

**INCORPORAÇÃO DE FÓSFORO E
POTÁSSIO MINERAIS EM RESÍDUOS DE
COURO *WET BLUE* TRATADO: NOVO
FERTILIZANTE N_{COLÁGENO}PK DE
LIBERAÇÃO GRADUAL**

FRANCISCO GUILHERME ESTEVES NOGUEIRA

2010

FRANCISCO GUILHERME ESTEVES NOGUEIRA

**INCORPORAÇÃO DE FÓSFORO E POTÁSSIO MINERAIS EM
RESÍDUOS DE COURO *WET BLUE* TRATADO: NOVO
FERTILIZANTE N_{COLÁGENO}PK DE LIBERAÇÃO GRADUAL**

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
2010

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

Nogueira, Francisco Guilherme Esteves.

Incorporação de fósforo e potássio minerais em resíduos de couro *wet blue* tratado: novo fertilizante N_{colágeno}PK de liberação gradual / Francisco Guilherme Esteves Nogueira. – Lavras : UFLA, 2010.

68 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2010.

Orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira.

Bibliografia.

1. Fertilizantes NPK. 2. Reciclagem. 3. Colágeno. 4. Fertilizante nitrogenado. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 668.636

FRANCISCO GUILHERME ESTEVES NOGUEIRA

**INCORPORAÇÃO DE FÓSFORO E POTÁSSIO MINERAIS EM
RESÍDUOS DE COURO *WET BLUE* TRATADO: NOVO
FERTILIZANTE N_{COLÁGENO}PK DE LIBERAÇÃO GRADUAL**

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”.

APROVADA em 26 de fevereiro de 2010

Profa. Dra. Zuy Maria Magriots

UFLA

Profa. Dra. Janice Guedes de Carvalho

UFLA

Prof. Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira
UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

AGRADECIMENTOS

O bom término da presente dissertação de mestrado reflete uma longa caminhada, nem sempre fácil de percorrer. No entanto, para ultrapassar os momentos mais tempestuosos, muito valeram o apoio, a compreensão, o sábio conhecimento, a amabilidade, a generosidade e o eterno carinho daqueles que me são mais próximos.

Uma injustiça seria cometida se aqui não fizesse um especial agradecimento, desde logo:

Ao Prof. Luiz, pela dedicação e amizade, elucidando-me sobre os erros cometidos e apontando caminhos a seguir; quero agradecer-lhe, também, pela permanente disponibilidade para me receber e esclarecer dúvidas, incluindo mesmo o fim de semana, revelando um elevado espírito altruísta de serviço à educação dos seus alunos. À Dra. Ana Rosa, pelo apoio incondicional e incentivo à execução deste trabalho e à Profa. Janice, pelos conselhos.

Agradeço também aos amigos do laboratório: Elaine, Aline, Amanda, Iara, Anelise, Zé Galinha, Eliane, Paulize e, em especial, Nayara e João, que contribuíram de maneira significativa para a conclusão deste trabalho.

Um agradecimento especial aos professores do DQI, Guerreiro, Jonas, Zuy, Malu, Téo e Mateus e ao funcionário Joalis, que também contribuíram, direta ou indiretamente, para a execução deste trabalho.

Gostaria também de agradecer a Débora, mesmo que distante, sempre me apoiando em tudo.

Finalmente, gostaria de agradecer, de forma muito especial, aos meus pais, Nogueira e Rosa e ao meu irmão, pelo seu carinho, apoio sempre incondicional e grande incentivo na execução dos meus estudos e da minha atividade profissional, ao longo da vida.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO GERAL	i
GENERAL ABSTRACT	ii
CAPÍTULO 1.....	1
1 Introdução Geral	1
2 Referencial Teórico.....	5
2.1 Produção de couro	5
2.2 Processo de curtimento	8
2.3 Resíduos gerados pela indústria do couro.....	10
2.4 Toxicologia do cromo	12
2.5 Fertilizantes orgânicos	13
3 Referências Bibliográficas	17
CAPÍTULO 2: Obtenção de colágeno purificado e enriquecido com fósforo e potássio: caracterização e estudo da cinética de adsorção	22
1 Resumo	22
2 Abstract.....	23
3 Introdução	24
4 Material e Métodos	26
4.1 Processo de adsorção de P e K.....	26
4.2 Isotermas de adsorção.....	27
4.3 Caracterização dos materiais	28
4.3.1 Análise elementar do colágeno	28
4.3.2 Espectroscopia no infravermelho (IV).....	28
4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS).....	28
5 Resultados e Discussão	29

