

**CÂMARA AMBIENTAL DA INDÚSTRIA DE COUROS, PELES, ASSEMBLADOS E CALÇADOS**

**GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS DE APARAS DE COURO E DE PÓ DE REBAIXADEIRA ORIUNDOS DO CURTIMENTO AO CROMO**

**1. Introdução**

Tendo em vista verificar as alternativas para o gerenciamento dos resíduos de aparas de couro e de pó de rebaixadeira, oriundos do curtimento ao cromo, foi efetuado levantamento do comportamento ambiental do cromo, com ênfase nos aspectos associados à sua destinação em aterros, e realizada pesquisa bibliográfica dos procedimentos adotados em outros países.

As informações apresentadas nos itens 2 e 3 foram compiladas das seguintes referências bibliográficas:

SILVA, Carlos Sérgio da; PEDROZO, Maria de Fátima M. **Ecotoxicologia do cromo e seus compostos**. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, 2001. v.5 (Cadernos de Referência Ambiental).

SILVA, Carlos Sérgio da. Cromo. In: AZEVEDO, Fausto Antonio de et al. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Editora Atheneu, 2003. p. 35-65

A proposta apresentada no item 6 foi discutida e aprovada na reunião plenária da Câmara de Couro ocorrida em 24.11.2009 em Franca

**2. Transporte e distribuição do cromo no meio ambiente**

Nas condições normais, o cromo(II) e o cromo metálico na atmosfera são relativamente não reativos, mas o cromo(VI) vai reagir com materiais particulados e poluentes gasosos para formar cromo(III).

Emissões industriais contendo cromo, alguns na forma hexavalente (cromo(VI)), são lançados para rios e ar. Como os compostos de cromo não são voláteis, seu transporte da água para a atmosfera não ocorre, exceto por meio das neblinas de águas marinhas.

A maior parte do cromo liberado na água deposita-se nos sedimentos, sendo que uma pequena porcentagem pode estar presente na água nas formas solúvel e insolúvel. As formas solúveis encontram-se como cromo(VI) e complexos de cromo(III). Em fase aquosa, o cromo(III) ocorre como partícula sólida adsorvida a materiais argilosos, orgânicos ou a óxido de ferro. A determinação de cromo nas águas dos rios Amazonas e Yukon mostrou que aproximadamente 11-13% do metal estava em solução e o restante encontrava-se como partícula sólida em suspensão.

Grandes quantidades de matéria orgânica presentes na água podem reduzir o cromo(VI) a cromo(III). O cromo(III) pode, então, ser adsorvido ao material particulado ou formar complexos polinucleares de baixa solubilidade, permanecendo em suspensão na forma coloidal e sendo transportado para o oceano, ou precipitando-se e tornando-se parte dos sedimentos dos lagos e rios. Processo semelhante ocorre nos oceanos: cromo(VI) é reduzido e se deposita.

O cromo no solo está presente principalmente na forma de óxido insolúvel  $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$ , de baixa mobilidade no solo, exceto quando há Cr(VI) envolvido no processo. O Cr(III) é absorvido em terra argilosa e em partículas de materiais orgânicos, podendo ser mobilizado se complexado com moléculas orgânicas.

Tanto o Cr(III) como o Cr(VI) estão igualmente disponíveis para o crescimento de plantas em soluções nutrientes. O padrão de migração vertical do cromo no solo indica que, após um período inicial de mobilidade, esta forma complexos insolúveis, dificilmente lixiviados. O mesmo se dá horizontalmente, o cromo é pouco lixiviado por formar complexos com a matéria orgânica. Enchentes e subsequente decomposição anaeróbia de detritos de plantas podem elevar a mobilização do cromo(III) no solo devido à formação de complexos solúveis. Esta complexação é favorecida quando o pH do solo é baixo. No solo, uma pequena porcentagem de cromo total ocorre nas formas solúveis de cromo(VI) e cromo(III). A mobilidade destas formas depende das características de adsorção do solo: teor de argila e, em menor extensão, teor de  $Fe_2O_3$  e de matéria orgânica. A matéria orgânica presente no solo pode converter o cromo(VI) a cromo(III). O cromo irreversivelmente adsorvido ao solo, por exemplo na rede mineral intersticial da geotita,  $FeO(OH)$ , não estará disponível a plantas e animais sob nenhuma circunstância.

