

Análise Qualitativa do Cromo no lodo de Curtume em Adamantina, São Paulo, Brasil e os impactos no meio ambiente.

Qualitative Analysis of chromium from Tannery sludge in Adamantina, São Paulo, Brazil and The Impacts on the Environment.

Daniele de Oliveira

Professora Mestre do Curso de Engenharia Ambiental na FAI

Oswaldo Esterquile Júnior

Valdenir Roberto de Souza

Mirian Casagrande Rossi

Juceli Antônia de Souza

Arieli Furlan Trevizan

Alunos do curso de Engenharia Ambiental na FAI

Resumo

A indústria do couro produz uma grande quantidade de resíduos oriundos do processo de beneficiamento do mesmo com cromo, para a obtenção do couro “wet - blue”. Esses resíduos, conhecidos como “lodo fertilizante” contêm altas concentrações de alguns elementos além do cromo, como nitrogênio e sódio e por isso tem sido utilizado pelos agricultores como fertilizante para pastagens e culturas. A aplicação em solos nem sempre é benéfica, pois pode haver a oxidação do Cr trivalente (III) transformando-o em uma forma tóxica, Cr hexavalente (VI) de alta solubilidade e mobilidade, reconhecidamente tóxico e mutagênico para animais superiores, plantas e microrganismos. Nosso trabalho teve como objetivo coletar o lodo descartado pelo curtume e utilizado como fertilizante por alguns agricultores locais, e realizar a análise qualitativa em busca da presença do cromo.

Palavras chaves

Lodo de curtume – análise cromo

Abstract

The industry of the leather produces a great amount of residues originating from of the process of improvement of the leather with chrome, for the obtaining of the leather “wet - blue”. Those residues, known as “fertilizing mud” contain high concen-

trations of some elements besides the chrome, as nitrogen and sodium and for that it has been used by the farmers as fertilizer for pastures and cultures. The application in soils not always it is beneficial, because it can have the oxidation of trivalent Cr (III) transforming him/it in a poisonous form, Cr hexavalente (VI) of high solubility and mobility, thankfully poisonous and mutagênico for superior animals, plants and microorganisms. Our work had as objective collects the discarded mud for the tanning and used as fertilizer by some local farmers, and to accomplish the qualitative analysis in search of the presence of the chrome.

Key-words

Tannery sludge – analysis chrome

Introdução

Adamantina, município pertencente à região da Nova Alta Paulista, localiza-se no centro – oeste do estado de São Paulo. Nesse município, encontra-se instalado e em atividade o curtume Adacouro-Indústria e Comércio de Couros Adamantina Ltda., produtor de couros wet-blue. A designação do couro wet blue produzido refere-se à pele bovina que sofreu o primeiro processo de transformação no curtume, através de um banho de cromo, que a deixa molhada e com tom azulado (BNDS, 2006). O cromo é imprescindível para a obtenção de um material estável e imputrescível.

O rebaixamento, que visa à padronização de sua espessura, produz em média 4,5kg de Resíduos por pele assim tratada (GUTTERRES, 1996). Martines (2005) cita que, em 2003, o Brasil comercializava cerca de 35 milhões de unidades de pele bovina por ano.

“As etapas do processamento do couro, geram resíduos conhecidos como lodo de curtume ou lodo fertilizante” devido ao conteúdo rico em matéria orgânica, como pêlos degradados e gordura, além da cal e compostos ricos em nitrogênio utilizados no tratamento da matéria prima. São exemplos de produtos químicos utilizados: hidróxido de sódio e de amônio, tenso-ativos não aniônicos, bactericidas derivados de carbonatos, enzimas proteolíticas de origem bacteriana, cal - sulfeto, cal - hidratada, sulfeto de sódio, sais amoniacaís como cloreto e sulfato de amônio, sais ácidos como bissulfito de sódio e outros.

