



LIVIA CRISTINA COELHO

**POTENCIAL DE LIBERAÇÃO DE NUTRIENTES
NO SISTEMA SOLO-PLANTA PELO RESÍDUO
DE COURO ‘WET BLUE’ APÓS A EXTRAÇÃO
DO CROMO**

LAVRAS – MG

2013

LIVIA CRISTINA COELHO

**POTENCIAL DE LIBERAÇÃO DE NUTRIENTES NO SISTEMA
SOLO-PLANTA PELO RESÍDUO DE COURO ‘WET BLUE’ APÓS A
EXTRAÇÃO DO CROMO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadores

Dr. Mozart Martins Ferreira

Dra. Janice Guedes de Carvalho

Coorientadores

Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira

Dra. Ana Rosa Ribeiro Bastos

LAVRAS - MG

2013

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Coelho, Livia Cristina.

Potencial de liberação de nutrientes no sistema solo-planta pelo
resíduo de couro 'wet blue' após a extração do cromo / Livia
Cristina Coelho. – Lavras : UFLA, 2013.

143 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: Mozart Martins Ferreira.

Bibliografia.

1. Colágeno. 2. Trigo. 3. Arroz. I. Universidade Federal de
Lavras. II. Título.

CDD – 631.81

LIVIA CRISTINA COELHO

**POTENCIAL DE LIBERAÇÃO DE NUTRIENTES NO SISTEMA
SOLO-PLANTA PELO RESÍDUO DE COURO ‘WET BLUE’ APÓS A
EXTRAÇÃO DO CROMO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 17 de abril de 2013.

Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira UFMG

Dra. Ana Rosa Ribeiro Bastos UFLA

Dr. Mozart Martins Ferreira
Orientador

LAVRAS - MG

2013

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e por me guiar nessa jornada.

A minha mãe, pelo seu amor, carinho e chazinhos, sem os quais eu não conseguiria concretizar mais essa etapa.

Ao Eric, por sempre estar ao meu lado, por seu amor e compreensão.

Aos meus irmãos Larissa, Matheus e meu cunhado Lucas pela alegria e amizade.

Aos meus avós Lazaro e Tereza, e minha avó Túnica, pelos exemplos de vida e serenidade.

Aos meus queridos tios Messias e Erica, pelo carinho e momentos de descontração.

Aos meus queridos amigos: Helena, Maurício, Juliana, Malu e Nilma. E também, aos meus colegas do Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas, Guilherme, Viviane, Inêz, Mauro, Cléber, Eder, Ewerton e Cibele pelo auxílio e amizade. Adoro vocês.

À Professora Janice e ao Professor Mozart, pela orientação.

À Ana Rosa e Adalberto, pelo apoio acadêmico e amizade.

Ao Professor Luiz, pela atenção e contribuição direta, sem o qual, não seria possível a realização deste trabalho e de tantos outros relacionados ao projeto “couro”.

À Universidade Federal de Lavras, que possibilita a realização dos meus sonhos, especialmente ao Departamento de Ciência do Solo, pela oportunidade e infraestrutura disponibilizadas.

Ao CNPq, CAPES e FAPEMIG pelas bolsas e auxílios financeiros concedidos.

A todos os funcionários, docentes, pesquisadores e colegas que contribuíram para meu amadurecimento e realização deste e de outros trabalhos.

Meus sinceros agradecimentos!

RESUMO GERAL

O setor de couros tem crescido nos países em desenvolvimento, principalmente no Brasil. Associado a uma cadeia produtiva extensa, as peles devem passar por um processo de estabilização, para então serem comercializadas. O curtimento com cromo é o mais utilizado atualmente, dando origem ao couro *wet blue*, realizado por 90% das indústrias curtidoras no país. Os resíduos desse processo são caracterizados como um dos mais perigosos se descartados no ambiente sem tratamento adicional, exigindo disposição especial. O presente trabalho refere-se a uma tecnologia motivada pelo projeto “Transformação de rejeito de couro *wet blue* em materiais de importância tecnológica”, e visa à utilização dos rejeitos *wet blue* como fonte de nitrogênio na agricultura. O resíduo trata-se de um material colagênico, que foi denominado colágeno. Possui teor de Cr reduzido em relação ao couro *wet blue* e elevado teor de N em função de sua característica proteica. Na atual pesquisa, com colágeno contendo 2000 mg kg⁻¹ de Cr remanescente, objetivou-se o fornecimento de nitrogênio às culturas do trigo (efeito imediato) e arroz (efeito residual). Além da eficiência do colágeno às plantas, os teores e os lixiviados de Cr, nitrato e amônio foram estudados. Foi testado um novo material, que passou por processo de interação química com P e K minerais e tratamento térmico, para incorporação à matriz colagênica e liberação mais lenta de nutrientes, denominado no estudo “colageNPK”. Os resultados mostraram que o colágeno é fonte potencial de N para as plantas, promovendo uma elevada produtividade das culturas do trigo e arroz. Apesar dos elevados teores de nitrato, amônio e cromo encontrados nos lixiviados, o trabalho não inviabiliza o uso do colágeno como fonte nitrogenada na agricultura, e sim fornece uma perspectiva do seu potencial de liberação de nutrientes. Concluiu-se também, que a incorporação de P e K ao colágeno com tratamento térmico é uma alternativa para o uso como fertilizante, principalmente pela liberação gradual de Cr e K, evitando os possíveis efeitos tóxicos do Cr e fornecendo K no período de maior exigência das culturas.

Palavras-chave: Colágeno. Trigo. Arroz.

GENERAL ABSTRACT

Leather sector has grown in developing countries, especially in Brazil. The leather industry involves an extensive production scale and, the skins should passing by stabilization process, to then be commercialized. Nowadays, chromium is the most used element to tanning the leather, origin the wet blue, realized by 90% of the industry in this country. The leather wastes are characterized as dangerous in the environment if disposed without treatment and requiring special places to deposition. This paper was based on the project "*Wet blue* wastes transformation in products with technological importance" and aims to use the wet blue wastes as a nitrogen source in agriculture. The waste is a collagenous material, which was designated collagen. It has Cr content reduced in relation to wet blue leather and high N content due to its characteristic proteic. In the current research using collagen 2000 mg kg⁻¹ of Cr remaining, aimed to supply nitrogen to wheat crops (immediate effect) and rice (residual effect). Besides the efficiency of collagen to plants, the levels and leachate of Cr, nitrate and ammonium were studied. In addition, a new material which was pass by a chemical interaction with P and K minerals and heat treatment for incorporation into collagen matrix and to slower release of the nutrients, called in this study "colageNPK". The results showed that collagen is a potential N source to plants, encouraging high yield in wheat and rice crops. Despite high levels of nitrate, ammonium and chromium found in the leachate, the work does not preclude the collagen use as a nitrogen source in agriculture, but provides an overview of their potential for nutrient release. It was also found that the incorporation of P and K to collagen with heat treatment is an alternative to the use as a fertilizer, especially the gradual release of Cr and K, avoiding the possible Cr toxic effects and supplying K during the greatest demand of the crops.

Keywords: Collagen. Wheat. Rice.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	9
1 INTRODUÇÃO GERAL	9
2 REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1 Aspectos gerais	12
2.2 A indústria coureira	12
2.3 O processo de curtimento.....	14
2.4 Resíduos gerados durante o processamento das peles.....	15
2.5 Colágeno	16
2.6 O elemento cromo.....	19
2.7 O Cr em humanos e animais	19
2.8 O Cr nas plantas.....	20
2.9 O Cr no ambiente	24
REFERÊNCIAS	28
CAPÍTULO 2 AVALIAÇÃO AGRONÔMICA DO COLÁGENO COMO FONTE NITROGENADA PARA TRIGO E ARROZ	36
RESUMO	36
ABSTRACT	37
1 INTRODUÇÃO	38
2 MATERIAL E MÉTODOS	40
2.1 Localização do experimento	40
2.2 Caracterização do solo utilizado no experimento.....	40
2.3 Caracterização do colágeno.....	41
2.4 Delineamento experimental e tratamentos	43
2.5 Instalação e condução do experimento	44
2.6 Determinações dos teores de amônio nitrato e cromo no solo.....	46
2.7 Avaliação da fertilidade do solo	46
2.8 Análise do tecido foliar	46
2.9 Determinação da produção relativa	47
2.10 Determinação do percentual de Cr acumulado nos grãos de trigo	47
2.11 Análises estatísticas	47
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
3.1 Cultivo do trigo.....	49
3.1.1 Diagnose visual e produção de matéria seca	49
3.1.2 Teores e acúmulos de N em plantas de trigo.....	53
3.1.3 Teores e acúmulos de Cr em plantas de trigo	57
3.2 Cultivo do arroz.....	61
3.2.1 Diagnose visual e produção de matéria seca	61
3.2.2 Teores e acúmulos de N em plantas de arroz.....	65
3.2.3 Teores e acúmulos de Cr em plantas de arroz	69
3.3 Determinações dos teores de amônio, nitrato e cromo no solo.....	71

3.4 Alterações na fertilidade	73
4 CONCLUSÕES	76
REFERÊNCIAS	77
CAPÍTULO 3 LIXIVIAÇÃO DE NITRATO, AMÔNIO E CROMO EM SOLO ADUBADO COM COLÁGENO E CULTIVADO COM TRIGO E ARROZ	82
RESUMO	82
ABSTRACT	83
1 INTRODUÇÃO	84
2 MATERIAL E MÉTODOS	86
2.1 Localização do experimento	86
2.2 Caracterização do solo utilizado no experimento	86
2.3 Caracterização do colágeno	87
2.4 Delineamento experimental e tratamentos	89
2.5 Instalação e condução do experimento	90
2.6 Determinações dos teores de amônio nitrato e cromo no lixiviado	91
2.7 Análises dos dados e obtenção dos gráficos de lixiviação	92
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	94
3.1 Lixiviação de nitrato	94
3.2 Lixiviação de amônio	101
3.3 Lixiviação de cromo	105
4 CONCLUSÕES	111
REFERÊNCIAS	112
CAPÍTULO 4 COLÁGENO COM P E K INCORPORADOS, SUBMETIDO A TRATAMENTO TÉRMICO: POTENCIAL DE LIBERAÇÃO DE NUTRIENTES	116
RESUMO	116
ABSTRACT	117
1 INTRODUÇÃO	118
2 MATERIAL E MÉTODOS	121
2.1 Obtenção do colageNPK	121
2.2 Caracterização do substrato, ensaio de funcionalidade, quantificação dos nutrientes e Cr	122
2.3 Análise dos dados	125
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	127
3.1 Lixiviação de N	127
3.2 Lixiviação de P	131
3.3 Lixiviação de K	132
3.3 Lixiviação de Cr	134
4 CONCLUSÕES	136
REFERÊNCIAS	137
ANEXOS	140

1 INTRODUÇÃO GERAL

A cadeia de produção do couro envolve desde frigoríficos, fornecedores de peles, curtidoras até indústrias de calçados. A matéria-prima é a pele animal e deve ser estabilizada pelo processo de curtimento.

As indústrias curtidoras emitem uma grande quantidade de resíduos sólidos oriundos do curtimento. Desses resíduos, destacam-se aqueles que possuem alto teor de cromo (Cr), para obtenção do couro *wet blue*.

No Brasil, mais de 90% das curtidoras utilizam o cromo como agente curtente, sendo o sulfato de cromo trivalente comumente empregado para promover as características de elasticidade, maleabilidade e resistência ao couro. Os resíduos dessas indústrias, conhecidos como resíduos sólidos do couro *wet blue* (30.000 mg kg⁻¹ de cromo) são considerados Classe I (resíduos industriais perigosos) de acordo com a norma NBR 10004 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2004). Isso significa que é perigoso ao ambiente e aos animais, incluindo o homem. Por se tratar de um resíduo de alta periculosidade, há necessidade de investimentos operacionais para enquadrar os curtumes às legislações ambientais. Contudo, esse processo oneroso leva os curtumes, principalmente os de menor porte, a despejar os seus rejeitos contendo cromo de forma inadequada, muitas vezes em cursos d'água.

Há na literatura científica vários trabalhos reutilizando esses resíduos para minimizar a contaminação ambiental. Porém, todos os métodos disponíveis para reutilização do resíduo de couro exigem tratamentos drásticos, processos químicos ou termoquímicos, causando a hidrólise significativa do couro e agregando pouco valor ao material final. Nesse contexto, foi desenvolvido e patenteado por Oliveira, Dallago e Nascimento Filho (2004) uma técnica capaz de retirar o cromo dos rejeitos da indústria do couro. Como produto final, há um material sólido colagênico com baixo teor de cromo e elevado teor de nitrogênio

orgânico. A patente, intitulada “Processo de reciclagem de resíduos sólidos de curtumes por extração do cromo e recuperação do couro descontaminado” (INPI; Processo patentado Br. n. PI 001538) (OLIVEIRA; DALLAGO; NASCIMENTO FILHO, 2004) visa recuperar o Cr contido nas raspas e aparas, possibilitando sua reutilização no próprio processo de curtimento e reaproveitamento do resíduo colagênico na indústria de fertilizantes. Esse método de extração de Cr reduziu em, aproximadamente, 99,6% o teor de cromo nas aparas residuais em escala laboratorial, o qual foi denominado de colágeno.

Em estudos preliminares o colágeno foi testado como fonte de N para o capim-elefante (*Pennisetum purpureum Schumach. cv. Napier*) e mostrou-se como uma boa alternativa de fonte nitrogenada para o crescimento dessa cultura. Além disso, o resíduo de couro *wet blue* (sem extração de Cr) não disponibilizou N durante o cultivo de capim-elefante (OLIVEIRA et al., 2008). Isso mostra que a extração do Cr é fundamental para o uso do rejeito de couro como fonte nitrogenada na agricultura. Deve ser ressaltado que na pesquisa com capim, o resíduo de couro *wet blue*, que continha 27.150 mg kg⁻¹ Cr, transformou-se em escala laboratorial num colágeno com aproximadamente 84,7 mg L⁻¹. Em escala comercial, a retirada de Cr ainda não foi otimizada. Os melhores resultados variam de 700 a 2000 mg L⁻¹ de Cr remanescente.

Os resultados de pesquisas com colágeno na agricultura indicam que ele possui os nutrientes exigidos pelas plantas, e que seu emprego é recomendável em capim-elefante, feijão, arroz e pimenta (FURTINI et al., 2010; LIMA et al., 2010; NOGUEIRA et al., 2010a; OLIVEIRA et al., 2008) respectivamente, em condições de casa de vegetação e para o eucalipto em condições de campo (CASTRO, 2011). Nesses estudos foram avaliados o comportamento do cromo no sistema solo-planta e a disponibilidade de N, entretanto, a lixiviação de amônio e nitrato não foi mensurada. Na atual pesquisa, com colágeno contendo 2000 mg kg⁻¹ de cromo remanescente, objetivou-se o fornecimento de nitrogênio

às culturas do trigo (efeito imediato) e arroz (efeito residual). Além disso, foi avaliada a eficiência do colágeno às plantas, os teores no solo e lixiviados de cromo, nitrato e amônio a fim de verificar o efeito da aplicação do colágeno sobre o sistema solo-água-planta.

Mais recentemente, Nogueira et al. (2010b) realizaram um trabalho com o objetivo de melhorar o aproveitamento do colágeno, enriquecendo-o com fósforo (P) e potássio (K) minerais produzindo formulações $N_{\text{colágeno}}PK$. Os autores verificaram que a incorporação de P e K é uma alternativa para o uso desse material como fertilizante. A pesquisa gerou uma patente intitulada (INPI; Processo patentado Br. n. PI1000015-1) (OLIVEIRA et al., 2010) “Reciclagem de rejeitos de couro contendo cromo: incorporação de fósforo e potássio para a produção de um fertilizante NPK com liberação lenta de macronutrientes após a retirada do cromo”. Entretanto, os autores sugerem estudos mais detalhados e investimentos em pesquisas envolvendo o colágeno e a interação química com P e K, para obtenção de um material mais coeso e de liberação lenta. Portanto, na atual pesquisa, um dos objetivos foi testar esse novo material, com potencial de liberação controlada de nutrientes, denominado no estudo “colageNPK”.

Finalmente, o projeto “Transformação de rejeito de couro *wet blue* em materiais de importância tecnológica” foi a motivação e o fator que possibilitou o processo químico para o tratamento de resíduos do couro *wet blue* e a execução desse projeto. Teve financiamentos importantes em que se destacam FINEP/SEBRAE, FAPEMIG, CNPQ e CAPES. Espera-se que sua finalização, possibilite o uso do colágeno, agregando valor aos produtos gerados e uma correta destinação ambiental.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Aspectos gerais

A destinação adequada de rejeitos tornou-se além de uma preocupação, uma necessidade. O crescimento da população humana e das atividades associadas com a industrialização, agricultura e urbanização tem contribuído para o aumento do lançamento dos mais diversos poluentes no ambiente. Nesse contexto, as pesquisas que visam detectar, conhecer e controlar os agentes ambientais responsáveis por danos à saúde humana e à sustentabilidade dos ecossistemas tem aumentado significativamente.

O desenvolvimento industrial acelerado é um dos principais responsáveis pela contaminação do meio ambiente, seja pela negligência no tratamento de seus rejeitos antes de descartá-los, seja por acidentes ou descuidos, propiciando assim o lançamento de poluentes no ambiente. Em decorrência do acúmulo de rejeitos derivados da atividade humana no meio urbano e rural, é evidente a necessidade de dar a esses um destino adequado (COSTA et al., 2001).

2.2 A indústria coureira

A indústria curtidora brasileira é uma das grandes propulsoras da economia nacional, porém, a poluição ambiental é seu principal entrave, uma vez que o processamento do couro gera uma grande quantidade de resíduos sólidos e líquidos.

Na comercialização mundial de couros, o de origem bovina é o predominante. O Brasil, que possui um dos maiores rebanhos do mundo destaca-se como um dos quatro maiores países produtores (FOOD AND AGRICULTURAL ORGANIZATION OF UNITED NATIONS - FAO, 2009).

No país, a maior parte das indústrias localiza-se principalmente no Sul e no Sudeste do país (CUNHA, 2011).

Em 2012, as exportações brasileiras ultrapassaram os US\$2 bilhões, o que representou 7% de todo couro consumido no mercado mundial (OLIVEIRA, 2012).

O material exportado é essencialmente de couro acabado e couro *wet blue*, representando 56 e 29% do valor das exportações, sendo grande parte dessas destinadas para Itália (21,9%), China (21,4%), Hong Kong (12,1%) e EUA (11,2%) (CUNHA, 2011).

Um aumento expressivo nas exportações de couro brasileiro pode ser observado na Figura 1, chegando a mais de dois bilhões de dólares nos anos de 2007 e 2011.



Figura 1 Balança comercial brasileira do setor de couros de 2002 a 2011
Fonte: CIN, 2011

Historicamente, as exportações brasileiras de couro estiveram ligadas a vendas de couro semiacabado, especialmente o couro *wet blue*. O nome *wet blue* deriva de seu tom azulado e aspecto molhado, resultado de um primeiro banho de cromo, depois de ser despelado e passar pela remoção de graxas e gorduras. O couro acabado incorpora as características mais específicas exigidas pelo

comprador, apresentando maior valor agregado. Mesmo não sendo o mais exportado em quantidade, o couro acabado é o que mais contribui no valor das exportações brasileiras, apresentando um aumento de 46,4%, em 2004 para 55,9% em 2010 (CUNHA, 2011).

Nota-se a heterogeneidade do produto final nas indústrias de couro como uma das suas características marcantes, pois os frigoríficos/curtumes podem produzir e fornecer o couro em diferentes estágios de acabamento: o couro salgado, o *wet blue*, o *crust* ou o couro acabado. A natureza do produto final é definida em função do processo de produção e do produto curtente empregado.

2.3 O processo de curtimento

É designado couro a pele animal que passou por processos de limpeza, estabilização (dada pelo curtimento) e acabamento, para a confecção dos mais diversos artigos (PACHECO, 2005). Na fase de curtimento, as peles são tratadas com substâncias curtentes que deslocam a água intercelular e combinam com as fibras da matriz do colágeno, aumentando a sua resistência ao calor, à hidrólise, à degradação microbiana e enzimática, além de conferir estabilidade e elasticidade à fibra (GONG et al., 2010).

Os curtentes podem ser minerais (compostos de cromo, alumínio e outros); vegetais (taninos hidrolisáveis e condensados) ou sintéticos (taninos alifáticos e aromáticos). Atualmente, 80-90% dos curtumes utilizam o sulfato básico de cromo trivalente para o curtimento do couro conferindo as características desejadas ao material. A estrutura química da substância formada após o curtimento com cromo é ilustrada na Figura 2, onde ele se liga à matriz do colágeno através dos grupos carboxilas, formando uma ligação covalente coordenada altamente estável (DETTMER et al., 2010; JOSEPH; NITHYA,

2009; MALEK; HACHEMI; DIDIER, 2009; NAZER; AL-SA'ED; SIEBEL, 2006).

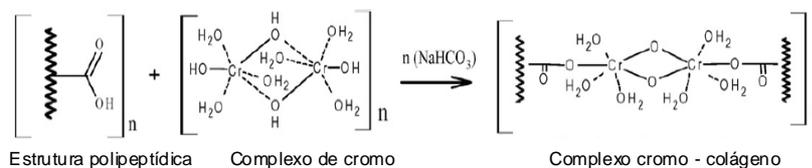


Figura 2 Esquema da formação do complexo cromo-colágeno no processo de curtimento de couros

Fonte: Adaptado de Malek, Hachemi e Didier (2009)

2.4 Resíduos gerados durante o processamento das peles

O processo de transformação das peles em couros gera grandes quantidades de resíduos contendo altas concentrações de produtos químicos e matéria orgânica.

Os resíduos podem ser gasosos, líquidos e sólidos. Os resíduos gasosos são constituídos por amônia, gás sulfídrico e subprodutos aminados. Os resíduos líquidos são efluentes, compostos pelas soluções utilizadas nas etapas do processamento das peles e pelas águas de lavagem do piso e das máquinas (CLASS; MAIA, 1994). Os resíduos sólidos gerados nas etapas do processamento das peles são: sal, carnaça, lodos, aparas, serragem e pó (GANEM, 2007; PACHECO, 2005).

As aparas são constituídas pelos recortes de peles e outras partes descartadas no processamento. A serragem e o pó são originados na etapa de rebaixamento do couro curtido com cromo (*wet blue*). Nessa etapa uma máquina chamada rebaixadeira, constituída de cilindros de corte laminar, realiza a uniformidade da espessura do couro, a qual deverá prevalecer até o término do processamento (PACHECO, 2005). Todos esses resíduos são denominados de

resíduos cromados em função do alto teor de cromo e deveriam ser destinados a aterros industriais.

Para ter ideia da quantidade de resíduos gerados no processamento do couro, foi calculado que para a geração de 200 kg de couro acabado, como produto final, é necessária uma tonelada de peles. Dessa tonelada, são rejeitados cerca de 250 kg de resíduos sólidos de couro não curtido e 200 kg de resíduos curtidors, contendo 3 kg de Cr, assim como 50 mil kg de águas residuárias, contendo cerca de 5 kg de Cr (HUFFER; TAEGGER, 2004 citado por ERDEM; OZVERDI, 2008; KOLOMAZNIK et al., 2008).

A busca por uma tecnologia mais limpa de processamento de peles tem gerado resíduos menos tóxicos e com potencial de uso na agricultura. Dentro desse contexto, a reciclagem dos resíduos sólidos de curtumes contendo cromo, tem possibilitado sua utilização em diversos ramos da agropecuária e da indústria. Tal fato constitui atualmente um tópico de grande importância ambiental, tecnológica e econômica.

2.5 Colágeno

Diversos trabalhos têm sido realizados com diferentes tipos de resíduos de curtumes tanto líquidos quanto os sólidos, e muitos deles comprovam a eficiência como fertilizantes e corretivos da acidez dos solos.

Foi desenvolvida e patenteada por Oliveira, Dallago e Nascimento Filho (2004) uma técnica capaz de retirar o Cr dos rejeitos da indústria do couro com a recuperação de um material sólido colagênico, chamado de colágeno. Tal técnica produz um colágeno com teor de Cr reduzido e elevado teor de N com potencial para aplicação na agricultura. A patente foi intitulada: Processo de reciclagem de resíduos sólidos de curtumes por extração do cromo e recuperação do couro descontaminado (INPI; Processo patentado Br. n. PI 001538). O tratamento

desse rejeito, utilizando hidrólise ácida consiste na transformação do passivo ambiental em produto com valor agregado, permitindo que o processo seja sustentável.

Na Tabela 1 encontra-se a caracterização química do resíduo cromado antes e após a extração do cromo pelo processo descrito, em escala laboratorial. O colágeno destaca-se pelo seu elevado teor de N quando comparado com outros fertilizantes orgânicos comumente utilizados (OLIVEIRA et al., 2008).

Tabela 1 Caracterização química do resíduo cromado antes da extração do cromo e após a extração do cromo (colágeno)

Resíduo	N ⁽¹⁾	P ⁽²⁾	K	Ca	Mg	S	Fe	Mn	Zn	Cr ⁽³⁾
	--g kg ⁻¹ --		-----mg kg ⁻¹ -----							
Resíduo cromado (sem extração de Cr)	104	10	0,15	0,60	0,44	12	133	2	5	27150
Colágeno (após extração de Cr)	146	26	0,14	0,48	0,08	3	70	1	10	84,7

⁽¹⁾N Total. ⁽²⁾CNA+H₂O (P₂O₅). ⁽³⁾USEPA 3051.

Fonte: Adaptado de Oliveira et al. (2008)

Estudos recentes mostram que o rejeito do couro *wet blue*, após a extração do Cr, perde sua estrutura fibrosa, alterando fortemente a morfologia da proteína, todavia mantém características referentes a materiais colagênicos (Figura 3) (NOGUEIRA et al., 2010b).

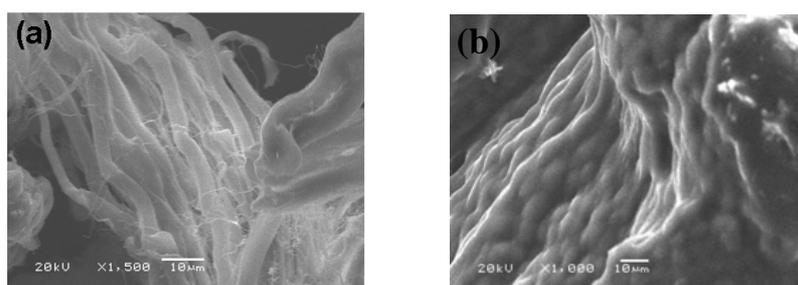


Figura 3 Microscopia eletrônica de varredura: (a) couro *wet blue* e (b) colágeno (rejeito tratado). Perda da estrutura fibrosa

Fonte: Adaptado de Nogueira et al. (2010b)

Os resultados de pesquisas com colágeno na agricultura indicam que ele possui alguns dos nutrientes exigidos pelas plantas, sendo seu emprego recomendável em capim-elefante, feijão, arroz e pimenta (FURTINI et al., 2010; LIMA et al., 2010; NOGUEIRA et al., 2010a; OLIVEIRA et al., 2008) respectivamente, em condições de casa de vegetação e para o eucalipto em condições de campo (CASTRO, 2011).

Nogueira et al. (2010a) realizaram um trabalho com o objetivo de melhorar o aproveitamento do colágeno proveniente do tratamento de rejeitos da indústria do couro. O processo foi realizado incorporando fósforo (P) e potássio (K) minerais ao colágeno visando produzir formulações $N_{\text{colágeno}}\text{PK}$. Estudos dos processos de adsorção para P e K no colágeno foram realizados para verificar a capacidade de adsorção desse material e, conseqüentemente, o preparo de formulações NPK na proporção exigida pela cultura. Os autores verificaram que a incorporação de P e K mostrou-se como uma alternativa para o uso desse material como fertilizante $N_{\text{colágeno}}\text{PK}$ para a cultura do arroz e relacionaram a capacidade de adsorção de P e K da proteína colagênica, ao seu caráter anfótero, permitindo adsorver, cátions e ânions, na mesma estrutura.

Com os resultados de Nogueira et al. (2010a) foi gerada uma patente: “Reciclagem de rejeitos de couro contendo cromo: incorporação de fósforo e potássio para a produção de um fertilizante NPK com liberação lenta de macronutrientes após a retirada do cromo (INPI ; Processo patenteado Br. n. PI PII000015-1) (OLIVEIRA et al., 2010).

Deve ser ressaltado que neste trabalho foi feita uma incorporação física (adsorção eletrostática somente) do colágeno aos elementos P e K, e nenhum tratamento térmico pós-incorporação.

Estudos mais detalhados sobre a interação química do colágeno com P e K são necessários, aplicando-se, por exemplo, tratamentos térmicos para se obter um material mais coeso e de liberação mais lenta.

2.6 O elemento cromo

O cromo (Cr) é um metal de transição duro, de coloração cinza aço, com forma cristalina cúbica, sem odor e muito resistente à corrosão, localizado no grupo 6B da tabela periódica (SILVA; PEDROSO, 2001). A massa atômica do isótopo estável mais abundante é 51,9961u, e sua densidade varia de 7,18 a 7,20 kg dm⁻³, podendo então, ser classificado como um metal pesado por apresentar massa específica superior a 5 g cm⁻³ (MALAVOLTA, 1994).

O nome do metal advém da palavra grega “*chroma*”, que significa cor, devido ao fato de diversos compostos de Cr serem coloridos (SILVA; PEDROSO, 2001).

