

**TRATAMENTO DE REJEITOS SÓLIDOS
CONTENDO CROMO DA INDÚSTRIA DE
COURO: USO EM PROCESSOS DE
ADSORÇÃO E COMO FONTE DE
NITROGÊNIO NA AGRICULTURA**

DIANA QUINTÃO LIMA DE OLIVEIRA

2007

DIANA QUINTÃO LIMA DE OLIVEIRA

**TRATAMENTO DE REJEITOS SÓLIDOS CONTENDO CROMO DA
INDÚSTRIA DE COURO: USO EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO E
COMO FONTE DE NITROGÊNIO NA AGRICULTURA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de “Mestre”.

Orientador

Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira

LAVRAS

MINAS GERAIS – BRASIL

2007

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Oliveira, Diana Quintão Lima de

Tratamento de rejeitos sólidos contendo cromo da indústria de couro:
uso em processos de adsorção e como fonte de nitrogênio na agricultura /
Diana Quintão Lima de Oliveira. – Lavras: UFLA, 2007.

73 p. : il.

Orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira.

Dissertação (Mestrado) – UFLA.

Bibliografia.

1. Couro wet blue. 2. Reciclagem. 3. Colágeno. 4. Fertilizante nitrogenado. 5.
Adsorvente. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD-631.86
-675.2

DIANA QUINTÃO LIMA DE OLIVEIRA

**TRATAMENTO DE REJEITOS SÓLIDOS CONTENDO CROMO DA
INDÚSTRIA DE COURO: USO EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO E
COMO FONTE DE NITROGÊNIO NA AGRICULTURA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de “Mestre”.

APROVADO em 2 de março de 2007

Profa. Adelir Aparecida Saczk

UFLA

Profa. Janice Guedes de Carvalho

UFLA

Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira

UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

“Toda pedra do caminho
Você pode retirar
Numa flor que tem espinhos
Você pode se arranhar
Se o bem e o mal existem
Você pode escolher
É preciso saber viver”.
“Roberto Carlos”

Aos meus pais, Dilson e Anália, exemplos de vida,
por sempre acreditarem em mim,
apoiando-me nas minhas escolhas e
acolhendo-me nas horas difíceis.

Aos meus queridos irmãos, Patrícia e Marcos Janer,
por torcerem por mim e fazerem com que eu
sempre queira fazer o melhor.

Ao meu marido, Luiz, meu grande amor e companheiro,
por estar ao meu lado a todo o momento,
sempre incentivando o meu trabalho.

OBRIGADA POR TUDO, AMO VOCÊS!!!

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela vida, pela minha família e amigos, e por sempre me dar forças nas horas difíceis, quando tudo parece perdido.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química, pela oportunidade de realização do trabalho.

Ao meu orientador, professor Luiz Carlos Alves de Oliveira, um grande exemplo de pessoa, pela dedicação infatigável ao trabalho, por mostrar sua grande paixão pela pesquisa e ensinar que, antes de tudo, as coisas têm que ser feitas por prazer.

Ao meu co-orientador, professor João José G. S. M. Marques, pelos ensinamentos e apoio durante a realização dos experimentos em casa de vegetação, permitindo a interação entre os departamentos.

A Ana Rosa R. Bastos, grande colaboradora deste trabalho, pela amizade, pelo seu empenho e disponibilidade em ensinar, sem a qual seria muito mais difícil o aprendizado da parte agrônoma.

Às professoras Adelir Aparecida Saczk e Janice Guedes de Carvalho, por aceitarem participar da banca de defesa e pelas críticas e sugestões.

Aos professores Mário César Guerreiro, Maria Lúcia Bianchi e Walclée de Carvalho Melo, pela amizade e ensinamentos durante o mestrado.

A todos os funcionários do Departamento de Química, pela ajuda imprescindível, especialmente a Lílian, Miriam, Wilsinho, Xulita, Léo, Joalis, Liége, Marli, Marcelo, Dedé e Selma.

Aos funcionários do Departamento de Ciência do Solo, pela ajuda, especialmente ao Roberto, João Gualberto, Adalberto e Pezão.

A Geila e Robervone, pela amizade e ajuda nos experimentos de casa de vegetação.

As minhas “filhinhas”, Kele e Ana Paula, pela grande ajuda no laboratório e também na casa de vegetação, quando tudo era novidade, por serem essas meninas especiais, de quem gosto muito.

Às amigas Maraísa e Sarah, que estavam sempre dispostas a me ajudar, tanto dentro quanto fora do laboratório, me auxiliando nos momentos de difíceis escolhas, pela grande companhia e pelos momentos de diversão.

A todos do laboratório, especialmente Fran, Elaine, Aline, João e Gui, sem esquecer da Soninha, pela ajuda e pelos momentos de descontração.

Às amigas Iara, Paulize, Rachele, Vanézia e Fabiane, pela ajuda e pela ótima convivência durante esses anos, tornando tudo mais alegre.

A minha grande e sempre amiga, Ana Paula Pereira de Sousa que, mesmo longe, torceu e vibrou com mais essa conquista.

A todos que, de alguma forma, contribuíram e torceram pelo sucesso deste trabalho.

VALEU!!!

PUBLICAÇÕES

Partes dos seguintes capítulos foram publicadas ou estão em processo de publicação:

Capítulo 3: Artigo publicado em Journal of Hazardous Materials (2007)

OLIVEIRA, L. C. A., GONÇALVES, M., OLIVEIRA, D. Q. L., GUERREIRO, M. C., GUILHERME, L. R. G., DALLAGO, R. M. Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous-medium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, 1, p. 344-347, 2007.

Capítulo 4: Artigo aceito na Revista Brasileira de Ciência do Solo - ref. 863/06

OLIVEIRA, D. Q. L., CARVALHO, K. T. G., NASCIMENTO, R. S. M. P., MARQUES, J. J. G. S. M., BASTOS, A. R. R., OLIVEIRA, L. C. A. Utilização de resíduos da indústria do couro como fonte nitrogenada para o capim-elefante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 2007.

Capítulo 4: Artigo submetido a Journal of Environmental Quality - ref.Q06-0532

OLIVEIRA, D. Q. L. CARVALHO, G. S., OLIVEIRA, L. C. A. MARQUES, J. J. G. S. M., Bastos, A. R. R. Leather industry solid waste as nitrogen source for growth of common bean plants. **Journal of Environmental Quality**, 2006.

SUMÁRIO

RESUMO GERAL	i
GENERAL ABSTRACT	ii
CAPÍTULO 1.....	1
1 INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO	3
2.1 Aspectos gerais	3
2.2 Indústria de couro	3
2.3 O cromo e o processo de curtimento.....	5
2.4 Uso de rejeitos na agricultura	6
2.5 Adsorção	7
3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	10
CAPÍTULO 2.....	13
OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE RETIRADA DE CROMO DO REJEITO DE COURO <i>WET BLUE</i>	13
RESUMO.....	13
ABSTRACT	14
1 INTRODUÇÃO	15
2 MATERIAL E MÉTODOS	17
2.1 Localização do experimento	17
2.2 Tratamento dos materiais para extração do cromo	17
2.3 Caracterização dos materiais	17
2.3.1 Nitrogênio total	17
2.3.2 Metais, enxofre e fósforo	18
2.3.3 Espectroscopia no infravermelho (IV).....	18
2.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	18
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19

3.1 Tratamento dos materiais para extração do cromo	19
3.1.1 Extração do cromo com hidróxido de sódio	19
3.1.2 Extração do cromo com ácido fosfórico	20
3.2 Teor de metais, N, S e P nos materiais	21
3.3 Espectroscopia no infravermelho (IV).....	23
3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	24
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	26
CAPÍTULO 3:	27
APLICAÇÃO DO REJEITO DE COURO <i>WET BLUE</i> COMO ADSORVENTE DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS	27
RESUMO.....	27
ABSTRACT	28
1 INTRODUÇÃO	29
2 MATERIAL E MÉTODOS	30
2.1 Materiais utilizados.....	30
2.2 Testes de adsorção dos corantes	30
2.3 Isotermas de adsorção.....	32
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
3.1 Testes de adsorção dos corantes	33
4 CONCLUSÕES	37
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	38
CAPÍTULO 4:	39
UTILIZAÇÃO DE REJEITOS DE COURO <i>WET BLUE</i> COMO FONTE DE NITROGÊNIO NA AGRICULTURA	39
RESUMO.....	39
ABSTRACT	40
1 INTRODUÇÃO	41
2 MATERIAL E MÉTODOS	42

2.1 Caracterização do solo e dos materiais	42
2.2 Delineamento experimental e tratamentos.....	42
2.3 Condução e instalação do experimento.....	43
2.4 Análise do teor de Cr no solo e lixiviado.....	45
2.5 Análises estatísticas	46
2.6 Mineralização do colágeno	46
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
3.1 Mineralização do colágeno	48
3.2 Produtividade de capim-elefante e feijão.....	50
3.3 Teores e acúmulo de N em capim-elefante e feijão.....	56
3.4 Teores e acúmulo de Cr em capim-elefante.....	60
3.5 Análise do teor de Cr no solo, em função dos tratamentos.....	64
3.6 Análise do teor de Cr no lixiviado	66
4 CONCLUSÕES	70
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

RESUMO GERAL

OLIVEIRA, Diana Quintão Lima de. **Tratamento de rejeitos sólidos contendo cromo da indústria de couro: uso em processos de adsorção e como fonte de nitrogênio na agricultura.** 2007. 73 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG*

A indústria do couro possui grande importância econômica para o Brasil, porém, é responsável pela geração de resíduos sólidos contendo cromo (serragens e aparas de couro *wet blue*), que necessitam de destinação adequada, por serem classificados como resíduo classe 1. Os objetivos deste trabalho foram tratar esse resíduo para a retirada do cromo e aplicar o material resultante (colágeno) em dois processos: (i) adsorvente de contaminantes orgânicos e (ii) fonte de nitrogênio para plantas. As amostras de couro *wet blue* foram coletadas na Curtidora Nunes (Divinópolis, MG) e o solo utilizado nos testes do material como fonte de N foi um Latossolo Vermelho-Amarelo (Juiz de Fora, MG). Os experimentos foram realizados em três etapas: (i) tratamento hidrotérmico do couro para a retirada do cromo, (ii) aplicação dos materiais (resíduo *wet blue* e colágeno) como adsorventes dos corantes orgânicos azul de metileno e vermelho reativo e (iii) aplicação do colágeno como fonte de nitrogênio no plantio de capim-elefante e feijão. Na etapa de retirada do cromo, a eficiência na extração foi de 99,6% (m/m), obtida por meio de hidrólise ácida feita com ácido fosfórico. Na segunda etapa do trabalho, o resíduo de couro *wet blue* e o colágeno (material após retirada do cromo) foram eficientes na remoção do corante aniônico vermelho reativo, com capacidades máximas de adsorção de 163 e 100 $\text{mg}_{\text{corante}}\text{g}^{-1}_{\text{material}}$, respectivamente. Na adsorção do corante catiônico azul de metileno, os materiais foram menos eficientes, adsorvendo apenas cerca de 8 $\text{mg}_{\text{corante}}\text{g}^{-1}_{\text{material}}$. Na terceira etapa do trabalho, o material foi aplicado como fonte de nitrogênio para o cultivo de capim-elefante nas doses (0, 4, 8, 16 e 32 t ha^{-1}). Ao final desse cultivo, foi montado um experimento com plantas de feijoeiro nos mesmos vasos, a fim de verificar o efeito residual do nitrogênio do colágeno aplicado para o cultivo do capim-elefante. O colágeno se mostrou uma boa fonte de N, pois, para as doses de 4 e 8 t ha^{-1} , apresentou produção de capim-elefante superior à adubação convencional ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e NH_4NO_3). É importante ressaltar, ainda, que o material foi eficiente como fonte orgânica de N apenas após a extração do cromo (rejeito de couro *wet blue* $\xrightarrow{\text{extração do cromo}}$ colágeno).

* Comitê Orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA (Orientador), João José Granate de Sá e Melo Marques – UFLA (Co-orientador)

GENERAL ABSTRACT

OLIVEIRA, Diana Quintão Lima de. **Treatment of the chromium-containing solid wastes from leather industry: use in adsorption process and as nitrogen source in agriculture.** 2007. 73 p. Dissertation (Master in Agrochemistry e Agrobiocchemistry) – Federal University of Lavras, Lavras, MG*

The leather industry has a great economic importance for Brazil, however it is responsible for the generation of solid wastes containing chromium (sawdust and stripes of wet blue leather), which need suitable disposal for being classified as class 1 waste. The objectives of this work were to treat this waste for chromium removal and to use the resultant material (collagen) in two processes: (i) adsorbent of organic contaminants; (ii) nitrogen source for plants. The samples of wet blue leather were supplied by Nunes Tanning Industry (located in the city of Divinópolis - MG) and the soil used in the tests of the material as nitrogen source was a Yellow-Red Latosol (collected in the city of Juiz de Fora - MG). The experiments were done in three stages: (i) hydrothermic treatment of the leather for chromium removal, (ii) use of the materials (wet blue waste and collagen) as adsorbents of the organics dyes methylene blue and reactive red and (iii) use of the collagen as nitrogen source for elephantgrass and common bean plants. In the stage of chromium removal, the extraction efficacy was of 99,6% (w/w), obtained with acid hydrolysis done with phosphoric acid. In the second stage of the work, the wet blue leather waste and the collagen (material after chromium removal) were efficient for the removal of the anionic dye reactive red, with adsorption capacities of 163 and 100 $\text{mg}_{\text{dye}} \text{g}^{-1}_{\text{material}}$, respectively. In the adsorption of the cationic dye methylene blue the materials were less efficient, adsorbing only 8 $\text{mg}_{\text{dye}} \text{g}^{-1}_{\text{material}}$. In the third stage of the work, the material was applied as nitrogen source for elephantgrass in the doses (0, 4, 8, 16 e 32 t ha^{-1}). At the end of this culture, it was prepared an experiment with common bean plants in the same vases to verify the residual effect of the nitrogen from the collagen applied to the elephantgrass culture. The collagen showed to be a good nitrogen source, therefore for the doses of 4 and 8 t ha^{-1} , presented elephantgrass production superior to the conventional manuring ((NH_4)₂SO₄ and NH_4NO_3). It is important to say that the material was efficient as organic source of nitrogen only after the chromium extraction (wet blue leather waste $\xrightarrow{\text{chromium extraction}}$ collagen).

* Guidance Committee: Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA (Adviser), João José Granate de Sá e Melo Marques – UFLA (Co-Adviser)

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO GERAL

Nos curtumes, uma grande variedade de produtos tóxicos é emitida durante o processo de curtimento e cerca de 80% a 95% das fábricas do mundo utilizam cromo nesse processo, produzindo o chamado couro *wet blue*. O Cr (VI) é tóxico e conhecido por causar irritações na pele e, até mesmo, câncer, enquanto o Cr (III) possui menor toxicidade.

A importância da toxicidade do Cr (III) está na possibilidade de oxidação a Cr (VI), o que pode ocorrer durante o despejo inadequado dos rejeitos. O rejeito sólido contendo cromo (serragens e aparas residuais após o curtimento) tem aplicações limitadas constituindo um sério nocivo ambiental. A substituição do cromo no curtimento não tem sido possível devido à sua versatilidade, eficiência e custo. Desse modo, o tratamento dos rejeitos sólidos de curtumes contendo cromo, visando agregar valor a esses rejeitos, possibilitando sua utilização em diversos ramos da indústria, constitui, atualmente, um tópico de grande importância ambiental e econômica.

No presente trabalho foram realizados três processos de tratamento dos rejeitos de couro *wet blue*: (i) extração do cromo por hidrólise básica e ácida; (ii) emprego dos rejeitos como adsorventes de contaminantes em meio aquoso e (iii) testes como fonte de “N” para capim-elefante e feijão. Um esquema simplificado das etapas deste trabalho é apresentado na Figura 1.

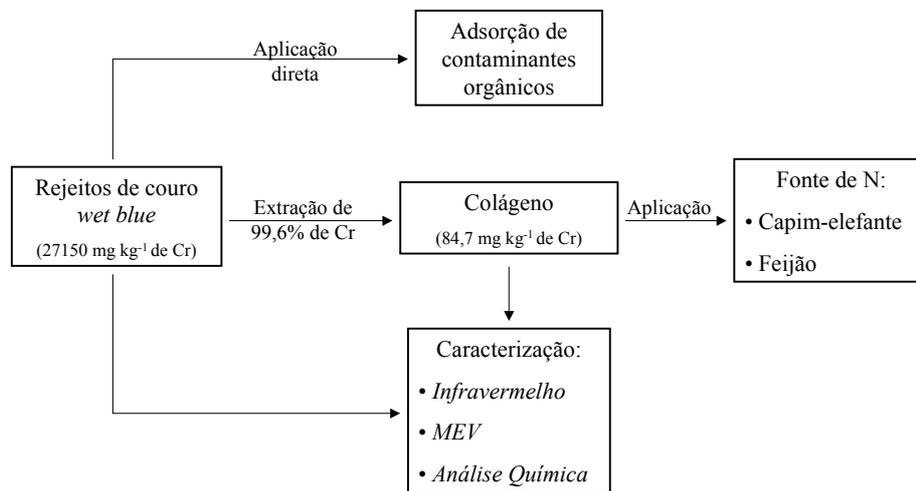


FIGURA 1 Esquema geral do processo de tratamento de rejeitos sólidos da indústria do couro.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Aspectos gerais

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 destino adequado aos rejeitos urbanos e industriais, principalmente o lodo de esgoto, o lixo urbano e os rejeitos industriais perigosos (Costa et al., 2001).