5.1 Caracterização físico-química do resíduo de couro <i>wet blue</i> após a extração do cromo (colágeno)	29
5.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)	31
5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	32
5.4 Testes de adsorção	34
5.4.1 Adsorção de potássio	34
5.4.2 Adsorção de fósforo	35
6 Conclusões	38
7 Referências Bibliográficas	39
CAPÍTULO 3: Utilização de colágeno enriquecido com P e K minerais ($N_{\text{colágenoPK}}$) no crescimento e produção de plantas de arroz	42
1 Resumo	42
2 Abstract	43
3 Introdução	44
4 Material e Métodos	46
4.1 Enriquecimento do colágeno com P e K minerais	46
4.2 Caracterização da área experimental, instalação e condução do experimento	46
4.3 Procedimentos para montagem do ensaio de lixiviação de P, K e Cr do colágeno em um Latossolo Vermelho distrófico	50
5 Resultados e Discussão	52
5.1 Rendimento das plantas de arroz	52
5.2 Teores e acúmulos de nitrogênio, fósforo e potássio nas plantas de arroz ...	53
5.3 Teor de cromo nas plantas de arroz	57
5.4 Alterações químicas do solo cultivado com plantas de arroz	59
5.5 Ensaio de lixiviação de P, K e Cr do colágeno em um Latossolo Vermelho distrófico	60

5.5.1 Ensaio de lixiviação de potássio	61
5.5.2 Ensaio de lixiviação de fósforo.....	62
5.5.3 Ensaio de lixiviação de cromo	63
6 Conclusões.....	65
7 Referências Bibliográficas.....	66

RESUMO GERAL

NOGUEIRA, Francisco Guilherme Esteves. **Incorporação de fósforo e potássio minerais em resíduos de couro *wet blue* tratado: novo fertilizante $N_{\text{colágeno}}$ PK de liberação gradual**. 2010. 68 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)–Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG*

O setor coureiro tem crescido significativamente nos países em desenvolvimento, deslocando a produção de couros da Europa e dos EUA para o Extremo Oriente e a América do Sul. No Brasil, pode-se observar um aumento expressivo nas exportações de couro a partir do ano 2000, chegando a, aproximadamente, dois bilhões de dólares, em 2008. O processo de curtimento ao cromo gera enormes quantidades de resíduos sólidos, como aparas, pó de couro e serragens, que são classificadas como pertencentes à classe I [Resíduo Classe I (perigoso) ABNT – NBR 10004, 2004]. Isso significa que esses resíduos apresentam riscos à saúde pública e ao meio ambiente. No processo Br n. PI 001538, desenvolvido pelo grupo e utilizado neste trabalho, é descrita uma técnica capaz de remover o cromo de rejeitos da indústria do couro (resíduos *wet blue* - 30.000 mg kg⁻¹ Cr), com a recuperação de um material sólido (colágeno), de alto teor de nitrogênio, com potencial de aplicação na agricultura. Grande parte do N exigido pelas culturas tem sido suprida por fontes minerais. Dessa forma, existe hoje uma grande busca de fontes alternativas desse nutriente que possibilitem a substituição integral ou parcial dos fertilizantes minerais. Este trabalho foi realizado com o objetivo de obter um melhor aproveitamento do colágeno proveniente do tratamento de rejeitos da indústria do couro, enriquecendo-o com P e K minerais, visando produzir formulações $N_{\text{colágeno}}$ PK. Nesse novo fertilizante, a fonte de N utilizada para a montagem da formulação foi o colágeno. Estudos dos processos de adsorção para P e K no colágeno foram realizados para verificar a capacidade de adsorção desse material e, conseqüentemente, o preparo de formulações NPK na proporção exigida pela cultura. Assim, objetivou-se também avaliar, em casa de vegetação, a efetividade do colágeno (enriquecido com P e K) no suprimento de nutrientes para plantas de arroz em solo representativo do Brasil. Além disso, foi feito um estudo da lixiviação de P, K e Cr do colágeno em Latossolo Vermelho distrófico, a fim de verificar a capacidade de retenção desses elementos pelo solo, em condições do plantio.