O Cr ocorre nos estados de oxidação de 0 a +6, porém, o Cr⁰, Cr³⁺ e o Cr⁶⁺ são os mais comuns. A forma trivalente e hexavalente, além da forma elementar, aparecem na composição de óxidos, sulfatos, cromatos, dicromatos e sais básicos. Na forma elementar é utilizado na fabricação de peças metálicas e plásticas, nos processos de recobrimento de superfícies, etc. Com relação à toxicidade para o homem a forma trivalente e hexavalente são as mais importantes (KATZ; SALEM, 1994; MIRETZKY; CIRELLI, 2010; NDUNG’U et al., 2010; NIEBOER; JUSYS, 1988; SYRACUSE RESEARCH CORPORATION, 1993; WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO, 1988).

2.7 O Cr em humanos e animais

O cromo é componente essencial da nutrição humana e animal. A deficiência de ingestão desse elemento provoca distúrbios relacionados ao metabolismo da glicose já que age como potencializador da insulina (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCE AND DISEASE REGISTRY - ATSDR, 2000).

Também é relatada sua importância no metabolismo de lipídios em animais. O Cr^{3+} é a forma nutricional utilizada, cuja ingestão recomendada para adultos varia entre 0,05 a 0,2 mg dia⁻¹, enquanto que o Cr^{6+} é a forma tóxica e mutagênica devido à sua habilidade em atravessar membranas biológicas e mostrar forte capacidade oxidante (MOREIRA; TEIXEIRA, 2003).

2.8 O Cr nas plantas

Não existem evidências da essencialidade do Cr para as plantas. Alguns estudos indicam que pequenas concentrações do metal (cerca de 1 μM) podem estimular o crescimento dos vegetais (BENET et al., 1991 citado por HOSSNER et al., 1998).

A Tabela 2 demonstra as concentrações de Cr em culturas agronômicas cultivadas em solos não contaminados.

Tabela 2 Concentrações de Cr em culturas agronômicas cultivadas em solos não contaminados

Cultura	Cromo (mg kg ⁻¹)
Beterraba	0,05
Couve de Bruxelas	0,14
Repolho	0,15
Cenoura	0,08
Milho	0,37
Feijão verde	0,04
Couve	0,04
Feijão	0,10
Cebola	0,19
Batata	0,21
Tomilho	10,0
Pimenta preta	3,70
Cravinho	1,50
Gengibre	1,71
Cominho	1,61
Feno grego	1,01

Fonte: Adaptada de Katz e Salem (1994)

O excesso de Cr nas plantas pode provocar inibição no crescimento da planta e da raiz, clorose nas folhas, desequilíbrio nutricional, indução de estresse oxidativo, alterações na germinação das sementes, inibição enzimática e mutagênese, afetando seu crescimento e desenvolvimento, sendo esses processos essenciais à vida e à propagação da espécie (SHANKER et al., 2005; YADAV, 2010).

A maior parte das pesquisas mostra que o Cr é acumulado principalmente nas raízes, sendo uma pequena parte translocada para os órgãos aéreos (HOSSNER et al., 1998; SHANKER et al., 2005). Isso se deve a imobilização do Cr nos vacúolos das células radiculares, reduzindo seus efeitos tóxicos, o que pode ser uma resposta natural da planta a toxidez (SHANKER et al., 2004). A regulação da absorção de metais na rizosfera, o acúmulo desses nas raízes, preservando sua integridade e funções primárias e a baixa translocação para a parte aérea, são considerados mecanismos pelos quais o sistema radicular

pode contribuir para a tolerância de espécies a metais pesados (SOARES et al., 2001).

Em altas concentrações de cromo, efeitos adversos no crescimento da parte aérea da planta são devidos principalmente à redução do sistema radicular, levando a uma deficiência no transporte de nutrientes e água para as partes aéreas. Um efeito significativo também é observado na germinação das sementes, nas funções enzimáticas e cloroplastos podendo alterar também o processo de fotossíntese (CIPRIANI et al., 2012; NAGAJYOTI; LEE; SREEKANTH, 2010; PANDA; CHOUDHURY, 2005).

Coelho (2011) cultivou plantas de *Tagetes erecta* submetidas a 0,00; 0,04; 0,08; 0,12; 0,16 e 0,24 mM L⁻¹ de Cr em solução nutritiva e observou redução no crescimento, na matéria seca e um aumento desse elemento nos tecidos da planta com o aumento da dose de Cr. Observou também, respostas em plasticidade anatômica quando expostas ao Cr como medidas adaptativas para tolerar os efeitos tóxicos desses metais em seus tecidos. Além disso, verificou-se a diminuição no número de vasos de xilema proporcional ao aumento da contaminação (Figura 4a e 4b).

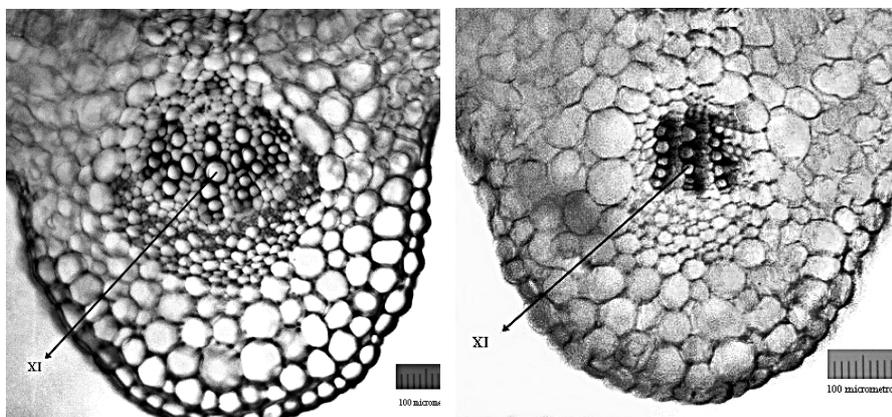


Figura 4a Seção transversal da nervura principal de folhas de *Tagetes erecta*. Dose 0,00 mM L⁻¹ de Cr. UFLA, Lavras-MG, 2011

Fonte: Coelho (2011)

Figura 4b Seção transversal da nervura principal de folhas de *Tagetes erecta*. Dose 0,16 mM L⁻¹ de Cr. UFLA, Lavras-MG, 2011

Fonte: Coelho (2011)

As plantas não apresentam um transportador específico para o Cr. Portanto, a absorção se dá através de carreadores de outros elementos essenciais. Sabe-se que ferro (Fe), enxofre (S) e fósforo (P) competem com o Cr por sítios de ligação (WALLACE et al., 1976 citado por SHANKER et al., 2005). A absorção, translocação e acúmulo de Cr dependem da valência do metal, sendo a absorção de Cr⁶⁺, provavelmente, por um mecanismo ativo, enquanto o de Cr³⁺ passivo (HOSSNER et al., 1998; SHANKER et al., 2005).

A toxicidade às plantas é rara devido à maior ocorrência natural do Cr na forma trivalente, caracterizada como de baixa mobilidade no solo e por restrito movimento através da membrana celular. A reação do Cr³⁺ com proteínas e outros colóides forma compostos com alto peso molecular, que possuem baixa permeabilidade em membranas, razão pela qual quantidades acima de 85% do Cr³⁺ permanece na camada externa da superfície da raiz (SHIVAS, 1978).

Uma pequena translocação do Cr absorvido pelas raízes para a parte aérea das plantas tem sido constatada em diversos estudos. Lahouti e Petersons (1979 citado por MARTINES, 2005), cultivando diversas plantas em solução nutritiva com Cr^{3+} ou Cr^{6+} , verificaram que aproximadamente 98% do elemento absorvido permaneceram retidos nas raízes. Na maioria das plantas, o Cr absorvido é acumulado nas raízes, sendo pouco translocado para a parte aérea (CARY; ALLAWAY; OLSON, 1977; CIPRIANI et al., 2012). Zeng et al. (2011), mostraram concentrações de Cr nas raízes em dois genótipos de arroz bem mais elevadas que aquelas encontradas na parte aérea. Maiores concentrações na parte aérea também foram observadas por Oliveira et al. (2008) em *Pennisetum purpureum* e por Cipriani et al. (2012) em um híbrido de eucalipto. Coelho (2011) verificou teores de Cr nas raízes de *Tagetes erecta* até 10 vezes superior àqueles encontrados parte aérea. Todavia, Castilhos, Tedesco e Vidor (2002) verificaram uma concentração no tecido foliar em média 8,6 vezes superior à concentração encontrada nas raízes, na cultura do rabanete, mostrando que a acumulação de Cr nos tecidos pode ser variável em função da espécie. Zayed et al. (1998) demonstraram a acumulação diferenciada de Cr em várias espécies e seus tecidos onde plantas da família *Brassicaceae* (couve-flor, couve-folha, repolho) mostraram os maiores teores de Cr.

2.9 O Cr no ambiente

O Cr é encontrado naturalmente em solos, águas, rochas, cinzas vulcânicas e gases (GUPTA; RASTOGI; NAYAK, 2010; KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

Zayed e Terry (2003) mostram, em extensa revisão, algumas concentrações de Cr no ambiente (Tabela 3).

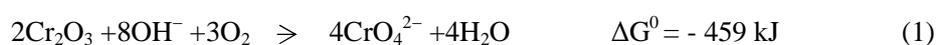
Tabela 3 Concentração de cromo no ambiente

Tipo de amostra	Concentração	Referência
Solos naturais	5-1.000 mg kg ⁻¹	Adriano (1986)
	5-3.000 mg kg ⁻¹	Skeffington, Shewry e Petersen (1976)
	5-1.500 mg kg ⁻¹	Verry e Vermette (1991)
	30-3.00 mg kg ⁻¹	Katz e Salem (1994)
	Traços até 5,23%	Nas (1974)
Solos serpentiniticos	634-125.000 mg kg ⁻¹	Adriano (1986)
Solos do mundo	200 mg kg ⁻¹ (média)	Vinogradov (1959)
	100-300 mg kg ⁻¹	Aubert e Pinta (1977)
	10-150 mg kg ⁻¹ (média 40 mg kg ⁻¹)	Nas (1974)
Solos dos EUA	25-85 mg kg ⁻¹ (média 37 mg kg ⁻¹) 57 mg kg ⁻¹ (média)	Shacklette et al. (1971) Smith, Peterson e Kwan (1989)
Solos do Canadá	10-5.000 mg kg ⁻¹ (média 43 mg kg ⁻¹)	Pawlisz (1997)
Solos do Japão	87 mg kg ⁻¹ (média)	Smith, Peterson e Kwan (1989)
Solos da Suécia	74 mg kg ⁻¹ (média)	Smith, Peterson e Kwan (1989)
Sedimentos	0-31.000 mg kg ⁻¹	Pawlisz (1997)
Água doce	0-117 µg L ⁻¹ (media µg L ⁻¹)	Pawlisz (1997)
Água do mar	0-0,5 µg L ⁻¹	Pawlisz (1997)
Ar	1-545.000 ng m ⁻³	Pawlisz (1997)
	100 ng m ⁻³	Usepa (1983)
Plantas	0,006-18 mg kg ⁻¹	Pawlisz (1997)
Animais	0,03-1,6 mg kg ⁻¹	Pawlisz (1997)

Fonte: Modificado de Zayed e Terry (2003)

Naturalmente, o Cr se apresenta na forma trivalente (Cr⁺³) e sua conversão de Cr³⁺ a Cr⁶⁺, geralmente, não é termodinamicamente favorável em condições naturais, exceto sob oxidação, tais como os fornecidos por altos níveis de dióxido de manganês no solo (LANDROT; GINGER-VOGEL; SAPARKS, 2010; STERN et al., 2010). Elementos ferrosos, sulfetos e matéria orgânica podem transformar Cr⁶⁺ em Cr³⁺, sendo o Mn⁴⁺ a única forma oxidante natural capaz de catalisar o processo inverso, de Cr³⁺ a Cr⁶⁺ (NDUNG'U et al., 2010).

Na presença de oxidantes a probabilidade da oxidação espontânea do Cr^{3+} a Cr^{6+} é favorável de acordo com a energia livre de *Gibbs*, tanto em meios básicos (equação 1) quanto ácidos (equação 2). Os valores negativos em ambas as funções termodinâmicas provam essa possibilidade de oxidação espontânea dentro de uma ampla faixa de pH (KOLOMAZNIK et al., 2008).



Assim, o acúmulo constante no solo de Cr^{3+} associado a determinadas condições, como a presença de formas oxidadas de manganês (Mn^{3+} e Mn^{4+}), pode promover a sua oxidação para a forma hexavalente. Essa forma possui alta solubilidade e mobilidade, caracteristicamente tóxica e mutagênica para os animais superiores, plantas e microrganismos (MILACIC; STUPAR, 1995).

Por isso, o descarte de resíduos de curtume com alta quantidade de Cr é uma preocupação, sendo classificado segundo a norma NBR 10004 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2004) como um resíduo de categoria I (um dos resíduos mais perigosos e nocivos), se descartado no ambiente sem qualquer tratamento adicional. Além disso, seu acúmulo no meio ambiente tem se agravado durante os anos, as legislações ambientais estão cada vez mais severas e os métodos comumente utilizados para sua eliminação (aterro classe I ou incineração) apresentam altos custos operacionais (DETTMER et al., 2010; NOGUEIRA et al., 2010a).

Segundo a Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e de Doenças - *Agency for Toxic Substance and Disease Registry* (ATSDR) o cromo hexavalente foi classificado em 2011, em 17º lugar na lista de substâncias perigosas (ATSDR, 2011).

De acordo com Rutland (1991), os compostos de Cr^{+6} sob condições ambientais normais são mais solúveis, móveis e tóxicos do que o Cr^{+3} e os níveis de referência para a toxicidade crônica suportáveis para o cromo trivalente são de 200 a 700 vezes àqueles suportáveis para o cromo hexavalente.

Todavia, a oxidação de Cr^{+3} a Cr^{+6} pode ser lenta e em pequenas quantidades quando o Cr^{3+} é adicionado ao solo juntamente com uma fonte de matéria orgânica, como por exemplo, via lodo de curtume ou outro resíduo (AQUINO NETO; CAMARGO, 2000; JAHNEL; CARDOSO; DIAS, 1999) pela capacidade do Cr^{+3} formar complexos com ligantes orgânicos (LOSI; AMRHEIN; FRANKENBERGER JÚNIOR, 1994) e a matéria orgânica transformar Cr^{6+} em Cr^{3+} (STERN et al., 2010).

De qualquer forma, processos capazes de tratar os rejeitos dos curtumes que contêm Cr, agregando valor e possibilitando sua reutilização, constituem atualmente um tópico de valor ambiental e econômico. Além de viabilizar uma tecnologia nacional de reciclagem desses resíduos.

REFERÊNCIAS

ADRIANO, D. C. Trace elements in the environment. In: _____. **Chromium**. New York : Springer-Verlag, 1986. Chap. 5.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **The priority list of hazardous substances**: that will be the subject of toxicological profiles. Syracuse: U.S. Department of health & Human Services, 2011. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/SPL/index.html>>. Acesso em: 19 fev. 2013

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for chromium**. Syracuse: U.S. Department of health & Human Services, 2000.

AQUINO NETO, V.; CAMARGO, O. A. Crescimento e acúmulo de crômio em alfaca cultivada em dois latossolos tratados com CrCl₃ e resíduos de curtume. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 24, n. 2, p. 225-235, mar./abr. 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-10004**: classificação de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.

AUBERT, H.; PINTA, M. **Trace elements in soils**. NewYork : Elsevier, 1977.

CARY, E. E.; ALLAWAY, W. H.; OLSON, O. E. Control of chromium concentrations in food plants. II Chemistry of chromium in soils and its availability to plants. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Easton, v. 25, n. 2, p. 305-309, 1977.

CASTILHOS, D. D.; TEDESCO, M. J.; VIDOR, C. Rendimentos de culturas e alterações químicas do solo tratado com resíduos de curtume e crômio hexavalente. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 26, n. 4, p. 1083-1092, jun. 2002.

CASTRO, I. A. **Resíduo de couro ‘wet blue’ após a extração do cromo**: uso como fertilizante nitrogenado em plantação de eucalipto. 2011. 94 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

CIN- Centro Internacional de Negócios. Estudo Setorial: **Couros**. Dezembro, 2011. 17 p.

CIPRIANI, H. N. et al. Chromium toxicity in hybrid eucalyptus (*eucalyptus urophylla* s. T. Blake x *grandis* w. Hill ex. Maiden) cuttings, **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 35, n. 11, p. 1618-1638, 2012.

CLASS, I. C.; MAIA, R. M. **Manual básico de resíduos industriais de curtumes**. Porto Alegre: Senai, 1994. 664 p.

COELHO, L. C. **Tagetes africano (*Tagetes erecta* L.) sob doses de cromo: nutrição mineral e anatomia foliar**. 2011. 47 p. Monografia (Graduação em Agronomia) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

COSTA, C. N. et al. Efeito da adição de lodos de curtume sobre as alterações químicas do solo, rendimento de matéria seca e absorção de nutrientes em soja. **Revista Brasileira de Agrocência**, Pelotas, v. 7, n. 3, p. 189-191, set. 2001.

CUNHA, A. M. **Relatório de acompanhamento setorial: indústria de couro**. 2011. Disponível em: http://www.sistemamodabrasil.com.br/documents/couro_relatorio_acompanhamento_setorial.pdf>. Acesso em: 19 fev. 2013.

DETTMER, A. et al. Obtaining sodium chromate from ash produced by thermal treatment of leather wastes. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 160, n. 1/3, p. 8-12, Apr. 2010.

ERDEM, M.; OZVERDI, A. Leaching behavior of chromium in chrome shaving generated in tanning process and its stabilization. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 156, n. 1/3, p. 51-55, Aug. 2008.

FOOD AND AGRICULTURAL ORGANIZATION OF UNITED NATIONS. **Global hides and skins markets: a review and short-term outlook**. Nov. 2009. Disponível em: <http://www.fao.org/fileadmin/templates/est/COMM_MARKETS_MONITORING/Hides_Skins/Documents/2009_Market_Note.pdf>. Acesso em: 14 mar. 2013.

FURTINI, K. V. et al. Viabilidade do colágeno, resíduo de couro *wet blue* após a retirada de Cr, como fonte de nitrogênio no crescimento de pimenta *Capsicum*

chinense. In: FONTES DE NUTRIENTES E PRODUÇÃO AGRÍCOLA: MODELANDO O FUTURO, 1., 2010, Guarapari. **Anais...** Guarapari: Fertbio, 2010.

GANEM, R. S. **Curtoumes**: aspectos ambientais. 2007. 16 p. Disponível em: <http://bd.camara.gov.br/bd/bitstream/handle/bdcamara/1281/curtoumes_aspectos_senna.pdf?sequence=1>. Acesso em: 31 jan. 2013.

GONG, Y. et al. Stabilization of chromium: an alternative to make safe leathers. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 179, n. 1/3, p. 540-544, July 2010.

GUPTA, V. K.; RASTOGI, A.; NAYAK, A. Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 342, p. 135-141, 2010.

HOSSNER, L. R. et al. **Literature review**: phytoaccumulation of chromium, uranium and plutonium in plant systems. Amarillo: ANRCP, 1998. 51 p.

HUFFER, S.; TAEGER, T. Sustainable leather manufacturing a topic with growing importance, **Journal American Leather Chemists Association**, Easto, v. 99, n. 10, p. 423-428, 2004.

JAHNEL, M. C.; CARDOSO, E. J. B. N.; DIAS, C. T. S. Determinação do número mais provável de microrganismos do solo pelo método de plaqueamento por gotas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 23, p. 553-559, dez. 1999.

JOSEPH, K.; NITHYA, N. Material flows in the cycle of leather. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 17, n. 7, p. 676-682, May 2009.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace elements from soil to human**. New York: Springer, 2007. 450 p.

KATZ, S. A.; SALEM, H. **The biological and environmental chemistry of chromium**. New York: VCH, 1994.

KOLOMAZNIK, K. et al. Leather waste - potential threat to human health, and a new technology of its treatment. **Journal of hazardous materials**, Amsterdam, v. 160, p. 514-520, 2008.

LIMA, D. Q. et al. Leather industry solid waste as nitrogen source for growth of common bean plants. Lund: DOAJ, 2010. 7 p. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/aess/2010/703842/>>. Acesso em: 3 mar. 2013.

LANDROT, G.; GINDER-VOGEL, M.; SPARKS, D. L. Kinetics of Chromium(III) Oxidation by Manganese(IV) Oxides Using Quick Scanning X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (Q-XAFS). **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 44, n. 1, p. 143-149, 2010

LOSI, M. E.; AMRHEIN, C.; FRANKENBERGER JÚNIOR, W. T. Environmental biochemistry of chromium. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 136, p. 91-121, 1994.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental**: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificações e fatos. São Paulo: ProduQuímica, 1994. 153 p.

MALEK, A.; HACHEMI, M.; DIDIER, V. New approach of depollution of solid chromium leather waste by the use of organic chelates: economical and environmental impacts. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 170, n. 1, p. 156-162, Oct. 2009.

MARTINES, A. M. **Impacto do lodo de curtume nos atributos biológicos e químicos do solo**. 2005. 62 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Querioz"; Piracicaba, 2005.

MILACIC, R.; STUPAR, J. Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste and sewage sludge-amended soils. **Environmental Science and Technology**, New York, v. 29, n. 2, p. 506-514, 1995.

MIRETZKY, P.; CIRELLI, A. F. Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v.180, p. 1-19, 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. 242 p. Disponível em: <http://srvprod.sistemafiergs.org.br/portal/page/portal/sfiergs_senai_uos/senairs_uo697/proximos_cursos/_Livro%20processamento%20couro.pdf> Acesso em: 25 jan. 2013.

NAGAJYOTI, P. C.; LEE, K. D.; SREEKANTH, T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. **Environmental Chemistry Letters**, New York, v. 8, n. 3, p. 199-216, 2010.

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCE. Chromium. Washington, D.C. : National Research Council. Committee on Biological Effects of Atmospheric Pollutants, 1974.

NAZER, D. W.; AL-SA'ED, R. M.; SIEBEL, M. A. Reducing the environmental impact of the unhairing: liming process in the leather tanning industry. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 14, n. 1, p. 65-74, 2006.

NDUNG'U, K. et al. Chromium oxidation by manganese (hydr)oxides in a California aquifer. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 25, p. 377-381, 2010.

NIEBOER, E.; JUSYS, A. A. Biologic chemistry of Cr. In: NRIAGU, J. O.; NIEBOER, E. (Ed.). **Chromium in the natural and human environments**. New York: J. Wiley-Interscience, 1988. p. 21-80.

NOGUEIRA, F. G. E. et al. Incorporation of mineral phosphorous and potassium on leather waste (collagen): a new N_{collagen} PK-fertilizer with slow liberation. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 176, n. 1/3, p. 374-380, Nov. 2010b.

NOGUEIRA, F. G. E. et al. Recycling of solid waste rich in organic nitrogen from leather industry: mineral nutrition of rice plants. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 186, n. 2/3, p. 1064-1069, Dec. 2010a.

OLIVEIRA, G. **Cadê o couro brasileiro?** 2012. Disponível em: <<http://revistaepoca.globo.com/Negocios-e-carreira/noticia/2012/08/cade-o-couro-brasileiro.html>>. Acesso em: 29 fev. 2013.

OLIVEIRA, L. C. A.; DALLAGO, R. M.; NASCIMENTO FILHO, I. Processo de reciclagem dos resíduos sólidos de curtumes por extração do cromo e recuperação do couro descontaminado. **Patente Br PI 001538**, 2004.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Reciclagem de rejeitos de couro contendo cromo: incorporação de fósforo e potássio para a produção de um fertilizante NPK com liberação lenta de macronutrientes após a retirada do cromo. **Patente Br PI 1000015-1**, 2010.

OLIVEIRA, D. Q. L. et al. Utilização de resíduos da indústria de couro como fonte nitrogenada para o capim elefante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 32, n. 1, p. 417-424, jan./fev. 2008.

PACHECO, J. W. F. **Curtumes**. São Paulo : CETESB, 2005. 76 p. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia/producao_limpa/documentos/curtumes.pdf>. Acesso em: 31 mar. 2013.

PANDA, S. K.; CHOUDHURY, S. Chromium stress in plants. **Plant Physiology**, Minneapolis, v. 17, n. 1, p. 95-102, 2005.

PAWLISZ, A. V. Canadian water quality guidelines for Cr. **Environmental Toxicology Water Quality**, Berlin, v. 12, n. 2, p. 123-161, 1997.

RUTLAND, F. H. Environmental compatibility of chromium containing tannery and other leather product wastes at land disposal sites. **Journal of American Leather Chemistry Association**, Cincinnati, v. 86, p. 364-373, 1991.

SHACKLETTE, H. et al. **US Geological survey paper 574-D**. Washington: [s. n.], 1971.

SHANKER, A. K. et al. Chromium toxicity in plants. **Environment International**, Coimbatore, n. 31, p. 739-753, 2005.

SHANKER, A. K. et al. Differential antioxidative response of ascorbate glutathione pathway enzymes and metabolites to chromium speciation stress in green gram (*Vigna radiata* (L) R Wilczek, cv CO 4) roots. **Plant Science**, Limerick, v. 166, p. 1035-1043, 2004.

SHIVAS, S. A. J. The environmental effects of chromium in tannery effluents. **The Journal of American Leather Chemistry Association**, Cincinnati, v. 73, n. 73, p. 370-377, 1978.

SILVA, C. S.; PEDROSO, M. F. M. **Ecotoxicologia do cromo e seus compostos**. Salvador: CRA, 2001. 100 p. (Cadernos de Referência Ambiental, 5).

SKEFFINGTON, R. A.; SHEWRY, P. R.; PETERSEN, P. J. Chromium uptake and transport in barley seedlings *Hordeum vulgare*. **Planta**, Berlin, v. 14, p. 132-209, 1976.

SMITH, S.; PETERSON, P. J.; KWAN, K. H. Chromium accumulation, transport and toxicity in plants. **Environmental Chemistry and Toxicology**, Oxford, v. 24, p. 241-251, 1989.

SOARES, C. R. F. S. et al. Acúmulo e distribuição de metais nas raízes, caule e folhas de mudas de árvores em solo contaminado por rejeitos de indústria de zinco. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, Campinas, v. 13, n. 3, p. 302-315, 2001.

STERN, A. H. et al. Hexavalent chromium in house dust: a comparison between an area with historic contamination from chromate production and background locations. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 408, n. 21, p. 4993-4998, Aug. 2010.

SYRACUSE RESEARCH CORPORATION. **Toxicological profile for chromium**. Washington: U.S. Dept. Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1993.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Health assessment for chromium**. Washington, 1983. (EPA-600/8-83-014F).

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3051 A: micro-wave assisted acid digestion of sediments sludges, soils and oils. In:_____. **Sw-846**: test methods for evaluation solid waste physical and chemical methods; office of solid waste. Washington: Environmental Protection Agency, 1998. p. 1-20.

VERRY, E. S.; VERMETTE, S. J. The deposition and fate of trace metals in our environment. In: National Atmospheric Deposition Program, National Trends Network, 8., 1991, Philadelphia. **Proceedings...** Philadelphia: USDA-Forest Service, North Central Forest Experiment Station, 1991.

VINOGRADOV, A. P. **The geochemistry of rare and dispersed chemical elements in soils**. 2nd ed. New York: Consultants Bureau, 1959. p. 209.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Chromium**. Geneva, 1988. (Environmental Health Criteria, 61).

YADAV, S. K. Heavy metals toxicity in plants: an overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants. **South African Journal of Botany**, Pretoria, v. 76, n. 2, p. 167-179, Apr. 2010.

ZAYED, A. M. et al. Chromium accumulation, translocation and chemical speciation in vegetable crops. **Planta**, Berlin, v. 206, p. 293-299, 1998.

ZAYED, A. M.; TERRY, N. Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. **Plant and Soil**, The Hague, v. 249, p. 139-156, 2003.

ZENG, F. et al. Alleviation of chromium toxicity by silicon addition in rice plants. **Journal of Integrative Agriculture**, Beijing, v. 10, n. 8, p. 1188-1196, 2011.

CAPÍTULO 2

AVALIAÇÃO AGRONÔMICA DO COLÁGENO COMO FONTE NITROGENADA PARA TRIGO E ARROZ

RESUMO

Para avaliar o efeito da aplicação de rejeito da indústria do couro, como fonte nitrogenada, para as culturas do trigo e arroz foi implantado em casa de vegetação, um experimento com cinco doses de N provenientes do colágeno: 0, 225, 450, 675 e 900 mg kg⁻¹ e três tratamentos adicionais: solo natural, ureia e ureia reposta no segundo cultivo. Os resultados mostraram que o colágeno é fonte potencial de N, com efeito imediato para a cultura do trigo e residual para o arroz. Foram encontrados teores de nitrogênio adequados para uma boa produtividade de trigo e teores de Cr abaixo dos considerados tóxicos para as espécies.

Palavras-chave: Rejeito. Couro wet blue. Nitrogênio.

AGRONOMIC EVALUATION OF COLLAGEN AS A NITROGEN SOURCE FOR WHEAT AND RICE

ABSTRACT

For evaluate the waste effect of the leather industry as a nitrogen source for wheat and rice crops were deployed in a greenhouse an experiment with five N doses from collagen: 0, 225, 450, 675 and 900 mg kg⁻¹ and three additional treatments: natural soil, urea and urea response in the second cultivation. The results showed that collagen is a potential N source with immediate effect for the wheat crop and residual for the rice. Nitrogen contents were found suitable for a good yield of wheat and Cr levels below those considered toxic to the species.

Keywords: Waste. Wet blue leather. Nitrogen.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas tecnologias que visam uma produção sustentável vem de encontro com o desenvolvimento industrial acelerado. Processos que solucionam ou amenizam problemas decorrentes do descarte de resíduos antropogênicos são alternativas para tornar qualquer produção sustentável.