No processo de curtimento, podem ser utilizadas substâncias de origem orgânica (taninos vegetais, sintéticos, aldeídos, e parafinas sulfocloradas) ou inorgânica (sais de cromo, zircônio, alumínio e ferro). Dentre os inorgânicos, os sais de cromo trivalente (III) são os mais utilizados, sendo o sulfato básico de cromo [$(Cr^{2+} (OH)_2 (SO_4)_2)$] a forma mais comumente empregada (MARTINES, 2005).

Agricultores locais freqüentemente utilizam o lodo descartado em pastos para fertilização do solo como uma alternativa econômica de adubação, uma vez que é rejeitado pela indústria e material rico em nutrientes. O descarte dessa matéria orgânica ocasiona grande mau cheiro mesmo a vários quilômetros de distância do despejo. Indivíduos da população relatam a ocorrência de vômitos, tontura, queimação no nariz e garganta além de dores de cabeça.

Sabe-se que o cromo (Cr) é um mineral essencial ao funcionamento do nosso organismo. Porém, quando acima dos níveis normais causa intoxicação. Muitos trabalhadores são expostos a este composto químico. A fumaça contendo este elemento químico causa uma variedade de doenças respiratórias. O contato da pele com compostos de cromo causa dermatite alérgica e, mais raramente, pode provocar ulcerações na pele formando cicatrizes e até perfurações do

septo nasal. Há suspeitas de que este composto químico possa afetar o sistema imunológico de seres humanos (GIANNETTI et al., 2006).

A aplicação em solos nem sempre é benéfica, pois pode haver a oxidação do Cr trivalente (III) transformando-o em uma forma tóxica, Cr hexavalente (VI) de alta solubilidade e mobilidade, reconhecidamente tóxica e mutagênico para animais superiores, plantas e microrganismos.

Este trabalho teve como objetivo coletar o lodo descartado pelo curtume e utilizado como fertilizante por alguns agricultores locais e realizar a análise qualitativa em busca da presença do cromo.

Material e Métodos

Coleta do lodo

O lodo descartado pelo curtume, foi coletado em recipientes de vidro, no momento do despejo em pastagens. Foram utilizadas amostras líquidas (Fig.1) e sólidas (Fig.2).



Fig. 1 - Lodo líquido



Fig.2 - Lodo sólido

Análise bioquímica

O material coletado foi posteriormente analisado no laboratório de Bioquímica das Faculdades Adamantinenses Integradas, segundo método analítico qualitativo (BACCAN et al, 2001).

Quantidades iguais das amostras foram transferidas para béqueres, e tratadas com solução de hidróxido de sódio (NaOH) e 1ml de água oxigenada (H₂O₂) 20 volumes. Em seguida, a mistura foi transferida para tubos de ensaio e aquecida em bico de bunsen.

Resultados e Discussão

O filtrado resultante do Método descrito, aplicado tanto para a amostra do lodo sólido quanto líquido, apresentou a coloração amarela (Figura 3 e 4). O precipitado de hidróxido de cromo (Cr³⁺) é transformado em íon cromato CrO₄²⁻ por oxidação em meio fortemente alcalino. Na presença de cromo a solução torna-se amarela devido à formação do íon cromato.

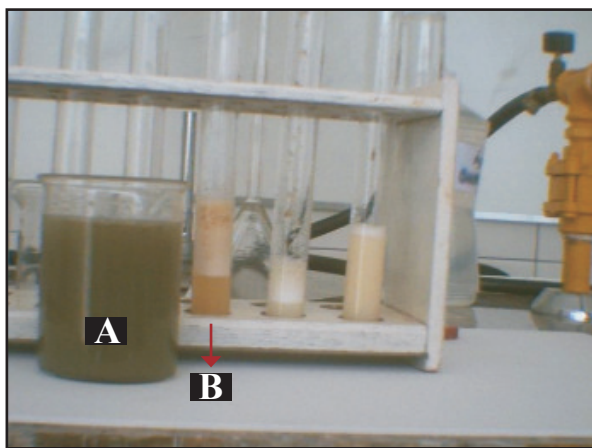


Fig. 3 - Lodo Líquido (A) antes do teste para análise qualitativa do cromo e (B) Cor Amarelada Indicando resultado positivo do teste (presença do metal)