O cromo pode ser transportado na atmosfera como aerossol. O carreamento do solo superficial pode transportar tanto as formas solúveis como os precipitados para a água superficial. O cromo(VI) solúvel e não adsorvido e os complexos solúveis de cromo(III) podem ser lixiviados do solo para as águas subterrâneas. Quanto maior o pH do solo, maior a capacidade de lixiviação do cromo(VI). Por outro lado, o pH baixo presente nas chuvas ácidas pode facilitar a lixiviação no solo de compostos de cromo(VI) e (III) solúveis em ácido.

A redução do cromo(VI) e a oxidação do cromo(III) em água foram bem estudadas. A redução do Cr(VI) pelos íons sulfeto e ferro, sob condições anaeróbias, demonstrou ser rápida, apresentando uma meia-vida que variou de instantes a poucos dias. A redução do Cr(VI) pela matéria orgânica presente em sedimentos e solos foi muito lenta, e dependente do tipo e quantidade do material orgânico e das condições de oxirredução da água. A reação foi geralmente mais rápida sob condições anaeróbias do que em condições aeróbias. Nestas condições, a meia-vida de redução do Cr(VI) variou de quatro a 140 dias.

A oxidação do Cr(III) para Cr(VI) pelo oxigênio dissolvido em águas naturais é praticamente inexistente. Estudos realizados apontam que o Cr(III) adicionado à água de lago sofreu uma vagarosa oxidação a Cr(VI), correspondendo a uma meia-vida de oxidação de nove anos; a mesma foi reduzida para dois anos com a adição de 50mg/L de óxido de manganês. Desta forma, o processo de oxidação pode ser insignificante em águas naturais.

A especiação do cromo em águas subterrâneas depende do potencial redox e do pH da água. A espécie de cromo(VI) predomina em condições oxidantes elevadas; o inverso ocorre para o cromo(III). Condições oxidantes são encontradas em águas mais superficiais, enquanto as condições redutoras são observadas em águas subterrâneas.

O destino do cromo no solo é dependente da especiação do metal, que se dá em função do potencial redox e do pH do solo. Na maioria dos solos há predominância de Cr(III). Esta forma apresenta baixa solubilidade e reatividade, resultando em baixa mobilidade no ambiente e baixa toxicidade para os organismos vivos. Sob condições oxidantes, o Cr(VI) pode estar presente no solo na forma de íon cromato ou cromato ácido, formas relativamente solúveis, móveis e tóxicas para os organismos vivos.

Sob condições anaeróbias, o Cr(VI) pode ser reduzido a Cr(III) pelos íons sulfeto e ferro presentes no solo. Esta redução também é possível em solos anaeróbios contendo fontes de energia orgânica apropriada para produzir a reação redox. O pH baixo do solo favorece esta redução.

A oxidação do cromo(III) a cromo(VI), no solo, é facilitada pela presença de substâncias orgânicas de baixo potencial de oxidação, oxigênio, dióxido de manganês e umidade. As formas orgânicas de cromo(III) (complexos como o ácido húmico, por exemplo) são mais

facilmente oxidáveis que os óxidos insolúveis.

### 3. Toxicidade do cromo

Para o homem e para os animais, o cromo trivalente (cromo(III)) é um nutriente essencial que desempenha papel importante no metabolismo de glicose, gorduras e proteínas. Acredita-se que a forma biologicamente ativa do complexo de cromo(III) orgânico facilite a interação da insulina com seus receptores celulares. Compostos inorgânicos de cromo não apresentam esta atividade. Entretanto, o homem e os animais são capazes de converter os compostos de cromo inativos a formas biologicamente ativas.

A toxicidade do cromo depende do seu estado de oxidação, sendo o cromo(VI) de maior toxicidade que o cromo(III). Acredita-se que um dos fatores que contribui para esta elevada toxicidade seja a grande habilidade do cromo(VI) em penetrar nas células, em comparação com o cromo(III).

Uma vez dentro das células, o cromo(VI) sofre redução a cromo(III), com o cromo(V) e cromo(IV) como intermediários. Estas reações geralmente envolvem compostos intracelulares, como o ascorbato, a glutatona ou os aminoácidos. As espécies cromo(VI), cromo(V) e cromo(IV) estão envolvidas no ciclo oxidativo de Fenton, gerando radicais livres. Dificilmente, em condições fisiológicas normais, o cromo(III) gera este tipo de radicais.