Por meio do processo de curtimento de peles, várias substâncias contendo cromo e outros reagentes são empregados, originando efluentes com potencial fertilizante e corretivo da acidez, porém, com possibilidades de poluição ambiental (Class & Maia, 1994, citados por Costa et al., 2001). Assim, com o alto custo dos fertilizantes comerciais e a dificuldade de descarte de rejeitos industriais e urbanos, o uso de rejeitos orgânicos na agricultura tornou-se uma alternativa atrativa, tanto do ponto de vista econômico quanto do ponto de vista ambiental (Castilhos, 1998; Ferreira, 1998; Konrad, 2000, citados por Costa et al., 2001).

2.2 Indústria de couro

A indústria brasileira de couro possui cerca de 787 curtumes, dos quais aproximadamente 80% são considerados de pequeno porte (menos de 50 empregados, classificação da FIERGS¹ e Sebrae-RS²) (Santos et al., 2002).

¹ Federação das Indústrias do Estado do Rio Grande do Sul

² Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas – Rio Grande do Sul

A produção e a indústria de couro localizam-se, principalmente, no Sul e no Sudeste do país, com 77% dessas indústrias. O estado do Rio Grande do Sul é responsável pelo maior número de empresas (220), e a região do Vale dos Sinos apresenta a maior concentração. Entretanto, existe uma tendência atual de deslocamento para novo pólo no centro-oeste, em função da realocização de rebanhos e frigoríficos, bem como da existência de incentivos e de outras condições favoráveis nessa região (Pacheco, 2005).

Minas Gerais tem, aproximadamente, 100 curtumes em atividade. As principais regiões produtoras são, atualmente, São Sebastião do Paraíso e Divinópolis (envolvendo o APL de Nova Serrana), com 34% e 25% da produção do estado, respectivamente. Todos os dados disponíveis para o estado não abrangem a produção da Braspelco, maior curtume do país e que está localizado na região de Uberlândia, no Triângulo Mineiro. Sozinha, essa indústria é responsável por 12% do faturamento do mercado. Entretanto, essa empresa possui matrizes em cinco estados (FIEMG³, 2001; IBGE⁴, 2004).

O mercado coureiro-calçadista é de grande importância para a economia brasileira. A atividade movimenta mais de R\$ 50 bilhões anuais, reúne 7 mil indústrias, emprega mais de 500 mil pessoas, exporta US\$ 4 bilhões/anuais e criou 60 mil novos empregos diretos no ano de 2004 (Vio & Allegrini, 2005).

No mercado interno, os curtumes vendem as peles curtidas às indústrias de artefatos de couro, como bolsas, cintos e outros, e também para indústria de calçados. Uma parcela significativa dessas peles curtidas é exportada, principalmente para países mais desenvolvidos, que fabricam produtos acabados, de maior valor agregado, e poluem menos o meio ambiente, já que a etapa mais poluente fica a cargo dos países em desenvolvimento no processo de curtimento (Brasil, 2005).

³ Federação das Indústrias do Estado de Minas Gerais

⁴ Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

O Brasil produz, aproximadamente, 910 mil toneladas de peles curtidas ao cromo anualmente (Figura 2). Desse total, estima-se que cerca de 10% a 30% sejam transformados em resíduos, ou seja, raspas e aparas contaminadas com cromo (CETESB, 2005).

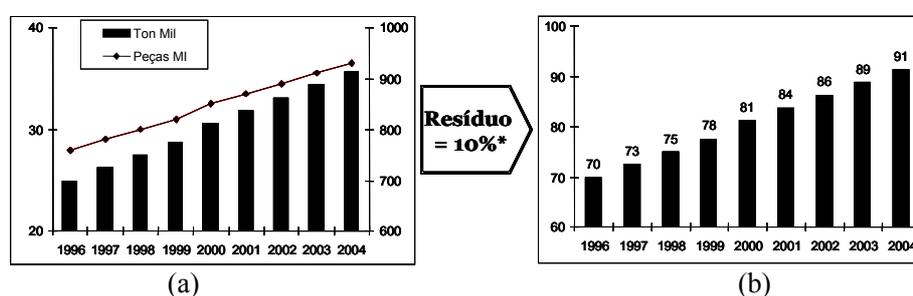


FIGURA 2 Produção brasileira de couro (a) e quantidade de resíduos sólidos gerados (b), no período de 1996 a 2004 (CETESB, 2005).

A destinação adequada para os resíduos gerados pelos curtumes tem sido fator de preocupação entre as autoridades ambientais. Minas Gerais possui uma regulação específica para a indústria de couros, sendo as normas ditadas pelo COPAM⁵ (2003).

2.3 O cromo e o processo de curtimento

O couro constitui a pele do animal preservada da decomposição por processos denominados de curtimento, que a tornam flexível, macia e resistente. O processo de curtimento pode ser feito com produtos orgânicos e inorgânicos.

O curtimento feito com produtos orgânicos é o tipo mais antigo de que se tem notícia, utilizando extratos vegetais, aldeídos, quinonas, parafinas

⁵ Conselho Estadual de Política Ambiental

sulfocloradas e inúmeras resinas. A desvantagem de sua utilização está na grande quantidade de agentes curtentes que se necessita (Barros et al., 2001).

Já no curtimento com produtos inorgânicos (principalmente cromo trivalente), a pele curtida se caracteriza por ser elástica e de fácil polimento. Além disso, a pele curtida ao cromo possui grande permeabilidade ao ar e ao vapor. Os agentes curtentes de cromo mais comuns são: alúmen de cromo ($K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$), dicromatos ($Cr_2O_7^{-2}$), sulfato básico de cromo ($Cr_2(OH)_2(SO_4)_2$) e sulfato de cromo comercial ($Cr_2(SO_4)_3$).

O cromo trivalente, forma mais utilizada no processo de curtimento, ocorre naturalmente no ambiente, sendo um nutriente essencial (potencializa a ação da insulina), enquanto o cromo hexavalente é, em geral, produzido por processos industriais e conhecido como tóxico e mutagênico (Ferreira, 2002).

Portanto, existe a preocupação com o descarte inadequado de resíduos provenientes do curtimento, uma vez que o cromo (III) pode ser oxidado a cromo (VI), tornando-se um grave problema ambiental.

2.4 Uso de rejeitos na agricultura

Nos dias atuais, a quantidade de resíduos orgânicos gerados, principalmente por atividades industriais é cada vez maior, e o uso agrônômico deles como fonte de nutrientes às plantas e como condicionadores dos solos tem se constituído em alternativa viável na preservação da qualidade ambiental (Melo & Marques, 2000).

Para que se possam utilizar resíduos de qualquer natureza em atividades agrícolas, são necessários estudos sobre a viabilidade desse processo. Alguns trabalhos têm sido relatados na literatura sobre o uso de resíduos advindos da indústria do couro. Ferreira (1998) relata a adição de resíduos de curtume (lodo e serragem cromada) e carbonífero para o cultivo de soja e milho em um solo Podzólico Vermelho Escuro distrófico, onde ele pôde perceber que: (i) o lodo de

curtume apresentou alto valor de neutralização da acidez, reduzindo a solubilidade do Al^{3+} e do Mn^{2+} no solo; (ii) o lodo de curtume e a mistura do mesmo com o resíduo carbonífero aumentaram as concentrações de N, P, Ca e Zn no solo, e (iii) as concentrações de Cr, Cu, Zn, Mn, Pb, Ni e Cd determinadas na parte aérea e nos grãos foram consideradas normais para a cultura da soja e do milho.

Costa (2001) estudou o efeito da adição de lodos de curtume (cromo e calcário) sobre as alterações químicas do solo, rendimento de matéria seca e absorção de nutrientes, em soja, em um Planossolo Hidromórfico Eutrófico Solódico. Foi constatado que: (i) o lodo com cromo mostrou baixa eficiência na correção da acidez do solo, porém, quando aplicado com calcário, apresentou os maiores aumentos nos valores de pH; (ii) os tratamentos contendo lodo com cromo apresentaram quantidades de N absorvidas mais elevadas em comparação com os tratamentos contendo lodo do calcário, e (iii) a salinidade e os teores de sódio aumentaram com a aplicação dos resíduos de curtume.

Somente com esses dois trabalhos, já se pode perceber a diferença de resposta entre dois solos diferentes com aplicação de um resíduo comum, o lodo com cromo. Entretanto, existem poucos trabalhos sobre a utilização do resíduo sólido de couro *wet blue* (serragem e aparas) na agricultura, uma vez que esse resíduo contém um elevado teor de cromo (3% m/m) tornando-o inviável. Em função disso, essa parte do trabalho teve como objetivo tratar esse resíduo para a retirada do cromo e aproveitar o material resultante (colágeno) como fonte N na agricultura.

2.5 Adsorção

A adsorção é um processo espontâneo de ligação que ocorre quando uma superfície de um sólido é exposta a um gás ou a um líquido (Silva, 2007). As

moléculas e átomos podem se ligar de duas maneiras a uma superfície sólida: física ou quimicamente.

Na adsorção física há uma interação de van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente. As interações de van der Waals são de longo alcance, mas fracas e a energia liberada quando uma partícula é adsorvida fisicamente é baixa e próxima de 20 kJ mol^{-1} (Atkins, 1999). Na adsorção química as moléculas unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas (usualmente covalentes) e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato. A entalpia de adsorção química é muito maior do que a da adsorção física, com valores perto de 200 kJ mol^{-1} (Atkins, 1999).

Alguns adsorventes têm grande importância tecnológica, pois são usados em larga escala em processos de secagem, como catalisadores ou suportes de catalisadores, na separação e na purificação de gases e líquidos (Silva, 2007). O carvão ativado é o material mais usado para esse propósito, pois apresenta alta capacidade de adsorção, devido à sua grande área superficial e estrutura granular porosa (Oliveira et al., 2002; Pignon et al., 2000). Entretanto, o carvão ativado possui custo elevado e seu reuso é limitado pela perda de material que ocorre durante o processo de adsorção (Dallago et al., 2005).

Portanto, a utilização de materiais alternativos de baixo custo com alta capacidade de adsorção para resolver problemas ambientais tem recebido atenção considerável nos últimos anos. Adsorventes derivados de subprodutos agrícolas são particularmente vantajosos devido ao seu baixo custo e alta disponibilidade como material de partida. Além disso, muitos outros materiais, por exemplo, argilas (Oliveira et al., 2002), bagaço de cana (Nassar & Magdy, 1997), madeira (Asfour et al., 1991), materiais celulósicos (McKay & Allen, 1983), escamas de peixe (Villanueva-Espinosa et al., 2001) e carvão mineral

(Nicolet & Rott, 1999) têm sido testados como adsorventes para a remediação de águas contaminadas.

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASFOUR, M. et al. Equilibrium studies on adsorption of basic dye on hardwood. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.50, p.257-263, 1991.

ATKINS, P. **Físico-Química**. Tradução de: Horácio Macedo. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 1999. v.3.

BARROS, M. A. S. D.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; SEGARRA, V. O. Processamento de Peles. In: BARROS, M. A. S. D. de; ARROYO, P. A.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; GARCÍA, P. A. **Problemas ambientais com soluções catalíticas**. Madri: CYTED, 2001. p. 37-73. Disponível em: <<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneria/capituloiv.pdf>> Acesso em: 31 out. 2005

BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. 2005. Disponível em: <<http://www.mte.gov.br>> Acesso em: 09 jan. 2007.

CASTILHOS, D. D. **Alterações químicas e biológicas do solo resultantes da adição de resíduos de curtume e cromo hexavalente**. 1998. 194 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Resíduos sólidos**. 2005. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/residuos/industriais.asp>> Acesso em: 31 out. 2005.

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

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL. **Deliberação Normativa nº 68**, de 10 de dezembro de 2003. <www.famg.org.br/Content.aspx?Code=31&ParentPath=None;5> Acesso em: 09 jan. 2007.

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 Agrociência**, v. 7, n. 3, p. 189-191, set. 2001.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, p. 433-437, 2005.

FERREIRA, A. D. Q. O impacto do crômio nos sistemas biológicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, p. 572-578, 2002.

FERREIRA, A. S. **Efeitos da adição de resíduos de curtume e carboníferos nas plantas e no solo**. 1998. 96p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

FIEMG. **Avaliação Econômica da Cadeia Produtiva da Indústria do Couro**. Programa de desenvolvimento sustentável da indústria do couro em Minas Gerais e no Rio Grande do Sul, 2001. Disponível em: <<http://www.fiemg.com.br>> Acesso em: 20 set. 2006.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa industrial inovação tecnológica**, 2004. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/industria/pia/produtos/produto2004/default.shtm>> Acesso em: 20 set. 2006.

KONRAD, E. E. **Alterações químicas e biológicas do solo resultantes da adição de lodos de curtume**. 2000. 82p. Dissertação (Mestrado em Agronomia-Solos) - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

MELO, W. J.; MARQUES, M. O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. p.109-141.

McKAY, G.; ALLEN, S. J. Single resistance mass transfer models for the adsorption of dyes on peat. **Journal of Separation Process Technology**, Londres, v. 4, p. 1-7, 1983.

NASSAR, M.; MAGDY, Y. H. Removal of different basic dyes from aqueous solution by adsorption on palm-fruit bunch particles. **Journal of Chemical Engineering**, v. 66, p. 223-229, 1997.

NICOLET, L.; ROTT, U. Recirculation of powdered activated carbon for the adsorption of dyes in municipal wastewater treatment plants. **Water Science Technology**, v. 40, p. 191-198, 1999.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Activated carbon-iron oxide composite for the adsorption contaminants in water. **Carbon**, Elmsford, v. 40, p. 2177-2183, 2002.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. Clay-iron oxide magnetic composite for the adsorption of contaminants in water. **Applied Clay Science**, v. 803, p.1-9, 2002.

PIGNON, H.; BRASQUET, C.; LA CLOIREE, P. Coupling ultrafiltration and adsorption onto activated carbon cloth: application to the treatment of highly coloured wastewater. **Water Science Technology**, v. 5, p. 355-362, 2000.

PACHECO, J. W. F. **Curtumes**. São Paulo : CETESB, 2005. 76 p.
Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 31 out. 2005.

SANTOS, A. M. M. M. et al. **Panorama do setor de couro no Brasil**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 16, p. 57-84, set. 2002.
Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/set1603.pdf>>.
Acesso em: 31 out. 2005.

SILVA, J. M. P. **Adsorção em sólidos**. 2007. Disponível em:
<http://www.dqb.fc.ul.pt/docentes/jsilva/Quer_saber.htm>. Acesso em: 12 jan. 2007.

VIO, F.; ALLEGRINI, V. **Dados do mercado brasileiro de couro**. In: ENCONTRO NACIONAL DOS QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO. Disponível em:
<<http://www.abiquim.org.br/releases/lanxess1.pdf>> Acesso em: 31 out. 2005.

VILLANUEVA-ESPINOSA, J. F.; HERNÁNDEZ-ESPARZA, M.; RUIZ-TREVIÑO, F. A. Adsorptive properties of fish scales of *Oreochromis Niloticus* (Mojarra Tilapia) for metallic ion removal from wastewater. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 40, p. 3563-3569, 2001.

CAPÍTULO 2

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE RETIRADA DE CROMO DO REJEITO DE COURO *WET BLUE*

RESUMO

OLIVEIRA, Diana Quintão Lima de. Otimização do processo de retirada de cromo do rejeito de couro *wet blue*. In: _____. **Tratamento de rejeitos sólidos contendo cromo da indústria de couro: uso em processos de adsorção e como fonte de nitrogênio na agricultura**. 2007. Cap.2, p. 13-26. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG*

Essa parte do trabalho teve como objetivo testar reagentes ácidos ou básicos na retirada do cromo do rejeito de couro *wet blue*. Para tal, foram utilizados rejeitos de couro *wet blue* na forma de serragens, coletados na Curtidora Nunes (Divinópolis, MG) e foram testados os processos de hidrólise ácida (H_3PO_4) e básica (NaOH), variando parâmetros como tempo (1, 2 e 3 horas) e temperatura (25°, 40°, 50°, 60°, 70° e 80°C). O método da hidrólise ácida foi o mais eficiente, apresentando remoção de 99,6% de cromo, passando de 27.150 mg kg⁻¹ (couro *wet blue*) para 84,7 mg kg⁻¹ (colágeno).

* Comitê Orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA (Orientador), João José Granate de Sá e Melo Marques – UFLA (Co-orientador)

ABSTRACT

OLIVEIRA, Diana Quintão Lima de. Improvement of the process for chromium removal of the wet blue leather waste. In: _____. **Treatment of the chromium-containing solid wastes from leather industry: use in adsorption process and as nitrogen source in agriculture.** 2007. Chap.2, p.13-26. Dissertation (Master in Agrochemistry and Agrobiochemistry) – Federal University of Lavras, Lavras, MG*

This part of the work had as objective to test acid or basic reagents in the chromium removal from the wet blue leather waste. For such, wet blue leather wastes were utilized in the form of sawdust, collected in the Nunes Tanning Industry (Divinópolis, MG) and had been tested the acid (H_3PO_4) and basic (NaOH) hydrolysis processes, varying parameters as time (1, 2 and 3 hours) and temperature (25° , 40° , 50° , 60° , 70° and $80^\circ C$). The method of acid hydrolysis was most efficient, presenting efficiency of 99,6% in the chromium removal, passing of 27.150 mg kg^{-1} (wet blue leather) for $84,7\text{ mg kg}^{-1}$ (collagen).