No cenário mundial, a indústria coureira está entre os grandes geradores de resíduos e potencialmente poluidora. Para que o couro seja comercializado ele deve passar por um processo de curtimento, que visa conservá-lo e melhorar suas características físicas e químicas. O processamento de uma tonelada de peles gera 200 kg de couro como produto final, cerca de 250 kg de resíduos sólidos de couro não curtido e 200 kg de resíduos curtidors, assim como 50 mil kg de águas residuárias (HUFFER; TAEGGER, 2004 citado por ERDEM; OZVERDI, 2008; KOLOMAZNIK et al., 2008).

Atualmente, 80 a 90% dos curtumes utilizam para o processo de curtimento sais de cromo trivalente, gerando com isso, resíduos ricos nesse elemento. Classificado como resíduo Classe I (resíduos industriais perigosos) de acordo com a norma NBR 10004 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2004), um dos mais perigosos e nocivos, se descartado no ambiente sem qualquer tratamento adicional. Os métodos para sua eliminação incluem aterros ou incineração que possuem altos custos operacionais. Em contrapartida, pela característica proteica das peles, esses resíduos contêm de 10 a 15 % de nitrogênio total, o que atribui a esse material característica interessante ao uso agrícola, já que a maioria do nitrogênio fornecido às culturas é proveniente de fontes minerais de alto custo.

Com isso, processos capazes de tratar os rejeitos dos curtumes, agregando valor e possibilitando sua reutilização constituem atualmente um

tópico de grande importância ambiental e econômica, principalmente nos países em desenvolvimento onde a economia é voltada para o setor agrônomo e o processamento do couro é uma atividade importante.

No presente trabalho objetivou-se avaliar a eficiência do resíduo de couro *wet blue* (colágeno) previamente submetido à extração de Cr (2000 mg kg⁻¹ de Cr remanescente), como fonte nitrogenada para culturas de trigo (efeito imediato) e arroz (efeito residual).

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Localização do experimento

O experimento foi instalado em casa de vegetação no Departamento de Ciência do Solo (DCS) da Universidade Federal de Lavras (UFLA) utilizando-se amostras de colágeno, resíduo do couro “*wet blue*” após extração do Cr.

2.2 Caracterização do solo utilizado no experimento

O solo utilizado no experimento foi coletado no município de Lavras-MG e classificado como Latossolo Vermelho, distrófico típico, textura muito argilosa (780 g kg⁻¹ de argila, 30 g kg⁻¹ de silte e 190 g kg⁻¹ de areia) (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA, 2006). A escolha do solo se deu pela expressão geográfica do mesmo no Estado de Minas Gerais. As características químicas do solo, segundo a metodologia da Embrapa (1997) e o teor de Cr de acordo com *United States Enviromental Protection Agency* - USEPA (1998), encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 Análises químicas do solo utilizado no ensaio. Lavras-MG, 2013

Determinação	
pH em água (1:2,5)	4,8
P (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	0,6
K (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	14
Ca (mmol _c dm ⁻³) ⁽¹⁾	6
Mg (mmol _c dm ⁻³) ⁽¹⁾	2
Al (mmol _c dm ⁻³) ⁽¹⁾	10
H+Al (mmol _c dm ⁻³) ⁽¹⁾	70
SB (mmol _c dm ⁻³)	8
t (mmol _c dm ⁻³)	18
T (mmol _c dm ⁻³)	78
m (%)	54
V (%)	10,7
Matéria orgânica- MO (g kg ⁻¹) ⁽¹⁾	41
S-Sulfato (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	33,5
Zn (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾ – Mehlich-1	0,6
Fe (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾ – Mehlich-1	75,4
Mn (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾ – Mehlich-1	4,9
Cu (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾ – Mehlich-1	1,5
B (mg dm ⁻³)	0,3
Cr (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾ – Mehlich-1	1,2
Cr (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾ – USEPA 3051	236,9

pH em água (relação 1:2,5); P, K, Cu, Fe, Mn, Zn e Cr (extrator Mehlich-1); Cr Método 3051 (USEPA, 1998); Ca; Mg e Al (extrator KCl 1 mol L⁻¹); H+Al (extrator SMP); B (extrator água quente); S (extrator fosfato monocálcico em ácido acético); MO (oxidação Na₂Cr₂O₇ 0,67 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 5 mol L⁻¹).

⁽¹⁾ Conforme Embrapa (1997).

2.3 Caracterização do colágeno

Os resíduos de couro contendo Cr, na forma de serragem e aparas, foram tratados segundo o processo de extração do cromo (INPI; Processo patentado Br. n. PI 001538) (OLIVEIRA; DALLAGO; NASCIMENTO FILHO, 2004) com a geração um resíduo sólido rico em nitrogênio, o qual foi utilizado no experimento. Esse resíduo foi denominado colágeno.

O colágeno foi submetido às análises físico-químicas conforme metodologia oficial do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2007), e são demonstradas na Tabela 2.

Tabela 2 Caracterização físico-química do colágeno (resíduo de couro *wet blue* após a extração do Cr) utilizado no experimento. Lavras-MG, 2013

Parâmetro	Unidade	Limite máximo permitido	
		(1)	(Conforme IN 27)
Sólidos Voláteis	% (m/m)	98,7	conforme declarado*
Carbono orgânico (C)	g kg ⁻¹	390	(mínimo): 15
Nitrogênio Kjeldahl	g kg ⁻¹	148	(mínimo): 5 g kg ⁻¹
Relação C/N	-	2,6	(máximo): 18
Alumínio	mg kg ⁻¹	143	conforme declarado*
Arsênio	mg kg ⁻¹	<0,5 ⁽²⁾	20 mg kg ⁻¹
Boro	mg kg ⁻¹	8,3	conforme declarado*
Cádmio	mg kg ⁻¹	0,29	3 mg kg ⁻¹
Cálcio	g kg ⁻¹	1,4	conforme declarado*
Chumbo	mg kg ⁻¹	2,9	150 mg kg ⁻¹
Cobre	mg kg ⁻¹	2,7	conforme declarado*
Cromo	mg kg ⁻¹	1986	200 mg kg ⁻¹
Enxofre	g kg ⁻¹	2,3	conforme declarado*
Ferro	mg kg ⁻¹	1183	conforme declarado*
Fósforo	g kg ⁻¹	0,1	conforme declarado*
Magnésio	g kg ⁻¹	0,2	conforme declarado*
Manganês	mg kg ⁻¹	13,2	conforme declarado*
Mercurio	mg kg ⁻¹	<0,5 ⁽²⁾	1,0 mg kg ⁻¹
Molibdênio	mg kg ⁻¹	<0,5 ⁽²⁾	conforme declarado*
Níquel	mg kg ⁻¹	3,2	70 mg kg ⁻¹
Potássio	mg kg ⁻¹	0,15	conforme declarado*
Selênio	mg kg ⁻¹	<0,5 ⁽²⁾	80 mg kg ⁻¹
Sódio	mg kg ⁻¹	1065	
Zinco	mg kg	13,3	conforme declarado*
Poder de Neutralização (PN)	% CaCO ₃ eq.	14,4	
pH (água)	---	7,4	conforme declarado*
Umidade atual	%	7,57	

(1) Resultados expressos na amostra em base seca.

(2) Não detectado, concentrações menores que o limite de quantificação.

* sem valor adequado declarado (BRASIL, 2006).

2.4 Delineamento experimental e tratamentos

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com três repetições, sendo constituído de cinco doses de colágeno e três tratamentos adicionais. Cada unidade experimental foi composta de 9 kg de solo acondicionados em vaso. Os tratamentos correspondendo à aplicação de 0, 3, 6, 9 e 12 t ha⁻¹ de colágeno, equivalentes a 0, 225, 450, 675 e 900 mg kg⁻¹ de N. Essas doses do colágeno foram calculadas de acordo com o teor total de nitrogênio presente (14,8 %) na análise do mesmo. A dose de 450 mg kg⁻¹ de N é a dose recomendada para adubações em experimentos em casa de vegetação até a produção de grãos, conforme descrito por Malavolta (1980).

Os tratamentos adicionais foram: 1. controle - sem adubo e sem colágeno, sendo utilizado como referência; 2. adubação convencional do trigo com N mineral (ureia), correspondendo à dose de 450 mg kg⁻¹ N; 3. adubação convencional do trigo com N mineral (ureia), correspondendo à dose de 450 mg kg⁻¹ que foi reposta no segundo experimento com arroz. Os adicionais 2 e 3 foram iguais para o experimento com a cultura do trigo para avaliação do efeito residual na cultura do arroz (Tabela 3). No segundo cultivo (arroz) o colágeno não foi repostado, com a finalidade de se avaliar o efeito residual do N proveniente do colágeno.

Tabela 3 Descrição dos tratamentos utilizados. Lavras-MG, 2013

Tratamento	Descrição
T1	0 mg kg ⁻¹ colágeno
T2	225 mg kg ⁻¹ N via colágeno
T3	450 mg kg ⁻¹ N via colágeno
T4	675 mg kg ⁻¹ N via colágeno
T5	900 mg kg ⁻¹ N via colágeno
T6	Solo natural - Controle
T7	Ureia sem reposição para arroz
T8	Ureia com reposição para arroz

2.5 Instalação e condução do experimento

Antes do plantio, elevou-se a saturação por bases do solo para 50% por meio da aplicação dos reagentes carbonato de cálcio e hidroxicarbonato de magnésio (P.A.). A relação Ca:Mg foi mantida em 3:1 conforme recomendado por Alvarez e Ribeiro (1999).

O colágeno e calagem foram aplicados simultaneamente ao solo e os vasos foram incubados por 15 dias, com umidade mantida em 60% do volume total de poros (VTP). A seguir, no plantio do trigo, foram adicionados, em mg kg^{-1} de solo, macronutrientes (P: 200, K: 350, Ca: 80, Mg: 30 e S: 50) e micronutrientes (B: 0,5; Cu: 1,5; Zn: 5 e Mo: 0,1), na forma de reagentes (P.A.) em solução (MALAVOLTA, 1980). O N na forma de ureia (nos tratamentos adicionais 2 e 3) e o K, foram parcelados em 4 aplicações iguais: no plantio e aos 30, 45 e 75 dias após a semeadura. No tratamento controle (solo natural), não foi realizada nenhuma adubação ou correção de solo.

Foram colocadas 12 sementes de trigo por vaso (Figura 1). Após a emergência das plântulas foi realizado desbaste, deixando-se quatro plantas por vaso. Após 52 dias de germinação, no início do florescimento, duas plantas foram cortadas para pesagem da massa de matéria seca e posterior realização de análises foliares e, as duas restantes foram mantidas nos vasos até o final do ciclo. O corte das plantas na fase de perfilhamento e início do florescimento se faz necessário para verificar se o nitrogênio do colágeno foi disponibilizado às plantas em teores adequados para posterior produção de grãos.



Figura 1 Vista geral do início do experimento com trigo. Lavras-MG, 2013

Ao final do experimento, as duas plantas restantes foram cortadas e a parte aérea foi separada em folhas + colmos e em panículas, e foram coletadas amostras de solo. Nessas plantas foram realizadas avaliações semelhantes às descritas para as duas plantas coletadas previamente.

Após a colheita do trigo foi implantado o experimento com a cultura do arroz onde a ureia não foi reposta no adicional 2 (efeito residual da fonte nitrogenada – T7) e foi reposta no adicional 3 (T8). No segundo cultivo, o colágeno não foi reposto para avaliar o efeito residual do N vindo do colágeno. Foram mantidas quatro plantas por vaso até o primeiro corte (57 dias após germinação, no início do florescimento) e as duas plantas restantes foram mantidas até o final do ciclo.

Os tratos realizados para a cultura do arroz foram semelhantes aos realizados para a cultura do trigo. As panículas foram separadas em grãos e casca dos grãos. As avaliações feitas no cultivo do trigo foram repetidas no cultivo do arroz.

2.6 Determinações dos teores de amônio, nitrato e cromo no solo

O teor de Cr no solo foi medido por meio de coletas de amostras de solo durante os cultivos do trigo e arroz. Foram feitas três coletas de solo, pré e pós-plantios do trigo e arroz. Após a coleta dos mesmos, realizou-se a leitura em um espectrofotômetro de absorção atômica em chama de ar-acetileno para o Cr (Varian AA-175 series), conforme o método 3051. Cada bateria de análises continha duas amostras de referência dos valores do elemento (Orange e ESAL), e uma amostra em branco para fins de controle de qualidade. Os teores de nitrato e amônio foram determinados conforme Bremmer (1965) com adição de MgO para NH_4^+ e liga de Devarda para NO_3^- seguido por titulação com HCl.

2.7 Avaliação da fertilidade do solo

A avaliação da fertilidade do solo foi realizada por meio da determinação do pH em água; MO por oxidação úmida e medida colorimétrica; P, K, Ca e Mg extraídos por resina; H+Al em extrato aquoso com solução tampão SMP a pH 7,0, S-SO₄ extraído por solução de Ca(H₂PO₄) 0,01 mol L⁻¹ e quantificado por turbidimetria; conforme descrito em Raij et al. (2001). Com esses dados foram calculadas a porcentagem de saturação por bases (V%) e a capacidade de troca de cátions a pH 7, ou CTC potencial (T).

2.8 Análise do tecido foliar

O material vegetal colhido foi seco em estufa com circulação forçada de ar à temperatura de 60°C até atingir massa constante, foi pesado para obtenção dos dados referentes à massa da matéria seca. Posteriormente, foram moídas em moinho tipo “Wiley”, equipado com peneira de malha 20 *mesh* para determinação das concentrações de nitrogênio e cromo.

O N foi determinado por destilação a vapor após digestão sulfúrica (BATAGLIA et al., 1983), enquanto o cromo foi determinado por espectrofotômetro de absorção atômica em chama de ar-acetileno (Varian AA-175 series) em extrato digerido em solução nítrico-perclórica conforme método descrito em Malavolta, Vitti e Oliveira (1997).

2.9 Determinação da produção relativa

No estágio de maturação fisiológica todas as plantas de cada parcela e cultivo tiveram as panículas separadas, sendo os grãos secos em estufa para determinação da matéria seca de grãos. A produção relativa foi calculada como percentual da produção proporcionada em relação à aplicação do nitrogênio mineral.

2.10 Determinação do percentual de Cr acumulado nos grãos de trigo

Para analisar a translocação do Cr para os grãos foi calculado o percentual de Cr nos grãos de trigo. Nesse cálculo, não foi considerado o Cr acumulado nas raízes. A distribuição percentual de Cr acumulado nos grãos foi calculada como percentual de Cr acumulado nos grãos em relação a todo Cr absorvido pela parte aérea.

2.11 Análises estatísticas

Os dados obtidos nos cultivos foram submetidos à análise de variância e, quando ocorreram diferenças significativas pelo teste F, foram realizadas análises de contrastes (Tabela 4) e de regressão com o auxílio do programa estatístico SISVAR (FERREIRA, 2003). Os modelos para ajuste das equações

foram escolhidos com base coeficiente de determinação e na sua significância ($p < 0,05$).

Tabela 4 Descrição e efeito dos contrastes definidos para os tratamentos. Lavras-MG, 2013

Contraste	Descrição do efeito	Efeito
Y1	Aplicação de ureia adicional no 2º cultivo	T7 x T8
Y2	Aplicação de 225 mg kg ⁻¹ de N via colágeno em relação à adubação com N mineral	T7 x T2
Y3	Aplicação de 450 mg kg ⁻¹ de N via colágeno em relação à adubação com N mineral	T7 x T3
Y4	Aplicação de 675 mg kg ⁻¹ de N via colágeno em relação à adubação com N mineral	T7 x T4
Y5	Aplicação de 900 mg kg ⁻¹ de N via colágeno em relação à adubação com N mineral	T7 x T5

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Cultivo do trigo

Os efeitos da aplicação dos tratamentos sobre a cultura do trigo são tratados nos itens 3.1.1, 3.1.2 e 3.1.3.

3.1.1 Diagnose visual e produção de matéria seca

A Figura 2 demonstra fotos das plantas de trigo para todos os tratamentos. O tratamento com ureia foi duplicado nessa parte do experimento para a condução do segundo cultivo, com arroz, onde em um dos tratamentos, a adubação nitrogenada foi reposta.

Os sintomas visuais característicos de deficiência de N foram observados nas plantas cultivadas na ausência de N. No solo natural, foi observada uma deficiência generalizada.

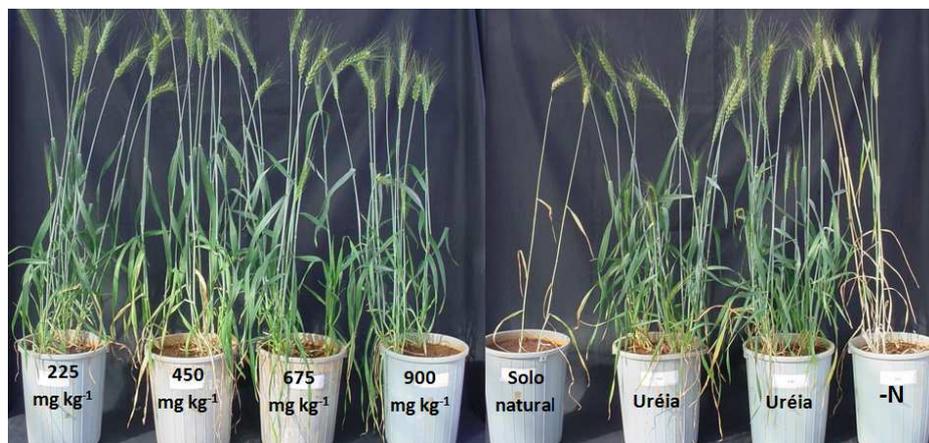


Figura 2 Comparação visual das plantas de trigo submetidas a doses de N fornecidas via colágeno, 450 mg kg⁻¹ de ureia e solo natural (controle). Lavras – MG, 2013

Os tratamentos afetaram a produção de matéria seca da parte aérea, no 1º corte, 2º corte e grãos de trigo. As plantas mostraram resposta quadrática, sendo o valor máximo da produção de matéria seca alcançado na dose de 450 mg kg⁻¹ no 1º corte, 625 mg kg⁻¹ no 2º corte e 560 mg kg⁻¹ para grãos (Figura 3). As análises de contraste para os tratamentos em relação aos parâmetros são demonstradas na Tabela 5.

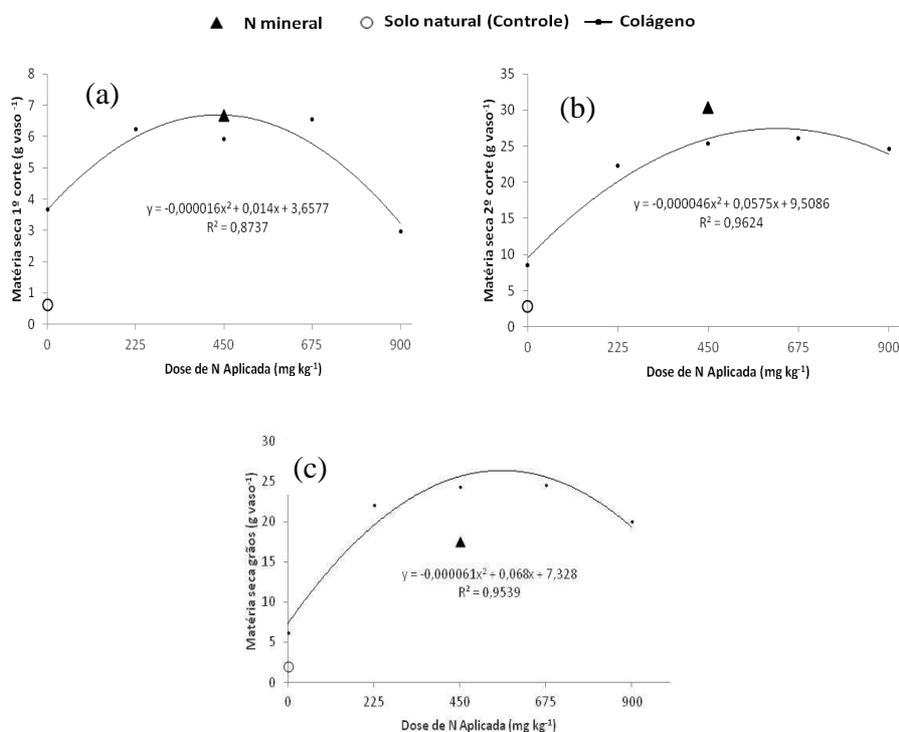


Figura 3 Produção de matéria seca de parte aérea no 1º corte (a), 2º corte (b) e de grãos (c) em plantas de trigo, submetidas a doses de N via colágeno e dois tratamentos adicionais. Lavras-MG. 2013

Tabela 5 Contrastes definidos para a produção de matéria seca de trigo no 1º corte, 2º corte e grãos. Lavras-MG. 2013

Contraste	Produção de matéria seca		
	1º corte	2º corte	grãos
225 mg kg ⁻¹ de N _{colágeno}	ns	*	ns
450 mg kg ⁻¹ de N _{colágeno}	ns	ns	*
675 mg kg ⁻¹ de N _{colágeno}	ns	ns	*
900 mg kg ⁻¹ de N _{colágeno}	*	*	ns

* = Contraste significativo em nível de 5% de probabilidade; ns = contraste não significativo

Observa-se que as doses 450 e 675 mg kg⁻¹ de N provenientes do colágeno mostraram efeito igual para produção de matéria seca da parte aérea (tanto no 1º corte quanto no 2º corte, $p < 0,05$), quando comparada à dose de N mineral (450 mg kg⁻¹) recomendada (MALAVOLTA, 1980).

A aplicação de colágeno em plantas de capim-elefante (*Pennisetum purpureum* Schum cv. Napier) mostrou máxima produção de matéria seca da parte aérea, aos 115 dias, na dose de 600 mg kg⁻¹ de N proveniente do colágeno (OLIVEIRA et al., 2008). O colágeno utilizado no experimento de Oliveira et al. (2008) tinha características semelhantes ao utilizado nesse experimento, todavia com teor de Cr de 84,7 mg kg⁻¹.

A aplicação de 900 mg kg⁻¹ de N via colágeno mostrou menor produção de matéria seca de parte aérea nos 1º e 2º cortes, quando comparados à adubação com N mineral. Esse efeito pode ter sido causado pela elevada concentração de Cr fornecida pelo colágeno e também do excesso de nitrogênio. Em altas concentrações, o Cr pode causar estresse oxidativo induzindo a degradação de pigmentos fotossintéticos e, conseqüente diminuição do crescimento. Além disso, enzimas antioxidantes são suscetíveis ao Cr, resultando em declínio das suas atividades catalíticas (TAIZ; ZEIGER, 2004). Nota-se que apesar da produção de matéria seca da parte aérea ser prejudicada, a matéria seca de grãos foi estatisticamente igual ao tratamento que o N foi fornecido via mineral.

Com relação à produção de matéria seca de grãos, o N fornecido via colágeno obteve valores superiores àqueles alcançados pela ureia nas doses 450 e 675 mg kg⁻¹. Esses resultados mostram o potencial de utilização do colágeno na agricultura.

Os índices de produção relativa ilustram a variação na matéria seca de grãos nos tratamentos estudados (Tabela 6).

Tabela 6 Produção relativa (PR) de matéria seca de grão de trigo com doses de N via colágeno e dois tratamentos adicionais. Lavras-MG, 2013

Tratamento	N mineral (ureia)	Controle (solo natural)	Dose de N via colágeno (mg kg ⁻¹)				
			0	225	450	675	900
PR (%)	100	12	36	126	139	141	114

Com o índice de produção relativa de grãos pode-se observar os ganhos em matéria seca de grãos principalmente para os tratamentos 450 e 675 mg kg⁻¹ de N proveniente do colágeno em relação ao tratamento com N mineral.

Para o tratamento controle (solo natural) e para a dose 0 mg kg⁻¹ de N via colágeno observou-se uma redução de 88% e 64% na produção de matéria seca de grãos, respectivamente.

Ferreira et al. (2003) em trabalho de campo, avaliaram os efeitos da adição de lodo gerado por estações de tratamento de resíduos de curtume. Os autores observaram que os rendimentos de grãos das culturas de soja e de milho nos tratamentos com a adição de lodo foram semelhantes aos obtidos no tratamento com calagem e adubação mineral. Ressalta-se que nesse caso, os autores utilizaram 21,25 t ha⁻¹ de lodo de curtume, o que equivale aproximadamente 2 t ha⁻¹ de N (1 g kg⁻¹ de N).

3.1.2 Teores e acúmulos de N em plantas trigo

O aumento da dose de N via colágeno provocou um aumento nos teores desse nutriente na parte aérea do trigo demonstrando a relação entre a absorção e a sua disponibilidade para as plantas (Figura 4).

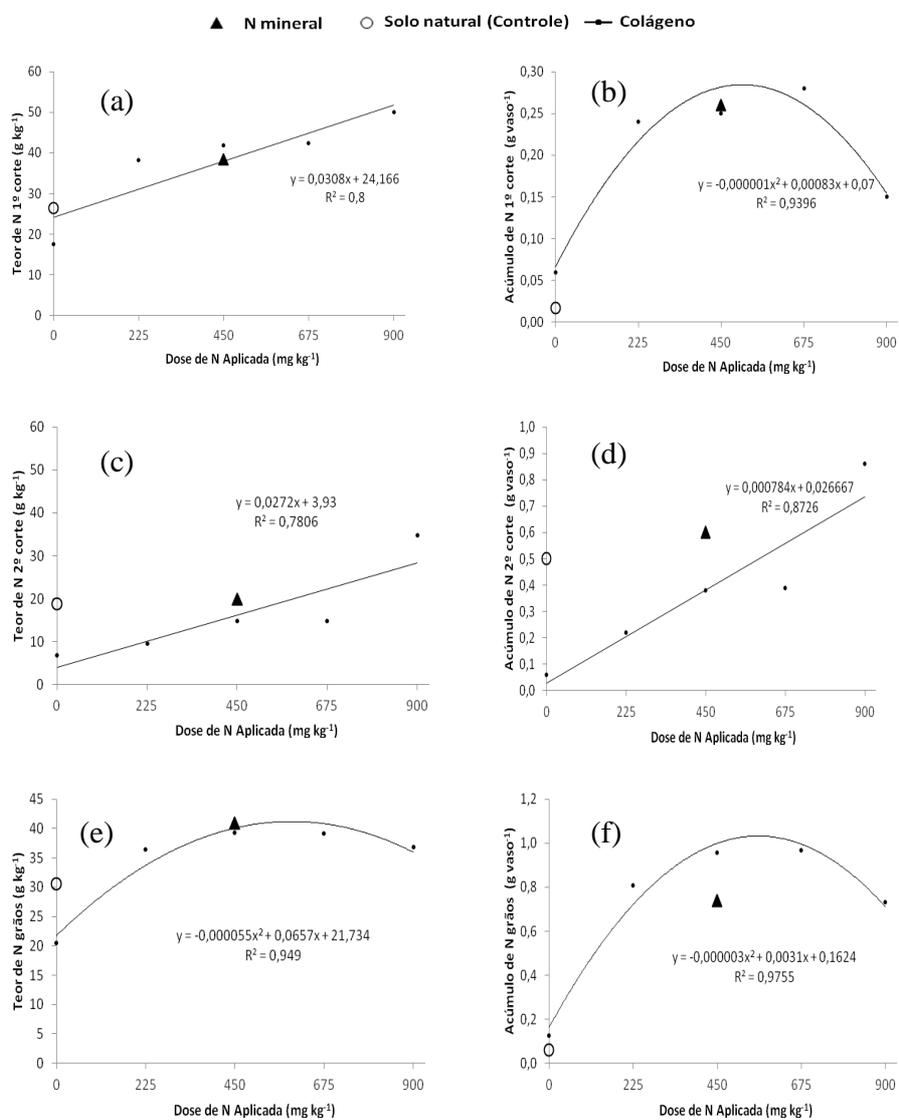


Figura 4 Teor e acúmulo de N em plantas de trigo, 1º corte (a, b), 2º corte (c, d) e grãos (e, f), submetidas a doses de N via colágeno e dois tratamentos adicionais. Lavras - MG, 2013

Segundo Malavolta, Vitti e Oliveira (1997) os teores adequados de N foliar estão entre 30 e 33 g kg⁻¹. Quando se aplicou N via colágeno foram observados teores de N superiores aos descritos pelos autores no 1º corte: 38,2; 41,9; 42,5 e 50,0 mg kg⁻¹, respectivamente, nas doses 225, 450, 675 e 900 mg kg⁻¹ de N provenientes do colágeno. O 1º corte, no início do florescimento é considerada a época diagnóstica. Nas primeiras doses, os teores, apesar de um pouco acima dos propostos em literatura promoveram elevadas produções de grãos.

As plantas de trigo no 2º corte mostraram teores inferiores aos descritos em literatura (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997). Esse fato pode ser resultante da alta exigência por N pelas partes reprodutivas da planta e pela alta mobilidade do N do floema, o que torna sua redistribuição facilitada. A concentração de nitrogênio, segundo Ishizuka (1971) é mais alta para o primeiro estágio de crescimento, decrescendo ligeiramente com o tempo após a translocação, voltando a crescer até a diferenciação do primórdio floral, e novamente decresce até o estágio de enchimento de grãos, quando a concentração permanece quase constante até a completa maturação do grão.

Nos grãos, foi observado um comportamento quadrático com teor máximo na dose de 597 mg kg⁻¹.

O acúmulo de N no 1º corte e nos grãos mostrou resposta quadrática, podendo ser justificado pela redução da produção de matéria seca das plantas nas maiores doses. Isso se deve provavelmente a dose excessiva de N aplicada, a qual foi acompanhada de uma maior concentração de Cr. Para o acúmulo de N no 2º corte foi observada resposta linear positiva com o aumento da dose de N, mesmo com a produção de matéria seca reduzida na maior dose estudada, expressão do desbalanço nutricional.