Informações toxicológicas do cromo indicam que, em relação ao homem:

- O cromo metálico parece não ser nocivo à saúde;
- Os compostos de cromo(VI) podem provocar efeitos nocivos na pele, no trato respiratório e, em menor extensão, nos rins;
- O cromo(III) é menos tóxico.

### 4. Classificação dos resíduos de aparas de couro e de pó de rebaixadeira oriundos do curtimento ao cromo no Brasil e nos Estados Unidos

#### 4.1 Classificação conforme NBR 10004:2004 e laudo de classificação

Para a classificação dos resíduos de aparas de couro e de pó de rebaixadeira (serragem e pós de couro), no Brasil é adotada a norma da ABNT NBR 10004:2004 – “Resíduos Sólidos – Classificação”. Quanto aos resíduos de aparas de couro e pó de rebaixadeira oriundos da Indústria coureira calçadista, no Anexo B da Norma, na listagem dos Resíduos Perigosos de Fontes Específicas, estão indicadas as seguintes informações:

Fonte geradora	Código de identificação	Resíduo perigoso	Constituintes perigosos	Características de periculosidade
Indústria coureira calçadista	K193	Aparas de couro provenientes de couros curtidos ao cromo	Cromo hexavalente	Tóxico
	K194	Serragem e pós de couro provenientes de couros curtidos ao cromo	Cromo hexavalente	Tóxico

Conforme item 4.1 da norma da ABNT NBR 10004:2004, o laudo de classificação de um resíduo pode ser baseado exclusivamente na identificação do processo produtivo quando do enquadramento do resíduo nas listagens dos anexos A ou B. Deve constar no laudo de classificação a indicação da origem do resíduo, descrição do processo de segregação e descrição do critério adotado na escolha de parâmetros analisados.

Desta forma, os resíduos de aparas de couro e pó de rebaixadeira provenientes de couros curtidos ao cromo são classificados como perigosos por estarem listados no Anexo B e o constituinte perigoso desse resíduo é o cromo hexavalente.

Observa-se que, mesmo quando comprovada a ausência de cromo hexavalente nestes resíduos, muitas das amostras de aparas de couro e de pó de rebaixadeira ensaiadas apresentam cromo no líquido lixiviado, obtido conforme a norma da ABNT NBR 10005:2004 – “Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos”, em concentrações acima do limite estabelecido no Anexo F da NBR 10004:2004 significando, de acordo com o indicado no item 4.2.1.4 desta mesma norma, que o resíduo é caracterizado como tóxico e, por apresentar característica de toxicidade, é classificado como perigoso. Com base nas propriedades e composição dos banhos do processamento que dá origem a estes resíduos, os mesmos não apresentam nenhuma das demais características de periculosidade listadas na norma.

O laudo de classificação dos resíduos em questão deverá indicar a sua denominação, informação quanto à sua origem e o processo de segregação. Quanto à análise, por se tratar de resíduo listado como perigoso entende-se que não seria necessária nenhuma análise adicional para sua classificação como perigoso Classe I e adoção dos códigos K193 e K194 para identificação do resíduo, conforme sua origem.

#### 4.2 Classificação conforme Code of Federal Regulations (CFR) 40 Part 261

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) havia listado nos anos 70 alguns resíduos do curtimento ao cromo, inclusive os resíduos de aparas de couro e de pó de rebaixadeira, como resíduos perigosos (códigos K053- K058) no Code of Federal Regulations CFR 40 Part 261- Identification and Listing of Hazardous Waste. Conforme indicado no documento acessado em 02.12.2005, endereço <http://www.cdphe.state.co.us/hm/hwexcl.pdf>, estes resíduos foram excluídos das listagens constantes do CFR 40 Part 261 com base no seguinte:

- o cromo oriundo desta atividade é quase que exclusivamente cromo na forma trivalente, sendo considerado não perigoso;
- os processos não geram cromo hexavalente (uma substância reconhecidamente carcinogênica);
- o resíduo gerado na indústria é manuseado num ambiente não oxidante (isto é, o cromo trivalente não seria oxidado a cromo hexavalente).

Além de remover o resíduo das listagens de resíduos perigosos, a USEPA elaborou uma exclusão da regulamentação, pois esses resíduos ainda poderiam exibir característica de toxicidade por cromo, pois o procedimento de lixiviação para verificação da característica de toxicidade não distingue cromo trivalente do cromo hexavalente.