* Comitê orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA (orientador) e Dra. Ana Rosa Ribeiro Bastos – UFLA

GENERAL ABSTRACT

NOGUEIRA, Francisco Guilherme Esteves. **Incorporation of mineral phosphorus and potassium on leather waste treatise: a new N_{collagen} PK-fertilizer with slow liberation.** 2010. 68 p. Dissertation (Master in Agrochemistry) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG*

The leather industry produces a great quantity of solid waste which contains Cr (wet blue leather) with about 30,000 mg Cr kg⁻¹. The patented process Br n. PI 001538 is a technique able to remove the chromium from wet blue leather, with the recovery of a solid collagenic material (collagen), containing low chromium and high nitrogen levels, with potential use in agriculture. The feasibility of using a solid waste (rich in nitrogen) from the leather industry, after chromium extraction, as adsorbent for P and K, for possible utilization as NPK fertilizer was evaluated. The materials, with and without the addition of P and K, were characterized by chemical analyses, infrared spectroscopy, EDS (Energy Dispersive X-Ray spectrometry) and SEM (Scanning Electronic Microscopy). Langmuir and Freundlich equations were used for analyzing the experimental data, which showed a better fit to the Freundlich model, thus suggesting a multilayer adsorption process on the surface of the adsorbent. A preliminary test in greenhouse demonstrates that the P and K incorporation on the matrix rich in nitrogen (collagen) is an interesting alternative to use such material as NPK fertilizer. The application of N_{collagen} PK formulations, as a source of nutrients for the growth of rice plants, showed promising agronomic results.

* Guidance Committee: Luiz Carlos Alves de Oliveira – UFLA (adviser) and Dra. Ana Rosa Ribeiro Bastos – UFLA

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO GERAL

O Brasil depende fortemente de importações de fertilizantes. Em 2007, foram adquiridas mais de 17 milhões de toneladas de matérias-primas e produtos fertilizantes (Lapido-Loureiro et al., 2009).

A maior parte do nitrogênio (N) exigido pelas culturas é suprida por fontes minerais. Apesar da importância dos fertilizantes minerais na produtividade das culturas, o aumento no custo desses insumos, aliado à crescente preocupação com a poluição pelo seu uso indiscriminado, tem estimulado a busca de fontes alternativas de nitrogênio que possibilitem a substituição parcial das fontes minerais. Nesse sentido, o governo vem investindo em ações no intuito de se desenvolver fontes alternativas de nitrogênio. Recentemente, o CNPq apresentou uma chamada para o Edital MCT/CNPq/CT-Agronegócio nº 43/2008, incentivando o desenvolvimento de pesquisas nessa área.

As indústrias curtidoras de couro (curtumes), devido ao alto custo e ao pequeno porte da maioria dos curtumes, não descartam seus rejeitos de maneira adequada no meio ambiente. Esses resíduos, na maioria das vezes, são carregados de cromo (couro *wet blue*, com cerca de 3% em massa de cromo), pois o curtimento ao cromo é o mais utilizado no mundo, sendo empregado por cerca de 90% das fábricas curtidoras (Scheibe, 2006).