Na comparação dos teores de N entre N mineral e N via colágeno, a significância dos contrastes estão demonstrados na Tabela 7.

Tabela 7 Contrastes para o teor e acúmulo de N em plantas de trigo, no 1º corte, 2º corte e nos grãos em função dos tratamentos. Lavras-MG. 2013

Contraste	Teor N			Acúmulo N		
	1º corte	2º corte	grãos	1º corte	2º corte	grãos
225 mg kg ⁻¹ de N _{colágeno}	ns	*	ns	ns	*	ns
450 mg kg ⁻¹ de N _{colágeno}	ns	*	ns	ns	*	*
675 mg kg ⁻¹ de N _{colágeno}	ns	*	ns	ns	*	*
900 mg kg ⁻¹ de N _{colágeno}	*	*	ns	*	ns	ns

* = Contraste significativo em nível de 5% de probabilidade de erro; ns = contraste não significativo

No 1º corte os teores de N encontrados nas plantas tratadas com N proveniente do colágeno foram iguais ou superiores às tratadas com N mineral (ureia). Apenas com a maior dose estudada de N via colágeno foram obtidos maiores teores de N na parte aérea no 1º corte. Na ocasião do 2º corte, nas plantas tratadas com N mineral foram verificados maiores teores de N, exceto para a dose de 900 mg kg⁻¹ de N via colágeno. O teor de N nos grãos não diferiu estatisticamente nas doses de N fornecidas via colágeno das plantas tratadas com N mineral.

A quantidade do nutriente absorvida na aplicação de 225, 450 e 675 mg kg⁻¹ de N via colágeno não mostrou diferenças do acúmulo encontrado nas plantas tratadas com ureia, no 1º corte. Na maior dose de N fornecida via colágeno, o acúmulo foi inferior ao N mineral, nessa fase.

O acúmulo de N no 2º corte, nas doses de 225, 450 e 675 mg kg⁻¹ de N fornecido via colágeno foram inferiores aos das plantas tratadas com N mineral e na maior dose de 900 mg kg⁻¹ o resultado não foi significativo.

Nos grãos, o acúmulo do N via colágeno foi superior ao N mineral nas doses 450 e 675 mg kg⁻¹. Na dose de 225 mg kg⁻¹ e na dose 900 mg kg⁻¹ não houveram diferenças do acúmulo em relação ao N fornecido via mineral.

É interessante observar que as plantas submetidas à adubação nitrogenada com colágeno produziram maior peso seco de grãos nas doses 450 e 675 mg kg⁻¹.

3.1.3 Teores e acúmulos de Cr em plantas de trigo

Na Figura 5 são ilustrados os efeitos da aplicação de N via colágeno e ureia nos teores e acúmulos de Cr em plantas de trigo.

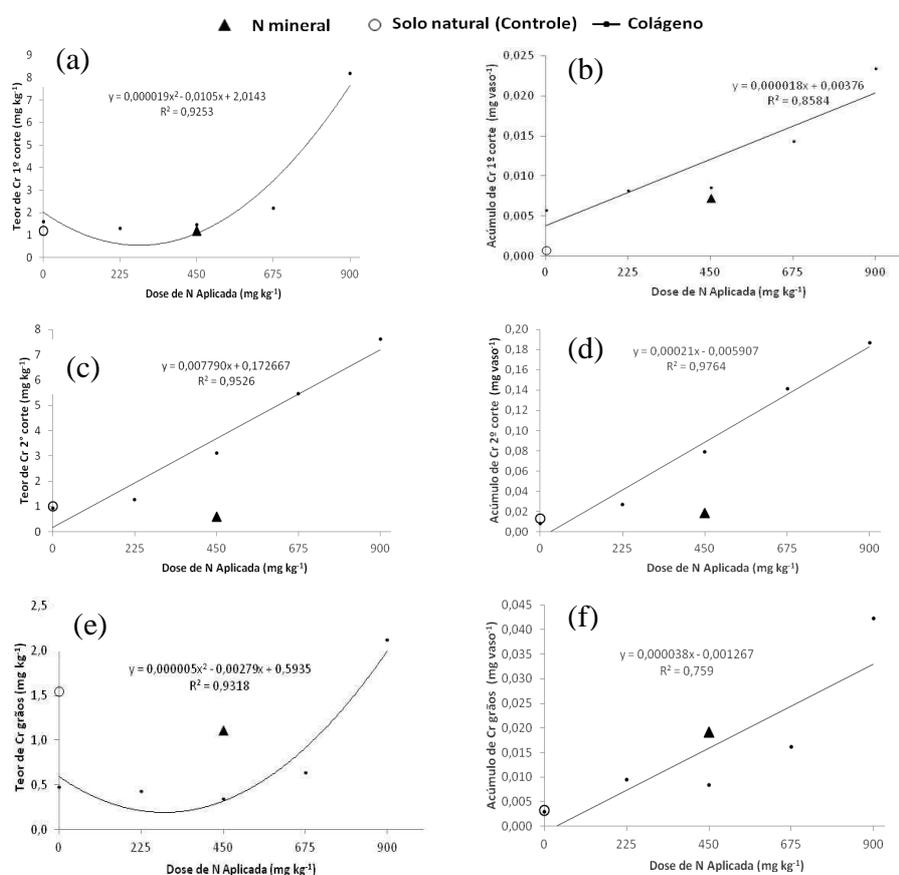


Figura 5 Teor e acúmulo de Cr na parte aérea; 1º corte (a, b), 2º corte (c, d) e nos grãos (e, f) em plantas de trigo, submetidas a doses de N via colágeno e dois tratamentos adicionais. Lavras - MG, 2013

Ao analisar as doses de N fornecidas via colágeno, observa-se que os teores de Cr no trigo no 1º corte e nos grãos mostraram resposta quadrática, com

valor mínimo nas doses de 276 e 279 mg kg⁻¹, respectivamente. Ao se adicionar N ao solo, os maiores incrementos de produção de matéria seca foram obtidos nas primeiras doses; assim, as quantidades de Cr fornecidas pelo colágeno ficaram diluídas no tecido vegetal. Com aplicações maiores de N os incrementos de produção foram menores e o teor de Cr crescente no solo. Os efeitos de diluição e concentração de elementos nas plantas são bem explicados e mostrados por Malavolta (2006).

Castilhos, Tedesco e Vidor (2002) ao cultivar trigo com resíduo de rebaixadeira e aparas de couro curtido, encontrou valores semelhantes às doses 0, 225, 450 e 675 mg kg⁻¹ de N fornecidos via colágeno (menor que 2,1 mg kg⁻¹ no tecido foliar), sem reduzir o rendimento da cultura.

No 2º corte, o teor de Cr mostrou resposta linear positiva com o aumento da dose de N fornecida via colágeno. Os valores de Cr encontrados foram de 0,94; 1,26; 3,12; 5,45 e 7,61 mg kg⁻¹ nas doses 0, 225, 450, 675 e 900 mg kg⁻¹, respectivamente.

Losi, Amrhein e Frankenberger Júnior (1994) afirmam que os efeitos tóxicos de Cr para a maioria das plantas são concentrações foliares superiores a 18,0 mg kg⁻¹. Por outro lado, Kabata-Pendias e Pendias (1984) citam 2,0 mg kg⁻¹ como valores de Cr toleráveis pelas culturas de interesse agrônomico e 30,0 mg kg⁻¹ de Cr como excessiva ou tóxica em folhas maduras, valores esses muito acima dos encontrados neste trabalho.

Ressalta-se que apesar dos teores de Cr foliares encontrados serem superiores ao considerado tolerável para culturas agrônomicas (2 mg kg⁻¹), esse teor não prejudicou a produção de grãos apenas na maior dose de N fornecida via colágeno (900 mg kg⁻¹), ainda sim, semelhante à produção encontrada no tratamento que o N foi fornecido via mineral.

Houba e Uittenbogaard (1994) verificaram como teor normal nos grãos de trigo 0,42 mg kg⁻¹ de Cr. Teores próximos a esse foram encontrados nos

grãos, com exceção da maior dose estudada, cujo teor nos grãos chegou a 2,1 mg kg⁻¹. O Cr é essencial para a dieta humana e Cr³⁺ é a forma nutricional utilizada, cuja ingestão recomendada para adultos varia entre 0,05 a 0,2 mg dia⁻¹ (MOREIRA; TEIXEIRA, 2003). Os resultados dessa pesquisa instigam estudos voltados à adição de Cr aos tecidos vegetais com fins nutricionais, sem que haja comprometimento de produção agrícola e ambiental.

O acúmulo de Cr no 1º corte, no 2º corte e grãos aumentaram linearmente com a dose de N fornecida via colágeno. Apesar da extração de grande parte do Cr contido nos resíduos de *wet blue*, o colágeno utilizado permaneceu com cerca de 2000 mg kg⁻¹ de cromo remanescente, que é potencialmente disponível para as plantas. A maioria das espécies vegetais quando cresce em solos contaminados por metais pesados não consegue evitar a absorção desses elementos e, geralmente o teor e o acúmulo nos tecidos são em função de sua disponibilidade na solução do solo (SOARES et al., 2001). Ressalta-se que em casa de vegetação essa maior absorção de elementos é favorecida. Castro (2011) utilizou esse mesmo colágeno com teores de aproximadamente 2000 mg kg⁻¹ de Cr, em condições de campo, como fonte de N para plantas de eucalipto em diferentes doses (0, 30, 60 e 90 kg ha⁻¹) comparando-se com a adubação convencional (ureia 30 kg ha⁻¹). Os teores de Cr nas folhas de eucalipto encontraram-se baixos conforme critérios atualmente estabelecidos.

Os contrastes dos tratamentos para os teores e acúmulos de Cr nas plantas são demonstrados na Tabela 8.

Tabela 8 Contrastes para o teor e acúmulo de Cr em plantas de trigo em função dos tratamentos. Lavras-MG. 2013

Contraste	Teor Cr			Acúmulo Cr		
	1ºcorte	2ºcorte	Cr grãos	1ºcorte	2ºcorte	grãos
225 mg kg ⁻¹ de N _{colágeno}	ns	ns	ns	ns	ns	ns
450 mg kg ⁻¹ de N _{colágeno}	ns	*	ns	ns	*	ns
675 mg kg ⁻¹ de N _{colágeno}	ns	*	ns	*	*	ns
900 mg kg ⁻¹ de N _{colágeno}	*	*	*	*	*	*

* = Significativo em nível de 5% de probabilidade de erro; ns = não significativo

Na maior dose de N fornecida via colágeno, os teores e acúmulos de Cr no 1º corte, 2º corte e grãos foram estatisticamente superiores àqueles encontrados nas plantas onde o N foi fornecido somente via ureia. Na menor dose de N fornecida via colágeno, os teores e acúmulos não se distinguem do teor de Cr que é encontrado nas plantas tratadas com N mineral. No 2º corte, o teor e acúmulo de Cr na parte aérea nas doses 450 e 675 mg kg⁻¹ de N fornecido via colágeno foram superiores aos encontrados nas plantas tratadas com ureia, todavia inferiores aos descritos em literatura (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984; LOSI; AMRHEIN; FRANKENBERGER JÚNIOR, 1994) como demonstrado na Figura 5. Admite-se que, essencialmente, o Cr fornecido via colágeno é o Cr³⁺, e no solo essa forma constitui um grande número de complexos, tanto com ligantes orgânicos, quanto inorgânicos (LOSI; AMRHEIN; FRANKENBERGER JÚNIOR, 1994). Com elevação do pH do solo, proporcionada pela calagem, a formação de compostos insolúveis como Cr(OH)₃ é favorecida, sendo essa considerada a reação predominante do Cr³⁺ no solo (CARY; ALLAWAY; OLSON, 1977; JAMES; BARTLETT, 1983; RAI; EARY; ZACHARA, 1989; SILVA, 1989). O cromo pode também permanecer ligado à matéria orgânica, formado complexos de esfera interna e reduzindo a disponibilidade para as plantas (BECQUER et al., 2003; MERTZ, 1969).

O percentual de Cr absorvido pela parte aérea e acumulado em grãos de trigo é demonstrado na Tabela 9.

Tabela 9 Percentual de Cr absorvido pela parte aérea e acumulado em grãos de trigo em função dos tratamentos

Dose	0	225	450	675	900
% Cr acumulado nos grãos	26,3	26,0	9,6	10,3	18,5

Pesquisas mostram que o Cr é acumulado principalmente nas raízes, sendo uma pequena parte direcionada para os órgãos aéreos (CIPRIANI et al., 2012; HOSSNER et al., 1998; SHANKER et al., 2005; TAN, 2000). Isso se deve principalmente, à imobilização desse elemento nos vacúolos das células radiculares e à alteração do balanço hídrico da planta, reduzindo seus efeitos tóxicos (BARCELÓ; VÁSQUEZ; POSHENRIEDER, 1990; COELHO, 2011; SHANKER et al., 2005). Do total absorvido pela parte aérea, apenas uma pequena parte é acumulada em grãos, correspondendo neste trabalho de 9,6 a 26,3% de todo Cr acumulado pela parte aérea.

3.2 Cultivo do arroz

Os efeitos da aplicação dos tratamentos sobre a cultura do arroz são tratados nos itens 3.2.1, 3.2.2 e 3.2.3.

3.2.1 Diagnose visual e produção de matéria seca

Na dose 0 mg kg⁻¹ (-N) e 225 mg kg⁻¹ de N proveniente do colágeno observaram-se sintomas visuais de deficiência de N, manifestados como clorose generalizada nas folhas mais velhas (Figura 6). Esse resultado era esperado, uma vez que o N não foi fornecido nesses tratamentos ou foi utilizado uma subdosagem (225 mg kg⁻¹). No solo natural observou-se sintomas visuais de deficiência generalizada.

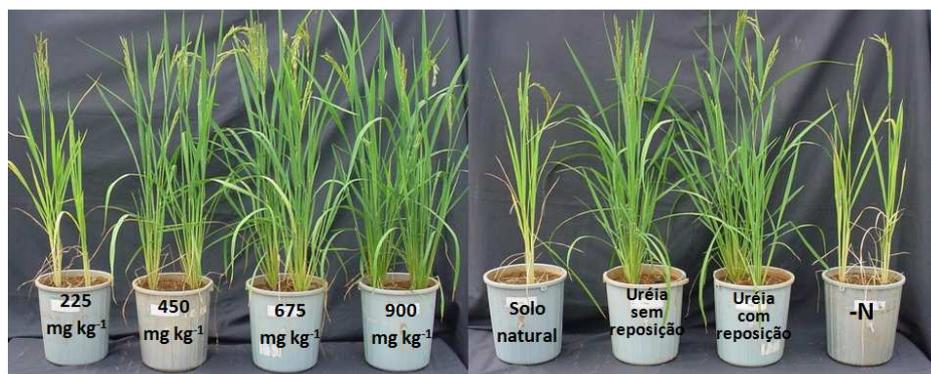


Figura 6 Comparação visual das plantas de arroz submetidas a doses de N fornecidas via colágeno em cultivo anterior, 450 mg kg⁻¹ de ureia com e sem reposição, e solo natural (controle). Lavras – MG, 2013

A clorose das folhas mais velhas é explicada pela mobilização do N das folhas velhas para partes mais novas das plantas. As proteínas das folhas velhas sofrem proteólise, sendo hidrolisadas e resultando em aminoácidos que são então redistribuídos para folhas e tecidos novos. A proteólise resulta no colapso dos cloroplastos e assim ocorre um declínio dos teores de clorofila, culminando no amarelecimento das folhas mais velhas (MARSCHNER, 1995; MENGEL; KIRKBY, 1989).

Os resultados da produção de matéria seca das plantas de arroz no 1º corte, 2º corte, grãos e cascas em função da adubação com colágeno são demonstrados na Figura 7. Vale ressaltar, que nesse cultivo não houve reposição de N, com exceção no tratamento adicional criado para essa avaliação (N mineral com reposição).

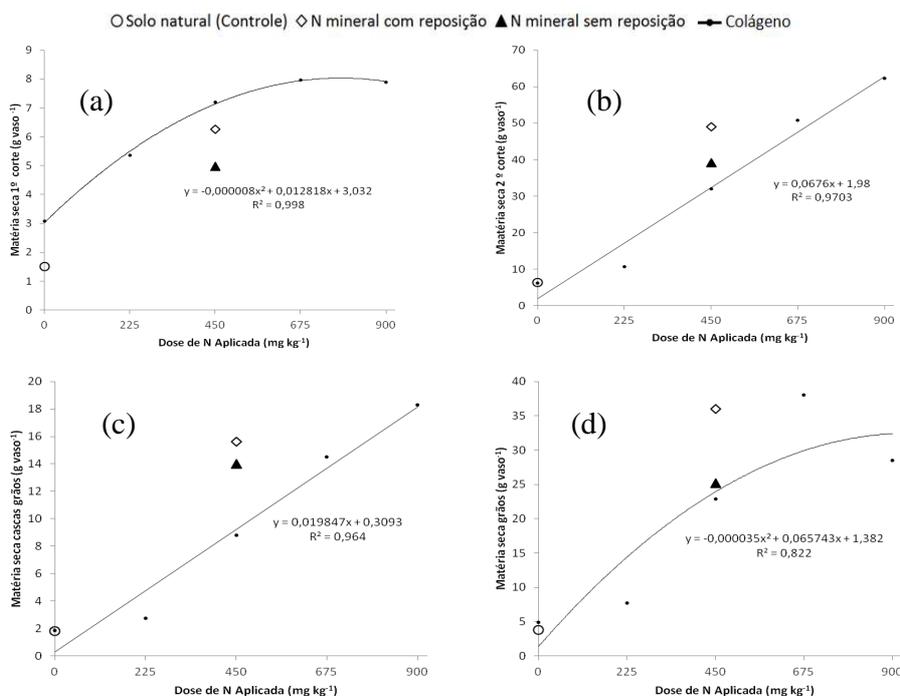


Figura 7 Produção de matéria seca da parte aérea no 1º corte (a), 2º corte (b), cascas dos grãos (c) e de grãos (d) de plantas de arroz, submetida a doses de N via colágeno e três tratamentos adicionais. Lavras-MG. 2013

De modo geral, com o aumento das doses de N houve um aumento na produção de matéria seca vegetal, descrita em equação linear para produção de matéria seca no 2º corte e de cascas dos grãos e quadrática para a matéria seca de grãos. O menor desenvolvimento, nas menores doses de N, é explicado pelo papel que esse elemento desempenha no metabolismo vegetal. O N é constituinte de todas as proteínas e ácidos nucleicos da planta, sendo, portanto, essencial para o seu crescimento (MARSCHNER, 1995).

O colágeno como fonte residual de N, proporcionou nas doses 675 e 900 mg kg⁻¹ maior ou igual produção de matéria seca das variáveis estudadas,

quando comparado ao tratamento onde o N não foi repostado no segundo cultivo. Os contrastes analisados para essas variáveis estão descritos na Tabela 10.

Tabela 10 Contrastes para a produção de matéria seca de arroz, do 1º corte, 2º corte, cascas e grãos

Contraste	Produção de matéria seca			
	1º corte	2º corte	cascas	grãos
Ureia adicional no 2º cultivo	ns	*	ns	*
225 mg kg ⁻¹ de N _{colágeno}	ns	*	*	*
450 mg kg ⁻¹ de N _{colágeno}	*	ns	*	*
675 mg kg ⁻¹ de N _{colágeno}	*	*	ns	ns
900 mg kg ⁻¹ de N _{colágeno}	*	*	*	*

* = Significativo em nível de 5% de probabilidade de erro; ns = não significativo

A aplicação de ureia adicional para o arroz foi positiva para a produção de matéria seca de grãos e do 2º corte. Todavia, a diferença não significativa no 1º corte indicou que a quantidade de N adicionada (450 mg kg⁻¹ de N mineral) nessa situação, proporcionou uma quantidade de N residual, passível de utilização no início do cultivo de arroz.

Ao fornecer 225 mg kg⁻¹ de N via colágeno, no primeiro cultivo com trigo, o teor de N no solo não foi suficiente para o desenvolvimento da cultura do arroz, mostrando produções de matéria seca inferiores às encontradas quando utilizou-se 450 mg kg⁻¹ de N mineral.

Na dose 450 mg kg⁻¹ de N fornecido via colágeno, a produção de matéria seca do 2º corte foi igual às encontradas para N mineral. Nessa dosagem de N fornecida via colágeno, a matéria seca no 1º corte, grãos e casca dos grãos foram superiores aos valores encontrados quando o N foi fornecido pela ureia sem reposição adicional no segundo cultivo.

A produtividade relativa do arroz quando recebe N via colágeno em relação ao N fornecido via mineral com reposição no segundo cultivo é expressa na Tabela 11.

Tabela 11 Produção relativa de matéria seca de grão de arroz em função dos tratamentos. Lavras-MG, 2013

Tratamento	N mineral Com reposição (ureia)	Controle (solo natural)	Dose de N via colágeno (mg kg ⁻¹)				
			0	225	450	675	900
PR (%)	100	11	14	22	64	106	80

No segundo cultivo, observaram-se produções de matéria seca de grãos semelhante àquela encontrada quando o N é repostado de forma mineral, na dose 675 mg kg⁻¹ de N proveniente do colágeno em relação ao tratamento com N mineral.

Observou-se que enquanto o N mineral é todo disponibilizado na 1ª aplicação, o N do colágeno é disponibilizado lentamente via degradação microbiana da matéria orgânica, evitando perdas e fornecendo um rendimento de matéria seca de grãos semelhante àquela encontrado no tratamento cujo N é repostado na forma de ureia no cultivo com arroz, ou seja, com a aplicação de 675 mg kg⁻¹ de N proveniente do colágeno, a aplicação de N mineral no segundo cultivo torna-se desnecessária. Lima et al. (2010) cultivaram plantas de feijão no solo tratado com colágeno em um cultivo anterior, com capim-elefante, e notou um crescimento semelhante das plantas com a adubação convencional com as plantas supridas com o colágeno na dose de 16 t ha⁻¹.

3.2.2 Teores e acúmulos de N em plantas de arroz

Os dados referentes aos teores e acúmulos de N em arroz submetido a doses residuais de N estão expressos na Figura 8.

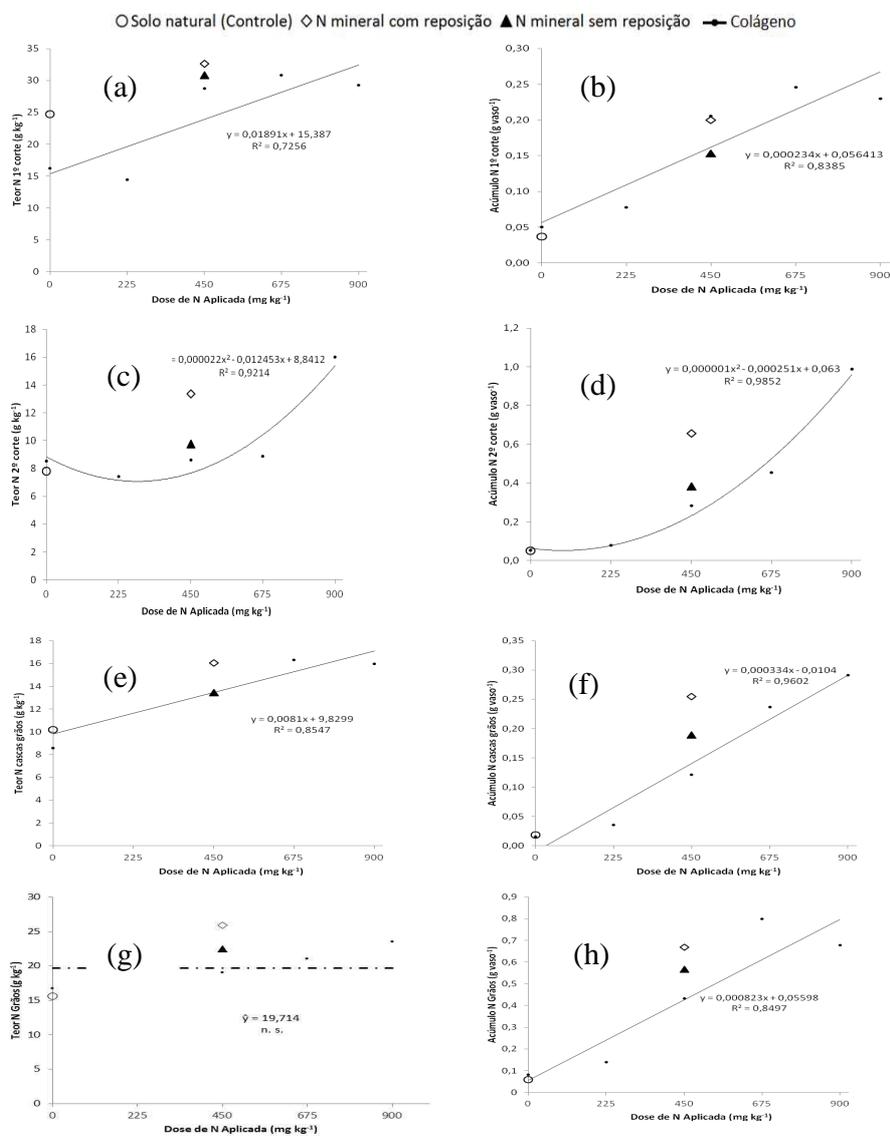


Figura 8 Teor e acúmulo de N na parte aérea no 1º corte (a, b), 2º corte (c, d), casca de grãos (e, f) e grãos (g, h) em plantas de arroz, submetidas a doses de N via colágeno e três tratamentos adicionais. Lavras-MG. 2013

O teor e o acúmulo de N no 1º corte aumentaram linearmente com o aumento das doses de N fornecidas via colágeno. Os teores de N encontrados nas plantas em que o N foi fornecido via colágeno nas doses 450, 675 e 900 mg kg⁻¹ (28,7; 30,8; 39,3 g kg⁻¹ respectivamente), se encontram dentro da faixa descrita como adequada por Fageria et al. (1995) para a cultura do arroz, nessa fase do crescimento (período imediatamente anterior à floração).

No 2º corte, os teores e acúmulos de N nas plantas que receberam N via colágeno mostraram resposta quadrática com valor mínimo na dose 283 mg kg⁻¹ para teor e 126 mg kg⁻¹ para acúmulo, evidenciando diferenças significativas do N fornecido via ureia apenas na dose 900 mg kg⁻¹. Situação semelhante foi observada para o acúmulo, todavia, os menores acúmulos foram observados na dose 226 mg kg⁻¹, quando comparado ao N fornecido via mineral (Tabela 12).

Tabela 12 Contrastes para o teor e acúmulo de N em plantas de arroz, no 1º corte, 2º corte, casca dos grãos e grãos, submetidas a doses de N via colágeno e três tratamentos adicionais. Lavras-MG. 2013

Contraste	Teor N				Acúmulo N			
	1ºcorte	2ºcorte	casca	grãos	1ºcorte	2ºcorte	casca	grãos
Ureia adicional no 2º cultivo	ns	*	ns	*	*	*	ns	ns
225 mg kg ⁻¹ de N _{colágeno}	*	ns	ns	ns	*	*	*	*
450 mg kg ⁻¹ de N _{colágeno}	ns	ns	ns	ns	*	ns	ns	ns
675 mg kg ⁻¹ de N _{colágeno}	ns	ns	ns	ns	*	ns	ns	*
900 mg kg ⁻¹ de N _{colágeno}	ns	*	ns	ns	*	*	*	ns

* = Significativo em nível de 5% de probabilidade de erro; ns = não significativo

Os teores de N nos grãos não diferiram entre as doses de N fornecidas via colágeno, com média de 19,71 mg kg⁻¹. O acúmulo de N nos grãos, mostrou resposta linear às doses de N aplicadas via colágeno, sendo inferior ao acúmulo da dose mineral a 225 mg kg⁻¹, não significativo na dose 450 mg kg⁻¹ e superior na dose 675 mg kg⁻¹ de N fornecidos via colágeno. Nesse caso, o acúmulo é em função principalmente da produção de matéria seca de grãos produzida, já que o teor não diferenciou entre os tratamentos.

Nas doses superiores a 225 mg kg⁻¹ de N proveniente do colágeno, os teores foliares no 1º corte, não diferiram dos teores encontrados nas plantas tratadas com N mineral, com ou sem reposição (Tabela 12).

A diferença não significativa de teor, com e sem reposição de ureia no 1º corte, sustenta a hipótese do N residual, passível de utilização no início do segundo cultivo (Tabela 12). Silva et al. (2006) relatam, que o N aplicado ao solo, seja por via mineral ou orgânica, pode ser absorvido pelas plantas; perdido por processos de lixiviação, volatilização, erosão e desnitrificação, e o restante

permanece no solo, predominantemente na forma orgânica e passível de ser utilizado em cultivos subsequentes.

3.2.3 Teores e acúmulos de Cr em plantas de arroz

Os teores de Cr encontrados no 1º e 2º cortes, não atingiram a faixa considerada como excessiva ou tóxica em folhas maduras que é de 18 mg kg^{-1} (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984), nas doses de N estudadas (Figura 9).