Fig. 4 - Lodo Sólido (A) antes do teste para análise qualitativa do cromo e (B) Cor Amarelada Indicando resultado positivo do teste (presença do metal)

Nossos resultados alertam para a contaminação ambiental local por esse metal, que pode ocasionar uma série de malefícios. Com facilidade, o cromo atinge o lençol freático ou mesmo reservatórios ou rios que são as fontes de abastecimento de água das cidades (GIANNETTI et al, 2006).

Segundo Martines (2005), de acordo com a legislação ambiental vigente no país, as indústrias curtumeiras consideradas potencialmente poluidoras, devem destinar seus resíduos, segundo normas estaduais e ou federais, dentro dos padrões de qualidade ambiental estabelecidos por lei (Brasil, 1981). Uma das alternativas desses resíduos é realmente a utilização, na agricultura, devido elevado teor de nutrientes e potencial de neutralização da acidez do solo. Por outro lado, o acúmulo no solo de alguns elementos, como nitrogênio, sódio e cromo, contidos no lodo do curtume podem proporcionar impactos negativos ao meio ambiente.

Altos teores de nitrogênio no solo decorrentes da mineralização da fração orgânica do lodo do curtume podem proporcionar impactos negativos, principalmente quando a mineralização não é sincronizada com a absorção pelas plantas, possibilitando sua movimentação e conseqüente contaminação das águas superficiais e subterrâneas. O sódio pode causar limitações no desenvolvimento das plantas, dispersão de argilas e até da matéria orgânica, enquanto o cromo quando em excesso no solo, pode ser tóxico a plantas animais e seres humanos. (MARTINES, 2005).

Fogliolia et al (1992), constataram o aumento no teor de cromo das folhas de alface cultivadas em solo que receberam lodo de curtume e observaram que plantas cultivadas em solo de textura arenosa apresentaram uma concentração de cromo 2,5 vezes superior à do solo de textura média.

Daudt; Gruszynski; Kampf, (2007) em recente trabalho, analisou o emprego dos resíduos do couro wet-blue como substrato para plantas ornamentais e constatou que as mudas mostraram boa tolerância à presença dos resíduos sólidos até fração de 50% de mistura com casca de arroz carbonizada e vermiculita superfina. Aumentando a proporção do resíduo, as plantas apresentaram tombamento, menor comprimento do sistema de raízes e menor estabilidade do torrão, que se desagregava ao ser retirada a muda para transplante.

O limite máximo aceitável de exposição ao cromo imposta por órgãos públicos é: Cr(III) 0,5 mg/L e Cr(VI) 0,05 mg/L.

Em reportagem ao Jornal da Cidade (2005), a empresa Adacouros se manifestou através do biólogo Renzo Reggi afirmando “o lodo de ca-leiro é um excelente adubo e não um agente de contaminação estando isento de metais pesa-dos, principalmente cromo”.

Segundo Dallago Smaniotto Oliveira (2005), o processo mais comumente empregado para esses resíduos é sua disposição em aterros industriais, o que além de ser um procedimento oneroso, não elimina o problema. Outro procedimento estu-dado para a eliminação desses resíduos, baseia-se nas hidrólises ácida ou básica. Além dessas alternativas, Godinho et al (2002; 2003) propõe a incineração controlada deste material, visando à obtenção de uma cinza rica em óxido de cromo, passível de ser reutilizada pelos curtumes, em no-vos processos de curtimento.



