

Caracterização química de resíduos de curtume e seu potencial agrônômico

Lucielio Manoel da Silva⁽¹⁾, Sandra Tereza Teixeira⁽²⁾, Adriana Marlene Moreno Pires⁽³⁾, Daniel Vidal Perez⁽⁴⁾, Paulo Guilherme Salvador Wadt⁽⁴⁾

RESUMO - O objetivo deste trabalho foi caracterizar quimicamente os resíduos produzidos na indústria de couro para estimar o potencial agrônômico. 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: (solos; poluição; elementos traços)

Introdução

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 [1].

Dentre os resíduos industriais com potencial para aproveitamento agrícola cita-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 [2]. 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 [3]. 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 [4].

Com relação ao seu potencial poluidor, [5] verificou-se que após o uso de resíduos de curtume na irrigação de trigo e milho os elementos traços estiveram acima do permitido pela legislação [6].

Os resíduos de curtume também apresentam altos teores de Cromo (Cr), utilizado no processo para estabilizar o couro impedindo sua degradação. A presença de Cr³⁺ formado complexos de alta estabilidade com as proteínas da pele pode reduzir a velocidade de decomposição dos resíduos no solo [7].

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.

Material 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

⁽¹⁾ Primeiro Autor é Analista de Sistema Embrapa Acre. E-mail: lucielio@cpafac.embrapa.br

⁽²⁾ Segundo Autor é Pesquisadora de Desenvolvimento Técnico Regional da Embrapa Acre

⁽⁴⁾ Quarto Autor é Pesquisador da Embrapa.

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 seguida 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.

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

Resultados

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).

Discussão

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. Desta forma, o lodo de caleiro foi o que apresentou os menores valores de umidade.

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 [8]. 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.

De acordo com a resolução 375 de Conama [9] 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 1.000 kg/ha podem ser aplicadas na forma de resíduos de curtume [10]. Kray et al. [11] verificaram que tratamentos com 1,3 kg/ha

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 Cr³ para Cr⁶ que é a forma mais tóxica do elemento para seres vivos. Cerca de 80-95% das fábricas do mundo utilizam Cr³ 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 Cr⁶ é tóxico e conhecido por causar irritações na pele e até mesmo câncer. Já o Cr³ tem uma toxicidade bem menor.

Conclusões

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

Agradecimentos

A Exportadora Bom Retiro, a Embrapa Acre e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] 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.
- [2] SANTOS, A.M.M.; CORREIA, A.R.; ALEXIM, F.M.B.; PEIXOTO, G.B.T. Panorama do setor de couro no Brasil.

Homepage:

www.bndes.gov.br/conhecimento/setorial/is18_gs2pdf.

- [3] 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*.
- [4] TEDESCO, M.J.; SELBACH, P.A.; GIANELLO, C.; CAMARGO, F.A.O. 2008. 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,.
- [5] CHANDRA, R.; BHARAGAVA, R.N.; YADAV, S.; MOHAN, D. 2009. Accumulation and distribution of toxic metals in wheat (*Triticum aestivum* L.) and indican mustard (*Brassica campestris* L.) irrigated with distillery and tannery effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 162:1514-1521
- [6] FAO/WHO. 1984. Contaminants. In *Codex Alimentarius*, vol. XVII, Edition 1, FAO/WHO, *Codex Alimentarius Commission*, Rome.
- [7] SELBACH, P. A.; TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C. 1991. Descarte e biodegradação de lodo de curtume no solo. *Revista Couro*, 4:51-62,.
- [8] TOMÉ Jr., J. B. 1997. *Manual para Interpretação de Análise de Solo*. Editora Guaíba: Agropecuária
- [9] CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Resolução n°. 375, de 29 de outubro de 2006. *Diário Oficial da União*. Brasília, DF.
- [10] 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.
- [11] 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.

Tabela 1- Características químicas dos resíduos da indústria de processamento de couro no sistema wet blue.

	Cromo	Cádmio	Chumbo	Umidade	Sólidos totais	pH	CE
CALEIRO							
	-----mg kg ⁻¹ -----			%	g kg ⁻¹		μS cm ⁻¹
Tamanho da amostra	31	31	31	57	57	57	57
Média	18,9	0,5	0,9	84,08	15,92	11,82	1536
Desvio Padrão	22,4	0,0	1,9	16,99	31,00	2,6	31
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
Desvio Padrão	107,04	0	36,25	9,29	9,29	2,61	86,79
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
Desvio Padrão	496,47	0,0	0,69	2,18	2,18	1,62	224,81
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
Desvio Padrão	511,87	0,11	1,14	3,47	3,47	1,81	111