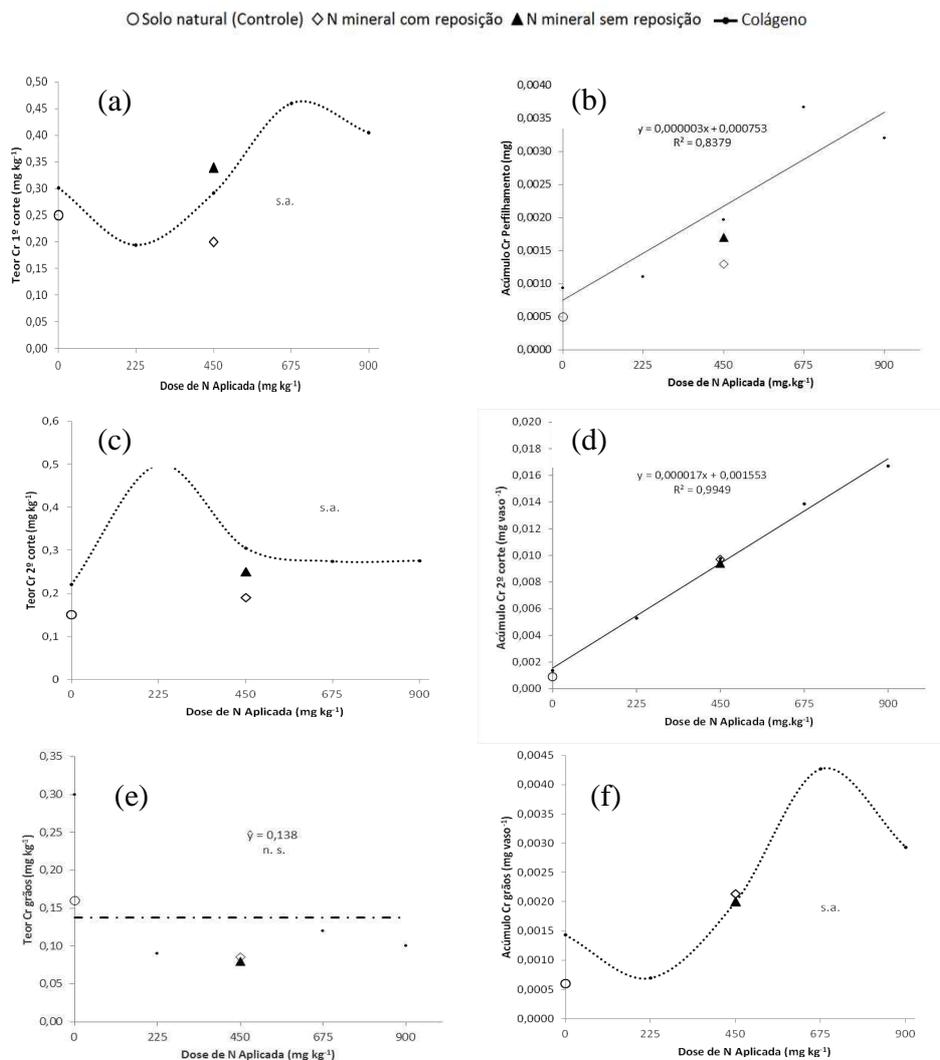


Figura 9 Teor e acúmulo de Cr no 1^o corte (a, b), 2^o corte (c, d), grãos (e, f) e cascas dos grãos (g, h) em plantas de arroz, submetidas a doses de N via colágeno e três tratamentos adicionais. Lavras-MG. 2013 (...continua)

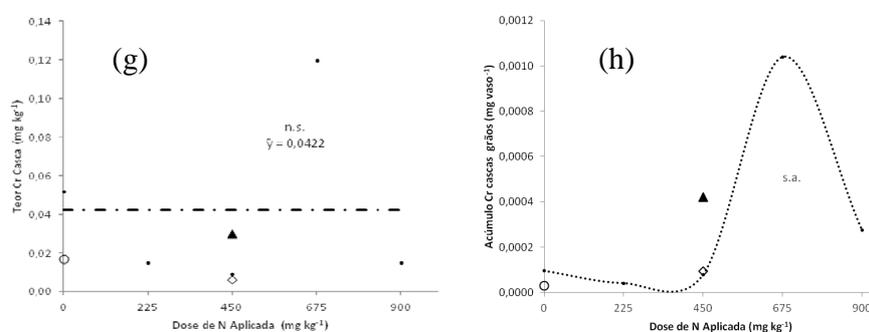


Figura 9 Teor e acúmulo de Cr no 1º corte (a, b), 2º corte (c, d), grãos (e, f) e cascas dos grãos (g, h) em plantas de arroz, submetidas a doses de N via colágeno e três tratamentos adicionais. Lavras-MG. 2013

Os teores de cromo no 1º e 2º corte encontrados neste trabalho foram inferiores aos encontrados por Castilhos, Tedesco e Vidor (2002) no tecido foliar de plantas de trigo tratadas com resíduo de rebaixadeira e aparas de couro.

Os contrastes entre os tratamentos são demonstrados na Tabela 13.

Tabela 13 Contrastes para o teor e acúmulo de Cr em plantas de arroz, no 1º corte, 2º corte, e grãos em função dos tratamentos. Lavras-MG. 2013

Contraste	Teor de Cr			Acúmulo de Cr		
	1º corte	2º corte	Grãos	1º corte	2º corte	Grãos
Ureia adicional no 2º cultivo	*	ns	ns	ns	ns	ns
225 mg kg ⁻¹ de N _{colágeno}	ns	*	*	*	*	*
450 mg kg ⁻¹ de N _{colágeno}	ns	ns	*	*	ns	ns
675 mg kg ⁻¹ de N _{colágeno}	ns	ns	ns	*	ns	*
900 mg kg ⁻¹ de N _{colágeno}	ns	*	ns	*	*	ns

* = Significativo em nível de 5% de probabilidade de erro; ns = não significativo

3.3 Determinações dos teores de amônio, nitrato e cromo no solo

Os teores de amônio, nitrato e Cr do solo estão demonstrados na Tabela 14.

Tabela 14 Teores de N- NH_4^+ , N- NO_3^- e Cr no solo em cultivos seguidos de trigo e arroz, quando fertilizados com doses de N via colágeno e ureia. Lavras-MG. 2013

Tratamento aplicado	Amônio			Nitrato		
	Pré-plantio trigo	Pós-plantio trigo	Pós-plantio arroz	Pré-plantio trigo	Pós-plantio trigo	Pós-plantio arroz
	mg kg^{-1}					
0 mg kg^{-1} $\text{N}_{\text{colágeno}}$	72,19	68,33	112,06	42,18	37,78	55,46
225 mg kg^{-1} $\text{N}_{\text{colágeno}}$	144,3	57,77	73,57	130,96	40,00	59,99
450 mg kg^{-1} $\text{N}_{\text{colágeno}}$	246,40	88,77	108,04	197,58	50,00	53,20
675 mg kg^{-1} $\text{N}_{\text{colágeno}}$	328,56	95,54	109,79	222,00	81,00	49,80a
900 mg kg^{-1} $\text{N}_{\text{colágeno}}$	459,54	103,33	134,69	365,07	173,33	56,59
450 mg kg^{-1} N_{ureia} com reposição	74,20	64,22	104,14	42,18	107,21	58,86
450 mg kg^{-1} N_{ureia} sem reposição	71,36	62,00	127,91	42,18	67,55	52,06
Solo natural	73,26	74,33	139,22	19,98	37,78	45,27
	Cr					
Tratamento aplicado	Pré-plantio trigo		Pós-plantio trigo		Pós-plantio arroz	
	mg kg^{-1}					
0 mg kg^{-1} $\text{N}_{\text{colágeno}}$	316,23		289,52		310,79	
225 mg kg^{-1} $\text{N}_{\text{colágeno}}$	264,07		290,44		288,60	
450 mg kg^{-1} $\text{N}_{\text{colágeno}}$	292,22		292,01		279,05	
675 mg kg^{-1} $\text{N}_{\text{colágeno}}$	306,48		293,47		272,01	
900 mg kg^{-1} $\text{N}_{\text{colágeno}}$	313,85		276,72		311,64	
450 mg kg^{-1} N_{ureia} com reposição	295,03		308,23		297,46	
450 mg kg^{-1} N_{ureia} sem reposição	271,08		285,05		305,91	
Solo natural	260,84		256,89		292,56	

Foram observados maiores teores de amônio e nitrato no pré-plantio nos tratamentos que receberam colágeno, e esse teor foi maior, quanto maior a dose de colágeno aplicada. A mesma situação se repetiu no pós-plantio do trigo. Todavia, após o plantio do arroz, os valores não mostraram diferenças estatísticas entre os tratamentos, tendendo a uma estabilização desses teores no solo.

Situação semelhante ocorreu para os teores de Cr no solo, que mostraram valores maiores nas doses de N fornecidas via colágeno (675 e 900 mg kg⁻¹) na coleta pré-plantio, e sem diferenças estatísticas após as outras duas coletas.

3.4 Alterações na fertilidade

Para análise da fertilidade foram realizadas amostragens no pré-plantio, ainda sem aplicação do colágeno, após o cultivo do trigo e após o cultivo do arroz (Tabelas 15 e 16).

Tabela 15 pH e MO no solo em cultivos seguidos de trigo e arroz, quando fertilizados com doses de N via colágeno e ureia. Lavras-MG. 2013

Tratamento aplicado	pH em água			MO (g kg ⁻¹)		
	Pré-plantio trigo	Pós-plantio trigo	Pós-plantio arroz	Pré-plantio trigo	Pós-plantio trigo	Pós-plantio arroz
0 mg kg ⁻¹ de N-colágeno	4,8	5,7	5,5	41	36	29
225 mg kg ⁻¹ de N-colágeno	4,8	5,9	5,4	41	37	29
450 mg kg ⁻¹ de N-colágeno	4,8	5,5	5,3	41	36	29
675 mg kg ⁻¹ de N-colágeno	4,8	5,3	5,4	41	36	29
900 mg kg ⁻¹ de N-colágeno	4,8	4,7	5,4	41	36	30
450 mg kg ⁻¹ N-Ureia com reposição	4,8	4,9	5,4	41	35	30
450 mg kg ⁻¹ N-Ureia sem reposição	4,8	4,7	5,4	41	37	30
Solo natural	4,8	4,9	5,0	41	37	30

Não foram observadas alterações expressivas no pH, apesar de ter ocorrido uma leve acidificação do solo após o plantio do trigo nos tratamentos que receberam ureia, no solo natural e no solo que recebeu a maior dose de N via colágeno (Tabela 15). A matéria orgânica também foi alterada, reduzindo em média um ponto percentual do pré-plantio do trigo, para o pós-plantio do arroz.

Tabela 16 Saturação por bases (V%) e CTC potencial (T) no solo em cultivos seguidos de trigo e arroz, quando fertilizados com doses de N via colágeno e ureia. Lavras-MG. 2013

Tratamento aplicado	V(%)			T mmol _c dm ⁻³		
	Pré-plantio trigo	Pós-plantio trigo	Pós-plantio arroz	Pré-plantio trigo	Pós-plantio trigo	Pós-plantio arroz
0 mg kg ⁻¹ de N colágeno	10,7	55,1	50,1	78	97	100
225 mg kg ⁻¹ de N-colágeno	10,7	47,6	45,6	78	95	100
450 mg kg ⁻¹ de N-colágeno	10,7	45,9	39,9	78	100	105
675 mg kg ⁻¹ de N-colágeno	10,7	40,6	45,4	78	110	94
900 mg kg ⁻¹ de N-colágeno	10,7	34,9	51,4	78	126	103
450 mg kg ⁻¹ N-Ureia com reposição	10,7	28,8	52,1	78	96	94
450 mg kg ⁻¹ N-Ureia sem reposição	10,7	24,5	51,4	78	95	96
Solo natural	10,7	8,4	4,0	78	76	86

Foram observados aumentos na saturação por bases (V %) e na CTC potencial (T) (Tabela 16), ao longo dos cultivos, nos tratamentos que receberam algum tipo de fertilização.

4 CONCLUSÕES

A aplicação do colágeno supre a necessidade de N para plantas de trigo de forma semelhante ou superior quando comparadas à adubação com N mineral na forma de ureia, resultando em elevada produção de matéria seca de parte aérea e grãos. Como fonte residual, proporciona níveis de N no solo para uma boa produção de arroz nas doses mais elevadas.

A aplicação de colágeno proporciona concentrações de N adequadas para um bom desenvolvimento e crescimento das plantas de trigo e arroz, e teores de Cr abaixo dos limites máximos toleráveis em plantas.

O estudo mostrou elevada viabilidade técnica e ambiental ao uso do colágeno como fertilizante nitrogenado.

REFERÊNCIAS

ALVAREZ, V. H.; RIBEIRO, A. C. Calagem. In: RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G. **Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª aproximação**. Viçosa, MG: CFSEMG, 1999. p. 43-60.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: classificação de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004. 72 p.

BARCELÓ, J.; VÁSQUEZ, M. D.; POSHENRIEDER, C. H. Plant water relations as affected by heavy metal stress: a review. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 13, p. 1-37, 1990.

BATAGLIA, O. C. et al. **Métodos de análise química de plantas**. Campinas: Instituto Agrônomo, 1983. 48 p. Boletim Técnico, 78.

BECQUER, T. et al. Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 301, n. 11, p. 251-261, 2003.

BRASIL. **Instrução Normativa nº 27, de 5 de junho de 2006**. Dispõe sobre fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes, para serem produzidos, importados ou comercializados. Brasília, 2006. Disponível em: <ftp://ftp.saude.sp.gov.br/ftpseesp/bibliote/informe_eletronico/2006/iels.julho.06/iels124/U_IN-MAPA-SDA-27_050606.pdf>. Acesso em: 26 fev. 2013.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos**. Brasília, 2007. 143 p.

CARY, E. E.; ALLAWAY, W. H.; OLSON, O. E. Control of chromium concentrations in food plants. II Chemistry of chromium in soils and its availability to plants. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Easton, v. 25, n. 2, p. 305-309, 1977.

CASTILHOS, D. D.; TEDESCO, M. J.; VIDOR, C. Rendimentos de culturas e alterações químicas do solo tratado com resíduos de curtume e cromo hexavalente. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 26, n. 4, p. 1083-1092, jun. 2002.

CASTRO, I. A. **Resíduo de couro ‘wet blue’ após a extração do cromo: uso como fertilizante nitrogenado em plantação de eucalipto**. 2011. 94 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

CIPRIANI, H. N. et al. Chromium toxicity in hybrid eucalyptus (eucalyptus urophylla s. T. Blake x grandis w. Hill ex. Maiden) cuttings. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 35, n. 11, p. 1618-1638, 2012.

COELHO, L. C. **Tagetes africano (*Tagetes erecta* L.) sob doses de cromo: nutrição mineral e anatomia foliar**. 2011. 47 p. Monografia (Graduação em Agronomia) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço de Produção de Informação. **Sistema brasileiro de classificação de solo**. Brasília, 2006. 412 p.

ERDEM, M.; OZVERDI, A. Leaching behavior of chromium in chrome shaving generated in tanning process and its stabilization. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 156, n. 1/3, p. 51-55, Aug. 2008.

FAGERIA, N. K. et al. **Seja o doutor do seu arroz**. Piracicaba: Potafos, 1995. 20 p. (Arquivo do Agrônomo, 9).

FERREIRA, A. S. et al. Alterações de atributos químicos e biológicos de solo e rendimento de milho e soja pela utilização de resíduos de curtume e carbonífero. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 27, p. 755-763, 2003.

FERREIRA, D. F. **SISVAR software**: versão 4.6. Lavras: UFLA/DEX, 2003. (Software).

HOSSNER, L. R. et al. **Literature review**: phytoaccumulation of chromium, uranium and plutonium in plant systems. Amarillo: ANRCP, 1998. 51 p.

HOUBA, V. J. G.; UITTENBOGAARD, J. Chemical composition of various plant species. Wageningen: Wageningen Agricultural University, 1994. 225 p.

HUFFER, S.; TAEGER, T. Sustainable leather manufacturing a topic with growing importance. **Journal American Leather Chemists Association**, Easton, v. 99, n. 10, p. 423-428, 2004.

ISHIZUKA, Y. Physiology of the rice plant. In: _____. **Advances in Agronomy**. New York: Academic, 1971. p. 241-307.

JAMES, B. R.; BARTLETT, R. J. Behavior of Chromium in soils. Interactions between oxidation-reduction and organic complexation. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 12, n. 2, p. 173-176, 1983.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 2nd ed. Boca Raton: CRC, 1984. 315 p.

KOLOMAZNIK, K. et al. Leather waste - Potential threat to human health, and a new technology of its treatment. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 160, p. 514-520, 2008.

LIMA, D. Q. et al. **Leather industry solid waste as nitrogen source for growth of common bean plants**. Lund: DOAJ, 2010. 7 p. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/aess/2010/703842/>>. Acesso em: 9 nov. 2012.

LOSI, M. E.; AMRHEIN, C.; FRANKENBERGER JÚNIOR, W. T. Environmental biochemistry of chromium. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 136, p. 91-121, 1994.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Ceres, 1980. 251 p.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 2006. 638 p.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2. ed. Piracicaba: POTAFOS, 1997. 319 p.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. New York: Academic, 1995. 889 p.

MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. **Principles of plant nutrition**. 4th ed. Bern: International Potash Institute, 1989. 687 p.

MERTZ, W. Chromium occurrence and function in biological systems. **Physiological Reviews**, Baltimore, v. 49, n. 2, p. 163-239, 1969.

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. 242 p.

OLIVEIRA, D. Q. L. et al. Utilização de resíduos da indústria de couro como fonte nitrogenada para o capim elefante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 32, n. 1, p. 417-424, jan./fev. 2008.

OLIVEIRA, L. C. A.; DALLAGO, R. M.; NASCIMENTO FILHO, I. Processo de reciclagem dos resíduos sólidos de curtumes por extração do cromo e recuperação do couro descontaminado. **Patente Br PI 001538**, 2004.

RAI, D.; EARY, L.; ZACHARA, E. Environmental chemistry of chromium. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 86, n. 1-2, p. 15-23, 1989.

SHANKER, A. K. et al. Chromium toxicity in plants. **Environment International**, Coimbatore, n. 31, p. 739-753, 2005.

SILVA, E. C. et al. Utilização do nitrogênio (¹⁵N) residual de coberturas de solo e da ureia pela cultura do milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 30, n. 6, p. 965-974, 2006.

SILVA, S. **Agricultural use of leather working residues as means of energy saving and environmental protection**. Milão: UNIC, 1989. 60 p.

SOARES, C. R. F. S. et al. Acúmulo e distribuição de metais nas raízes, caule e folhas de mudas de árvores em solo contaminado por rejeitos de indústria de zinco. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, Londrina, v. 13, n. 3, p. 302-315, 2001.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. 719 p.

TAN, K. H. **Environmental soil science**. 2nd ed. New York: M. Dekker, 2000. 452 p.

TEIXEIRA, J. A. O. S. **Descarte de resíduo curtume no solo**. 1981. 84 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1981. 84 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY- Method 3051 A: micro-wave assisted acid digestion of sediments sludges, soils and oils. In:_____. **Sw-846**: test methods for evaluation solid waste physical and chemical methods; office of solid waste. Washington: Environmental Protection Agency, 1998. p. 1-20.

CAPÍTULO 3

LIXIVIAÇÃO DE NITRATO, AMÔNIO E CROMO EM SOLO ADUBADO COM COLÁGENO E CULTIVADO COM TRIGO E ARROZ

RESUMO

Ao passar por processo de extração do elevado teor de cromo, o resíduo de couro *wet blue* recebe o nome de colágeno. O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de lixiviação de nitrato, amônio e cromo em solo adubado com colágeno e cultivado com trigo e arroz respectivamente. O colágeno foi utilizado como fonte nitrogenada para a cultura do trigo e seu efeito residual foi avaliado na cultura do arroz, em casa de vegetação. O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado com três repetições e o solo foi classificado como Latossolo Vermelho. Foram aplicadas cinco doses do colágeno: 0, 3, 6, 9 e 12 t ha⁻¹, equivalentes a 0, 225, 450, 675 e 900 mg kg⁻¹ de N e três tratamentos adicionais (controle - solo nativo, sem adubo e sem colágeno; adubação com N mineral e adubação com N mineral repostada no cultivo do arroz). O colágeno utilizado apresentava 1986 mg kg⁻¹ de cromo. Foram determinados os teores de nitrato, amônio e cromo percolados. O N das proteínas do colágeno é liberado gradualmente no lixiviado na forma de amônio e nitrato. O nitrato possui uma lixiviação dinâmica, enquanto o amônio é liberado em maiores teores. O cromo é liberado em maior concentração na ocupação de menor volume de poros, e em alguns casos, ultrapassa a norma brasileira atual permitida para lançamento de efluentes, todavia o experimento não inviabiliza o uso do resíduo, por se tratar condições extremas de lixiviação.

Palavras-chave: Rejeito. Nitrogênio. Ambiente.

ABSTRACT

By going through the process of extracting the high chromium content, the wet blue leather waste is called collagen. The objective of this work was to evaluate the leaching potential of nitrate, ammonium and chromium in soil fertilized with collagen and cultivated with wheat and rice, respectively. Collagen was used as a nitrogen source for wheat crop and its residual effect was evaluated in rice crop, in a greenhouse. The experimental design was completely randomized with three replications and the soil was classified as Red Latosol. Five collagen doses were applied: 0, 3, 6, 9 and 12 t ha⁻¹, equivalent to 0, 225, 450, 675 and 900 mg kg⁻¹ of N and three additional treatments (control – native soil, without fertilizer and without collagen; fertilization with N mineral and fertilization with N mineral response in rice cultivation). The collagen used showed 1986 mg kg⁻¹ of chromium. The contents of nitrate, ammonium and chromium percolated were determined. The N of the collagen proteins is gradually released in the leachate as ammonium and nitrate. Nitrate has a dynamic leaching, while ammonium released in higher levels. Chromium is released in higher concentration in the occupation of lower pore volume, in some cases, this surpasses the Brazilian legislation to effluent discharge, however the experiment does not invalidate the residue use by treating extreme leaching.

Keywords: Waste. Nitrogen. Environment.

1 INTRODUÇÃO

A utilização de resíduos de natureza orgânica na agricultura é uma alternativa promissora para fornecer nutrientes às plantas e ambientalmente correta aos produtores desses resíduos. Isso acontece com os resíduos da indústria do couro, originários de uma tecnologia que consiste na extração de cromo, visando à aplicação da proteína (colágeno - INPI; Processo patentado Br. n. PI 001538) como fertilizante nitrogenado de liberação gradual, devido ao elevado teor de nitrogênio (N) presente na forma orgânica. Contudo, os teores de cromo desse resíduo após a extração ainda estão acima dos atualmente propostos pela legislação brasileira.

Estudos da viabilidade do uso desse resíduo como fonte alternativa de N para as plantas são de grande interesse do ponto de vista da agroindústria, e mostram que se aplicado de forma agronomicamente correta, não causa danos ao sistema solo-planta (CASTRO, 2011; LIMA et al., 2010; NOGUEIRA et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2008)

Quando algum material residual é introduzido ao solo, os recursos hídricos sejam superficiais ou subterrâneos são os destinos principais do remanescente, cujas plantas não podem absorver e/ou o solo não pode adsorver. A lixiviação é um componente importante na dinâmica do nitrogênio, que por sua difícil quantificação tem sido negligenciado em áreas agrícolas. A lixiviação de íons, não é visualizada e pode causar danos irreversíveis nos corpos d'água superficiais e subterrâneos (SILVA et al., 2010)

O presente estudo objetivou avaliar em condição de casa de vegetação a lixiviação de nitrato (N-NO_3^-), amônio (N-NH_4^+) e cromo total no solo quando fertilizado com resíduo da indústria do couro após a extração de Cr (colágeno) e uma fonte mineral amplamente utilizada (ureia).

Este estudo auxilia no entendimento do efeito da aplicação do colágeno sobre o sistema solo-água-planta e tem como finalidade racionalizar o uso desse insumo, contribuindo com a sustentabilidade do agronegócio, permitindo a reciclagem do resíduo e, ao mesmo tempo, agregando valor para o próprio setor.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Localização do experimento

O experimento foi instalado, em casa de vegetação no Departamento de Ciência do Solo (DCS) da Universidade Federal de Lavras (UFLA), utilizando-se amostras de colágeno, resíduo do couro “*wet blue*” após extração do Cr. O resíduo de couro *wet blue* caracteriza-se por apresentar um teor de cromo de aproximadamente 3% em massa, sendo por isso, um sério passivo ambiental, considerado classe I (resíduos industriais perigosos) de acordo com a norma NBR 10004 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2004). O resíduo de couro tratado (colágeno) foi obtido de acordo com a patente Br n. PI001538 proposta por Oliveira, Dallago e Nascimento Filho (2004).

2.2 Caracterização do solo utilizado no experimento

O solo utilizado neste experimento, coletado no município de Lavras-MG, foi classificado como Latossolo Vermelho, distrófico típico, textura muito argilosa (780 g kg⁻¹ de argila, 30 g kg⁻¹ de silte e 190 g kg⁻¹ de areia) (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA, 2006). A escolha do solo se deu pela expressão geográfica do mesmo no Estado de Minas Gerais. Apresentava as seguintes características químicas, segundo a metodologia da Embrapa (1997) e o teor de Cr de acordo com *United States Environmental Protection Agency* - USEPA (1998) (Tabela 1):

Tabela 1 Análises químicas do solo utilizado no ensaio. Lavras-MG, 2013

Determinação	
pH em água (1:2,5)	4,8
P (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	0,6
K (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	14
Ca (mmol _c dm ⁻³) ⁽¹⁾	6
Mg (mmol _c dm ⁻³) ⁽¹⁾	2
Al (mmol _c dm ⁻³) ⁽¹⁾	10
H+Al (mmol _c dm ⁻³) ⁽¹⁾	70
SB (mmol _c dm ⁻³)	8
t (mmol _c dm ⁻³)	18
T (mmol _c dm ⁻³)	78
m (%)	54
V (%)	10,7
Matéria orgânica- MO (g kg ⁻¹) ⁽¹⁾	41
S-Sulfato (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	33,5
Zn (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	0,6
Fe (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	75,4
Mn (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	4,9
Cu (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	1,5
B (mg dm ⁻³)	0,3
Cr (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾ - Mehlich-1	1,2
Cr (mg dm ⁻³) - USEPA 3051	236,9

pH em água (relação 1:2,5); P, K, Cu, Fe, Mn, Zn e Cr (extrator Mehlich-1); Cr (Método 3051, USEPA, 1998); Ca; Mg e Al (extrator KCl 1 mol L⁻¹); H+Al (extrator SMP); B (extrator água quente); S (extrator fosfato monocálcico em ácido acético); MO (oxidação Na₂Cr₂O₇ 0,67 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 5 mol L⁻¹). ⁽¹⁾ Conforme Embrapa (1997).

2.3 Caracterização do colágeno

Os resíduos de couro contendo Cr, na forma de serragem e aparas, foram tratados segundo o processo de extração do cromo (INPI; Processo patentado Br. n. PI 001538) (OLIVEIRA; DALLAGO; NASCIMENTO FILHO, 2004) com a geração um resíduo sólido rico em nitrogênio, o qual foi utilizado no experimento. Esse resíduo foi denominado colágeno.

Amostras de colágeno foram submetidas a análises físico-químicas conforme metodologia oficial do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2007).

Para verificar o comportamento e o efeito do Cr no solo, foi utilizado esse colágeno, com aproximadamente 2000 mg kg⁻¹ de Cr. As características físico-químicas são demonstradas na Tabela 2.

Tabela 2 Caracterização físico-química do colágeno (resíduo de couro *wet blue* após a extração do cromo) utilizados no experimento. Lavras-MG, 2013

Parâmetro	Limite máximo permitido		
	Unidade ⁽¹⁾	(Conforme IN 27) *	
Sólidos Voláteis	% (m/m)	98,7	conforme declarado*
Carbono orgânico (C)	g kg ⁻¹	390	(mínimo): 15
Nitrogênio Kjeldahl	g kg ⁻¹	148	(mínimo): 5 g kg ⁻¹
Relação C/N	-	2,6	(máximo): 18
Alumínio	mg kg ⁻¹	143	conforme declarado*
Arsênio	mg kg ⁻¹	<0,5 ⁽²⁾	20 mg kg ⁻¹
Boro	mg kg ⁻¹	8,3	conforme declarado*
Cádmio	mg kg ⁻¹	0,29	3 mg kg ⁻¹
Cálcio	g kg ⁻¹	1,4	conforme declarado*
Chumbo	mg kg ⁻¹	2,9	150 mg kg ⁻¹
Cobre	mg kg ⁻¹	2,7	conforme declarado*
Cromo	mg kg ⁻¹	1986	200 mg kg ⁻¹
Enxofre	g kg ⁻¹	2,3	conforme declarado*
Ferro	mg kg ⁻¹	1183	conforme declarado*
Fósforo	g kg ⁻¹	0,1	conforme declarado*
Magnésio	g kg ⁻¹	0,2	conforme declarado*
Manganês	mg kg ⁻¹	13,2	conforme declarado*
Mercúrio	mg kg ⁻¹	<0,5 ⁽²⁾	1,0 mg kg ⁻¹
Molibdênio	mg kg ⁻¹	<0,5 ⁽²⁾	conforme declarado*
Níquel	mg kg ⁻¹	3,2	70 mg kg ⁻¹
Potássio	mg kg ⁻¹	0,15	conforme declarado*
Selênio	mg kg ⁻¹	<0,5 ⁽²⁾	80 mg kg ⁻¹
Sódio	mg kg ⁻¹	1065	
Zinco	mg kg	13,3	conforme declarado*
Poder de Neutralização (PN)	% CaCO ₃ eq.	14,4	
pH (água)	---	7,4	conforme declarado*
Umidade atual	%	7,57	40

⁽¹⁾ Resultados expressos na amostra em base seca

⁽²⁾ Não determinado, concentrações menores que o limite de quantificação

* sem valor adequado declarado (BRASIL, 2006).

2.4 Delineamento experimental e tratamentos

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com três repetições, cinco doses de colágeno e três tratamentos adicionais. Cada unidade experimental foi composta por um vaso contendo 9 kg de solo, com os tratamentos correspondendo à aplicação de 0, 3, 6, 9 e 12 t ha⁻¹ de colágeno, o que corresponde a 0, 225, 450, 675 e 900 mg kg⁻¹ de N. Essas doses de colágeno foram calculadas de acordo com o teor total de nitrogênio presente no mesmo (14,8%). A dose de 450 mg kg⁻¹ de N é recomendada para adubações em experimentos em casa de vegetação, levando-se até a produção de grãos, conforme descrito por Malavolta (1980).