* Guidance Committee: Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA (Adviser), João José Granate de Sá e Melo Marques – UFLA (Co-Adviser)

1 INTRODUÇÃO

O aumento do rigor das legislações ambientais, os acordos internacionais de proteção ao meio ambiente e a demanda crescente por certificações ambientais são a prova da crescente preocupação com o desenvolvimento sustentável. Para que a economia cresça com base nesse conceito, novas tecnologias são necessárias, visando a uma produção mais limpa, fontes alternativas de energia e também processos para solucionar problemas de resíduos gerados pela indústria, agricultura e residências.

Para transformar a pele bovina em produtos de couro, essas peles devem ser curtidas. Nesse processo, as peles são cromadas para ganhar estabilidade, flexibilidade e maleabilidade. Visualmente, o couro curtido ao cromo tem um aspecto umedecido, de cor azul, razão que o torna conhecido como couro *wet blue*. Após o curtimento, as peles são aparadas para ganhar uniformidade na sua espessura e cortadas, de acordo com um padrão de tamanho de peles de cada curtume. Porém, durante esses processos, é gerado um enorme volume de resíduos sólidos, conhecidos como serragens e aparas de couro *wet blue*, considerados, pela norma NBR 10.004, como resíduo industrial perigoso e classificado como resíduo industrial classe 1 (ABNT⁶, 1987). Um esquema das etapas do processo de curtimento está apresentado na Figura 1.

⁶ Associação Brasileira de Normas Técnicas

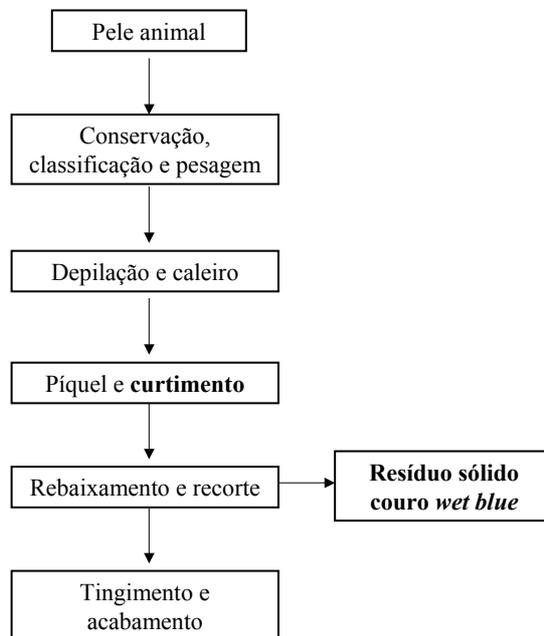


FIGURA 1 Esquema simplificado das etapas do processo industrial de curtimento do couro ao cromo.

Dessa forma, a solução proposta para o tratamento desses rejeitos, hidrólise ácida ou básica, consiste na transformação desse passivo ambiental (resíduos classe 1) em produtos com valor agregado (colágeno e cromo), permitindo que o processo seja sustentável. Isso porque o cromo poderia, por exemplo, voltar à cadeia produtiva do couro (agente curtente) e o colágeno ser aplicado, como fonte de nitrogênio, na agricultura.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Localização do experimento

O experimento foi conduzido em laboratório do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras, utilizando-se amostras de couro *wet blue* coletadas na Curtidora Nunes Ltda, localizada na região de Divinópolis, MG.

2.2 Tratamento dos materiais para extração do cromo

Os testes de extração de cromo do couro foram feitos com diferentes ácidos e bases (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, NaOH e KOH) e foram analisados parâmetros como relação estequiométrica (1:1; 1:1,5 e 1:2), tempo (1, 2 e 3 horas) e temperatura (25°, 40°, 50°, 60°, 70° e 80°C), visando otimizar o processo.

A otimização do processo foi acompanhada pela medida dos teores de cromo remanescentes nos materiais por meio da espectrofotometria de absorção atômica em chama de ar-acetileno (Varian AA-175 series).

2.3 Caracterização dos materiais

2.3.1 Nitrogênio total

O nitrogênio total do rejeito de couro *wet blue*, antes e após o tratamento (colágeno), foi determinado pelo método Micro-Kjedahl, conforme procedimento da *Association of Analytical Communities* (AOAC) (1992). A determinação de nitrogênio baseia-se na transformação do nitrogênio amoniacal (NH₄)₂SO₄ em amônia (NH₃), a qual é fixada pelo ácido bórico e, posteriormente, titulada com H₂SO₄, com normalidade conhecida até nova formação de (NH₄)₂SO₄ na presença de indicador de ácido/base.

2.3.2 Metais, enxofre e fósforo

Para as análises de metais, enxofre e fósforo, nos materiais (antes e após o tratamento para retirada do cromo do rejeito), foi feita a digestão nitroperclórica dos mesmos para a obtenção do extrato do material.

As análises dos metais Cr, Fe, Cu, Mn, Mg, Zn e Ca foram feitas por meio da leitura do extrato em espectrofotômetro de absorção atômica (Varian AA-175 series) de ar-acetileno.

Os teores de enxofre e fósforo foram determinados pelos métodos de turbidimetria e colorimetria, respectivamente. Empregou-se um espectrofotômetro de UV-Visível (Shimadzu, UV-160 1 PC), no comprimento de onda de 420 nm.

O potássio foi analisado por fotometria de emissão por chama (Micronal B262), no comprimento de onda de 767 nm.

2.3.3 Espectroscopia no infravermelho (IV)

O rejeito de couro *wet blue* e o colágeno foram analisados por espectroscopia no infravermelho (Digilab Excalibur, série FTS 3000), para identificação de grupos funcionais do material colagênico.

2.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos materiais, antes e após a extração de cromo, foi estudada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (Leo Evo 40XVP). Para isso, as amostras foram fixadas em fibras de carbono e, posteriormente, cobertas com ouro, para análise.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Tratamento dos materiais para extração do cromo

Foram testados diversos reagentes ácidos e básicos (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, NaOH e KOH). Os que apresentaram melhores resultados para a extração de cromo dos rejeitos de couro *wet blue* foram o hidróxido de sódio e o ácido fosfórico, que serão apresentados nesse trabalho. Além disso, após testes nas diferentes temperaturas (25°, 40°, 50°, 60°, 70° e 80°C), pôde-se perceber que as mais eficientes foram 60°C e 70°C, promovendo maior extração e menor comprometimento da estrutura do colágeno, o que não aconteceu a 80°C, quando a estrutura do material não resistiu às condições de extração, com grande perda do mesmo. Assim, os dados mostrados nas Figuras 2 e 3 são referentes às extrações com o hidróxido de sódio e o ácido fosfórico, nas temperaturas de 60°C e 70°C.

3.1.1 Extração do cromo com hidróxido de sódio

A extração com hidróxido de sódio foi testada nas proporções Cr/OH de 1:1, 1:1,5 e 1:2, nos tempos de 1 a 3 horas. Para isso, foram utilizados 5 gramas de rejeito de couro *wet blue* e a temperatura foi mantida a 60 °C e 70°C (Figura 2).

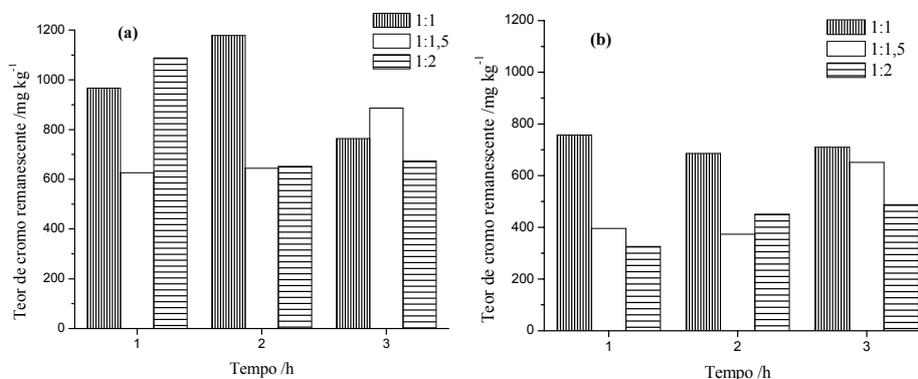
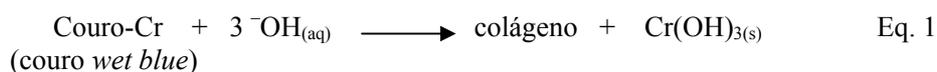


FIGURA 2 Teores de cromo remanescentes no colágeno, após extração com hidróxido de sódio, nas temperaturas: (a) 60°C e (b) 70°C.

A extração do cromo do rejeito de couro foi mais eficiente utilizando-se hidróxido de sódio na proporção 1:2, a 70°C e 1 hora de reação. Nessa condição de extração, houve uma redução de, aproximadamente 98,8%, do cromo presente no rejeito, passando o teor de cromo de 27.150 mg kg⁻¹ (couro *wet blue*) para 327 mg kg⁻¹ (colágeno). A Equação 1 mostra, de maneira esquemática, a extração do cromo pelo tratamento básico:



3.1.2 Extração do cromo com ácido fosfórico

A extração com o ácido fosfórico foi testada nas proporções Cr/H⁺ de 1:1, 1:1,5 e 1:2, nos tempos de 1 a 3 horas. Para isso, foram utilizados 5 gramas de rejeito de couro *wet blue* e a temperatura foi mantida a 60 °C e 70°C (Figura 3).

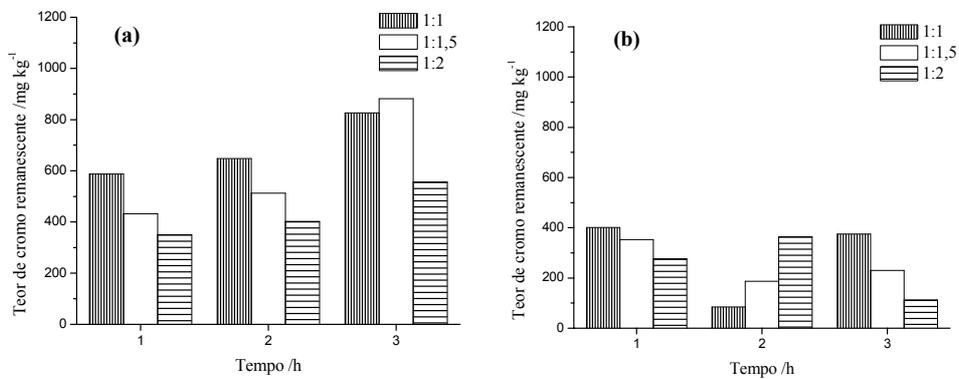
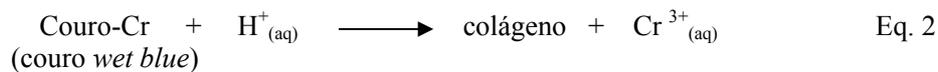


FIGURA 3 Teores de cromo remanescentes no colágeno após extração com ácido fosfórico nas temperaturas: (a) 60°C e (b) 70°C.

A extração do cromo utilizando-se o ácido fosfórico foi mais eficiente que o hidróxido de sódio e a melhor condição de extração foi com a proporção 1:1, 70°C e 2 horas de reação. Nessa condição de extração, houve uma redução de, aproximadamente, 99,6% do cromo presente no rejeito, passando o teor de cromo de 27.150 mg kg⁻¹ (rejeito de couro *wet blue*) para 84,7 mg kg⁻¹ (colágeno). A Equação 2 mostra, de maneira esquemática, a extração do cromo pelo tratamento ácido:



3.2 Teor de metais, N, S e P nos materiais

O estudo dos teores desses elementos nos materiais fornece a capacidade nutriente e/ou contaminante desse material, para que o mesmo possa ser usado para outros fins além do descarte. Os teores de nutrientes, bem como o de

cromo, encontrados no rejeito, antes e após o melhor tratamento de extração, podem ser observados na Tabela 1.

TABELA 1 Caracterização química do rejeito de curtume antes e após o melhor tratamento de extração de cromo.

Rejeito	N ⁽¹⁾	P ⁽²⁾	K	Ca	Mg	S	Fe	Mn	Zn	Cr
	%		mg kg ⁻¹							
wet blue	10,4	1,0	0,15	0,60	0,44	12	133	2	5	27150
colágeno	14,0	2,6	0,14	0,48	0,08	3	70	1	10	84,7

⁽¹⁾ N Total. ⁽²⁾ CNA + H₂O (P₂O₅)

Em relação a alguns fertilizantes comerciais encontrados no mercado, o teor de N encontrado no rejeito após o tratamento (14%) não é tão elevado quanto o da uréia (44%), mas, bem próximo ao do sulfato de amônio (20%), indicando grande potencial de utilização e aproveitamento agrícola. Esse potencial também pode ser observado ao se comparar o teor de N do colágeno (14%) ao teor de N encontrado em fertilizantes orgânicos, por Lisboa (2004), como esterco de aves (2,8%), esterco bovino (1,6%), húmus de minhoca (1,3%) e resíduo de gelatina (3%).

Na melhor condição de extração, houve uma redução de, aproximadamente, 99,6% do cromo presente no rejeito, passando o teor de cromo de 27.150 mg kg⁻¹ (rejeito de couro *wet blue*) para 84,7 mg kg⁻¹ (colágeno), o que representa uma diminuição considerável do poder poluente do mesmo, pois esse valor está abaixo do valor permitido para fertilizante orgânico (200 mg kg⁻¹ de Cr), segundo Brasil (2004).

3.3 Espectroscopia no infravermelho (IV)

O espectro de infravermelho do colágeno mostra bandas características de um material colagênico, com as bandas típicas das proteínas formadoras desses materiais (Figura 4). Os estiramentos, em 1.655 cm^{-1} , relativo ao grupamento C=O, em 3.300 cm^{-1} , relativos ao grupamento O-H e a deformação angular, em 1.540 cm^{-1} , referente ao N-H, são relativos às proteínas presentes no couro (Bailey et al., 1998; Renugopalakrishnan et al., 1989).

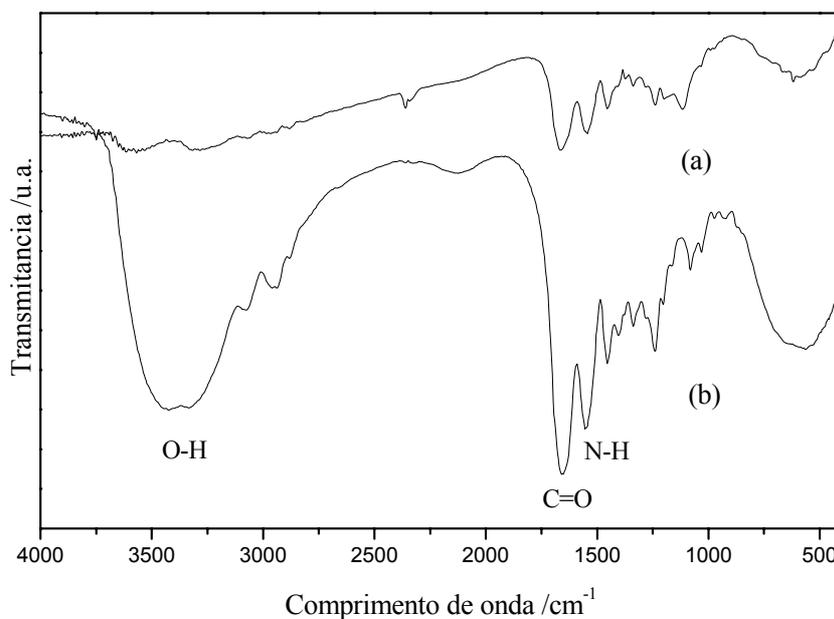


FIGURA 4 Espectroscopia de infravermelho (FTIR) dos materiais: (a) rejeito de couro *wet blue* e (b) colágeno

Esses grupos encontrados (C=O, O-H e N-H), devido à diferença de eletronegatividade entre seus elementos, podem atrair metais ou compostos

orgânicos do meio aquoso por atração eletrostática ou, ainda, por complexação, causando adsorção física ou, mesmo, química dos contaminantes.

3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi estudada por MEV. As micrografias dos materiais contendo cromo, couro natural e depois da retirada do cromo (colágeno) são mostradas na Figura 5.

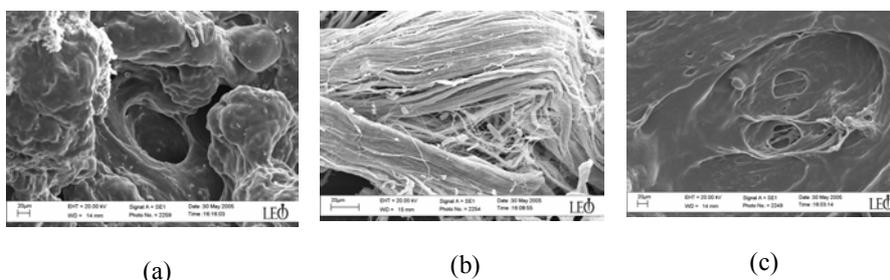


FIGURA 5 Micrografias dos materiais: (a) couro natural, (b) rejeito de couro *wet blue*, e (c) colágeno (rejeito tratado)

Na Figura 5a encontra-se a micrografia do couro natural, que não passou pelo processo de curtimento. A morfologia apresentada pelo couro natural é semelhante à apresentada por outros autores, referentes a materiais colagênicos (Osin et al., 1998; Esquivela et al., 2005). O couro curtido ao cromo apresenta-se como um material fibroso (Figura 2b), mostrando que o processo de curtimento altera fortemente a morfologia da proteína, o que poderia explicar sua maior estabilidade. O colágeno apresentou uma micrografia (Figura 2c) semelhante ao couro natural (Figura 2a), indicando a quebra da estrutura fibrosa do rejeito industrial (couro *wet blue*) pela extração de cromo nesse material.