De acordo com estudos de Rao et al. (2002), as aparas e as serragens cromadas representam 75% do resíduo sólido contendo cromo no processo de curtimento. Resíduos, como aparas, pó de couro e serragem, são classificados como pertencentes à Classe I [Resíduo Classe I (perigoso) ABNT – NBR 10004,

2004], ou seja, apresentam riscos à saúde pública e ao meio ambiente, exigindo tratamento e disposição especiais, em função de sua toxicidade (ABNT, 2004). O grande problema envolvendo esses rejeitos reside na possibilidade de conversão do cromo Cr (III) para Cr (VI), quando descartado de forma inadequada, sendo esse último prejudicial aos seres vivos, por seu potencial tóxico e cancerígeno (Kolomaznik et al., 2008; Ferreira, 2002).

Alguns trabalhos já foram realizados com tipos diferentes de resíduos de curtumes, tanto líquidos quanto sólidos, e muitos deles comprovam a eficiência como fertilizantes e corretivos da acidez dos solos (Castilhos, 1998; Kray, 2001; Castilhos et al., 2002). No entanto, embora tenha sido comprovada a eficiência do uso direto desses rejeitos, o elevado teor de cromo presente, tanto no lodo como nas aparas residuais, pode causar sérios danos ao meio ambiente.

Desse modo, a extração do cromo dos rejeitos anteriormente ao seu uso como adubo nitrogenado é de grande importância, uma vez que poderia maximizar a ação dessa fonte orgânica de nitrogênio sem os riscos ambientais, além de evitar o deslocamento de cromo para a planta.

Assim, tendo em vista os efeitos negativos ambientais e o grande volume de rejeitos da indústria do couro produzidos com potencial de reutilização, foi desenvolvida e patenteada, por Oliveira et al. (2004), uma técnica capaz de retirar o cromo dos rejeitos da indústria do couro com a recuperação de um material sólido colagênico com baixo teor de cromo e elevado teor de nitrogênio. A patente, intitulada Processo de reciclagem de resíduos sólidos de curtumes por extração do cromo e recuperação do couro descontaminado (INPI; Processo patentado Br. n. PI 001538, Oliveira et al., 2004), visa recuperar o Cr contido nas raspas e aparas, possibilitando sua reutilização no próprio processo de curtimento e também o reaproveitamento do colágeno, livre de cromo, nas indústrias de fertilizantes, devido ao elevado teor de nitrogênio na forma orgânica presente nesses rejeitos.

Estudos preliminares revelaram que o resíduo de couro *wet blue*, após a extração de Cr, pode ser utilizado no suprimento de nitrogênio para o capim-elefante (*Pennisetum purpureum* Schumach. cv. Napier), mostrando-se como uma boa alternativa de fonte nitrogenada para o crescimento dessa cultura. Outra conclusão importante foi a de que o resíduo de couro *wet blue* (sem extração de Cr) não disponibilizou N durante o cultivo de capim-elefante (Oliveira et al., 2008). Isso mostra que a extração do cromo, utilizando o processo patenteado por Oliveira et al. (2004), é fundamental para o uso do rejeito de couro como fonte de nutrientes na agricultura.

Esses resultados preliminares sugerem que, após a extração do cromo presente nos rejeitos de couro *wet blue*, o colágeno resultante pode ser uma alternativa viável para diminuição dos custos com fertilizantes minerais, devido aos teores de elementos essenciais. Além disso, pode atuar também como condicionador de solo devido à sua elevada carga orgânica. De forma geral, devido à baixa relação C:N, o colágeno pode fornecer nitrogênio para plantas em quantidades proporcionais às doses aplicadas em virtude da adequada mineralização do N orgânico (Oliveira et al., 2008).

Por fim, com o objetivo de se obter um melhor aproveitamento do colágeno com maior valor agregado, buscou-se enriquecer o colágeno com P e K minerais, visando produzir formulações $N_{\text{colágeno}}PK$, tendo a fonte de N utilizada para a montagem da formulação sido o colágeno (resíduo *wet blue* após a extração de Cr).