Fig. 4 - Lançamento de efluente do curtume Adacouro no rio Tocantins (Santis et al., 2006)

Conclusão

Através do método qualitativo por mudança de cor, comprovamos a presença de cromo em todas as amostras de lodo coletadas do curtume, sendo possivelmente maior a concentração do metal no lodo sólido. O despejo do lodo em pastagens, bem como sua utilização como fertilizante, poderá ser responsável ao longo do tempo por impactos ambientais, alterações nos ecossistemas além de afetar a qualidade de vida da população. Como segunda etapa da pesquisa, procuramos incentivos para uma análise quantitativa, e assim, esclarecer e assegurar os riscos de impactos ambientais e a prevenção doenças futuras.

Referências

BACCAN, N.; De ANDRADE, J. C; GO-DINHO, O.E.S; BARONE, J.S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3.ed., Editora Edgard Blücher Ltda, 2001.

BRASIL BNDS. **Glossário de termos usados em atividades Agropecuárias, Florestais e Ciências Ambientais**. <http://www.bnds.gov.br/conhecimento/livro_glossario/glos-sario.pdf>. Acesso em 10 abril 2006.

BRASIL. Lei nº 6938 de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a política Nacional do meio ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação e dá outras providên-cias. Diário Oficial. Brasília. 31 ago de 1981.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Solid waste from tan-neries as adsorbent for the removal of dyes in aqueous medium. São Paulo, **Quím. Nova.**, 28(3): 433-7, 2005. Disponív-el em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000300013&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 27 janeiro 2007.

DAUDT, R. H. S.; GRUSZYNSKI, C.; KAMPF, A. N. The use of residues of wet blue leather as a growing media component. **Cienc. Rural.**, 37(1): 91-6, 2007. Dis-ponível em: <http://www.scielo.br/scielo.hp?script=sci_arttext&pid=S010384782007000100015&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 27 janeiro 2007.

FOGLIOLIA, A.; BENEDETTI, A.; DELL' ABATE, M. T.; IZZA, C.; INDIATI, R. Po-tential chromium bio- availability by Lactu-ca sativa grown on two soil amended with tannery leather residues. 1992. **Fresenius Environmental Bulletin**, 1:406-410.

GIANNETTI, B. F; ALMEIDA, C. M. V. B., BONILLA, S. H., VEMDRAMENTO, O. Nosso Cromo de Cada dia: Benefício e Riscos. **Laboratório de Físico Química Teórica e Aplicada; Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade**

Paulista. Disponível em: <www.hottopos.com.br/regeq8/biaggio.htm>. Acesso em: 14 de março 2006.

GODINHO, M.; MARCILIO, N. R.; MASSOTTI, L.; MARTINS, C. B. Informações gerais do Planta Piloto para incineração de resíduos sólidos da indústria coureiro calçadista (1ª. Parte). **Revista do Couro.** 153: 44., 2002.

GODINHO, M.; MARCILIO, N. R.; MASSOTTI, L.; MARTINS, C. B. Avaliação das emissões atmosféricas de um incinerador de leito fino para resíduos sólidos da indústria coureiro – calçadista. Resumos do XVI Encontro Nacional dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, Paraná, Brasil. 2003.

GUTTERRES, M. Alternativas para destinação do resíduo do rebaixamento do couro wet blue. **Revista do Couro.** 113(22): 49-54, 1996.

Jornal da Cidade. Continua o descaso do Poder Público a crimes ambientais em Adamantina. Adamantina: segunda-feira, 19 de dez de 2005.

MARTINES, A. M. Impacto do lodo de curtume nos atributos biológicos e químicos do solo. 2005. 74p. **Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas)** - Curso de Pós-graduação em Agronomia, USP-ES-ALQ. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11140/tde-02082005132525/publico/AlexandreMARTINES.pdf>>. Acesso em: 27 janeiro 2007.

SANTIS, G. E; MEDINA, R.; SOUZA, J. Análise da qualidade da água dos córregos do município de Adamantina (Trabalho de estatística). Faculdades Adamantinenses Integradas - FAI. Curso Engenharia Ambiental, 2006. Foto, lançamento de efluente do lodo de curtume Adacouro no rio Tocantins.