4 CONCLUSÕES

O melhor reagente para a extração de cromo dos rejeitos de couro *wet blue* foi o ácido fosfórico, após duas horas de reação a 70°C e relação estequiométrica Cr:H⁺ de 1:1, obtendo um resultado de 99,6% de remoção de cromo. Este é um resultado bastante satisfatório frente ao grande problema, que é o acúmulo desses rejeitos, devido ao elevado teor de cromo inicial.

É importante ressaltar que temperaturas superiores a 70°C foram testadas, porém, isso causou perda do sólido final por gelatinização. O mesmo comportamento foi observado quando foram utilizados os ácidos sulfúrico (H₂SO₄) e clorídrico (HCl).

A caracterização do material por MEV mostrou que a extração do cromo modifica a morfologia do rejeito de couro *wet blue*, mostrando-se semelhante ao couro natural não curtido.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Classificação de Resíduos Sólidos**. NBR – 10004. Rio de Janeiro, 1987.

ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of the Agricultural Chemists**. 12.ed. Washington, 1992.

BAILEY, A. J.; PAUL, R. G.; KNOTT, L. Mechanisms of maturation and ageing of collagen. **Mechanism of Ageing and Development**, v. 106, p. 1-56, 1998.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 10**, 28 out. 2004.

ESQUIVELA, E. V. et al. TEM observations of a 30 million year old mountain leather nanofiber mineral composite. **Materials Characterization**, v. 54, p. 458-465, 2005.

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, MG.

RENUGOPALAKRISHNAN, V. et al. Bound water in collagen: evidence from Fourier transform infrared and Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopic study. **Macromolecules**, v. 22, p. 4121-4124, 1989.

OSIN, Y. N. et al. SEM and X-ray analysis of surface microstructure of a natural leather processed in a low temperature plasma. **Vacuum**, v. 51, p. 221-225, 1998.

CAPÍTULO 3:

APLICAÇÃO DO REJEITO DE COURO *WET BLUE* COMO ADSORVENTE DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS

RESUMO

OLIVEIRA, Diana Quintão Lima de. Aplicação do rejeito de couro *wet blue* como adsorvente de contaminantes orgânicos. In: _____. **Tratamento de rejeitos sólidos contendo cromo da indústria de couro: uso em processos de adsorção e como fonte de nitrogênio na agricultura.** 2007. Cap.3, p.27-38. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG*

Nesta parte do trabalho, uma destinação alternativa para o resíduo sólido é proposta, baseada na remoção de contaminantes orgânicos de efluentes aquosos. Os materiais utilizados foram os rejeitos de couro *wet blue* da Curtidora Nunes (Divinópolis, MG), antes e após o tratamento para a retirada do cromo (colágeno), e o couro natural, que não passou pelo processo de curtimento, também fornecido pela Curtidora Nunes. Os materiais foram testados para a adsorção de corantes orgânicos (têxtil vermelho reativo e azul de metileno). As concentrações dos corantes foram medidas por espectrofotometria no UV-Visível nos comprimentos de onda de 543 e 661 nm para os corantes têxtil vermelho reativo e azul de metileno, respectivamente. As isotermas de adsorção para esses materiais mostraram que o rejeito de couro *wet blue* apresentou elevada capacidade de adsorção para o corante têxtil vermelho reativo ($163 \text{ mg}_{\text{corante}} \text{ g}^{-1}_{\text{couro}}$), porém, o mesmo não aconteceu para o corante azul de metileno ($3 \text{ mg}_{\text{corante}} \text{ g}^{-1}_{\text{couro}}$). A capacidade de adsorção apresentada pelo couro *wet blue* para o corante vermelho reativo, comparada à de alguns adsorventes citados na literatura, faz com que esse uso seja promissor como destinação dos rejeitos.

* Comitê Orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA (Orientador), João José Granate de Sá e Melo Marques – UFLA (Co-orientador)

ABSTRACT

OLIVEIRA, Diana Quintão Lima de. Application of the *wet blue* leather waste as an adsorbent of organic contaminants. In: _____. **Treatment of the chromium-containing solid wastes from leather industry: use in adsorption process and as nitrogen source in agriculture.** 2007. Chap.3, p.27-38. Dissertation (Master in Agrochemistry e Agrobiocchemistry) – Federal University of Lavras, Lavras, MG*

In this part of the work, it is proposed an alternative destination of the solid waste, based on the removal of organic contaminants from the out coming aqueous-residue. The used materials had been the wet blue leather wastes from the Nunes Tanning Industry (located in the city of Divinópolis-MG), before and after the treatment for chromium extraction (collagen), and the natural leather, which did not pass for the tanning process, also supplied by the Nunes Tanning Industry. The materials had been tested for the adsorption of organic dyes (textile reactive red and methylene blue). The concentrations of the dyes had been measured by UV/vis spectrophotometry in the wavelengths of 543 and 661 nm for the dyes: textile reactive red and methylene blue, respectively. The adsorption isotherms for these materials had shown that the wet blue leather waste presented high adsorption capacity for the reactive red textile dye ($163 \text{ mg}_{\text{dye}} \text{ g}^{-1}_{\text{leather}}$), however the same did not happen for the methylene blue dye ($3 \text{ mg}_{\text{dye}} \text{ g}^{-1}_{\text{leather}}$). The adsorption capacity presented to the wet blue leather for the adsorption of reactive red dye, compared with the some adsorbents cited in literature, makes this use promising as a destination of these wastes.

* Guidance Committee: Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA (Adviser), João José Granate de Sá e Melo Marques – UFLA (Co-Adviser)

1 INTRODUÇÃO

A remoção de corantes têxteis de efluentes é uma das questões ambientais mais importantes a serem resolvidas atualmente. Muitos corantes usados na indústria têxtil são particularmente difíceis de remover utilizando métodos convencionais de tratamento, uma vez que eles são desenvolvidos para serem resistentes à degradação por agentes oxidantes ou luz. Sendo assim, processos de adsorção têm sido usados no tratamento de efluentes contendo corantes.

Uma destinação diferente para o resíduo sólido do curtume, como adsorvente de outros contaminantes, é uma interessante alternativa para eliminar seu efeito contaminante no ambiente e promover um uso lucrativo desses materiais. Alguns trabalhos já foram relatados sobre a utilização do rejeito de couro *wet blue* como adsorvente de alguns contaminantes do meio aquoso. Sreeram et al. (2004) relataram eficiência de 80% na adsorção de taninos em solução de 6000 ppm e Fathima et al. (2005) mostraram que o rejeito de couro *wet blue*, após tratamento com cloreto férrico, foi eficaz na adsorção de cromo hexavalente ($51 \text{ mg}_{\text{cromo}} \text{ g}^{-1}_{\text{material}}$).

Nesta parte do trabalho, foi proposto o uso do rejeito de couro *wet blue* como um potencial material alternativo na remoção, em meio aquoso, de alguns compostos orgânicos, como corantes do tipo catiônico (azul de metileno) e aniônico (vermelho reativo) (Oliveira et al., 2007). Para isso, foi utilizado o rejeito antes e após o tratamento para extração do cromo, tratamento esse descrito por Oliveira et al. (2004).

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais utilizados

Os testes de adsorção foram realizados com três tipos de couro: (i) couro natural sem curtir com cromo, (ii) couro *wet blue* (rejeito de couro contendo cromo) da Curtidora Nunes, Divinópolis-MG e (iii) colágeno (rejeito de couro *wet blue* depois do processo de extração do cromo) (Figura 1).

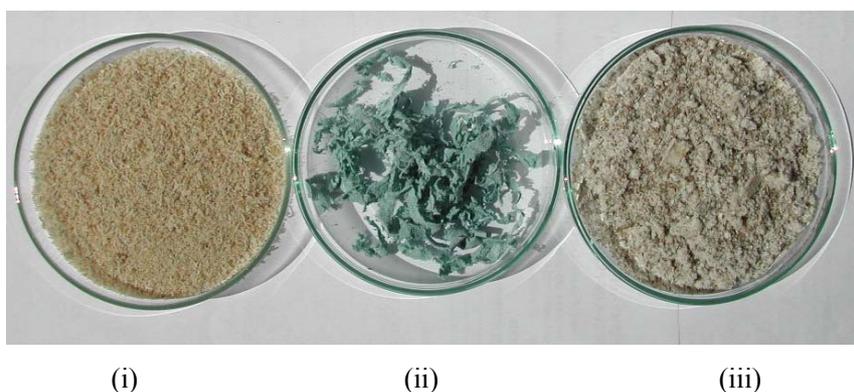
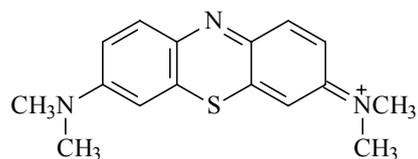


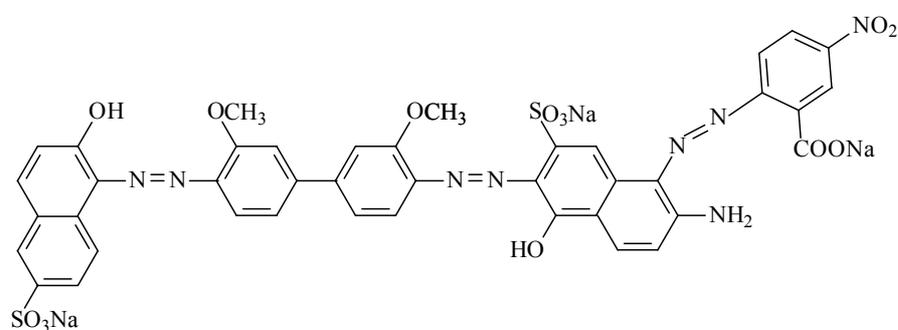
FIGURA 1 Fotografia: (i) couro natural, (ii) rejeito de couro *wet blue* e (iii) colágeno (material após a extração do cromo).

2.2 Testes de adsorção dos corantes

Os testes de adsorção foram realizados utilizando-se o corante têxtil aniônico vermelho reativo comercial X6BN Sandoz (número C.I. 18286, $\lambda_{\text{max}} = 543 \text{ nm}$), e o corante catiônico azul de metileno (C.I. 52015, $\lambda_{\text{max}} = 661 \text{ nm}$). A Figura 2 mostra a estrutura desses corantes.



(a)



(b)

FIGURA 2 Estruturas químicas do corante azul de metileno (a) e do corante têxtil vermelho reativo (b).

As isotermas de adsorção foram obtidas em experimentos de batelada com 100 mg das diferentes amostras de couro em 30 mL de solução corante têxtil vermelho reativo e o corante azul de metileno. As concentrações dos corantes foram 25, 100, 250, 500 e 1000 mg L⁻¹. Todas as soluções foram mantidas por 24 horas a 25°C e em pH = 7. As concentrações das soluções foram monitoradas por meio de medidas das absorvâncias, em um espectrofotômetro de UV-Visível Shimadzu, UV-160 1 PC.

2.3 Isotermas de adsorção

A quantidade adsorvida de corante pelos materiais foi calculada por meio das isotermas de adsorção, que foram estimadas com o uso da Equação 1:

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq}) v}{m} \quad \text{Eq. 1}$$

em que C_0 é a concentração inicial do adsorbato, C_{eq} é a concentração de equilíbrio da solução no tempo t , v é o volume da solução e m é a massa do adsorvente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Testes de adsorção dos corantes

As isotermas de adsorção para o corante têxtil vermelho reativo estão apresentadas na Figura 3.

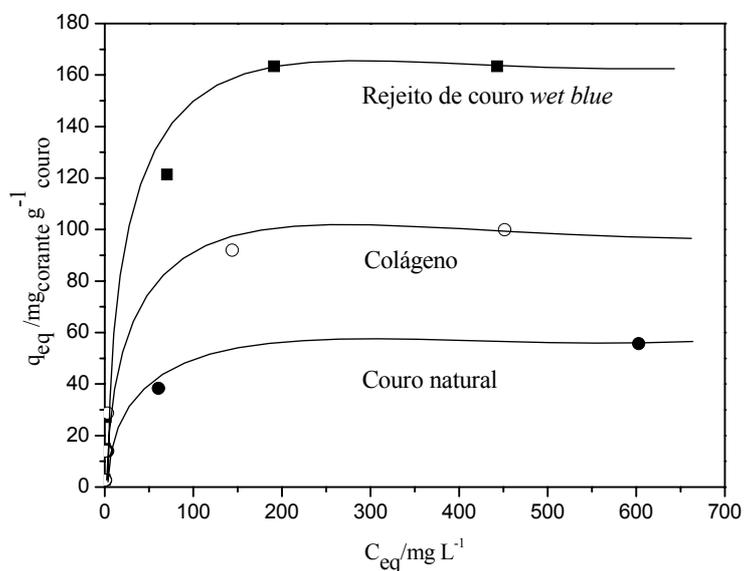


FIGURA 3 Isotermas de adsorção a 25 °C para o corante têxtil vermelho reativo.

Pode-se observar que a capacidade de adsorção do corante aniônico aumenta na seguinte ordem: couro natural < colágeno < rejeito de couro *wet blue*. As capacidades máximas de adsorção encontradas foram de, aproximadamente, 56, 100 e 163 $\text{mg}_{\text{vermelho reativo}} \text{g}^{-1}_{\text{couro}}$, respectivamente. A capacidade de adsorção

do corante vermelho reativo pelo rejeito de couro *wet blue* foi comparada com o carvão ativado comercial (Aldrich), que mostrou capacidade de adsorção de 48 mg vermelho reativo g⁻¹ carvão. Esses resultados mostram que o rejeito de couro *wet blue* apresenta-se como um potencial adsorvente de compostos aniônicos do meio aquoso.

A fim de se calcular a velocidade de reação desse processo, foi feito um estudo cinético de adsorção para o corante vermelho reativo, medindo-se a absorbância da solução, em diversos tempos (Figura 4a).

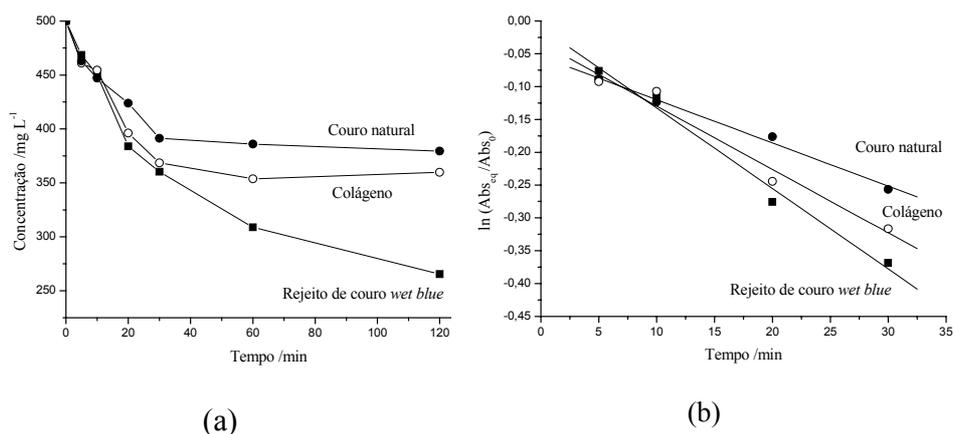


FIGURA 4 Cinética de adsorção, a 25°C, para o corante têxtil vermelho reativo (a) e cálculo da constante de velocidade envolvido no processo (b).

Os experimentos cinéticos de adsorção para o corante têxtil vermelho reativo sugerem um mecanismo de primeira ordem em tempos curtos, considerando a concentração de sítios adsorventes na superfície do couro, com valores de constante de velocidade correspondentes, k , de 0,0113, 0,0088 e 0,0047 min⁻¹, para o couro *wet blue*, colágeno e o couro natural,

respectivamente, calculados por meio do gráfico de $\ln (Abs_{eq}/Abs_0)$ em função de t , sendo k o coeficiente angular da reta (Figura 4b).

Uma vez feitos os testes com o corante têxtil vermelho reativo, foram feitos testes de adsorção para o corante azul de metileno e as isoterms correspondentes são mostradas na Figura 5.

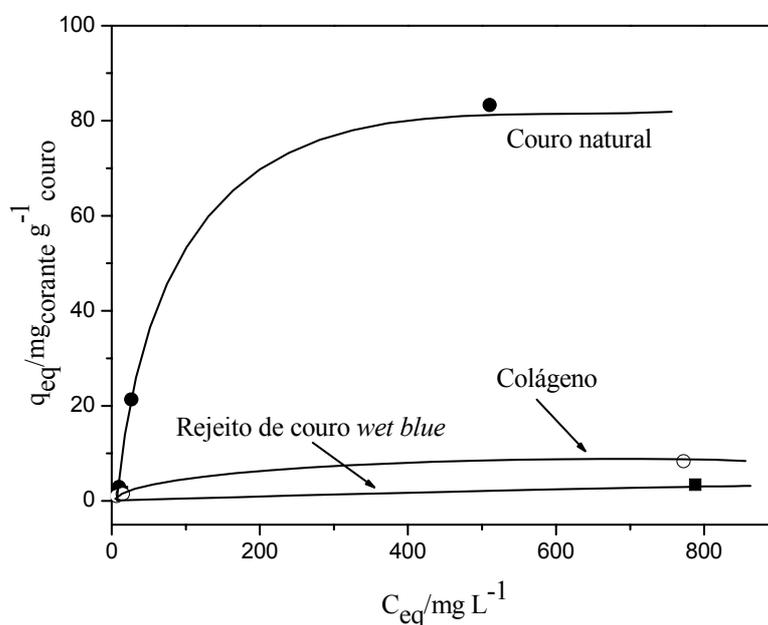


FIGURA 5 Isotherms de adsorção, a 25 °C, para o corante azul de metileno.

