponível em: www.bndes.gov.br/conhecimento/setorial/is18_gs2pdf.
- SELBACH, P. A.; TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C. Descarte e biodegradação de lodo de curtume no solo. *Revista Couro*, 4:51-62, 1991.
- SILVA, M.A.S.; GRIEELER, N.P.; BORGES, L.C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. v.11., n.1, p. 108-114, 2007.
- TEDESCO, M.J.; SELBACH, P.A.; GIANELLO, C.; CAMARGO, F.A.O. Resíduos orgânicos no solo e os impactos no ambiente. In: SANTOS et al. (Eds.) *Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais*. 2ed rev. Porto Alegre: Metrópole, p. 113-135, 2008.
- TEIXEIRA, S.T; BERTOTTI, F; PEREZ, D,V; WADT, P.GS. 2008. *Alterações nos atributos químicos de solo tratado com lodo de curtume*. Anais... Fert bio.
- TOMÉ Jr., J. B. *Manual para Interpretação de Análise de Solo*. Editora Guaíba: Agropecuária, 1997.