Os tratamentos adicionais foram: 1. controle - sem adubo e sem resíduo, sendo utilizada como referência; 2. adubação convencional do trigo com N mineral (ureia), correspondendo à dose de 450 mg kg⁻¹ N; 3. adubação convencional do trigo com N mineral (ureia), correspondendo à dose de 450 mg kg⁻¹ que foi reposta no segundo experimento com arroz. Os adicionais 2 e 3 foram iguais para o experimento com a cultura do trigo para avaliação do efeito residual na cultura do arroz (Tabela 3). No segundo cultivo (arroz) o colágeno também não foi repostado para avaliar o efeito residual do N vindo do colágeno.

Tabela 3 Descrição dos tratamentos utilizados. Lavras-MG, 2013

Tratamento	Descrição
T1	0 mg kg ⁻¹ colágeno
T2	225 mg kg ⁻¹ N via colágeno
T3	450 mg kg ⁻¹ N via colágeno
T4	675 mg kg ⁻¹ N via colágeno
T5	900 mg kg ⁻¹ N via colágeno
T6	Solo natural
T7	Ureia sem reposição para arroz
T8	Ureia com reposição para arroz

2.5 Instalação e condução do experimento

Antes do plantio, elevou-se a saturação por bases do solo para 50% por meio da aplicação dos reagentes carbonato de cálcio e hidroxicarbonato de magnésio (P.A.). A relação Ca:Mg foi mantida em 3:1 conforme recomendado por Alvarez e Ribeiro (1999).

O colágeno foi aplicado simultaneamente à calagem e os vasos foram incubados por 15 dias, com umidade em torno de 60 % do volume total de poros (VTP). No plantio do trigo, foram adicionados, em mg kg^{-1} de solo, macronutrientes (P: 200, K: 350, Ca: 80, Mg: 30 e S: 50) e micronutrientes (B: 0,5; Cu: 1,5; Zn: 5 e Mo: 0,1), na forma de reagentes P.A. em solução, segundo Malavolta (1980). O nitrogênio (somente nos tratamentos adicionais 2 e 3) e o potássio foram parcelados em 4 aplicações iguais: no plantio e aos 30, 45 e 75 dias após a semeadura. No tratamento controle (solo natural), não foi realizada nenhuma adubação ou correção de solo.

Foram colocadas 12 sementes de trigo por vaso (Figura 1), deixando-se, após desbaste, quatro plantas. Após 52 dias da germinação, no início do florescimento, duas plantas foram cortadas e as duas restantes foram mantidas nos vasos até o final do ciclo.



Figura 1 Vista geral do início do experimento com trigo. Lavras-MG, 2013

Após a colheita do trigo foi implantada a cultura do arroz, onde a ureia não foi repostada no adicional 2 (efeito residual da fonte nitrogenada) e foi repostada no adicional 3. No segundo cultivo o colágeno não foi repostado. Foram mantidas quatro plantas por vaso até o primeiro corte (57 dias após germinação, no início do florescimento) e as duas plantas restantes foram mantidas até o final do ciclo.

2.6 Determinação dos teores de amônio, nitrato e cromo no lixiviado

Os teores de Cr, de amônio e nitrato no lixiviado foram acompanhados durante os dois cultivos, por meio de coletas feitas em frascos coletores. Em cada vaso, foi feito um orifício, ao qual foi acoplada uma mangueira, e então colocada uma placa porosa envolvida com uma camada dupla de lã acrílica no interior do vaso com solo. Essa placa foi colocada cerca de 20 cm acima do fundo do vaso (Figura 2) e conectada à mangueira mantida sobre os frascos coletores. O orifício só era aberto no dia de coletas de lixiviados. Após a coleta dos mesmos, era feita a leitura em um espectrofotômetro de absorção atômica

em chama de ar-acetileno para o Cr (Varian AA-175 series) e de teores de nitrato e amônio conforme Bremner (1965) com adição de MgO para NH_4^+ e liga de Devarda para NO_3^- , seguido por titulação com HCl ($0,007413 \text{ M L}^{-1}$).



Figura 2 Detalhe do coletor de lixiviado. Lavras-MG, 2013

2.7 Análises dos dados e obtenção dos gráficos de lixiviação

O lixiviado foi coletado em intervalos de tempo de 20 dias em média. Foram realizadas 11 coletas ao longo do experimento, sendo 6 durante o cultivo do trigo e 5 durante o cultivo do arroz.

Com a determinação dos teores, segundo metodologia descrita no item anterior, os dados obtidos a partir dos lixiviados foram submetidos à análise de variância e, quando ocorreram diferenças significativas pelo teste F, foram realizadas análises de regressão com o auxílio do programa estatístico SISVAR (FERREIRA, 2003) e foram preparados gráficos de lixiviação. Os resultados da análise de variância dos teores encontrados nos lixiviados estão expressos no Anexo I.

Os gráficos de lixiviação foram criados em função do número de volume de poros ocupados. O número de volume de poros (VP) foi determinado, dividindo-se o volume acumulado de lixiviado que passou pelo vaso com solo em certa coleta pelo volume de poros do solo, o qual a solução foi percolada. O volume de poros do solo foi obtido com base no volume da amostra (vaso) e na porosidade total.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Lixiviação de nitrato

Os teores de nitrato encontrados nos lixiviados ao longo dos cultivos de trigo e arroz nas doses de colágeno e tratamentos comparativos estão demonstrados nas Figuras 3 e 4.

A percolação de nitrato foi variável em função da dinamicidade desse ânion, causando picos de elevação e supressão nos tratamentos aplicados.

Na Figura 3a estão expressos em função da fração do volume de poros ocupados, o teor de nitrato lixiviado no solo natural em relação à ureia (com e sem reposição) e na Figura 3b, a lixiviação de nitrato no solo que não foi aplicado N via colágeno em relação ao solo em que o N foi fornecido via ureia.

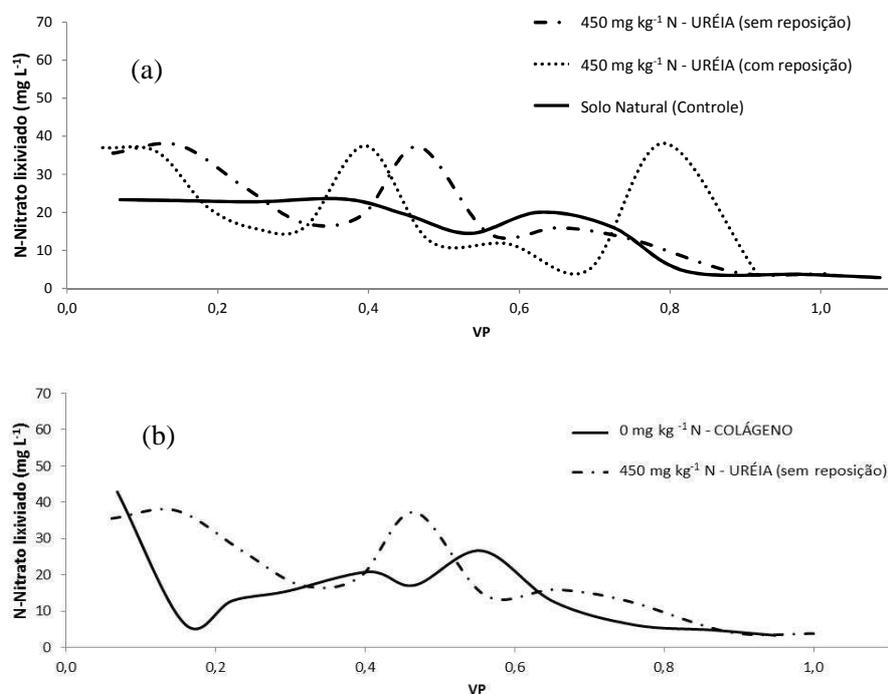


Figura 3 Concentração de nitrato observada no lixiviado em função da fração do volume de poros (VP) ocupados nos cultivos de trigo e arroz, submetidos a doses de N via colágeno e ureia. Lavras-MG, 2013

Nota-se um pico de lixiviação de nitrato quando a ureia é repostada (Figura 3a), aproximadamente ao 0,8 VP, e uma lixiviação de nitrato constante e em menor intensidade, no solo natural.

A maior taxa de liberação de nitrato no período inicial de incubação no tratamento onde não foi adicionado N via colágeno pode ser atribuída à mineralização de parte da matéria orgânica de fácil decomposição (CURTIN; WEN, 1999 citado por LISBOA, 2004), já presente no solo, antes do plantio. Aliado a isso, destaca-se que todos os outros nutrientes foram adicionados ao

solo nesse tratamento, exceto o N, implicando em maior taxa de mineralização da matéria orgânica presente.

Após a degradação desses compostos, acontece a decomposição dos resíduos orgânicos de alta estabilidade e de decomposição mais lenta (MIELNICZUCK et al., 2003).

Quando adicionado ao solo, o N-orgânico proveniente do colágeno sofre um processo de mineralização, sendo a regulação de sua disponibilidade dependente entre outros fatores, da ação microbiana e da quantidade do resíduo aplicado (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006). Pela Figura 4 observaram-se picos de lixiviação de nitrato em função do volume de poros ocupados, em tratamentos que receberam doses de N via colágeno e ureia.

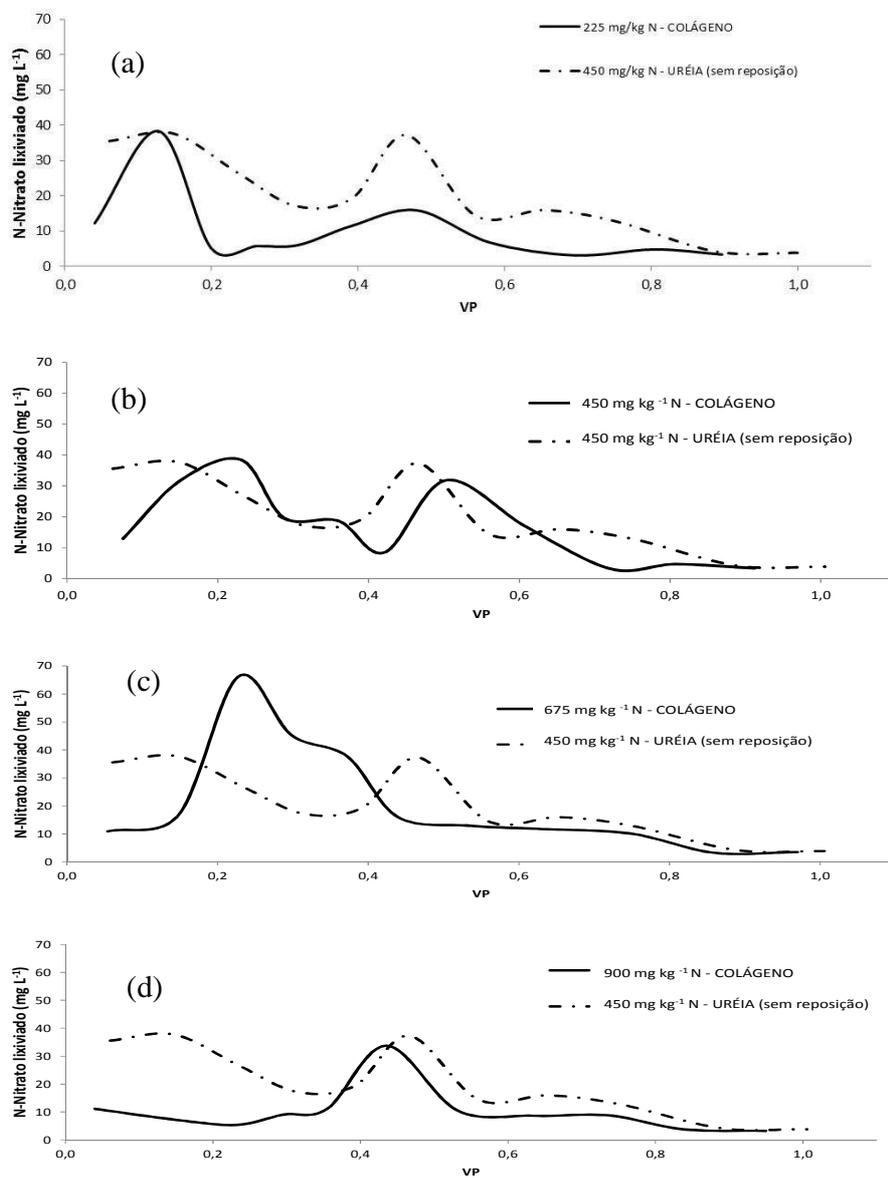


Figura 4 Concentração de nitrato observada no lixiviado em função da fração do volume de poros (VP) ocupados nos cultivos de trigo e arroz, submetidos a doses de N via colágeno e ureia. Lavras-MG, 2013

A mineralização do nitrogênio no solo (amonificação e nitrificação) é essencialmente microbiológica. As duas fases mostram a mesma importância, isso por que as plantas são capazes de absorver o nitrogênio tanto na forma amoniacal quanto na forma nítrica. Os microrganismos que atuam na etapa de nitrificação oxidam o NH_4^+ a NO_3^- , via nitrito (NO_2^-) (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997). Os nitratos formados na camada aeróbica de solo podem difundir-se até uma camada mais profunda do solo, em um ambiente anaeróbico, e podem então, ser desnitrificados para as formas gasosas N_2 e N_2O que se perdem para atmosfera (BRADY, 1989).

Oliveira et al. (2008) avaliaram a taxa de mineralização de N do colágeno em amostras de horizonte A de um Latossolo Vermelho Distroférico. Nesta pesquisa realizada com colágeno contendo $84,7 \text{ mg L}^{-1}$ de Cr, os autores observaram que o espectro infravermelho do solo, 53 dias após o plantio de *Pennisetum purpureum* Schum cv. Napier define bandas típicas das proteínas formadoras do material colagênico. Além disso, os resultados mostram que houve mineralização, ou seja, o N vindo do resíduo de couro foi disponibilizado para a cultura, existindo também no solo, material colagênico remanescente não mineralizado, sugerindo uma liberação gradual do nitrogênio.

No colágeno, produto após a extração de Cr, a relação C/N é baixa (5/1), assim, espera-se que haja uma rápida mineralização do nitrogênio orgânico nos primeiros dias após a aplicação no solo, como observaram Feigin, Ravina e Shalhevet (1991) para lodo de curtume e Oliveira et al. (2008) para colágeno com $84,7 \text{ mg kg}^{-1}$ Cr remanescente. Por meio da nitrificação, o NH_4^+ existente no lodo e no colágeno, bem como o que derivou da amonificação, é normalmente oxidado a NO_2^- e rapidamente a NO_3^- (MALAVOLTA; MORAES, 2009). Em condições aeróbicas, a rápida mineralização e nitrificação do N-orgânico contido nos resíduos podem acarretar em acúmulo de nitrato no solo. O nitrato é fracamente adsorvido no solo movendo-se com mais facilidade no

perfil, podendo contaminar as águas subterrâneas, e essa contaminação pode ser mais acentuada em solos arenosos. Altas concentrações de nitrato na água destinada ao consumo humano ($>10 \text{ mg L}^{-1}$) podem causar metahemoglobinemia, doença que dificulta o transporte de oxigênio na corrente sanguínea (COSTA et al., 2004).

A legislação ambiental brasileira não possui valores de referência de N-NO_3^- para o lançamento de efluentes em ambientes aquáticos. A única forma de nitrogênio controlada em efluentes na qual se refere a legislação federal, sob responsabilidade do CONAMA estipula o limite máximo de $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ de N-NH_4^+ , pela Resolução número 430, de 13 de maio de 2011 (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, 2011). A comparação com os limites máximos de N-NO_3^- permitidos em água doce, pela resolução do CONAMA 357/2005 (10 mg L^{-1}), não é pertinente, porque neste experimento, conduzido em casa de vegetação, buscou-se encontrar condições extremas (potenciais) de lixiviação, a partir de um solo fertilizado (CONAMA, 2005). Assim, uma analogia com os limites estipulados para água doce nos lixiviados seria limitada. Em condições de campo, um Latossolo, por exemplo, apresenta, geralmente, mais de 20 m de distância entre a superfície do solo e lençol freático (LISBOA, 2004), onde é encontrada a água doce.

Ao analisar o N-nítrico total lixiviado, após as 11 coletas, foram observadas diferenças estatísticas entre os tratamentos, todavia, sem ajuste de regressão polinomial adequado. As médias observadas foram plotadas na Figura 5.

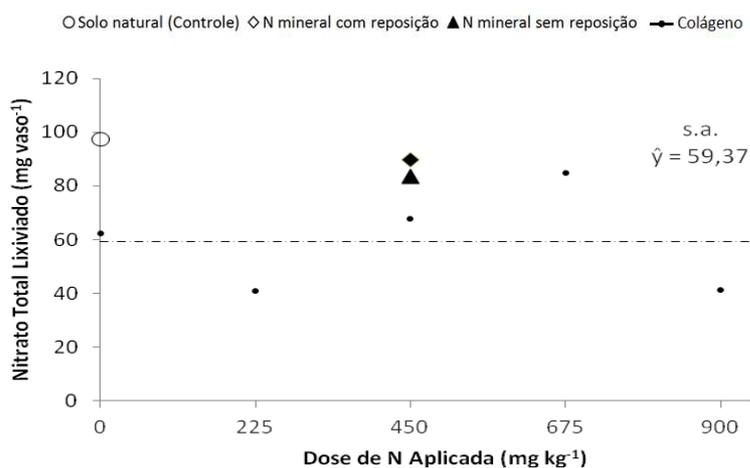


Figura 5 Quantidade de nitrato total lixiviado por vaso, observada em função da dose de N aplicada via colágeno e três tratamentos adicionais, durante o cultivo de trigo e arroz em casa de vegetação. Lavras-MG, 2013

Observa-se maior lixiviação total de N- NO_3^- na dose de 675 mg kg⁻¹ valor semelhante ao encontrado para a lixiviação de N- NO_3^- , da ureia, com e sem reposição.

A maior lixiviação de N- NO_3^- na dose de 675 mg kg⁻¹ pode ser explicada pela intensa atividade microbiana nessa dose, pelo aumento da dose de N, sem o efeito prejudicial do Cr.

A lixiviação significativamente elevada na ausência de colágeno e no solo natural é consequência do menor desenvolvimento das plantas nesses tratamentos. Plantas menos desenvolvidas pela deficiência de N, exploram menos o ambiente radicular e absorvem menos nutrientes, deixando-os passíveis de percolação e/ou adsorção. O solo em estudo possui um teor de matéria orgânica de 41 g kg⁻¹, que deve ser ressaltado (Tabela 1).

A lixiviação do N-NO_3^- mostra que a contaminação do lençol freático, com esse íon é ausente quando se utiliza o colágeno como fonte nitrogenada, até mesmo na maior dose estudada, onde os teores encontrados no lixiviado foram inferiores aos encontrados no solo natural.

3.2 Lixiviação de amônio

A lixiviação de amônio possui tendência mais simplificada que aquela mostrada pelo nitrato.

Para os tratamentos onde o N não foi fornecido via colágeno, e quando foi fornecido nas doses 225 e 450 mg kg^{-1} via colágeno houve lixiviação de N-NH_4^+ reduzida em relação à mesma quantidade de N fornecida via ureia (Figura 6a, 6b e 6c).

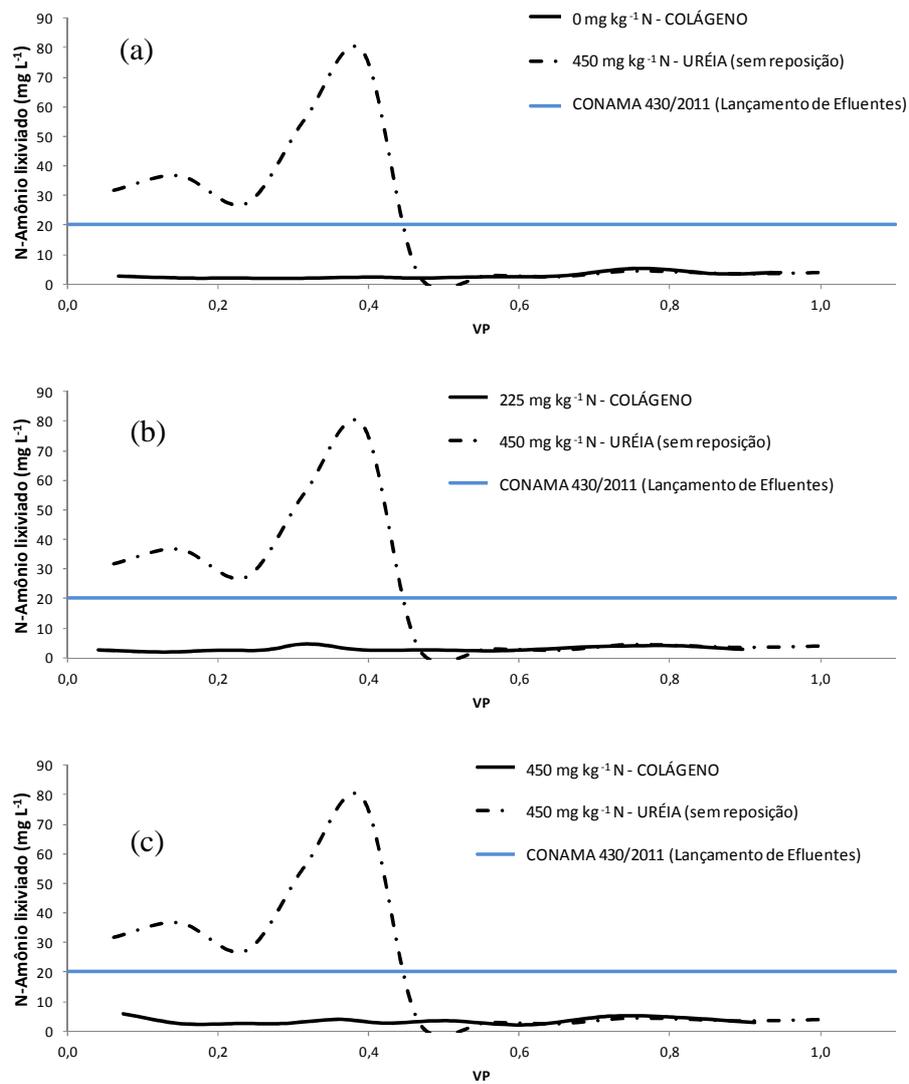


Figura 6 Concentração de amônio observada no lixiviado em função da fração do volume de poros (VP) ocupados nos cultivos de trigo e arroz, submetidos a doses de N via colágeno e ureia. Lavras-MG, 2013

Nos tratamentos em que o N foi fornecido via colágeno nas doses 675 e 900 mg kg⁻¹, houve maior lixiviação de N-NH₄⁺ numa ocupação inicial do VP, com tendência de estabilização em torno de 2 a 5 mg L⁻¹ de amônio.

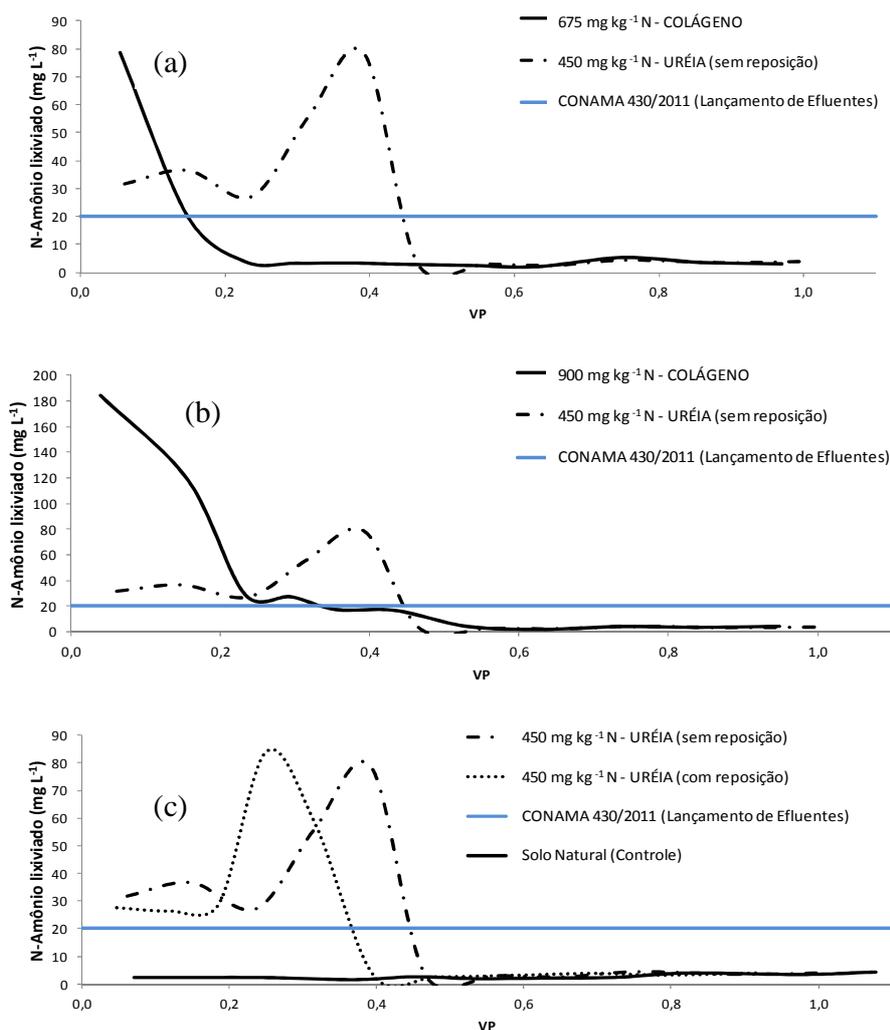


Figura 7 Concentração de amônio observada no lixiviado em função da fração do volume de poros (VP) ocupados nos cultivos de trigo e arroz, submetidos a doses de N via colágeno e ureia. Lavras-MG, 2013

O teor de N-NH_4^+ nas doses 675 e 900 mg kg^{-1} de N fornecidos via colágeno ultrapassaram os limites estabelecidos na resolução emitida pelo CONAMA (CONAMA 430/2011) para lançamento de efluentes, até a ocupação de 40% dos poros do solo. Ressalta-se que, como descrito para a lixiviação de amônio e nitrato, os resultados mostrados estão relacionados com condições extremas de lixiviação, esperando-se assim, concentrações elevadas dos elementos em estudo. Nota-se que até mesmo os tratamentos em que o N foi fornecido via ureia ultrapassaram o valor estabelecido (CONAMA, 2011).

Em experimentos realizados em casa de vegetação, os vasos constituem um ambiente restrito, sendo que as quantidades de nutrientes aplicadas em vasos são de 5 a 6 vezes superiores às recomendadas para cultivos em campo. Assim espera-se teores mais elevados no lixiviado. Esses resultados corroboram com os teores encontrados para N-NO_3^- , e também observados em experimento realizado por Lisboa (2004). Conforme a autora, em condições de campo, uma condição de risco é improvável, pois um Latossolo apresenta, geralmente, mais de 20 m de distância entre a superfície do solo e lençol freático.

A lixiviação total de N-NH_4^+ do colágeno, dispostos como equação na Figura 8, e os tratamentos adicionais, mostram que as doses de N aplicadas via colágeno responderam de forma quadrática, com valor mínimo na dose 298 mg kg^{-1} de N. Nessa dose, o desenvolvimento das plantas e a absorção radicular reduziram o teor de N amoniacal no lixiviado. Porém, incrementos a partir dessa dose aumentaram os teores de N-NH_4^+ no lixiviado.

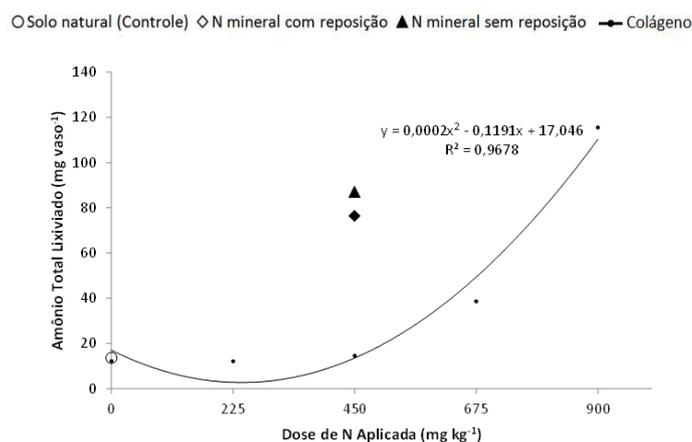


Figura 8 Quantidade de amônio total lixiviado por vaso em função de doses de N aplicada via colágeno e três tratamentos adicionais nos cultivos de trigo e arroz. Lavras-MG, 2013

A hidrólise das proteínas por microrganismos com liberação de aminas e aminoácidos é considerada a primeira etapa da mineralização. As aminas e aminoácidos liberados são utilizados por vários outros microrganismos, com consequente liberação de amônia. Em condições de pH abaixo de 7, praticamente toda amônia é convertida a amônio, a primeira forma de nitrogênio mineral formada, prontamente disponível para as plantas e passível de nitrificação (MALAVOLTA; MORAES, 2009).

3.3 Lixiviação de cromo

Uma vez que nem todo o Cr do colágeno é removido no processo de extração, tornam-se necessários estudos para verificar a movimentação do Cr remanescente. A lixiviação de cromo por volume de poros ocupados está expressa nas Figuras 9 e 10.