Para esse corante catiônico, os diferentes tipos de couro mostraram ordem inversa para capacidade de adsorção, se comparado ao corante têxtil vermelho reativo: couro natural > colágeno > rejeito de couro *wet blue*. As capacidades de adsorção apresentadas foram de, aproximadamente, 83, 8 e 3 mg_{azul de metileno} g⁻¹_{couro}, respectivamente. Testes comparativos feitos com carvão

ativado comercial mostraram capacidade de adsorção de, aproximadamente, 146 mg azul de metileno g⁻¹ carvão.

A pequena capacidade de adsorção para o corante catiônico, azul de metileno, é relacionada, provavelmente, à presença de cromo na matriz do rejeito de couro *wet blue* e remanescente no colágeno. A presença do cromo, com seu caráter positivo, mesmo após sua complexação com a rede protéica do couro (Figura 6), diminui as possibilidades de interações entre o couro *wet blue* e o corante, por possuir caráter catiônico.

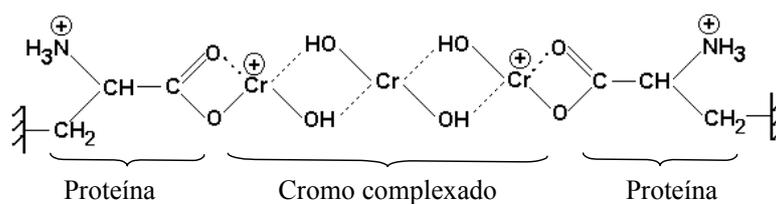


FIGURA 6 Estrutura do couro após o processo de curtimento (couro *wet blue*)

4 CONCLUSÕES

A parte inovadora desta etapa do trabalho consiste na utilização do rejeito de couro *wet blue*, proveniente de curtume, como adsorvente para remoção de contaminantes orgânicos do meio aquoso. Em estudos de batelada, dados mostraram que o resíduo de couro *wet blue* tem um potencial considerável na remoção do corante aniônico vermelho reativo de água contaminada. É importante enfatizar que análises de absorção atômica colocaram em evidência que não houve lixiviação de cromo durante os experimentos de adsorção.

A ordem da capacidade de adsorção para o corante aniônico vermelho reativo: rejeito de couro *wet blue*>colágeno>couro natural, sugere que o mecanismo de adsorção na superfície do couro pode ser devido à interação eletrostática causada pela carga do cromo na matriz sólida do couro.

Para entender melhor os mecanismos químicos fundamentais envolvidos nos processos de adsorção, estão sendo estudados diferentes parâmetros, como pH e temperatura, e testados diferentes adsorbatos, como cromo hexavalente e arsênio pentavalente.

É importante ressaltar que, após a adsorção dos contaminantes, o couro contendo os poluentes pode ser pirolisado para a produção de carvão ativado, como relatado por Oliveira et al. (2004) (PI 0405890-9).

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FATHIMA, N. N. et al. Solid waste removes toxic liquid waste: adsorption of chromium(VI) by iron complexed protein waste. **Environmental Science Research**, v. 39, p. 2804-2810, 2005.

OLIVEIRA, L. C. A.; DALLAGO, R. M.; FILHO, I. N. **Processo de reciclagem dos resíduos sólidos de curtumes por extração do cromo e recuperação do couro descontaminado**. BR n. PI 001538 (2004).

OLIVEIRA, L. C. A.; LAGO, R. M.; GUERREIRO, M. C. **Produção de carvão a partir de resíduo de couro *wet blue***. BR n. PI0405890-9 (2004).

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

SREERAM, K. J. et al. Use of chromium-collagen wastes for the removal of tannins from wastewaters. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 43, p. 5310-5317, 2004.

CAPÍTULO 4:
**UTILIZAÇÃO DE REJEITOS DE COURO *WET BLUE* COMO FONTE
DE NITROGÊNIO NA AGRICULTURA**

RESUMO

OLIVEIRA, Diana Quintão Lima de. Utilização de rejeitos de couro *wet blue* como fonte de nitrogênio na agricultura. In: _____. **Tratamento de rejeitos sólidos contendo cromo da indústria de couro: uso em processos de adsorção e como fonte de nitrogênio na agricultura**. 2007. Cap.4, p.39-73. Dissertação (Mestrado em Agroquímica e Agrobioquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG*

O rejeito de couro *wet blue*, após a extração de cromo, foi utilizado como fonte nitrogenada para o capim-elefante (*Pennisetum purpureum* Schum) cv. Napier, em um Latossolo Vermelho-Amarelo. Foram aplicadas quatro doses do colágeno (4, 8, 16 e 32 t ha⁻¹) e três tratamentos adicionais (testemunha; adubação com N mineral e rejeito de couro *wet blue* - sem a extração do Cr). Foi avaliado também o efeito residual de N no crescimento de feijão (*Phaseolus vulgaris* Lineau cv. Talismã). O colágeno contendo 14% de N é uma boa fonte nitrogenada alternativa para o crescimento do capim-elefante. Promoveu também resposta de produtividade para o feijoeiro, similar ao tratamento convencional (N mineral), apresentando, ainda, altas taxas de mineralização de N.

* Comitê Orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA (Orientador), João José Granate de Sá e Melo Marques – UFLA (Co-orientador).

ABSTRACT

OLIVEIRA, Diana Quintão Lima de. Use of the *wet blue* leather waste as nitrogen source in agriculture. In: _____. **Treatment of the chromium-containing solid wastes from leather industry: use in adsorption process and as nitrogen source in agriculture.** 2007. Chap.4, p.39-73. Dissertation (Master in Agrochemistry and Agrobiochemistry) – Federal University of Lavras, Lavras, MG*

The *wet blue* leather waste after treatment to chromium extraction was utilized as nitrogen source to elephantgrass (*Pennisetum purpureum* Schum) cv. Napier, in a Yellow-Red Latosol with application of four collagen doses (4, 8, 16 e 32 t ha⁻¹) and three additional treatments (control; manure with mineral N and *wet blue* leather waste - without Cr extraction). It was also evaluated the effects of residual N in the growth of common bean plants (*Phaseolus vulgaris* Lineau cv. Talismã). The collagen containing 14% of N showed to be a good alternative of nitrogen source for the growth of elephantgrass. The collagen provided answers for the productivity of the bean plants similar to those of conventional manuring, presenting high mineralization rates yet.

* Guidance Committee: Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA (Adviser), João José Granate de Sá e Melo Marques – UFLA (Co-Adviser)

1 INTRODUÇÃO

A utilização de rejeitos da indústria do couro *wet blue*, como fonte de N para as plantas, tem o objetivo de proporcionar uma menor utilização de fertilizantes convencionais e um menor acúmulo de resíduos em aterros sanitários. Dentre os nutrientes essenciais para as plantas, destaca-se o nitrogênio, presente em quantidades significativas no couro. Os fertilizantes à base de N são aqueles mais caros, pois, para a sua formação, são necessárias diversas reações químicas, as quais necessitam de muita energia, sendo, portanto, um processo oneroso (Malavolta, 1980).

Assim, estudos sobre a caracterização dos rejeitos da indústria do couro, bem como sobre a viabilidade do uso desses resíduos como fonte alternativa de N para as plantas, são de grande interesse para a exploração agrícola. Além disso, a avaliação do efeito residual da adubação é fundamental para o manejo da fertilidade do solo na produção de culturas anuais. Como são escassas informações sobre o efeito residual de rejeitos provenientes da indústria do couro, há necessidade de se estudar seus efeitos sobre o sistema solo-planta, com a finalidade de racionalizar o uso desses insumos.

No presente trabalho, objetivou-se avaliar os efeitos do colágeno sobre a produção de matéria seca, teor e acúmulo de N, em plantas de capim-elefante e feijão, em condições de casa de vegetação. Procurou-se identificar o efeito imediato (capim-elefante) e o possível efeito residual (feijão) do N do colágeno. Objetivou-se também determinar a taxa de mineralização líquida de N em solo e avaliar a lixiviação de Cr quando adubado com colágeno e adubo mineral.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Caracterização do solo e dos materiais

Os estudos foram conduzidos no laboratório Central de Análises e Prospecção Química (CAPQ) do Departamento de Química e em casa de vegetação do Departamento de Ciência do Solo, ambos da Universidade Federal de Lavras, no período de fevereiro de 2005 a julho de 2006. Foram utilizadas amostras da camada superficial de solo (0-0,2 m) (Latosolo Vermelho-Amarelo distrófico típico textura argilosa) coletado no município de Juiz de Fora, MG, o qual foi caracterizado, física e quimicamente, conforme Embrapa (1997).

Os materiais estudados foram rejeitos de couro *wet blue*, na forma de serragem da Curtidora Nunes Ltda., localizada na região de Divinópolis, MG, que foram tratados para a remoção do cromo (colágeno) e analisados quanto ao teor de macro, micronutrientes e metais pesados, segundo metodologia descrita no capítulo 2 deste trabalho.

Foram feitos dois cultivos, o primeiro com o capim-elefante (*Pennisetum purpureum* Schum) cv. Napier para avaliar a capacidade do material como fonte de N e o segundo com feijão (*Phaseolus vulgaris* Lineau) cv. Talismã, para verificar o efeito residual do nitrogênio aplicado no primeiro cultivo.

2.2 Delineamento experimental e tratamentos

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com 3 repetições, sendo constituído de 4 doses de colágeno e 3 tratamentos adicionais, perfazendo um total de 21 parcelas experimentais. Cada parcela foi constituída de 5 kg de solo acondicionado em vaso, com os tratamentos correspondendo à aplicação de 4, 8, 16 e 32 t ha⁻¹ de colágeno equivalentes a 10, 20, 40 e 80 g vaso⁻¹. Essas doses de colágeno foram aplicadas de acordo com o

teor total de nitrogênio presente no colágeno (~14%), a necessidade da cultura do capim-elefante e a taxa de mineralização média para um composto orgânico (50 % ano⁻¹). A dose de 8 t ha⁻¹ de colágeno (que equivale a 300 mg kg⁻¹ de N mineral) corresponde à dose recomendada para adubações em experimentos em casa de vegetação, conforme descrito por Malavolta (1980). Portanto, as outras doses (4, 16 e 32 t ha⁻¹) correspondem à metade, ao dobro e a quatro vezes da dose recomendada de nitrogênio, respectivamente. Os tratamentos adicionais foram: adicional 1: testemunha - sem adubo e sem rejeito, utilizada como referência; adicional 2: amostra com a adubação convencional do capim-elefante (300 mg kg⁻¹ de N mineral), correspondendo à dose de 8 t ha⁻¹ do colágeno e adicional 3: amostra contendo rejeito de couro *wet blue* (material sem a extração do cromo), sendo este resíduo utilizado apenas na dose de 8 t ha⁻¹.

2.3 Condução e instalação do experimento

No plantio do capim-elefante foi realizada a adubação mineral sendo adicionados, em mg kg⁻¹ de solo, macronutrientes (N: 300 somente no tratamento referente ao adicional 2, 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. e em solução, segundo Malavolta (1980). O nitrogênio (somente no adicional 2) e o potássio foram parcelados em 4 aplicações iguais: no plantio, aos 30, 45 e 75 dias após a implantação das mudas. Por outro lado, o colágeno e o rejeito de couro *wet blue* foram adicionados somente antes do plantio, sendo misturados com o solo contido no vaso (Figura 1). Foram colocadas cinco mudas por vaso e, após o pegamento das mesmas, foi realizado um desbaste, deixando-se apenas uma muda vigorosa por vaso.



Frascos coletores
Para o lixiviado

FIGURA 1 Vista da instalação do experimento

Aos 53 dias após o plantio, foi feito o primeiro corte para avaliação de matéria seca e análise foliar. A parte aérea (PA) foi lavada em água destilada e deionizada, seca, até peso constante, em estufa de circulação forçada de ar, a 60°C, pesada e moída em moinho tipo Wiley. Efetuou-se a digestão nitroperclórica das amostras, em bloco digestor para determinação do teor de N e Cr no extrato resultante, conforme procedimentos descritos por Malavolta et al. (1997). A determinação dos teores de Cr foi feita por espectrofotometria de absorção atômica e o N, pelo método de Kjeldahl.

O segundo corte do capim-elefante foi realizado aos 115 dias após o plantio da cultura. Após o corte da PA, as raízes foram retiradas dos vasos e foram coletadas amostras de solo. As avaliações realizadas (peso de matéria seca – PA, raízes, bem como medição dos teores de N e Cr nessas partes da planta) foram semelhantes às efetuadas no primeiro corte.

Para a avaliação do efeito residual da aplicação do colágeno ao solo, efetuou-se o cultivo de feijão de forma similar ao cultivo do capim-elefante. Com a análise de solo do primeiro cultivo, aplicaram-se os nutrientes que não se revelaram suficientes para o bom desenvolvimento das plantas, exceto a aplicação do colágeno (que não foi repostado para o cultivo do feijão), além de adubações de cobertura com N (somente no adicional 2) e potássio.

Os cortes da parte aérea e demais partes da planta (grãos e raízes), por ocasião da colheita, além dos demais procedimentos realizados no cultivo do capim, foram também efetuados nesse cultivo.

De posse dos dados de matéria seca, nas diferentes partes das plantas de capim-elefante e feijão e os respectivos teores de N e Cr encontrados nas mesmas, efetuaram-se os cálculos de acúmulo de N e Cr (capim-elefante) e N (feijão) para verificar a quantidade desses elementos encontrada por vaso.

2.4 Análise do teor de Cr no solo e lixiviado

O teor de cromo no solo foi medido por meio de coletas de amostras de solo durante o cultivo de capim-elefante, por ocasião do plantio, primeiro e segundo (colheita) cortes e o do feijão, por ocasião do plantio e colheita. Para tal, 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).

O teor de cromo no lixiviado foi acompanhado, durante os dois cultivos, por meio de coletas feitas, duas vezes por semana, em frascos coletores acoplados a mangueiras que saíam de cada vaso (Figura 1) e posterior leitura em um espectrofotômetro de absorção atômica em chama de ar-acetileno (Varian AA-175 series).

2.5 Análises estatísticas

Os dados obtidos nos dois cultivos referentes à produção de matéria seca, teor e acúmulo de N e Cr foram submetidos à análise de variância e, como ocorreram diferenças significativas pelo teste F, análises de regressão foram realizadas com o auxílio do programa estatístico Sisvar (Ferreira, 2000). Os modelos para ajuste das equações foram escolhidos com base no coeficiente de determinação e na sua significância ($P < 0,05$).

2.6 Mineralização do colágeno

A taxa de mineralização de N do colágeno foi avaliada em amostras de horizonte A de um Latossolo Vermelho distroférico típico muito argiloso, localizado em Lavras, MG. As amostras foram coletadas na profundidade de 0-0,2 m. O solo seco e peneirado (peneira de 2 mm) foi encaminhado para análise de fertilidade. Com base nos resultados, foi feita a calagem pelo método da saturação por bases (CFSEMG, 1999), cerca de 30 dias antes do experimento, simulando a preparação do solo para um plantio.

Foram utilizados frascos plásticos, com furos nas tampas (Figura 2), para que permitisse troca gasosa com o ambiente, os quais continham 200g de solo e foram mantidos em ambiente escuro à temperatura ambiente. A umidade foi mantida em 50% do volume total de poros e o tempo de experimento foi de 216 dias (Metodologia descrita por Lisboa, 2004).

O arranjo experimental foi o inteiramente casualizado, com cinco repetições, sendo constituído de 2 doses de colágeno (4 e 8 t ha⁻¹) e 2 dos tratamentos adicionais (adicional 1: testemunha - sem adubo e sem resíduo sendo utilizada como referência e adicional 3: rejeito de couro *wet blue*, sem a extração do cromo, apenas na dose de 8 t ha⁻¹), somando o total de 20 parcelas experimentais. O adicional 2 foi utilizado apenas no plantio de capim-elefante e feijão, pois se trata da adubação com N mineral.



FIGURA 2 Montagem do experimento de mineralização

As análises dos teores de NO_3^- e NH_4^+ (Bremmer, 1965) no solo foram realizadas aos 8, 16, 24, 40, 75, 126, 162 e 216 dias de incubação.

Os valores da taxa de mineralização e dos teores de N total, para o adicional 3 e para os tratamentos 4 e 8 t ha^{-1} de colágeno, foram calculados descontando-se os valores obtidos para o adicional 1, utilizando-se a equação de Stanford & Smith, 1972, apresentada por Lisboa, 2004 (Equação 1).

$$\text{Taxa de mineralização} = \frac{\frac{a}{A} \times 100}{t} \quad \text{Eq. 1}$$

em que: a = quantidade de N liberada do adubo orgânico após t dias;

A = quantidade total de N orgânico aplicado;

t = dias.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Mineralização do colágeno

As curvas das taxas de mineralização e dos teores de N mineralizado, em cada tratamento, durante os 216 dias de incubação estão mostradas na Figura 3. Verifica-se, no tratamento adicional 1 (solo sem adubo e sem colágeno), que houve, nas primeiras semanas, maiores taxas de mineralização e, com o avanço do período de incubação, houve decréscimo da mesma.