Assim, a agência ambiental americana estabeleceu que um resíduo de aparas de couro, ou de pó de rebaixadeira de couros curtidos ao cromo, que não atende aos limites estabelecidos no procedimento de avaliação de toxicidade denominado Toxicity Leaching Procedure (TCLP) devido à presença de cromo, é classificado como não perigoso desde que atenda aos demais limites, ou seja, desde que não falhe no procedimento para nenhum outro constituinte, e que não esteja listado devido a qualquer outro constituinte perigoso, e que não falhe em nenhum teste para qualquer outra característica que possa classificar o resíduo como perigoso, e desde que o gerador comprove que:

- o cromo no resíduo é exclusivamente (ou quase exclusivamente) na forma trivalente;
- o resíduo é oriundo de um processo industrial que usa exclusivamente (ou quase exclusivamente) cromo trivalente e cujo processo não gera cromo hexavalente;
- o resíduo é típica e frequentemente gerenciado em ambientes não oxidantes.

Assim, na elaboração dos limites para a classificação de resíduos como resíduo perigoso a agência americana indicou que os resíduos de aparas de couro e resíduos de pó de rebaixadeira eram considerados como não perigosos por exceção.

## **5. Ensaio para classificação dos resíduos de aparas de couro e de pó de rebaixadeira**

### **5.1 Comprovação da ausência de cromo hexavalente em resíduos de couro**

A verificação da presença de cromo hexavalente nos resíduos de aparas de couro e pó de rebaixadeira de couros curtidos ao cromo depende da realização de determinação dos teores de cromo hexavalente na massa bruta de amostra representativa do resíduo, coletada de forma a atender o estabelecido na norma ABNT NBR10007:2004 - Amostragem de resíduos sólidos. Para o Estado de São Paulo, será considerada comprovada a ausência de cromo hexavalente para os resíduos de aparas de couro e pó de rebaixadeira de couros curtidos ao cromo, devidamente segregados que sejam oriundos de processos para os quais os resultados das análises de caracterização na massa bruta indicarem que os teores detectados são inferiores a 1,0 mg/kg (base seca). Nesta determinação deverão ser adotados métodos analíticos que atendam esse limite.

Caso esta determinação não seja realizada o resíduo de aparas de couro e pó de rebaixadeira de couros curtidos ao cromo será classificado como perigoso pela sua origem, códigos K193 e K194, respectivamente, conforme preconiza a norma ABNT NBR 10004/2004 – Resíduos Sólidos – Classificação.

### **5.2 Reclassificação dos resíduos de aparas de couro e de pó de rebaixadeira**

Conforme Nota do item 4.2.1 da norma ABNT NBR 10004:2004, o gerador de resíduos listados nos anexos A e B pode demonstrar por meio de laudo de classificação que seu resíduo em particular não apresenta nenhuma das características de periculosidade especificadas na Norma.

Desta forma, o gerador deverá demonstrar que seu resíduo em particular não apresenta nenhuma das características de periculosidade especificadas na norma. Considerando que o cromo hexavalente é o constituinte que confere periculosidade aos resíduos K193 e K194, neste laudo o gerador deverá:

- a- apresentar resultados de análises realizadas em amostra representativa do resíduo que atestem a ausência de cromo hexavalente em conformidade com o indicado no item 5.1;
- b- comprovar por meio da realização de ensaio de lixiviação em, no mínimo, 3 amostras representativas do resíduo e pela determinação de cromo total no extrato obtido que o limite de 5,0 mg/L, estabelecido no Anexo F da NBR 10004:2004; é atendido pelo resíduo.
- c- descrever no laudo as características do seu processo produtivo e justificar de que forma esse processo pode garantir que o resíduo gerado não vai apresentar teores de cromo passíveis de serem lixiviados em concentrações que ultrapassem o limite estabelecido na norma.

O resíduo de aparas e de serragem de couro curtido ao cromo reclassificado como não perigoso passaria a ser identificado pelo código A 099 – outros resíduos não perigosos.