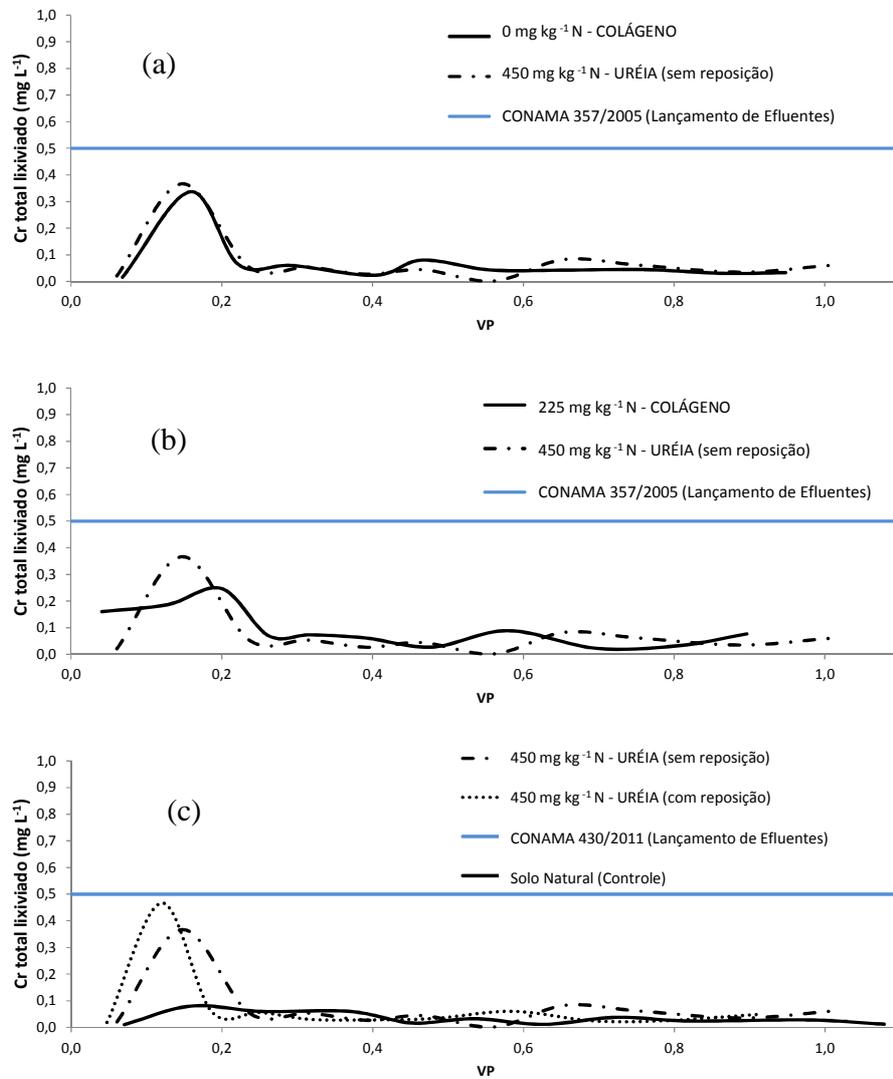


Figura 9 Concentração de cromo total observada no lixiviado em função da fração do volume de poros (VP) ocupados nos cultivos de trigo e arroz, submetidos a doses de N via colágeno e ureia. Lavras-MG, 2013

Na ausência de colágeno e com 225 mg kg^{-1} de N proveniente do colágeno, os teores não ultrapassaram o valor máximo de Cr total estabelecido pela Resolução do CONAMA de 2005 (Figura 9a e 9b) para lançamento de efluentes. No solo tratado apenas com ureia, um pequeno pico de lixiviação de Cr foi observado nas coletas iniciais. Esse fato pode ocorrer pela leve acidificação causada no solo pelo uso da ureia. Com a redução do pH, a adsorção de Cr^{3+} em solo com argilominerais é reduzida (GRIFFIN; AU; FROST, 1977). No solo natural foi observada estabilidade nos teores de Cr do lixiviados ao longo dos cultivos, pois esse tratamento não recebeu nenhuma fertilização adicional.

O teor de Cr ultrapassou o valor máximo de Cr total estabelecido pela Resolução do CONAMA de 2005 para lançamento de efluentes nas doses 450, 675 e 900 mg kg^{-1} (Figura 10).

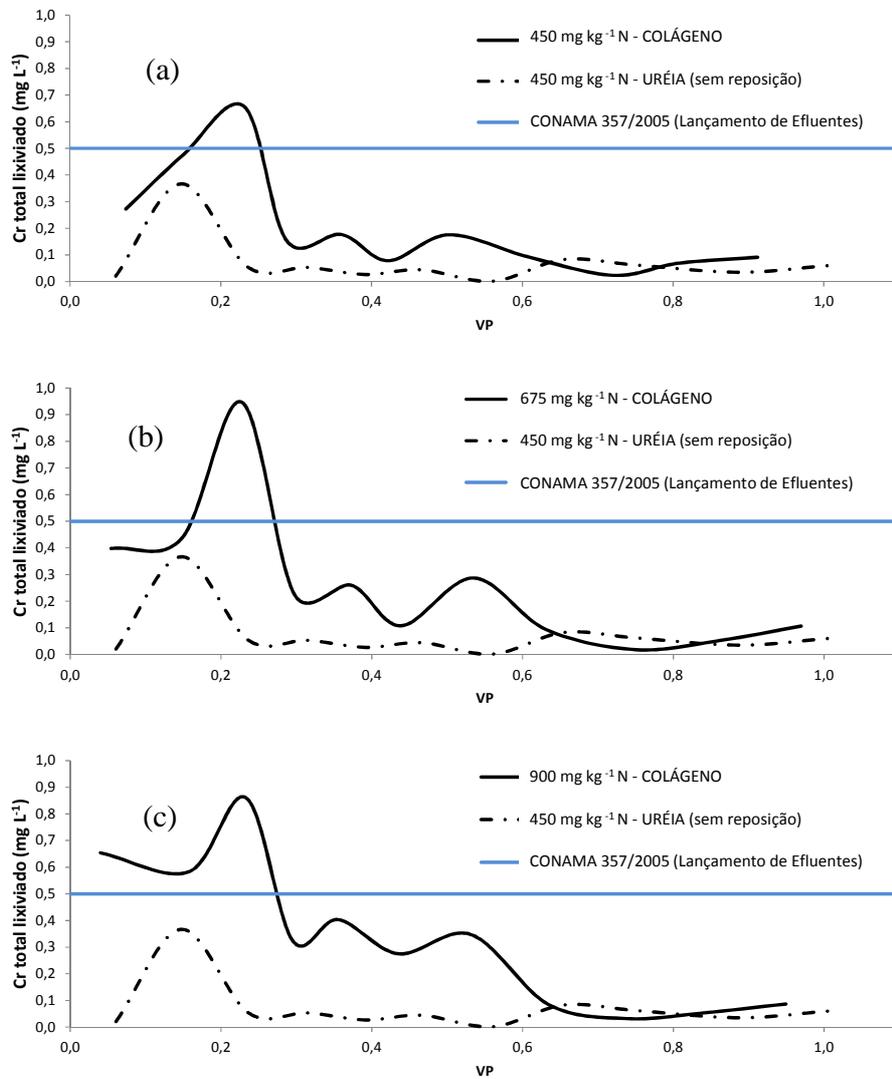


Figura 10 Concentração de cromo total observada no lixiviado em função da fração do volume de poros (VP) ocupados nos cultivos de trigo e arroz, submetidos a doses de N via colágeno e ureia. Lavras-MG, 2013

O teor de Cr encontrado no lixiviado, em condição de campo, irá percolar por uma extensa camada de solo, até se deparar com o lençol freático. Nesse caminho, reações de precipitação e adsorção irão fazer com que os teores do Cr nas águas subterrâneas sejam reduzidos. Essa água sofre um processo natural de diluição e autodepuração ao longo de seu percurso hídrico, em função do volume de água, o que nem sempre é suficiente para depurá-la (TERADA; ZUCCOLO; PAGANINI, 1985). Vale ressaltar também que conforme a *Agency for Toxic Substance and Disease Registry - ATSDR* (2000) o padrão de migração vertical do Cr no solo indica que, após um período inicial de mobilidade, o Cr forma complexos insolúveis e dificilmente lixiviados. O mesmo se dá horizontalmente, o Cr é pouco lixiviado por formar complexos com a matéria orgânica (ATSDR, 2000).

Os dados do somatório da lixiviação de Cr total nos tratamentos estão expostos na Figura 11.

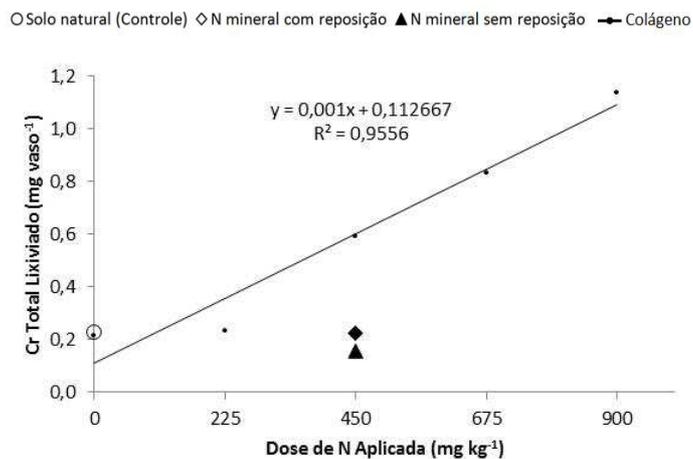


Figura 11 Cr total lixiviado em função da dose de N aplicada via colágeno e em três tratamentos adicionais nos cultivos de trigo e arroz. Lavras-MG, 2013

Incrementos lineares nos teores de Cr total em função das doses de colágeno aplicada foram observados no lixiviado. Para os tratamentos adicionais, assim como esperado, os teores totais de Cr encontram-se abaixo dos verificados no colágeno.

4 CONCLUSÕES

O estudo mostrou o potencial de lixiviação de N mineral do colágeno, que em alguns casos, superou a lixiviação da adubação com ureia.

O N das proteínas do colágeno na forma de N-NH_4^+ e N-NO_3^- é mineralizado gradualmente, e varia de acordo com a dose aplicada. Apenas na dose de 675 mg kg^{-1} N via colágeno a lixiviação de nitrato foi maior que a ureia aplicada em condições recomendadas agronomicamente em casa de vegetação.

Os teores de nitrato, amônio e cromo encontrados nos tratamentos com colágeno e com adubo mineral foram, em alguns casos, elevados. Entretanto, a dinâmica do N e do Cr no campo difere dos experimentos com solo realizados em casa de vegetação. Portanto, o trabalho não inviabiliza o uso do colágeno com fonte alternativa de nutrientes na agricultura, e sim fornece uma perspectiva do seu potencial de liberação de nutrientes.

REFERÊNCIAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for chromium**. Syracuse: U.S. Department of Health & Human Services, 2000.

ALVAREZ, V. H.; RIBEIRO, A. C. Calagem. In: RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G. **Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª aproximação**. Viçosa, MG: CFSEMG, 1999. p. 43-60.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-10004**: classificação de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004. 72 p.

BRADY, N. C. **Natureza e propriedades dos solos**. 7. ed. Rio de Janeiro: F. Bastos, 1989. 878 p.

BRASIL. **Instrução Normativa nº 27, de 5 de junho de 2006**. Dispõe sobre fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes, para serem produzidos, importados ou comercializados. Brasília, 2006. Disponível em: <ftp://ftp.saude.sp.gov.br/ftpssp/bibliote/informe_eletronico/2006/iels.julho.06/iels124/U_IN-MAPA-SDA-27_050606.pdf>. Acesso em: 22 fev. 2013.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos**. Brasília, 2007. 143 p.

CASTRO, I. A. **Resíduo de couro ‘wet blue’ após a extração do cromo: uso como fertilizante nitrogenado em plantação de eucalipto**. 2011. 94 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e

padrões de lançamento de efluentes. Brasília, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 15 fev. 2013.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Brasília, 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 15 fev. 2013.

COSTA, C. N. et al. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente. In: MEURER, E. J. (Ed.). **Fundamentos de química do solo**. 2. ed. Porto Alegre: Gênese, 2004. p. 207-237.

CURTIN, D.; WEN, G. organic matter fractions contributing to soil nitrogen mineralization potencial. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 63, n. 2, p. 410-415, 1999.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço de Produção de Informação. **Sistema brasileiro de classificação de solo**. Brasília, 2006. 412 p.

FEIGIN, A.; RAVINA, I.; SHALHEVET, J. **Irrigation whit treated sewage effluent, management for environmental protection**: advanced series in agricultural sciences. Berlin: Springer-Verlang, 1991. 224 p.

FERREIRA, D. F. **SISVAR software**: versão 4.6. Lavras: UFLA/DEX, 2003. (Software).

GRIFFIN, R. A.; AU, A. K.; FROST, R. R. Effect of pH [hydrogen-ion concentration] on adsorption of chromium from landfill-leachate 155 by clay

minerals. **Journal Environmental Society Health**, New York, v. 12, n. 8, p. 431-449, 1977.

LIMA, D. Q. et al. Leather industry solid waste as nitrogen source for growth of common bean plants. Lund: DOAJ, 2010. 7 p. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/aess/2010/703842/>>. Acesso em: 9 nov. 2012.

LISBOA, C. C. **Nitrogênio e adubação orgânica**: lixiviação, efeito homeopático, mineralização e métodos de determinação do nitrato. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2004. 155 p.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Ceres, 1980. 251 p.

MALAVOLTA, E. ; MORAES, M. F. O Nitrogênio na agricultura brasileira. In: _____. **Fertilizantes**: agroindústria e sociedade. Rio de Janeiro: [s. n.], 2009. p. 211-255.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas**: princípios e aplicações. 2. ed. Piracicaba: POTAFOS, 1997. 319 p.

MIELNICZUCK, J. et al. Manejo de solo e culturas e sua relação com os estoques de carbono e nitrogênio do solo. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 3, p. 209-248, 2003.

MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. Lavras: UFLA, 2006. 729 p.

NOGUEIRA, F. G. E. et al. Recycling of solid waste rich in organic nitrogen from leather industry: mineral nutrition of rice plants. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 186, n. 2/3, p. 1064-1069, Dec. 2010.

OLIVEIRA, D. Q. L. et al. Utilização de resíduos da indústria de couro como fonte nitrogenada para o capim elefante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 32, n. 1, p. 417-424, jan./fev. 2008.

OLIVEIRA, L. C. A.; DALLAGO, R. M.; NASCIMENTO FILHO, I. Processo de reciclagem dos resíduos sólidos de curtumes por extração do cromo e recuperação do couro descontaminado. **Patente Br PI 001538**, 2004.

SILVA, D. F. et al. **Análise de nitrato e amônio em solo e água**. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2010. 56 p.

TERADA, M.; ZUCCOLO, A. C. F.; PAGANINI, W. S. Tratamento de esgotos domésticos por disposição no solo com utilização de gramíneas. **Revista DAE**, São Paulo, v. 45, n. 142, p. 249-254, 1985.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 3051 A: micro-wave assisted acid digestion of sediments sludges, soils and oils. In:_____. **Sw-846**: test methods for evaluation solid waste physical and chemical methods; office of solid waste. Washington: Environmental Protection Agency, 1998. p. 1-20.

CAPÍTULO 4

COLÁGENO COM P E K INCORPORADOS, SUBMETIDO A TRATAMENTO TÉRMICO: POTENCIAL DE LIBERAÇÃO DE NUTRIENTES

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi utilizar o colágeno reciclado da indústria coureira como matriz de incorporação de nutrientes, de forma a obter um material de ação múltipla N-P-K e avaliar a influência do tratamento térmico na incorporação química de P e K solúveis à matriz base do colágeno. Esse resíduo proteico é rico em nitrogênio e foi previamente submetido à extração de cromo de acordo com a patente Br n. PI001538. Posteriormente, foi imerso em soluções contendo fósforo (P) e potássio (K) minerais, e então passou por um tratamento térmico a 250°C. O resíduo de couro após a extração do cromo (colágeno) e o material após a adição de P e K (colageNPK) foram analisados quimicamente e submetidos a um ensaio de lixiviação em substrato arenoso. Os tratamentos consistiram de amostras de colageNPK que passou por tratamento térmico; colágeno com adição de fósforo e potássio ao substrato (colágeno +P +K); e ureia com adição de fósforo e potássio ao substrato (ureia +P +K). Foram avaliados os teores de nitrato, amônio, nitrogênio total, fósforo, potássio, e cromo no percolado e no substrato. Os tratamentos mostram alta movimentação de N, P, K e Cr, com liberação gradual de Cr e K.

Palavras-chave: Rejeito. Couro wet blue. Reaproveitamento. Cromo.

ABSTRACT

The objective of this study was to use collagen from recycled leather industry as matrix incorporation of nutrients in order to obtain a material with multiple action N-P-K and evaluate the influence of heat treatment on chemical incorporation of P and K to soluble collagen matrix base. This residue proteic is rich in nitrogen and was previously subjected to chrome extraction according to Br patent no. PI001538. Subsequently, it was immersed in solutions containing phosphorus (P) and potassium (K) minerals, and then underwent a heat treatment at 250 °C. The leather residue after chromium extraction (collagen) and the material after addition of P and K (colageNPK) were analyzed chemically and subjected to a test of leaching in a sandy substrate. Treatments consisted of colageNPK samples which underwent heat treatment; collagen with added phosphorus and potassium to the substrate (collagen + P + K) and urea with addition of phosphorus and potassium to the substrate (urea + P + K). The concentration of nitrate, ammonium, total nitrogen, phosphorus, potassium, and chromium in the leachate and the substrate were evaluated. The treatments showed high movement of N, P, K and Cr, with gradual release of Cr and K.

Keywords: Waste. Wet blue leather. Reuse. Chromium.

1 INTRODUÇÃO

O uso agrícola de resíduos da indústria de beneficiamento de couro (curtume) pode contribuir para a melhoria da fertilidade dos solos e nutrição das plantas (FERREIRA et al., 2003; NOGUEIRA et al., 2010a; OLIVEIRA et al., 2008), ao mesmo tempo que representa uma forma segura e econômica de reciclagem do resíduo rico em cromo que é tóxico ao meio ambiente.

A extração do Cr antes do uso dos resíduos como fonte de nutrientes é de suma importância uma vez que poderia maximizar a ação dessa importante fonte orgânica de N sem os riscos ambientais, além de evitar a absorção de Cr pelas raízes das plantas e sua transferência para partes comestíveis dos vegetais. Assim, tendo em vista os efeitos ambientais negativos e o grande volume de rejeitos produzidos com potencial de reutilização, inovações tecnológicas para o aproveitamento dos mesmos devem ser desenvolvidas visando aumentar a eficiência agrônômica desses rejeitos, agregar valor ao produto e ao mesmo tempo propiciar uma diminuição da contaminação ambiental por parte das indústrias de couro.

Das operações do processamento do couro, o processo de curtimento é a etapa mais importante dando à pele a estabilidade necessária. Atualmente, 80-90% da produção de couro utilizam para o processo de curtimento o sulfato básico de cromo trivalente, que confere uma maior estabilização e resistência à matriz do couro (DETTMER et al., 2010). Nesse processo, grandes quantidades de resíduos cromados são geradas. Aproximadamente 600.000 toneladas por ano de resíduos sólidos são produzidas em todo o mundo pela indústria de couros, sendo constituído por raspas e aparas (ERDEM; OZVERDI, 2008; KOLOMAZNIK et al., 2008).

Esse grande volume de resíduos gerados contendo Cr trivalente é classificado de acordo com a norma NBR 10004 (ASSOCIAÇÃO

BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2004) como um resíduo de categoria I, um dos resíduos mais perigosos e nocivos, e se descartado no ambiente de maneira inadequada, existe a possibilidade de oxidação para Cr^{6+} . O Cr^{6+} é registrado conforme a *Agency for Toxic Substance and Disease Registry* (ATSDR), ou Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e de Doenças, em 17º lugar, na lista de substâncias perigosas (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCE AND DISEASE REGISTRY - ATSDR, 2011).

O descarte desses resíduos é uma preocupação, pois a sua acumulação no meio ambiente tem se agravado durante os anos, e as legislações ambientais estão cada vez mais severas, já que os métodos comumente utilizados para sua eliminação (aterro classe I ou incineração) apresentam altos custos operacionais (DETTMER et al., 2010; NOGUEIRA et al., 2010a). Desse modo, processos capazes de tratar os rejeitos dos curtumes, agregando valor e possibilitando sua reutilização constituem atualmente um tópico de grande importância ambiental e econômica.

Oliveira, Dallago e Nascimento Filho (2004) desenvolveram e patentearam (INPI; Processo patentado Br. n. PI 001538) uma técnica para remoção do Cr desses rejeitos com a recuperação do colágeno. Os resultados de pesquisas sobre o uso agrícola do colágeno indicam ser este capaz de fornecer nutrientes para diversas culturas, como: capim-elefante (OLIVEIRA et al., 2008), feijão (LIMA et al., 2010) e arroz (NOGUEIRA et al., 2010a), todos em condições de casa de vegetação e para o eucalipto em condições de campo (CASTRO, 2011).

O objetivo deste trabalho foi utilizar o colágeno reciclado da indústria coureira como matriz de incorporação de nutrientes de forma a obter um material de ação múltipla N-P-K, e avaliar a influência de tratamento térmico na incorporação química de P e K solúveis à matriz base do colágeno. O material obtido contribuirá com a sustentabilidade do agronegócio permitindo a

reciclagem de um resíduo perigoso e, ao mesmo tempo, agregando valor para o próprio setor.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção do colageNPK

Utilizaram-se amostras de resíduo de couro *wet blue* nas formas de serragem e aparas obtidas de uma curtidora, para a extração do cromo. O processo envolve a combinação de uma etapa de extração e outra de precipitação do cromo, baseados na patente “Processo de reciclagem de resíduos sólidos de curtumes por extração do cromo e recuperação do couro descontaminado” (OLIVEIRA; DALLAGO; NASCIMENTO FILHO, 2004), em que são efetuados tratamentos térmicos controlados (~50 °C) em presença de ácidos, a fim de se evitar a dissolução do colágeno. O resíduo de couro *wet blue* descromizado foi chamado de colágeno. O colágeno (que contém, em média, 14 g kg⁻¹ de N) recebeu lavagens com água destilada, sendo, após isso, imerso em soluções contendo P e K, visando a ligação química do P e K à proteína, utilizando nessa solução, os sais KCl e Na₂HPO₄.12H₂O. Essa mistura foi agitada por cerca de 18 horas, sendo, em seguida, seca em estufa de circulação forçada de ar por 12 horas, a 70 °C. Após essa secagem, foi feito um tratamento térmico a 250°C e no produto final foram feitas diversas análises para a comprovação da incorporação do fósforo e do potássio à matriz orgânica. Na Tabela 1 encontram-se os dados referentes à caracterização química do colágeno antes e após a incorporação de P e K.

Tabela 1 Caracterização química do colágeno e colágeno com incorporação de P e K (ColageNPK). Lavras-MG, 2013

Material	N (g kg ⁻¹)	P (g kg ⁻¹)	K (g kg ⁻¹)	Cr (mg kg ⁻¹)
Colágeno	15,13	0,19	0,15	2041
ColageNPK	13,50	11,63	9,00	2136

* Resultados expressos na amostra em base seca

A etapa da obtenção dos materiais utilizados foi realizada no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

2.2 Caracterização do substrato, ensaio de funcionalidade, quantificação dos nutrientes e Cr

O ensaio de funcionalidade foi instalado, em casa de vegetação no Departamento de Ciência do Solo (DCS) da Universidade Federal de Lavras (UFLA) utilizando um substrato arenoso.

As características químicas do substrato utilizado no ensaio estão demonstradas na Tabela 2.

Tabela 2 Análises químicas do substrato utilizado no ensaio. Lavras-MG, 2013

Determinação	
pH em água (1:2,5)	3,9
P (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	3,84
K (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	24
Ca (mmol _c dm ⁻³) ⁽¹⁾	1
Mg (mmol _c dm ⁻³) ⁽¹⁾	1
Al (mmol _c dm ⁻³) ⁽¹⁾	4
H+Al (mmol _c dm ⁻³) ⁽¹⁾	14,9
SB (mmol _c dm ⁻³)	2,6
t (mmol _c dm ⁻³)	6,6
T (mmol _c dm ⁻³)	17,5
m (%)	60,61
V (%)	14,95
Cr (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾ - Mehlich -1	0,2

⁽¹⁾ Conforme Embrapa (1997)

Os tratamentos consistiram de amostras de colágenoNPK, o qual foi submetido a tratamento térmico; colágeno com adição de fósforo e potássio em solução (colágeno +P +K); e ureia com adição de fósforo e potássio em solução (ureia +P +K), visando fornecer 300 mg kg⁻¹ de N. Foram utilizadas três

repetições, realizando-se cinco coletas de lixiviado no decorrer do experimento, totalizando 45 parcelas experimentais.

Em função do teor de N existente no colageNPK, foram fornecidos 27 mg kg⁻¹ de P e 20 mg kg⁻¹ de K. Com isso, as mesmas quantidades de P e K foram colocadas nos tratamentos com ureia e colágeno, acrescentando ao substrato 0,01g de KCl e 0,07g de Na₂HPO₄·7 H₂O em solução. Os materiais colagênicos foram moídos e passados em peneira de 2 mm, para uniformizar o tamanho das partículas. Nessa etapa, observou-se que o material que passou pelo tratamento térmico teve sua moagem facilitada.

Os tratamentos foram colocados em um funil para lixiviação (Figura 1) sobre uma camada de lã acrílica, constituídos por 300 g de substrato arenoso e, foram realizadas irrigações a cada duas semanas, com 100 ml de solução de ácido cítrico anidro a 12,5 mM (2,4 g L⁻¹) com o objetivo de simular uma condição de rizosfera (GARDNER; BARBER; PARBERY, 1983), e potencializar a lixiviação de nutrientes.



Figura 1 Detalhe do funil de lixiviação com o substrato arenoso. Lavras-MG, 2013

As soluções lixiviadas foram coletadas quinzenalmente e submetidas a análises químicas. A determinação dos teores de cromo foi feita por espectrofotometria de absorção atômica e de nitrogênio total pelo método de Kjeldahl (BREMNER, 1965).

As concentrações de amônio, nitrato, fósforo e potássio na solução foram determinadas por cromatografia iônica (ICS 1100, Dionex, USA), operando com um detector de condutividade DS6. As colunas usadas foram a Ion Pack AS23, para espécies aniônicas, e Ion Pack CS12A, para espécies catiônicas. Na análise cromatográfica, os eluentes usados foram 45 mM de Na_2CO_3 /14 mM de NaHCO_3 , para ânions, e 20 mM de H_2SO_4 , para cátions, com o fluxo de $0,25 \text{ mL min}^{-1}$, com volume de injeção de $20 \mu\text{L}$. A curva padrão foi preparada a partir de soluções estoques de padrões Dionex com concentrações de 1000 mg L^{-1} .

Na determinação do Cr remanescente no substrato, foi feita a extração por Mehlich-1 ($0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl) e leitura do teor de Cr em um espectrofotômetro de absorção atômica em chama de ar-acetileno (Varian AA-175 series). Os teores de nutrientes restantes foram determinados conforme a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA (1997) e de nitrogênio também pelo método de Kjeldahl (BREMNER, 1965). Uma vista parcial do experimento é demonstrada na Figura 2.



Figura 2 Vista parcial do início do experimento. Lavras -MG, 2013

2.3 Análise dos dados

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância pelo teste F a 5% de probabilidade com o auxílio do programa estatístico SISVAR (FERREIRA, 2003). Os resultados estão expressos no Anexo II.

Com a determinação dos teores, foram criados gráficos de lixiviação, em função do número de volume de poros ocupados. O número de volume de poros (VP) foi determinado, dividindo-se o volume acumulado de lixiviado que passou pelo funil de lixiviação em certa coleta pelo volume de poros do substrato, o qual a solução foi percolada. O volume de poros do solo foi obtido com base no volume da amostra (substrato) e na porosidade total.

A quantidade total lixiviada, e que permaneceu no substrato de determinado elemento foi calculada multiplicando o teor do elemento no lixiviado ou substrato pelo volume coletado, ou volume de substrato tratado. Com essas quantidades encontradas, foram realizados cálculos das porcentagens de N, P, K e Cr que foram lixiviadas, e que permaneceram no substrato. Esses

cálculos foram feitos conforme a fórmula descrita abaixo, e mostra a quantidade residual do nutriente no substrato.

$$\mathbf{Nu}_{\text{lixiviado}} (\%) = \frac{\sum \mathbf{Nu}_{\text{coletas}}}{(\sum \mathbf{Nu}_{\text{coletas}}) + \mathbf{Nu}_{\text{substrato}} - \mathbf{Nu}_{\text{substrato antes dos tratamentos}}} \times \mathbf{100}$$

$$\mathbf{Nu}_{\text{substrato}} (\%) = \frac{\mathbf{Nu}_{\text{substrato}} - \mathbf{Nu}_{\text{substrato antes dos tratamentos}}}{(\sum \mathbf{Nu}_{\text{coletas}}) + \mathbf{Nu}_{\text{substrato}} - \mathbf{Nu}_{\text{substrato antes dos tratamentos}}} \times \mathbf{100}$$

Onde:

$\sum \mathbf{Nu}_{\text{coletas}}$ = soma da quantidade do nutriente coletada em todos lixiviados;

$\mathbf{Nu}_{\text{substrato}}$ = quantidade do nutriente no substrato na última coleta, de acordo com a análise;

$\mathbf{Nu}_{\text{substrato antes dos tratamentos}}$ = quantidade do nutriente no substrato de acordo com a análise, antes da aplicação dos tratamentos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizadas cinco coletas de lixiviado, a cada 15 dias, totalizando ao fim do experimento, 60 dias. Os dados obtidos foram utilizados para a construção dos gráficos de lixiviação com base no volume de poros ocupados.