As maiores taxas de mineralização no período inicial de incubação podem ser atribuídas à mineralização de parte da FL-MOS (matéria orgânica do solo de fácil decomposição) (Curtin & Wen, 1999, citados por Lisboa, 2004), restando, após a degradação desses compostos orgânicos, os resíduos orgânicos de alta estabilidade e de decomposição mais lenta (Mielniczuck et al., 2003, citados por Lisboa, 2004)

No tratamento referente ao adicional 3, resíduo de couro *wet blue*, observa-se que ocorreu imobilização em quase todo o período do experimento, principalmente nos primeiros 40 dias. Isso indica que esse material não sofreu mineralização, mostrando que a presença do cromo dificulta a degradação do couro *wet blue*.

Nos tratamentos em que foi aplicado o colágeno (4 e 8 t ha⁻¹), o comportamento foi bem similar em relação à taxa de mineralização (Figura 3a), uma vez que são apenas diferentes doses do mesmo material (colágeno), diferindo apenas na quantidade de N mineralizado (Figura 3b). Os tratamentos 4 e 8 t ha⁻¹ apresentaram elevada taxa de N mineralizado no período em que grande parte das culturas requer maior quantidade de N (~ 30-45 dias após plantio) (Yoshida (1981)). As taxas de mineralização de N para o colágeno mostram que, mesmo para longos períodos, a mineralização de N continua em

quantidades significativas, mostrando que o material é uma potencial fonte de N mineral para as plantas.

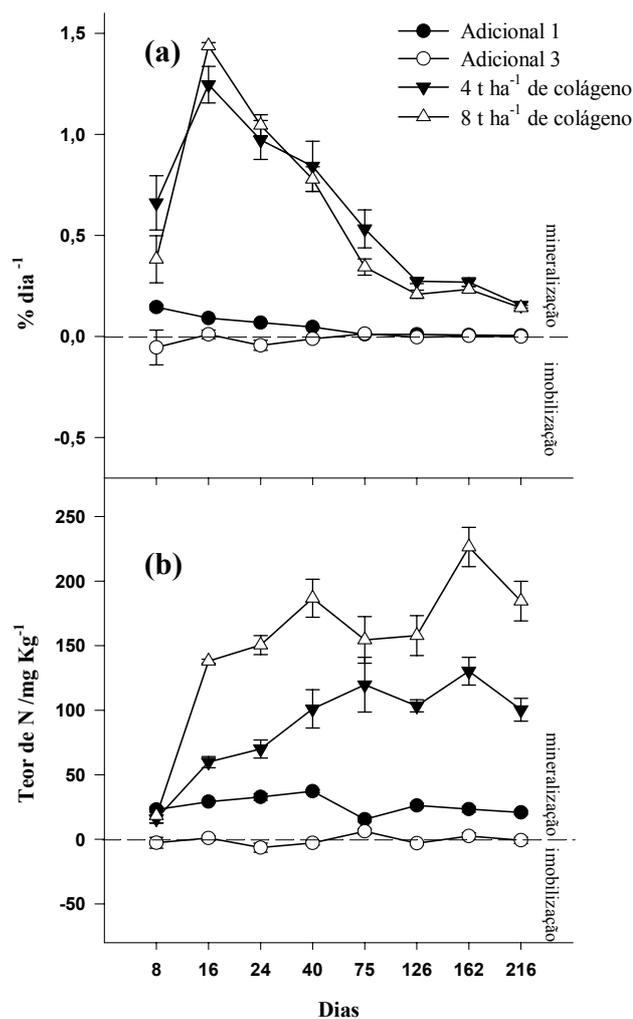


FIGURA 3 Taxa de mineralização (a) e quantidade de N ($\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$) mineralizado (b) para os diferentes tratamentos, durante 216 dias. Valores com erro padrão da média de cinco repetições. Adicional 1: solo sem adubo e sem colágeno. Adicional 3: rejeito de couro *wet blue*.

3.2 Produtividade de capim-elefante e feijão

Na avaliação da produção de matéria seca de capim-elefante e do efeito residual do colágeno ao feijoeiro, detectou-se, pelo teste de F, da análise de variância, um efeito altamente significativo ($P \leq 0,00001$) das doses do colágeno. Resultados semelhantes foram obtidos para os tratamentos adicionais empregados sobre a produção de matéria seca de parte aérea, por ocasião do 1º e 2º cortes e raízes das plantas de capim-elefante e de parte aérea, vagem, grãos e raízes de plantas de feijoeiro.

Para o capim-elefante, verificou-se, no 1º corte, uma redução na produção de matéria seca com o incremento das doses do colágeno (Figura 4a). Quando o solo foi tratado com o rejeito de couro *wet blue* (adicional 3), observou-se uma baixa produção, inferindo-se que não houve mineralização de N vindo desse material. No 2º corte, a máxima produção de matéria seca (Figura 4b) da parte aérea (folha + colmos) atingiu $\sim 33 \text{ g vaso}^{-1}$, na dose de $\sim 16 \text{ t ha}^{-1}$ de colágeno, com peso semelhante ao encontrado no 1º corte, quando se aplicaram 4 e 8 t ha^{-1} . O fornecimento de 8 t ha^{-1} (do 1º corte) também resultou em altas produções de matéria seca nesse 2º corte (aproximadamente $29,5 \text{ g vaso}^{-1}$), próximo, inclusive, da máxima produção atingida. Infere-se, com esses resultados, que o N vindo do colágeno disponibilizou o nutriente de uma forma mais lenta.

Com relação aos tratamentos adicionais (2º corte), verifica-se que a aplicação do N mineral (adicional 2) foi próxima à das aplicações de 8 e 16 t ha^{-1} de colágeno (Figura 4b). Ressalta-se, porém, que foi realizada, nesse 2º corte, uma nova aplicação de N vindo do adubo mineral, portanto, não se trata de efeito residual. Já o colágeno não foi aplicado nesse 2º corte, tratando de efeito residual e mostrando, desse modo, que o mesmo constituiu uma boa fonte de nitrogênio para a cultura. Resultados semelhantes foram obtidos quando se utilizou lodo de curtume na cultura do milho, evidenciando o efeito do

suprimento de N às plantas (Ferreira, 1998). Os demais adicionais (1- solo sem adubo e sem colágeno e 3- rejeito de couro *wet blue*) proporcionaram as menores produções, sendo inferiores às do 1º corte.

Na Figura 4c estão ilustrados os efeitos das doses de N contidas no colágeno, bem como dos tratamentos adicionais sobre a produção de matéria seca de raiz. Observou-se máxima produção de 62 g vaso⁻¹ de matéria seca na dose correspondente a 8 t ha⁻¹ de rejeito. Por meio dos resultados de matéria seca, tem-se uma indicação do fornecimento de nitrogênio pelo colágeno.

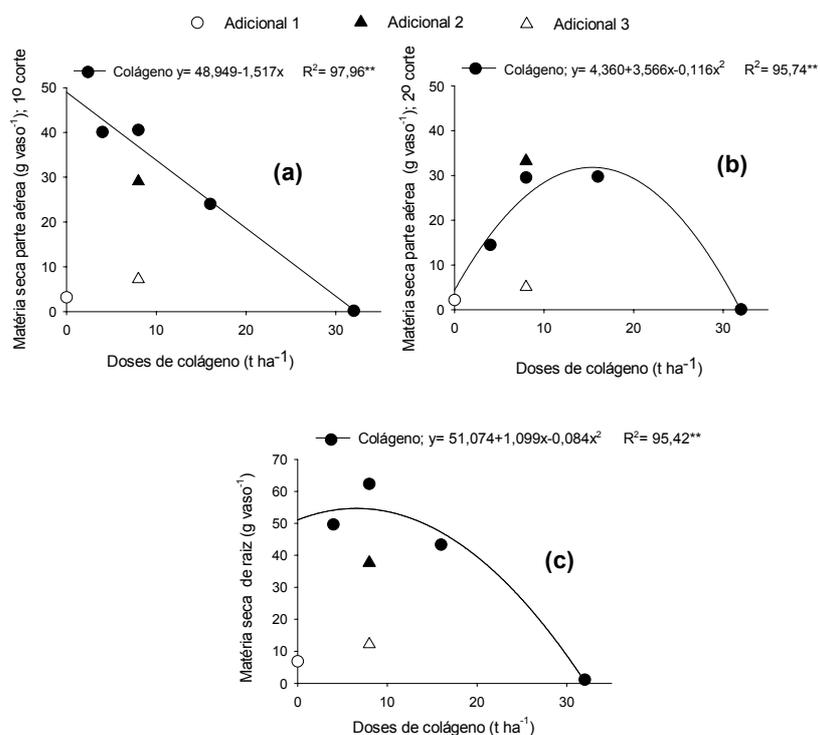


FIGURA 4 Produção de matéria seca da parte aérea, por ocasião do 1º (a) e 2º (b) cortes e de raiz (c) em plantas de capim-elefante, sob influência dos tratamentos estudados. Adicional 1: solo sem adubo e sem colágeno; adicional 2: adubação com N mineral e adicional 3: rejeito de couro *wet blue*.

A Figura 5 mostra fotos das plantas de capim-elefante para os três tratamentos: (5a) rejeito de couro *wet blue* (adicional 3), (5b) adubação com N mineral (adicional 2), e (5c) colágeno (rejeito de couro após tratamento para retirada de cromo). Verifica-se, pela Figura 5a, um menor crescimento e perfilhamento das plantas de capim-elefante supridas com o rejeito de couro *wet blue*. Nota-se, também, um crescimento semelhante das plantas supridas com a adubação convencional (Figura 5b) com as plantas supridas com o colágeno, na dose de 8 t ha⁻¹ (Figura 5c), aos 53 dias após o plantio.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 5 Fotos das plantas de capim-elefante para os três tratamentos: (5a) rejeito de couro *wet blue* (adicional 3); (5b) adubação com N mineral (adicional 2), e (5c) colágeno (rejeito de couro após tratamento para retirada de cromo), aos 53 dias após o plantio.

No cultivo do feijão, para verificar o N residual, observaram-se, nas menores doses do colágeno (4 e 8 t ha⁻¹), menores massas secas de parte aérea produzidas. Ressalta-se que, no primeiro cultivo com capim-elefante, essas doses foram, de maneira geral, as que proporcionaram as maiores produções de biomassa. O fato de essas doses apresentarem menores produções no cultivo do feijão era esperado, uma vez que o N é um dos elementos mais extraídos pelas culturas (Malavolta et al., 1980). Para a produção de matéria seca de parte aérea, observou-se uma resposta quadrática negativa à aplicação do colágeno, tendo a aplicação de 16 t ha⁻¹ proporcionado maior produção para essa variável. Salienta-se que o fato da adubação convencional (adicional 2) ter proporcionado a maior produção de matéria seca de PA, foi devido à sua nova aplicação nesse cultivo de feijão na forma de (NH₄)₂SO₄ e NH₄NO₃, não se tratando, portanto, de efeito residual (Figura 6).

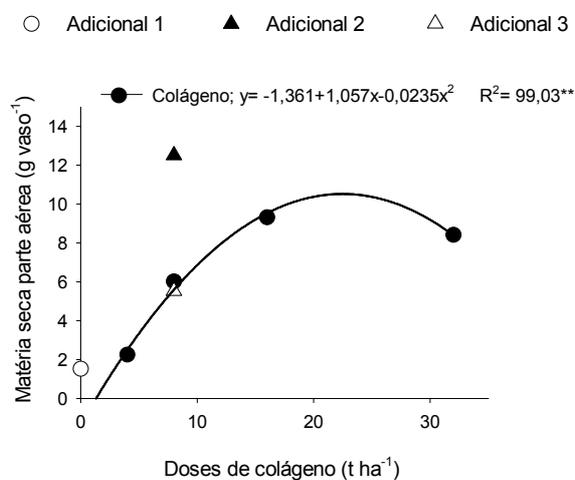


FIGURA 6 Produção de matéria seca da parte aérea em plantas de feijoeiro, sob influência dos tratamentos estudados - efeito residual do colágeno. Adicional 1: solo sem adubo e sem colágeno; adicional 2: adubação com N mineral; adicional 3: rejeito de couro *wet blue*.

De maneira geral, a tendência de produção de matéria seca de vagens, grãos e raízes foi semelhante à de parte aérea (Figuras 7 e 8, respectivamente). Notou-se que, mesmo o tratamento com rejeito de couro *wet blue* (adicional 3: couro sem o tratamento prévio de extração de Cr) apresentou uma certa disponibilidade às plantas nesse cultivo com feijão, o que não foi observado no cultivo com capim-elefante (Oliveira, 2006- no prelo). Talvez, a condição do experimento em casa de vegetação, com uma distribuição do sistema radicular (volume e profundidade) mais uniforme, garanta um maior aproveitamento do elemento pelas raízes, uma vez que ele está mais disponível, devido a uma maior mineralização no 2º cultivo, quando comparado com o 1º cultivo, em que não houve mineralização.

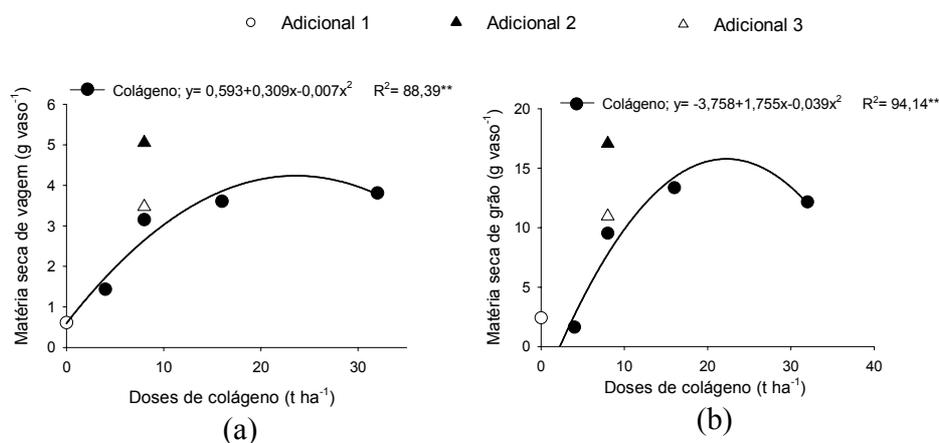


FIGURA 7 Produção de matéria seca de vagens e grãos em plantas de feijoeiro, sob influência dos tratamentos estudados - efeito residual do colágeno. Adicional 1: solo sem adubo e sem colágeno; adicional 2: adubação com N mineral, e adicional 3: rejeito de couro *wet blue*.

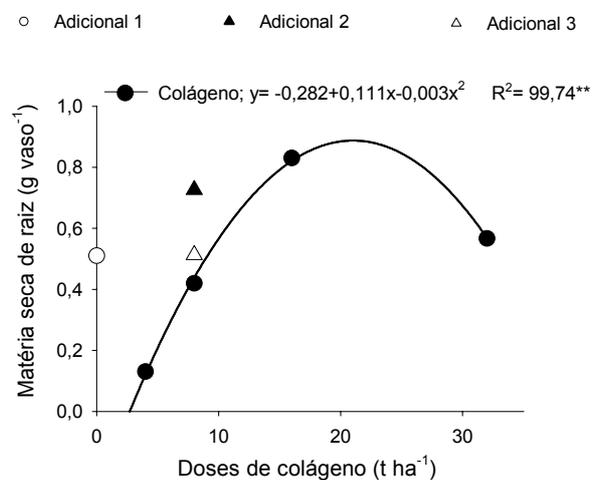


FIGURA 8 Produção de matéria seca de raízes em plantas de feijoeiro, sob influência dos tratamentos estudados- efeito residual do colágeno. Adicional 1: solo sem adubo e sem colágeno; adicional 2: adubação com N mineral, e adicional 3: rejeito de couro *wet blue*.

Na Figura 9 são mostradas fotos das plantas do feijoeiro para os três tratamentos: (9a) rejeito de couro *wet blue* (adicional 3); (9b) adubação com N mineral (adicional 2) e (9c) colágeno (rejeito de couro após tratamento para retirada de cromo). Verifica-se, pela Figura 9a, um menor crescimento das plantas de feijão supridas com o rejeito de couro *wet blue*. Nota-se também um crescimento semelhante das plantas supridas com a adubação convencional (efeito não residual) (Figura 9b) com as plantas supridas com o colágeno na dose de 16 t ha⁻¹ (efeito residual), (Figura 9c), aos 44 dias após o plantio.