## **6. Proposta de gerenciamento dos resíduos de aparas de couro e de pó de rebaixadeira oriundos do curtimento ao cromo**

Considerando que no Estado de São Paulo existem aterros de resíduos não perigosos devidamente licenciados pela CETESB, os quais vêm operando de modo a minimizar a

geração e acumulação de chorume, limitando a migração de poluentes pelo perfil do solo e para a água subterrânea;

Considerando que o cromo na forma trivalente numa matriz orgânica apresenta baixa mobilidade em função de esta condição ser favorável a manter o cromo na forma trivalente e, portanto ser um ambiente em que ele não seria oxidado a cromo hexavalente;

Considerando que o cromo na forma trivalente apresenta toxicidade muito menor do que o cromo na forma hexavalente;

Considerando que a agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (USEPA) estabeleceu, quando da elaboração dos limites para a classificação de resíduos como perigosos, que os resíduos de aparas de couro e resíduos de pó de rebaixadeira eram considerados como não perigosos por exceção,

Entende-se que no Estado de São Paulo os resíduos de aparas de couro e de pó de rebaixadeira oriundos do curtimento ao cromo podem ser gerenciados como resíduos não perigosos e serem destinados a aterros de resíduos não perigosos localizados no Estado de São Paulo desde que:

- o aterro esteja devidamente licenciado pela CETESB para o recebimento de resíduos não perigosos;
- os teores de cromo hexavalente dos resíduos de aparas de couro e de pó de rebaixadeira não ultrapassem 1,0 mg/kg;
- estes resíduos de aparas de couro e de pó de rebaixadeira sejam devidamente segregados de outros resíduos que pela suas características devam ser gerenciados como resíduos perigosos tais como os lodos contendo cromo oriundos do sistema de tratamento dos efluentes do curtimento ao cromo.

Os resíduos de aparas de couro e de pó de rebaixadeira deverão ser devidamente identificados conforme especificado no item 6.1 e sua caracterização deverá incluir laudo descritivo do processo de geração do resíduo indicando os procedimentos de segregação dos demais resíduos gerados no local de origem do resíduo e laudo dos resultados da determinação de cromo hexavalente em amostra representativa do resíduo coletada observando o estabelecido na norma ABNT NBR10007:2004 - Amostragem de resíduos sólidos.

Esta forma de gerenciamento é também aceitável para as aparas de couro da indústria de calçados.

Não será considerado aceitável a adoção desta prática de gerenciamento para resíduos de lodos do sistema de tratamento de efluentes de curtumes contendo cromo e para resíduos que não sejam devidamente segregados de resíduos que possam conter outras substâncias capazes de conferir periculosidade aos mesmos tais como solventes, resinas fora de especificação, tintas e pigmentos constituídos de substâncias tóxicas.

Para a destinação em aterro, deverão ser atendidas as exigências estabelecidas pelo local selecionado, com exceção da eventual necessidade da apresentação das características do resíduo quanto aos resultados do ensaio de lixiviação ou atendimento de limitação quanto ao cromo no lixiviado.

#### **6.1 Laudo de classificação dos resíduos de aparas de couro e de pó de rebaixadeira oriundos do curtimento ao cromo para fins de gerenciamento como não perigosos**

O fluxograma 1 apresenta um roteiro com as alternativas de classificação dos resíduos de aparas de couro para fins de gerenciamento.

Com base no exposto, sempre que comprovada a ausência de cromo hexavalente nos resíduos de aparas de couro e pó de rebaixadeira de couros curtidos ao cromo, considera-se

desnecessária a solicitação de análises adicionais para verificação da periculosidade de tais resíduos para fins de gerenciamento. O laudo de classificação desses resíduos será baseado exclusivamente nos referidos resultados da determinação de cromo hexavalente e na identificação da origem do resíduo, procedimentos de segregação.

O laudo deverá conter:

- a) Denominação do resíduo com base na sua origem;
- b) Descritivo do processo de geração do resíduo indicando os procedimentos de segregação dos demais resíduos gerados no local de origem do resíduo e
- c) Laudo dos resultados da determinação de cromo hexavalente em amostra representativa do resíduo coletada observando o estabelecido na norma ABNT NBR10007:2004 – “Amostragem de resíduos sólidos”
- d) Código a ser adotado na identificação do resíduo.

**Fluxograma 1- Roteiro para caracterização de resíduos de couro para fins de gerenciamento resíduos de aparas de couro provenientes de couros curtidos ao cromo (K193) e serragem e pós de couro provenientes de couros curtidos ao cromo (K194)**