3.1 Lixiviação de N

Os teores de nitrato e amônio encontrados nos lixiviados, ao longo do período experimental, nos tratamentos comparados estão demonstrados nas Figuras 3 e 4, respectivamente, e determinados por cromatografia iônica.

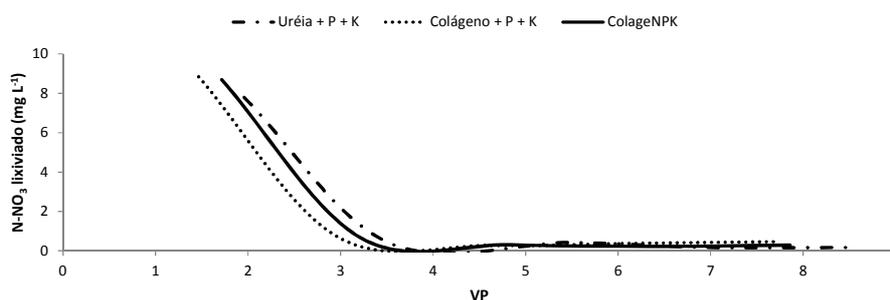


Figura 3 Concentração de nitrato observada no lixiviado em função do volume de poros (VP) ocupados. Lavras-MG, 2013

Os maiores teores de nitrato no lixiviado foram encontrados até a ocupação de quatro vezes o volume de poros, havendo semelhança de tendência na lixiviação entre os tratamentos, e com concentrações iniciais mais altas. Maiores teores de nitrato inicialmente também foram observados por Lisboa (2004) estudando a lixiviação de nitrato de resíduos orgânicos e ureia em colunas de solo.

A rápida mineralização da matéria orgânica de fácil decomposição implica também em maior taxa de nitrificação, que devido às boas condições de umidade e temperatura podem ter sido beneficiadas. Após esse período inicial de incubação são disponibilizados os resíduos orgânicos de alta estabilidade e de decomposição mais lenta (MIELNICZUCK et al., 2003). A mineralização de N é dada por uma série de reações bioquímicas, em que o N excedente é liberado para o exterior das células microbianas, aparecendo no solo como amônia e rapidamente oxidada a nitrato pela ação de bactérias nitrificadoras (AITA; GIACOMINI, 2007). A liberação do N na forma de nitrato também se dá pela rápida transformação da ureia via urease, que possibilita a hidrólise da ureia, decompondo-a em amônia e gás carbônico. Groffman (1985) associa elevadas taxas de nitrificação a uma acumulação de componentes orgânicos lábeis.

Com relação aos teores de amônio (Figura 4) nota-se que inversamente ao $N-NO_3^-$, o teor de N amoniacal tem, inicialmente, uma tendência linear positiva, até a ocupação de 3-3,5 VP (Figura 4).

Os elevados teores de N amoniacal nos compostos colagênicos sugerem um processo mais lento e contínuo de mineralização do N, implicando também em menores taxas de nitrificação no período.

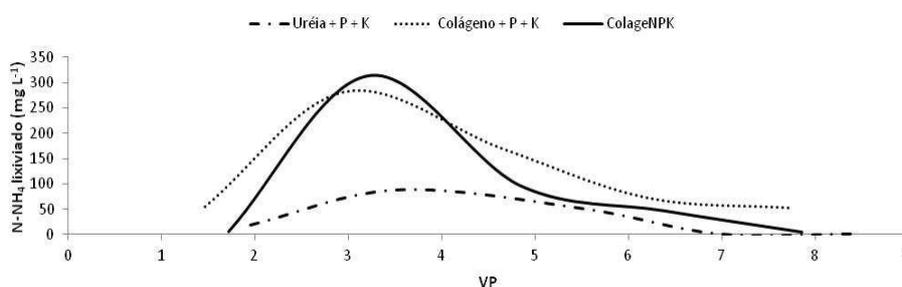


Figura 4 Concentração de amônio observada no lixiviado em função do volume de poros (VP) ocupados. Lavras-MG, 2013

O tratamento ColagNPK, que sofreu tratamento térmico a temperatura elevada, mostrou uma certa retenção inicial do N-amônio, com liberação reduzida na ocupação dos primeiros volumes de poros, quando comparados ao tratamento cujo colágeno não sofreu tratamento térmico.

Verifica-se também, o elevado teor de N encontrado no lixiviado na forma amoniacal, quando comparados com os teores nítricos, sendo a forma amoniacal, a principal forma de N mineral nos solos aerados. A lixiviação de N-NH_4^+ é dependente da mineralização do colágeno e da hidrólise da ureia pela urease. Martines (2005) estudando o impacto do lodo de curtume nas transformações do N em um solo, em quatro épocas, observou, ao aplicar lodo de curtume, maior número de microrganismos amonificadores nos primeiros dias de incubação.

Verificando os teores de N total no lixiviado (Figura 5) obtidos pelo método Kjeldahl observam-se maiores concentrações de N no lixiviado do tratamento com ureia. As concentrações iniciais nos tratamentos em que o N foi fornecido via colágeno, são inferiores quando comparadas àquelas encontradas para a ureia, na ocupação inicial do VP (até 5 VP).

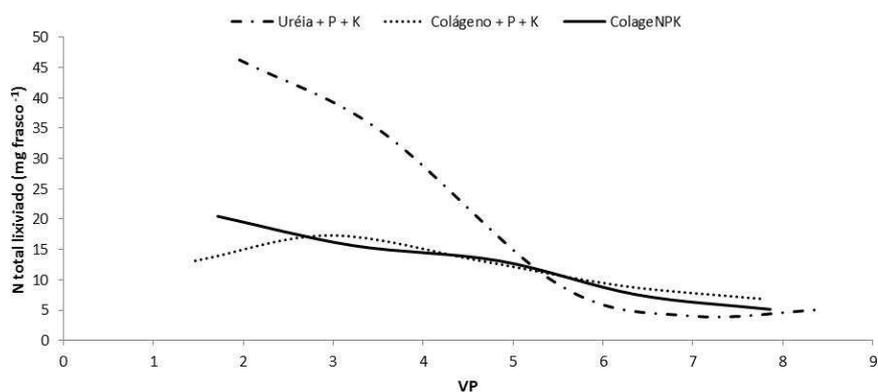


Figura 5 Quantidade de nitrogênio lixiviado por frasco (funil) em função do volume de poros (VP) ocupados. Lavras-MG, 2013

Ao estudar os teores de N total no substrato (Figura 6), observa-se no tratamento com ureia, redução acentuada dos teores de N no substrato, com a percolação através do volume de poros. Inversamente, os teores de N total no substrato são mantidos elevados nos tratamentos onde o N foi fornecido via colágeno.

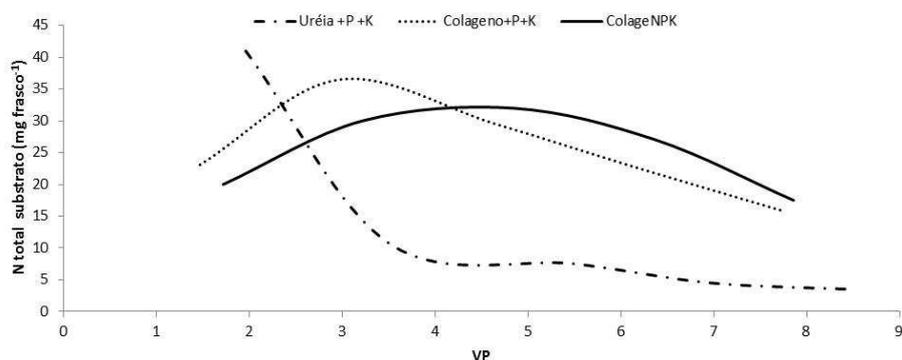


Figura 6 Quantidade de nitrogênio no substrato por frasco (funil) em função do volume de poros (VP) ocupados. Lavras-MG, 2013

A taxa de mineralização de N do colágeno foi avaliada em amostras de horizonte A de um Latossolo Vermelho Distroférico típico muito argiloso, por Oliveira et al. (2008). Os autores mostram que a mineralização do colágeno é maior no período inicial de incubação e, que o N vindo do resíduo de couro foi disponibilizado para a cultura estudada, existindo também material colagênico remanescente não mineralizado no solo, sugerindo uma liberação gradual do nitrogênio. Essas informações condizem com os dados encontrados nos lixiviados e nos substratos deste trabalho.

No colágeno submetido ao tratamento térmico (colágenoNPK), o teor de N no substrato é mantido numa tendência quadrática mais suave do que aquela observada pelo colágeno sem o tratamento térmico. Esse comportamento sugere uma liberação mais lenta do N para a solução do solo.

Os dados da concentração de N total no lixiviado e no substrato das Figuras 5 e 6, respectivamente, são complementados pela Tabela 3, que demonstra a compartimentalização do N no sistema estudado. Esses dados confirmam a liberação gradual do N do colágeno, como já mostrado em outros estudos (MARTINES, 2005; OLIVEIRA et al., 2008).

Tabela 3 Porcentagem de nitrogênio percolado e remanescente no substrato, ao final do experimento. Lavras-MG, 2013

Distribuição do N	Ureia +P+K (N %)	Colágeno +P+K (N %)	ColageNPK (N %)
Lixiviado	94	52	56
Substrato	6	48	44

Os maiores teores de N total no lixiviado foram encontrados no tratamento Ureia +P +K e os menores para os tratamentos com colágeno (Tabela 3).

3.2 Lixiviação de P

A lixiviação de fósforo dos tratamentos estudados foi expressa na Figura 7.

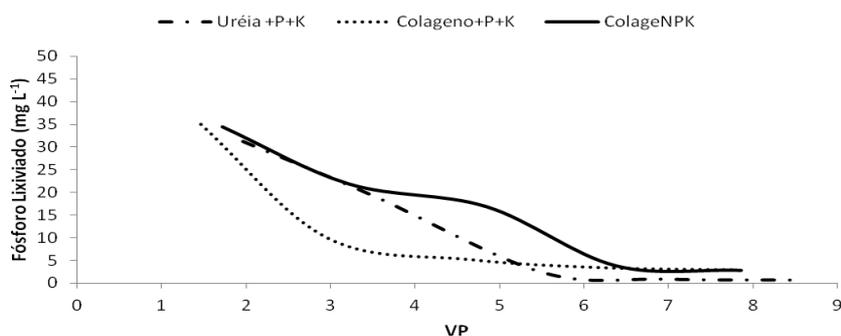


Figura 7 Concentração de fósforo observada no lixiviado em função do volume de poros (VP) ocupados. Lavras-MG, 2013

O fósforo é liberado em concentrações reduzidas no tratamento em que o colágeno recebeu o P sem o processo de incorporação à matriz colagênica. Com o tratamento térmico e incorporação do P e K à matriz colagênica (colageNPK), o P é liberado de maneira mais eficaz para a solução do substrato, implicando em comportamento semelhante àquele observado pela ureia. Na Tabela 5 constam as porcentagens dos teores de P ainda contidos no substrato e no total lixiviado.

Tabela 5 Porcentagem de fósforo percolado e remanescente no substrato, ao final do experimento. Lavras-MG, 2013

Distribuição do P	Ureia + P +K (P %)	Colágeno +P+K (P %)	ColageNPK (P %)
Lixiviado	94	90	84
Substrato	6	10	16

Pela Tabela 5, nota-se a menor porcentagem de P ainda retida no substrato, no tratamento ureia +P+K, principalmente quando comparado ao tratamento colageNPK. Segundo Nogueira et al. (2010b) o colágeno possui capacidade de adsorção de P, e ocorre provavelmente pela complexação com grupos hidroxilas presentes na estrutura proteica do colágeno. Essa alta capacidade de adsorção é relatada na literatura para outros materiais colagênicos (OLIVEIRA et al., 2007).

3.3 Lixiviação de K

O potássio foi lixiviado com comportamento semelhante no tratamento ureia +P +K e colágeno +P +K. O colágeNPK liberou uma quantidade de K razoavelmente superior entre 4 e 6 VP (Figura 8). Esse VP foi ocupado entre 30 e 45 dias respectivamente. Essa característica confere ao colágeNPK a

possibilidade de fornecer K para as plantas em maior quantidade no período de maior exigência das culturas.

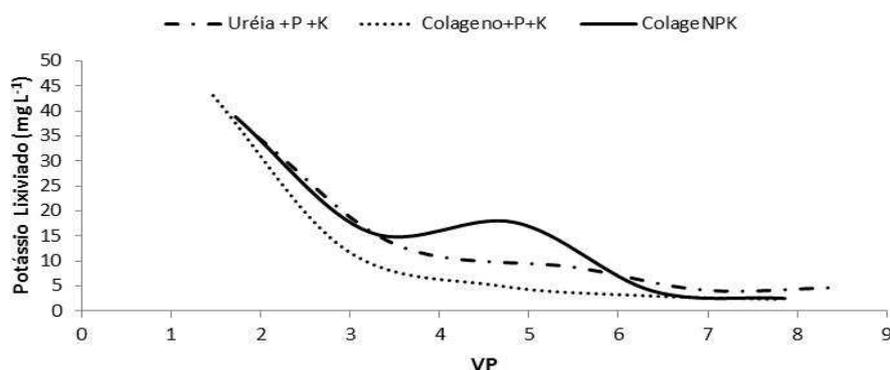


Figura 8 Concentração de potássio observada no líquido de lixiviação em função do volume de poros (VP) ocupados. Lavras-MG, 2013

Na Tabela 6 são demonstradas as porcentagens dos teores de K ainda contidos no substrato e no total lixiviado.

Tabela 6 Distribuição de potássio no líquido de lixiviação e no substrato, em função do teor total de potássio no substrato no início do ensaio. Lavras-MG, 2013

Distribuição do K	Ureia + P +K (K %)	Colágeno+ P +K (K %)	ColágenoNPK (K %)
Lixiviado	94	57	65
Substrato	6	43	35

Verificou-se certa retenção do K no substrato pelos tratamentos colágeno e colágenoNPK. Os resultados encontrados por Nogueira et al. (2010b) em testes de adsorção de P e K em material colagênico, mostram que as proteínas do colágeno possuem um caráter anfótero que conferem capacidade de adsorver tanto o P quanto o K que em solução aquosa que encontram-se na forma iônica (PO_4^{2-}) e catiônica (K^+).

3.4 Lixiviação de Cr

O colágeNPK no substrato arenoso mostrou uma liberação de Cr diferenciada quando comparado com o colágeno que recebeu P e K adicionado. O tratamento térmico favorece a transformação do material colagênico em material com aspecto vítreo, e esse procedimento possibilitou que a liberação de Cr se mantivesse constante com a ocupação do VP, não ocorrendo uma liberação acentuada do mesmo nas coletas iniciais (Figura 9).

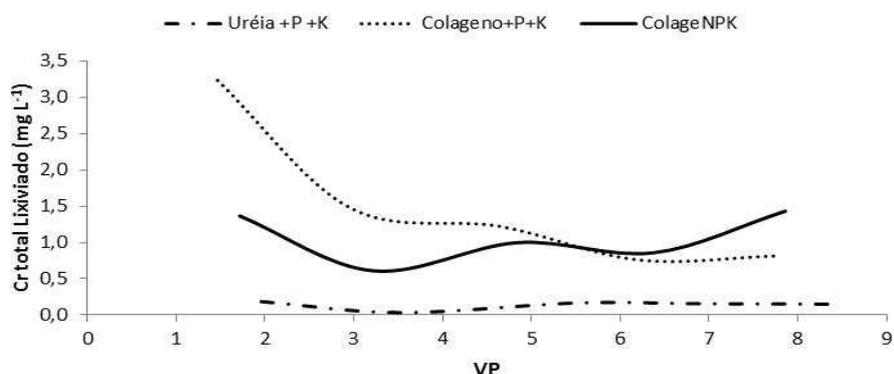


Figura 9 Concentração de cromo total observada no lixiviado em função do volume de poros (VP) ocupados. Lavras-MG, 2013

Essa característica possibilita manter os teores de Cr abaixo daqueles considerados tóxicos para as plantas. Vale ressaltar também que conforme a *Agency for Toxic Substance and Disease Registry - ATSDR (2000)* o padrão de migração vertical do Cr no solo indica que, após um período inicial de mobilidade, o Cr forma complexos insolúveis, dificilmente lixiviados. A formação de hidróxidos insolúveis é preconizada como reação predominante do Cr^{3+} no solo, com base nas quantidades de cromo extraídas em análises

sequenciais e pelo baixo produto de solubilidade do $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (CARY; ALLAWAY; OLSON, 1977; JAMES; BARTLETT, 1983).

O mesmo se dá horizontalmente, o Cr é pouco lixiviado por formar complexos com a matéria orgânica (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCE AND DISEASE REGISTRY - ATSDR, 2000). Apesar disso, estudos com esses novos materiais colagênicos precisam envolver, em outra etapa de pesquisa, diferentes solos e plantas para garantir, em longo prazo, que a produção das plantas não seja comprometida por teores disponíveis de cromo no solo e concentrações nas plantas, e consequente transferência para a cadeia trófica.

Na Tabela 7 são expressas as porcentagens dos teores de Cr ainda contidos no substrato e no total lixiviado.

Tabela 7 Porcentagem de cromo percolado e remanescente no substrato, ao final do experimento. Lavras-MG, 2013

Coleta	Colágeno (Cr %)	ColageNPK (Cr %)
Lixiviado	68	65
Substrato	32	35

Destaca-se que na matriz colagênica havia cromo remanescente. Assim, havia aproximadamente no colageNPK, 1,34 mg de Cr por funil e no colágeno +P +K, 1,28 mg de Cr por funil, em função do teor de Cr, que é diferente em cada um dos resíduos. Desse total, 68 e 65% do Cr colágeno e colágenoNPK, respectivamente, passaram para a solução de lixiviação. O diferencial do colágenoNPK é o seu potencial de liberação gradual ao longo do tempo, como demonstrado na Figura 9.

3 CONCLUSÕES

No ensaio de lixiviação em substrato arenoso, os tratamentos mostram alta movimentação de N, P, K e Cr, correspondendo a maior parte do N percolado ao N amoniacal.

A incorporação de P e K ao material colagênico mostrou-se como uma interessante alternativa para o uso desse material como fertilizante, principalmente pelo potencial de liberação gradual de Cr e K, ao longo do tempo, evitando os possíveis efeitos tóxicos do Cr e fornecendo K no período de maior exigência das culturas. Outro efeito benéfico foi a diminuição da retenção do P na matriz colagênica, quando o colágeno com incorporação de P e K, passa pelo tratamento térmico.

REFERÊNCIAS

AITA, C.; GIACOMINI, S. J. Matéria orgânica do solo, nitrogênio e enxofre nos diversos sistemas de exploração agrícola. In: YAMADA, T.; STIPP E ABDALLA, S. R.; VITTI, G. C. (Org.). **Nitrogênio e enxofre na agricultura brasileira**. Piracicaba: International Plant Nutrition Institute, 2007. cap. 1, p. 1 41.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **The ATSDR 2011 substance priority list**. 2011. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/SPL/index.html>>. Acesso em: 9 fev. 2013.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for chromium**. Syracuse: U.S. Department of health & Human Services, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: classificação de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004. 72 p.

BREMNER, J. M. Total nitrogen. In: BLACK, C. A. (Ed.). **Methods of soil analysis: chemical and microbiological properties**. Madison: Soil Science Society of America, 1965. p.1149-1178. Part 2. (Agronomy monograph, 9).

CARY, E. E.; ALLAWAY, W. H.; OLSON, O. E. Control of chromium concentrations in food plants. II Chemistry of chromium in soils and its availability to plants. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Easton, v. 25, n. 2, p. 305-309, 1977.

CASTRO, I. A. **Resíduo de couro ‘wet blue’ após a extração do cromo: uso como fertilizante nitrogenado em plantação de eucalipto**. 2011. 94 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

DETTMER, A. et al. Obtaining sodium chromate from ash produced by thermal treatment of leather wastes. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 160, n. 1/3, p. 8-12, Apr. 2010.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

ERDEM, M.; OZVERDI, A. Leaching behavior of chromium in chrome shaving generated in tanning process and its stabilization. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 156, n. 1/3, p. 51-55, Aug. 2008.

FERREIRA, A. S. et al. Alterações de atributos químicos e biológicos de solo e rendimento de milho e soja pela utilização de resíduos de curtume e carbonífero. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 27, p. 755-763, 2003.

FERREIRA, D. F. **SISVAR software**: versão 4.6. Lavras: UFLA/DEX, 2003. (Software).

GARDNER, W. K.; BARBER, D. A.; PARBERY, D. G. The acquisition of phosphorus by *Lupinus albus* L. **Plant and Soil**, The Hague, v. 70, p. 107-124, 1983.

GROFFMAN, P. M. Nitrification and denitrification in conventional and no-tillage soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 49, p. 329-334, 1985.

JAMES, B. R.; BARTLETT, R. J. Behavior of Chromium in soils. Interactions between oxidation-reduction and organic complexation. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 12, n. 2, p. 173-176, 1983.

KOLOMAZNIK, K. et al. Leather waste: potential threat to human health, and a new technology of its treatment. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 160, n. 2/3, p. 514-520, Mar. 2008.

LIMA, D. Q. et al. **Leather industry solid waste as nitrogen source for growth of common bean plants**. Lund: DOAJ, 2010. 7 p. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/aess/2010/703842/>>. Acesso em: 9 nov. 2012.

LISBOA, C. C. **Nitrogênio e adubação orgânica**: lixiviação, efeito homeopático, mineralização e métodos de determinação de nitrato. 2004. 142 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2004.

MARTINES, A. M. **Impacto do lodo de curtume nos atributos biológicos e químicos do solo**. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Querioz"; Piracicaba, 2005. 62 p.

MIELNICZUCK, J. et al. Manejo de solo e culturas e sua relação com os estoques de carbono e nitrogênio do solo. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 3, p. 209-248, 2003.

NOGUEIRA, F. G. E. et al. Incorporation of mineral phosphorous and potassium on leather waste (collagen): a new N_{collagen} PK-fertilizer with slow liberation. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 176, n. 1/3, p. 374-380, Nov. 2010b.

NOGUEIRA, F. G. E. et al. Recycling of solid waste rich in organic nitrogen from leather industry: mineral nutrition of rice plants. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 186, n. 2/3, p. 1064-1069, Dec. 2010a.

OLIVEIRA D. Q. L. et al. Utilização de resíduos da indústria de couro como fonte nitrogenada para o capim elefante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 32, p. 417-424, 2008.

OLIVEIRA, L. C. A.; DALLAGO, R. M.; NASCIMENTO FILHO, I. Processo de reciclagem dos resíduos sólidos de curtumes por extração do cromo e recuperação do couro descontaminado. **Patente Br PI 001538**, 2004.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous-medium. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 141, n. 1, p. 344-347, 2007.

ANEXOS

ANEXO I

Resultados das análises de variância dos teores encontrados nos lixiviados coletados nos cultivos de trigo e arroz, submetidos a doses de N via colágeno e ureia.

Tabela 1 Análise de variância do nitrato lixiviado (mg L^{-1}), em solo cultivado com trigo e arroz, onde o N foi fornecido via colágeno e 3 tratamentos adicionais

FV	GL	SQ	QM	FC	Pr>Fc
Tratamento	7	6314.82	902.12	164.78	0.0000
Coleta	10	17518.19	1751.82	319.99	0.0000
Repetição	2	3.04	1.52	0.28	0.7578
Tratamento*Coleta	70	27925.35	398.93	72.87	0.0000
Erro	174	952.58	5.47		
Total corrigido	263	52713.99			

CV (%) = 13.32

Média geral: 17.5651991

Número de observações: 264

Tabela 2 Análise de variância do amônio lixiviado (mg L^{-1}), em solo cultivado com trigo e arroz, onde o N foi fornecido via colágeno e 3 tratamentos adicionais

FV	GL	SQ	QM	FC	Pr>Fc
Tratamento	7	39122.72	5588.96	579.86	0.0000
Coleta	10	40986.34	4098.63	425.23	0.0000
Repetição	2	21.37	10.69	1.11	0.3323
Tratamento*Coleta	70	121272.03	1732.46	179.74	0.0000
Erro	174	1677.11	9.64		
Total corrigido	263	203079.57			

CV (%) = 23.32

Média geral: 13.31

Número de observações: 264

Tabela 3 Análise de variância do Cr total lixiviado (mg L^{-1}), em solo cultivado com trigo e arroz, onde o N foi fornecido via colágeno e 3 tratamentos adicionais

FV	GL	SQ	QM	FC	Pr>Fc
Tratamento	7	1.11	0.16	83.68	0.0000
Coleta	10	0.02	0.01	4.27	0.0154
Repetição	2	0.52	0.05	27.91	0.0000
Tratamento*Coleta	70	1.42	0.02	10.74	0.0000
Erro	174	0.33	0.01		
Total corrigido	263	3.40			

CV (%) = 46.99

Média geral: 0.09

Número de observações: 264

ANEXO II

Resultados da análise de variância dos teores encontrados nos lixiviados coletados dos tratamentos: colageNPK que passou por tratamento térmico; colágeno com adição de fósforo e potássio ao substrato (colágeno +P +K); e ureia com adição de fósforo e potássio ao substrato e (ureia +P +K).

Tabela 1 Análise de variância do nitrato lixiviado (mg L^{-1}), do substrato tratado com Colágeno +P+K, ColageNPK e Ureia +P+K, durante 5 coletas

FV	GL	SQ	QM	FC	Pr>Fc
Tratamento	2	0.78	0.39	0.93	0.4065
Repetição	2	0.14	0.07	0.17	0.8447
Coleta	4	441.93	110.48	262.26	0.0000
Tratamento*Coleta	8	1.44	0.18	0.43	0.8949
Erro	28	11.80	0.42		
Total corrigido	44	456.09			

CV (%) = 33.78

Média geral: 1.92

Número de observações: 45

Tabela 2 Análise de variância do amônio lixiviado (mg L^{-1}), do substrato tratado Colágeno +P+K, ColageNPK e Ureia +P+K, durante 5 coletas

FV	GL	SQ	QM	FC	Pr>Fc
Tratamento	2	56365.17	28182.59	133.86	0.0000
Repetição	2	78.30	39.15	0.19	0.8313
Coleta	4	263616.61	65904.15	313.02	0.0000
Tratamento*Coleta	8	53062.14	6632.77	31.50	0.0000
Erro	28	5895.16	210.54		
Total corrigido	44	379017.38			

CV (%) = 18.08

Média geral: 80.24

Número de observações: 45

Tabela 3 Análise de variância do N total lixiviado (mg frasco^{-1}), do substrato tratado Colágeno +P+K, ColageNPK e Ureia +P+K, durante 5 coletas

FV	GL	SQ	QM	FC	Pr>Fc
Tratamento	2	715.17	357.59	131.83	0.0000
Repetição	2	5.55	2.78	1.02	0.3723
Coleta	4	3300.84	825.218	304.23	0.0000
Tratamento*Coleta	8	2015.11	251.89	92.86	0.0000
Erro	28	75.95	2.71		
Total corrigido	44				

CV (%) = 11.05

Média geral: 14.91

Número de observações: 45

Tabela 4 Análise de variância do N total remanescente no substrato (mg frasco^{-1}), tratado Colágeno +P+K, ColageNPK e Ureia +P+K, durante 5 coletas

FV	GL	SQ	QM	FC	Pr>Fc
Tratamento	2	1436.08	718.04	93.41	0.0000
Repetição	2	57.14	28.57	3.72	0.0370
Coleta	4	1383.52	345.88	44.99	0.0000
Tratamento*Coleta	8	2639.31	329.91	42.92	0.0000
Erro	28	215.24	7.69		
Total corrigido	44	5731.29			

CV (%) = 13.04

Média geral: 19.25

Número de observações: 21.26

Tabela 5 Análise de variância do P lixiviado (mg L^{-1}), do substrato tratado com Colágeno +P+K, ColageNPK e Ureia +P+K, durante 5 coletas

FV	GL	SQ	QM	FC	Pr>Fc
Tratamento	2	244.16	122.08	27.56	0.0000
Coleta	2	1.73	0.87	0.20	0.8235
Repeticao	4	6183.35	1545.84	348.94	0.0000
Tratamento*Coleta	8	398.71	49.84	11.25	0.0000
Erro	28	124.04	4.43		
Total corrigido	44	6951.99			

CV (%) = 16.52

Média geral: 12.74

Número de observações: 45

Tabela 6 Análise de variância do K lixiviado (mg L^{-1}), do substrato tratado com Colágeno +P+K, ColageNPK e Ureia +P+K, durante 5 coletas

FV	GL	SQ	QM	FC	Pr>Fc
Tratamento	2	69.58	34.79	2.75	0.0811
Coleta	2	80.04	40.02	3.17	0.0576
Repeticao	4	7705.67	1926.42	152.39	0.0000
Tratamento*Coleta	8	319.78	39.97	3.16	0.0111
Erro	28	353.95	12.64		
Total corrigido	44	8529.02			

CV (%) = 25.32

Média geral: 14.04

Número de observações: 45

Tabela 7 Análise de variância do Cr total lixiviado (mg L^{-1}), do substrato tratado com Colágeno +P+K, ColageNPK e Ureia +P+K, durante 5 coletas

FV	GL	SQ	QM	FC	Pr>Fc
TRATAMENTO	2	14.50	7.25	467.79	0.0000
COLETA	2	0.02	0.01	0.64	0.5326
REPETICAO	4	5.76	1.44	92.94	0.0000
TRATAMENTO*COLETA	8	8.08	1.01	65.16	0.0000
erro	28	0.43	0.02		
Total corrigido	44	28.79			

CV (%) = 13.87

Média geral: 0.90

Número de observações: 45