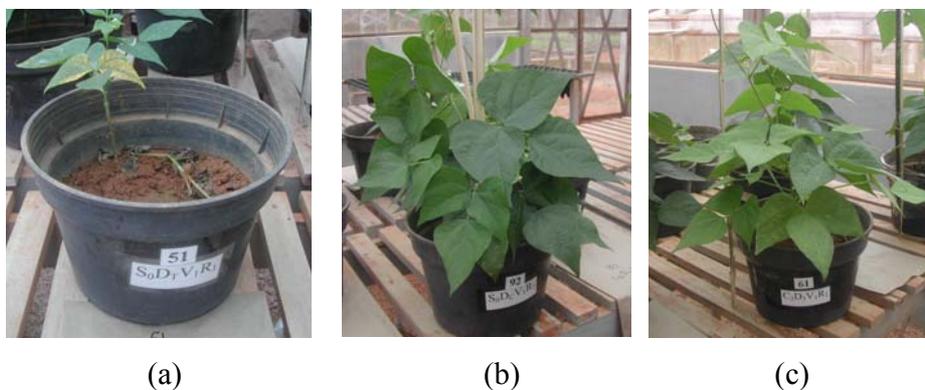


FIGURA 9 Fotos das plantas de feijoeiro para os três tratamentos: (9a) rejeito de couro *wet blue* (adicional 3), (9b) adubação com N mineral (adicional 2) e (9c) colágeno (rejeito de couro após tratamento para retirada de cromo), aos 44 dias após o plantio.

3.3 Teores e acúmulo de N em capim-elefante e feijão

As doses de colágeno aplicadas, bem como os tratamentos adicionais, exerceram efeitos significativos nos teores e acúmulos de N na matéria seca de plantas de capim-elefante (1º e 2º cortes) e feijão ($P \leq 0,00001$). Efeito significativo também foi observado para os tratamentos adicionais (Figuras 10 e 11). Para os teores e acúmulo de N na parte aérea do capim-elefante, observou-se resposta quadrática negativa para as doses do colágeno. As plantas supridas com o rejeito de couro *wet blue* (baixa mineralização) e as plantas controle (adicional 1) apresentaram os menores teores de N na matéria seca de parte aérea. Percebeu-se que, quando o N não foi adicionado ao solo, as plantas de capim-elefante continham um teor médio de $12,8 \text{ g kg}^{-1}$, e com o rejeito de couro *wet blue*, o teor estava em torno de $10,6 \text{ g kg}^{-1}$, estando abaixo dos teores considerados adequados, que são de $15\text{-}25 \text{ g kg}^{-1}$, para o capim-elefante conforme Malavolta et al. (1997). A utilização de 4 e 8 t ha^{-1} de colágeno e a adubação convencional com N mineral proporcionaram concentrações de

nitrogênio adequadas para um bom desenvolvimento das plantas de capim-elefante. No entanto, nas doses 16 e 32 t ha⁻¹, os teores estavam bem acima dos propostos. No 2º corte, notou-se que o tratamento referente à dose de 16 t ha⁻¹ e ao da adubação convencional (adicional 2) se encontravam dentro da faixa adequada. É importante ressaltar, novamente, que o nitrogênio da adubação convencional foi repostado no 2º corte.

Por ocasião do 1º corte, observou-se que o tratamento com a adubação convencional (adicional 2) forneceu acúmulo próximo, mas inferior ao da dose de 4 t ha⁻¹. No 2º corte, os acúmulos de N foram inferiores aos do primeiro. Isso mostra que, apesar de não ser necessária a utilização de parcelamentos quando se utiliza o colágeno, o mesmo deverá ser repostado quando um segundo cultivo for instalado, no entanto, utilizando quantidades menores que as iniciais, devido ao efeito residual. Com relação aos adicionais no 2º corte, nota-se que a adubação convencional proporcionou os maiores acúmulos de N, porém, ressalta-se que o N mineral foi repostado, o que não ocorreu para os tratamentos com colágeno.

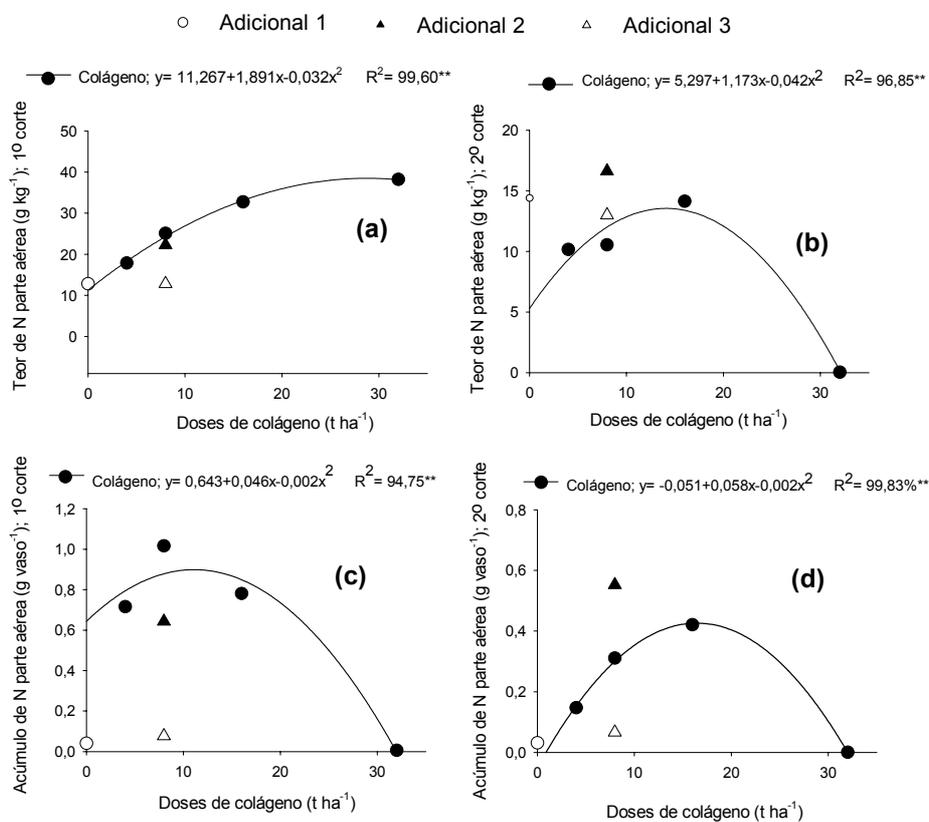


FIGURA 10 Teores e acúmulo de N na matéria seca de parte aérea, por ocasião do 1º (a, c) e 2º (b, d) cortes, respectivamente, em plantas de capim-elefante, sob influência dos tratamentos estudados. Adicional 1: solo sem adubo e sem colágeno, adicional 2: adubação com N mineral e adicional 3- rejeito de couro *wet blue*.

No cultivo do feijão, assim como para o capim-elefante, observou-se resposta quadrática negativa frente às doses do colágeno para os teores e acúmulo de N na parte aérea (Figura 11).

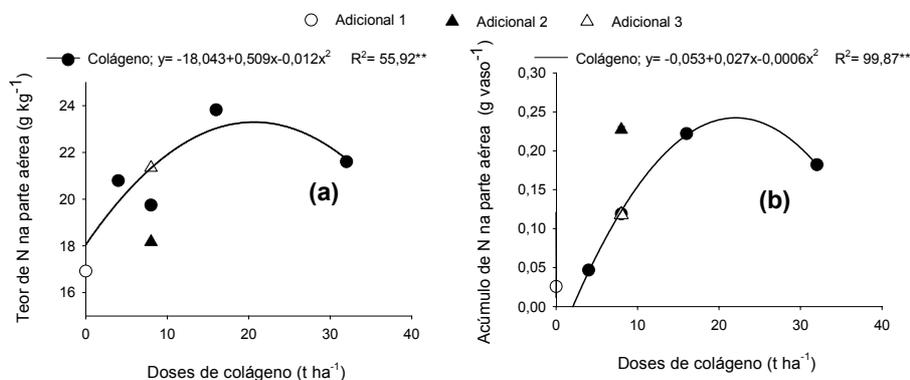


FIGURA 11 Teor (a) e acúmulo (b) de N na matéria seca de parte aérea em plantas de feijoeiro sob influência dos tratamentos estudados-efeito residual do colágeno. Adicional 1: solo sem adubo e sem colágeno, adicional 2: adubação com N mineral e adicional 3: rejeito de couro *wet blue*.

De maneira geral, as plantas supridas com o colágeno, adubação convencional, rejeito de couro *wet blue* e testemunha absoluta estavam abaixo dos teores foliares considerados adequados, que são de 30-50 g kg⁻¹, conforme Malavolta et al. (1997) para o feijão, por ocasião da floração. Deve-se ressaltar que, além de os dados mostrados serem referentes à parte aérea, portanto, também incluem os caules, que possuem menor teor de N se comparados às folhas. Os dados são da época de colheita (final do ciclo), portanto, justificam esses menores teores na parte aérea, uma vez que grande parte do N é translocado das folhas para os grãos. É na fase inicial que ocorre a maior absorção, ocorrendo, com o decorrer do ciclo, a redistribuição de nitrogênio para os órgãos vegetativos mais novos e reprodutivos, fazendo com que as diferenças na parte aérea, mesmo com os diferentes tratamentos sejam minimizadas (Malavolta, 1980). Nesse cultivo, os teores de N foram inferiores ao do cultivo de capim-elefante. É pertinente comentar que, no cultivo do capim-elefante, as

doses 16 e 32 t ha⁻¹ estavam com teores bem acima dos propostos; já no cultivo feijão, essas apresentaram teores próximos ao da adubação convencional (N mineral).

Notou-se que a aplicação de 16 e 32 t ha⁻¹ de rejeito para o capim-elefante proporcionou maiores teores de N na parte aérea da cultura subsequente (feijoeiro), indicando efeito residual da adubação nessas doses. O mesmo resultado foi observado para as doses de 4 e 8 t ha⁻¹, porém, em menores proporções.

O acúmulo de N na parte aérea exprime bem o comportamento dos teores encontrados na parte aérea das plantas de feijoeiro, em relação às doses de colágeno, bem como dos tratamentos adicionais. O acúmulo de N foi mais dependente da matéria seca de parte aérea produzida que dos teores encontrados, uma vez que o incremento dos mesmos não foi tão elevado, exceto para o do adicional 2. Maiores acúmulos foram observados para o adicional 2 (adubação convencional) e para o colágeno com a aplicação de 16 t ha⁻¹.

3.4 Teores e acúmulo de Cr em capim-elefante

Uma vez que nem todo o Cr do colágeno é removido no processo de extração, tornam-se necessários estudos para verificar o efeito desse Cr remanescente.

Os teores de Cr na parte aérea das plantas, referentes ao 1º e 2º cortes, também foram significativamente afetados ($P < 0,00001$) pelos tratamentos e doses aplicadas. As análises de regressão entre os teores e acúmulos de Cr nas plantas, em função das doses do colágeno aplicadas, revelaram um comportamento quadrático na maioria dos casos (Figura 12).

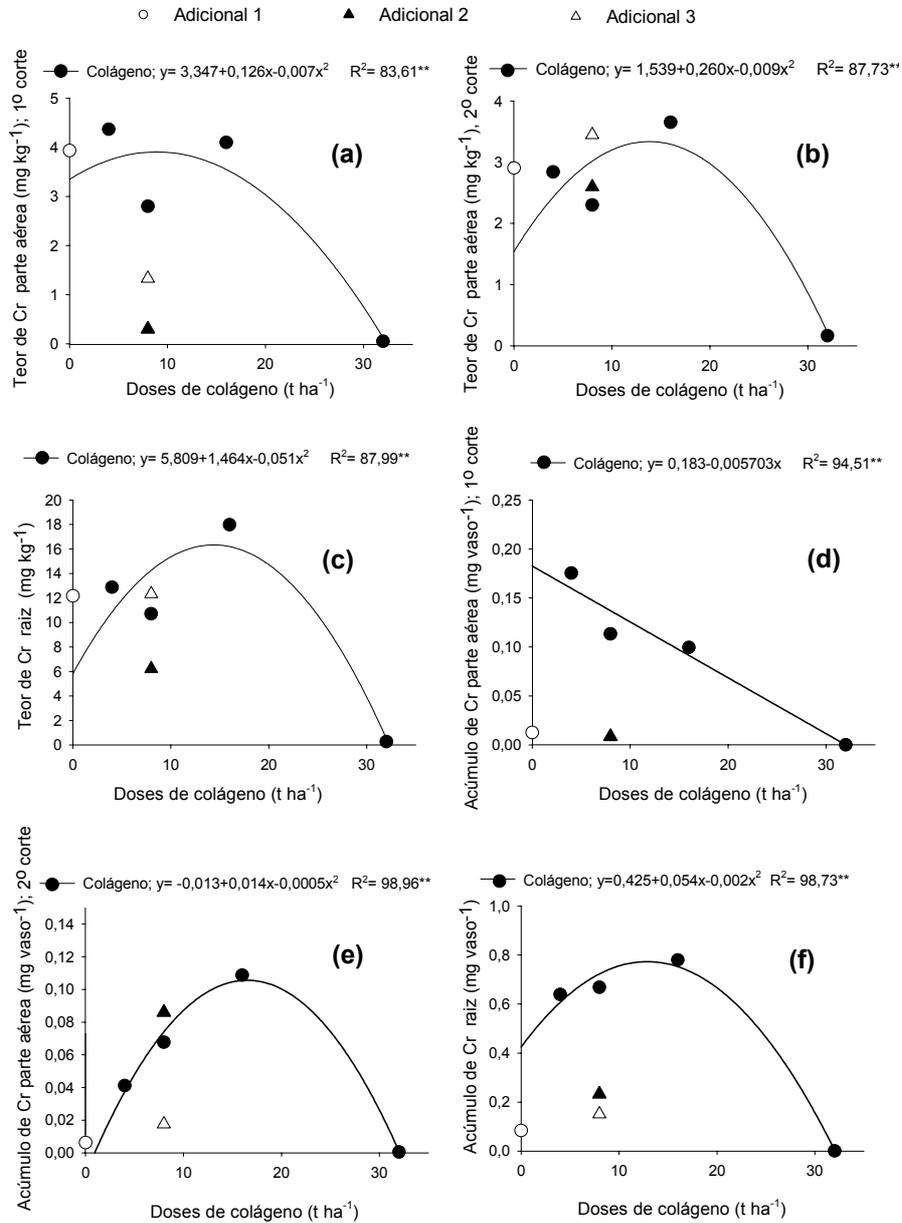


FIGURA 12 Teores e acúmulo de Cr na matéria seca de parte aérea, por ocasião do 1^o (a, d) e 2^o (b, e) cortes e de raiz (c, f), respectivamente, em plantas de capim-elefante. Adicional 1: solo sem adubo e sem colágeno, adicional 2: adubação com N mineral e adicional 3: rejeito de couro *wet blue*.

Com relação aos tratamentos adicionais, no 1º corte, os teores encontrados na testemunha (adicional 1) foram bem próximos aos encontrados nas doses 4 e 16 t ha⁻¹. Na dose de 32 t ha⁻¹, os teores estavam bem baixos, pois não houve crescimento de plantas, nem de parte aérea nem de raízes, possivelmente pela grande quantidade de colágeno aplicada. Comportamento semelhante ao do 1º corte foi também observado nesse 2º. Ressalta-se que os teores se encontravam mais baixos que no 1º corte, exceção feita para o rejeito de couro *wet blue*, que disponibilizou mais Cr nesse 2º corte, sugerindo um início de mineralização. Os teores de Cr na testemunha (adicional 1: solo natural, já continha Cr) estavam próximos aos da adubação convencional (adicional 2) e aos das doses referentes a 4 e 8 t ha⁻¹. Observou-se que os teores de Cr encontrados não atingiram a faixa considerada como excessiva ou tóxica em folhas maduras (5-30 mg kg⁻¹), citada por Kabata-Pendias & Pendias (2001).

Sarruge (1976), em extensa revisão sobre o Cr em plantas, menciona que, na literatura, existem evidências de que o crescimento de alface foi, algumas vezes beneficiado pela aplicação de 0,1 mg kg⁻¹. Além disso, pequenas quantidades de Cr na forma de cromita, óxido ou fosfato, aumentaram a produção de todas as plantas tratadas. Formas mais solúveis foram benéficas em baixas concentrações e tóxicas nas altas. Para o milho, o efeito estimulante do sulfato crômico foi na concentração de 0,5 mg kg⁻¹. O efeito tóxico, observado em diferentes espécies quando a solução nutritiva continha mais de 5 mg kg⁻¹, mostrou-se no mau desenvolvimento das raízes e na coloração vermelho-pardacenta das folhas. No presente estudo, não foram observados, nas raízes nem nas folhas, esses sintomas visuais de toxidez.

Ferreira (1998) observou que a adição de cromo mineral (Cr³⁺), juntamente com lodo de curtume em quantidade adequada para atingir pH 6, também não afetou o crescimento da parte aérea de plantas de milho e soja.

Conforme Teixeira (1981), o Cr^{3+} é pouco tóxico para as plantas, sendo facilmente imobilizado no solo e pouco absorvido pelas plantas.

O acúmulo de Cr, por ocasião do 1º corte, apresentou uma resposta linear negativa à adição do colágeno, muito provavelmente pela menor produção de matéria seca nas maiores doses. Os menores acúmulos de Cr foram observados no tratamento adicional 2, referente à adubação convencional e também no rejeito *wet blue* e testemunha; nestes dois últimos, o menor acúmulo foi acompanhado de menor produção de matéria seca. O acúmulo de Cr na parte aérea no 2º corte (Figura 11e) seguiu a mesma tendência de produção de matéria seca, sendo, portanto, uma consequência da mesma. Notam-se, no 2º corte, acúmulos de Cr bem menores que no 1º, exceção feita para o tratamento com a adubação convencional, que apresentou acúmulo próximo ao da dose de 16 t ha^{-1} de colágeno.

Os teores e o acúmulo de Cr nas raízes das plantas foram mais elevados que os encontrados na parte aérea (Figura 11c e 11f, respectivamente). Kabata-Pendias & Pendias (2001) comentam que maiores teores de Cr são, geralmente, encontrados nas raízes, seguidas das folhas e/ou parte aérea e menores nos grãos. Observa-se que, apesar de menores acúmulos de Cr nas raízes nos tratamentos contendo o rejeito de couro *wet blue* e testemunha, os mesmos não resultaram em maior desenvolvimento de parte aérea; já nas doses de 8 e 16 t ha^{-1} de colágeno, observaram-se maiores acúmulos de Cr nas raízes, mas não foram suficientes para afetar a produção de matéria seca dos mesmos. De fato, Kabata-Pendias & Pendias (2001) descrevem trabalhos em que a translocação das raízes para a parte aérea foi limitada, devido à propensão de o Cr^{3+} se ligar às paredes celulares das raízes. Aparentemente, os tecidos das raízes não são capazes de estimular a redução do Cr^{3+} para o prontamente solúvel Cr^{2+} . Também a fácil conversão do Cr^{+6} solúvel a Cr^{3+} , nas condições normais do solo, é de grande importância, sendo responsável pela baixa disponibilidade do Cr às plantas.

3.5 Análise do teor de Cr no solo, em função dos tratamentos

As doses de colágeno, bem como os tratamentos adicionais, influenciaram significativamente a quantidade de Cr recuperado pelo extrator Mehlich-1, nas diferentes épocas de coleta ($P \leq 0,00001$) para o capim-elefante e feijão. Conforme Alloway (1990), o teor “total” de cromo, na maioria dos solos, está situado entre 5 e 1.000 mg kg⁻¹, sendo o teor médio mundial em solos em torno de 50 mg kg⁻¹. Observou-se que, mesmo na dose referente a 32 t ha⁻¹ do colágeno, os teores estavam abaixo do valor médio comum (Figura 13), ressaltando-se que os teores encontrados pelo Mehlich-1 não são teores totais.

Observou-se que esse extrator foi capaz de detectar o aumento nas quantidades extraídas de Cr, com o incremento das doses do resíduo (Figura 13). A extração em Mehlich-1 é uma solução feita com ácidos diluídos e sua extração indica a fração dos metais ligada à fase sólida do solo, mas, ainda assim, biodisponível (De Fillipo & Ribeiro, 1997). Porém, foram observadas baixas correlações entre o teor e acúmulo de Cr (capim-elefante) em diferentes épocas de coleta com o extrator testado (Tabela 1), mostrando uma dificuldade de se prever a fitodisponibilidade desse elemento por meio de extrações simples.

Comportamento semelhante foi descrito por Mattiazo et al. (2001) que comentaram que nenhuma das soluções ácidas, tal como Mehlich-1, testadas para prever a fitodisponibilidade de Cr em solos tratados com biossólidos ou outros resíduos contendo metais, mostrou-se conclusiva nessa previsão. Entretanto, André (1997) comparou a eficiência dos métodos Mehlich-1, Mehlich-3, HCl 0,1 mol L⁻¹ e KH₂PO₄ 1 mol L⁻¹ em extrair Cr de solos tratados com sais inorgânicos e resíduo de curtume e encontrou um coeficiente de correlação altamente significativo (0,99) quando o Mehlich-1 foi utilizado.

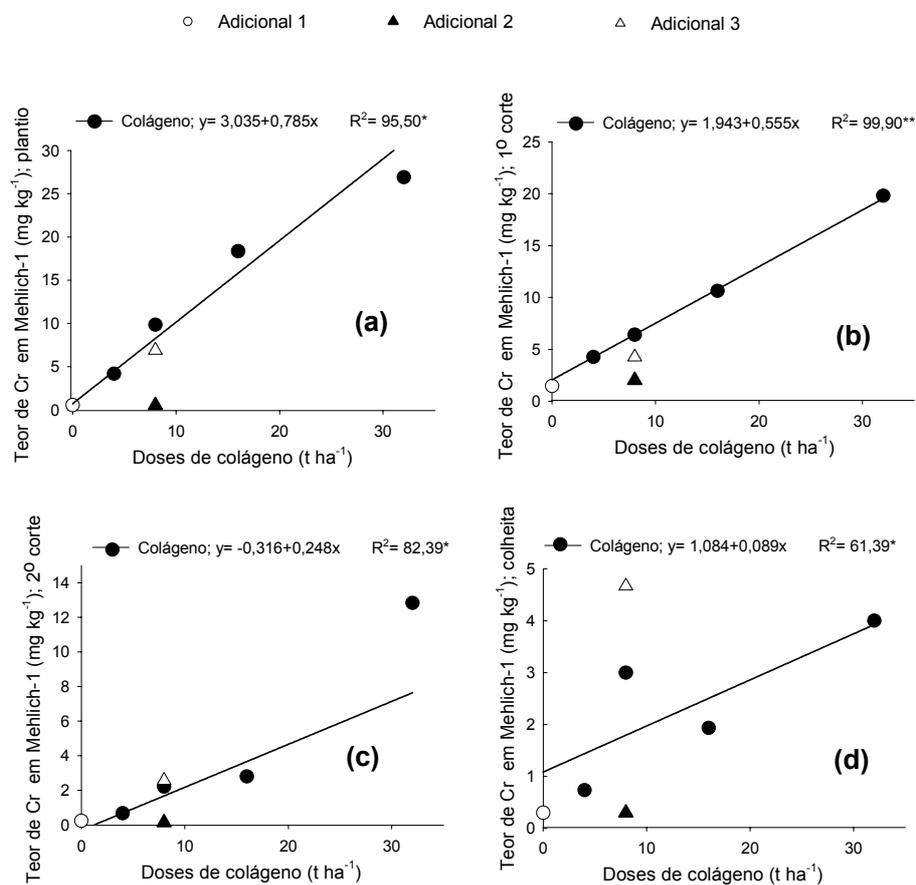


FIGURA 13 Teores de cromo no solo, em Mehlich-1 (a- plantio capim-elefante), (b- 1º corte capim-elefante), (c- 2º corte capim-elefante e plantio feijão) (d- colheita feijão), sob influência dos tratamentos estudados. Adicional 1: solo sem adubo e sem colágeno, adicional 2: adubação com N mineral e adicional 3: resíduo *wet blue*.

TABELA 1 Coeficientes de correlação linear simples de Pearson entre os teores de Cr no solo extraído por Mehlich-1 e os teores e acúmulos de Cr na parte aérea no primeiro e segundo corte do capim-elefante e teor e acúmulo de Cr, nas raízes de capim-elefante.

	Por ocasião do plantio
	Mehlich-1
Teor de Cr- parte aérea 1º corte	0,11**
Acúmulo Cr- parte aérea 1º corte	0,70**
Por ocasião do 1º corte	
Teor de Cr- parte aérea 2º corte	-0,71**
Teor de Cr- raiz 2º corte	-0,46*
Acúmulo Cr- parte aérea 2º corte	-0,16ns
Acúmulo Cr- raiz 2º corte	-0,09ns

** Significativo a 1%

*Significativo a 5%

ns - não significativo

3.6 Análise do teor de Cr no lixiviado

Na Figura 14 estão mostradas as concentrações de Cr obtidas nos lixiviados, em função do volume percolado nos tratamentos: adicional 1 (solo sem adubo e sem colágeno), adicional 2 (adubação com N mineral), adicional 3 (rejeito de couro *wet blue*), 4 t ha⁻¹ e 8 t ha⁻¹ de colágeno.

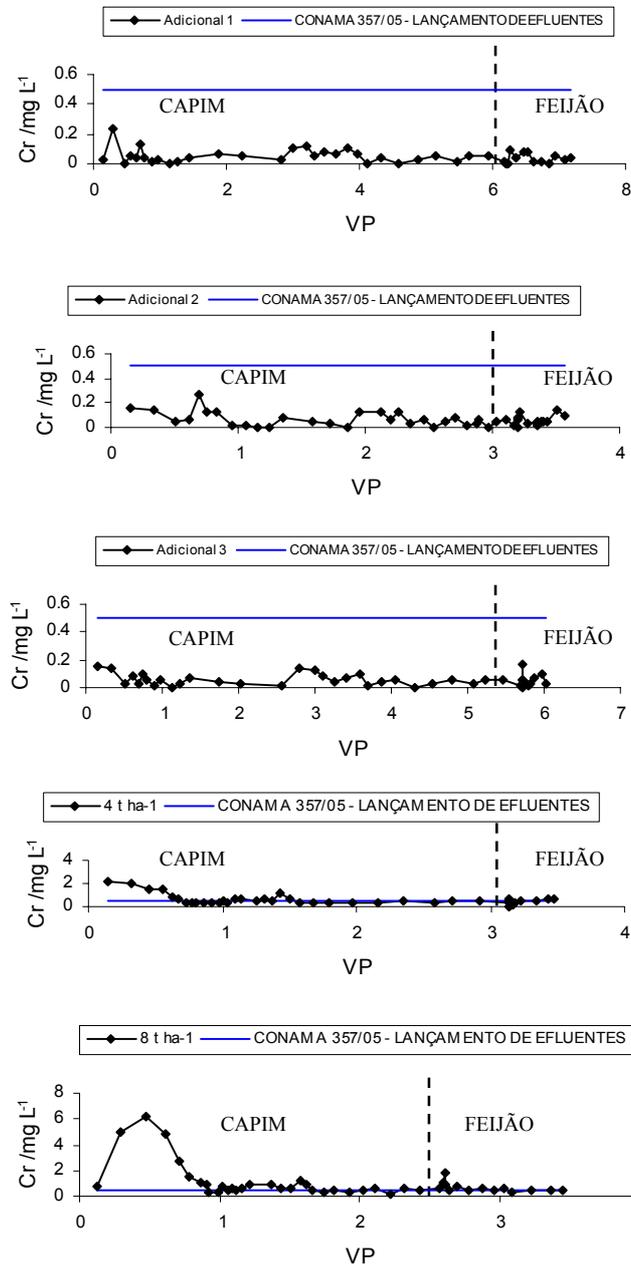


FIGURA 14 Lixiviação de Cr nos diferentes tratamentos, em contraste com o máximo permitido pela resolução Conama 357/05

Verifica-se, pela Figura 14, de maneira geral, para os tratamentos (4 e 8 t ha⁻¹ de colágeno) que, no início da percolação, a lixiviação de Cr foi mais alta, tendendo a diminuir próximo a 1 volume de poros. A partir disso, houve uma tendência de pouca variação (com poucos picos de lixiviação mais elevada) até o final do cultivo do feijão (3 a 4 volume de poros). Nos tratamentos adicionais, não houve muitas variações nos lixiviados de Cr, ao longo dos cultivos.

Verifica-se, pela Figura 14 (para os tratamentos referentes a 4 e 8 t ha⁻¹ de colágeno), que a lixiviação de Cr, por vezes, ultrapassou o limite de 0,5 mgL⁻¹ de Cr, conforme a resolução Conama 357/05 (para lançamento de efluentes). Deve-se ressaltar que os resultados encontrados neste trabalho refletem a água contida nos poros do solo, do qual são esperadas concentrações mais altas. Em experimentos realizados em casa de vegetação, em vasos, na qual o ambiente é bastante restrito, com uma pequena coluna de solo (0,20 m de altura) são esperados teores mais elevados no lixiviado. Lisboa (2004), para NO₃⁻ e Nascimento (2005), para Pb, também verificaram essa mesma tendência, ou seja, teores de lixiviado acima do limite máximo estabelecido nas legislações. Conforme as autoras, se essa situação ocorresse em condições de campo, este risco, provavelmente, não existiria, pois um latossolo apresenta, geralmente, mais de 20 m de distância entre a superfície do solo e o lençol freático.

Nascimento (2005) comenta, ainda, que a utilização do limite máximo (no caso do Pb) permitido pela resolução Conama 357/05 (no caso em água doce) em comparação com os teores desse elemento encontrados nos lixiviados seria limitada, pois tal analogia incorreria em erro. Para o Cr, comportamento semelhante seria esperado.

Berti & Jacobs (1998) estudaram a distribuição de Cr e outros elementos traços em solos cultiváveis do estado de Michigan (EUA), tratado com esgoto municipal, durante o período de 1977 a 1986. Três áreas foram submetidas a tratamento, utilizando-se esgotos de diferentes procedências e concentrações de

metais. O total de Cr aplicado foi de 1.120 kg ha⁻¹ (área 1), 3.000 kg ha⁻¹ (área 2) e de 2.700 kg ha⁻¹ (área 3). As análises de solo coletadas em 1989 e 1990 indicaram uma distribuição lateral dos metais, associada à movimentação física das partículas do solo, em função das práticas agrícolas. Os elementos, no entanto, encontravam-se entre 0-30 cm de profundidade. O Cr, nesta profundidade, apresentou concentração de 900 mg kg⁻¹ (área 1), 1.080 mg kg⁻¹ (área 2) e 1.530 mg kg⁻¹ (área 3) e, na área controle, 187 mg kg⁻¹. Observou-se que a lixiviação do solo e a remoção pelas plantas não são significativas para explicar perdas de Cr nas áreas analisadas, pois houve recuperações 82% a 106% do total de Cr aplicado.

Os resultados encontrados por esses autores são semelhantes aos encontrados na atual pesquisa, visto que o colágeno utilizado apresentava altos teores de Cr, ou seja, o que sai (lixiviado) e o que a planta absorve são quantidades pouco significativas, perto do que foi colocado ao solo.

Vale ressaltar também que, conforme 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. O mesmo se dá horizontalmente, o Cr é pouco lixiviado por formar complexos com a matéria orgânica. Além disso, Cr adsorvido ao solo (irreversivelmente), por exemplo, na rede mineral intersticial da goethita, FeOOH, não estará disponível a plantas sob nenhuma circunstância (ATSDR, 2000).

4 CONCLUSÕES

O colágeno apresentou altas taxas de mineralização de N, enquanto o rejeito de couro *wet blue* apresentou imobilização durante quase todo o período de incubação. Esse resultado mostra que a extração do cromo é fundamental para o uso do rejeito de couro, como fonte de N na agricultura.

A aplicação do colágeno supriu a necessidade de nitrogênio para plantas de capim-elefante, semelhantemente à adubação com N mineral e sem a exigência de parcelamento.

O colágeno proporcionou respostas à produtividade na cultura feijoeiro (efeito residual), semelhante ao da adubação convencional (efeito não residual), apresentando-se como boa fonte nitrogenada alternativa para as plantas.

O rejeito da indústria do couro (couro *wet blue*), que inicialmente apresenta-se como um sério passivo ambiental, devido ao elevado teor de cromo ($\sim 30.000 \text{ mg kg}^{-1}$), pode ser empregado como fonte de N, após o uso do método de extração de cromo dos rejeitos (Patente - PI 001538).

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRÉ, E. M. **Mobilidade do cromo adicionado a dois latossolos na forma de sais inorgânicos e de resíduo de curtume**. 1997. 49 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz/USP, Piracicaba.

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

ALLOWAY, B. J. Chromium. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.). **Heavy metal in soils**. New York: J. Willey, 1990. p. 7-39.

BERTI, W.R.; JACOBS, L.W. Heavy metal in environmental. Distribution of trace elements in soil from repeated sewage sludge applications. **Journal of Environmental Quality**, v. 27, p. 1280-1286, 1998.

BREMNER, J.M. Inorganic forms nitrogen. In: BLACK, C.A. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison, W.I.: ASA, 1965. Part 2. (Agron. Monogr., 9).

COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS. **Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais**: 5ª aproximação. Viçosa, MG, 1999.

COMISSÃO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Brasília. Resolução nº 357, 2005 – Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 18 mar. 2005.

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

DE FILIPPO, B. V.; RIBEIRO, A. C. **Análise química do solo- metodologia**, 2. ed. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1997. 26 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de Métodos de Análises de solo**. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1997. 212 p.

FERREIRA, A. S. **Efeitos da adição de resíduos de curtume e carboníferos nas plantas e no solo**. 1998. 96 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.

FERREIRA, D. F. Análises estatísticas por meio do SISVAR: Sistema para Análise de Variância para Windows 4.0. In: REUNIÃO ANUAL DA REGIÃO BRASILEIRA DA SOCIEDADE INTERNACIONAL DE BIOMETRIA, 45., 2000, São Carlos. **Anais...** São Carlos: UFSCAR, 2000. p. 255-258.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**. Boca Raton: CRC, 2001. 413p.

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, MG.

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

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

MATTIAZO, M. E.; BERTON, R. S.; CRUZ, M. C. P. Disponibilidade e avaliação de metais potencialmente tóxicos. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B. V. ABREU, C. A. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal, 2001. p. 213-234.

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

NASCIMENTO, R. S. M. P. **Uso agrícola de resíduos de siderurgia: Avaliação de extratores, crescimento vegetal e lixiviação de metais pesados.** 2005. 109 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

OLIVEIRA, D. Q. L. et al. Utilização de resíduos da indústria de couro como fonte nitrogenada para o capim elefante. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, 2006. (No prelo).

SARRUGE, J. R. Elementos não essenciais. In: MALAVOLTA, E. (Ed.). **Manual de química agrícola, 1.** São Paulo, 1976. p. 135-147.

STANFORD, G.; SMITH, S. J. Nitrogen mineralization potentials in soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 36, n. 2, p.465-472, 1972.

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

YOSHIDA, S. **Fundamentals of rice crop science.** Los Banos: International Rice Research Institute, 1981. 269 p.