Estudos dos processos de adsorção para P e K no colágeno foram realizados para verificar a capacidade de adsorção desse material. Assim, objetivou-se também avaliar, em casa de vegetação, a efetividade do colágeno (enriquecido com P e K) no suprimento de nutrientes para plantas de arroz em solo representativo do Brasil. Foram utilizados também o colágeno de forma isolada (usado apenas como fonte de N), um fertilizantes nitrogenado e um

composto NPK utilizado comercialmente para fins de comparação. Também foi realizando um estudo de lixiviação desses elementos no solo na ausência da planta, a fim de verificar a capacidade de retenção desses elementos (Cr, P e K) na matriz proteica do colágeno.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Produção de couro

O setor de curtumes tem crescido significativamente nos países em desenvolvimento, deslocando a produção de couros da Europa e EUA para o Extremo Oriente e América do Sul, destacando-se China, Brasil, Índia, Coreia e Argentina. Nos países do Leste Europeu, também se verifica o crescimento da produção de couros, especialmente o *wet blue*. Entre as razões, apontam-se a busca de mão-de-obra de menor custo e as restrições mais severas das políticas ambientais dos países produtores tradicionais (Santos et al., 2002).

No Brasil, houve um aumento expressivo nas exportações de couro a partir de 2000, chegando a, aproximadamente, dois bilhões de dólares em 2008. No gráfico da Figura 1 está ilustrada essa tendência de crescimento.

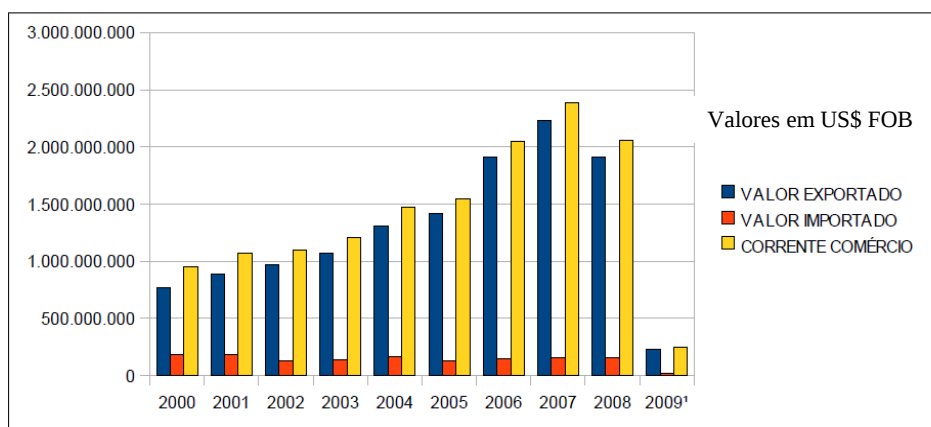


FIGURA 1 Balança comercial brasileira do setor de couros de 2000 a 2009¹
Dados referentes até o mês de março de 2009
Fonte: Brasil, 2009

A indústria brasileira de couro possui cerca de 787 curtumes, dos quais aproximadamente 80% são considerados de pequeno porte, ou seja, têm menos de 50 empregados, segundo a classificação da FIERGS e Sebrae-RS (Santos et al., 2002).

Nas regiões sul e no sudeste do país estão concentradas cerca de 77% dessas indústrias. O estado do Rio Grande do Sul é responsável pelo maior número de empresas (220), a maioria delas na região do Vale dos Sinos. Porém, existe uma tendência de deslocamento para um novo pólo na região centro-oeste, em função da realocização de rebanhos e frigoríficos, bem como da existência de incentivos e de outras condições favoráveis na região (Pacheco, 2005). Além do mais, uma tendência verificada nos últimos anos foi o crescente uso de couro em outros destinos fora da cadeia de fabricação de calçados, como na indústria automotiva e no setor de vestuários.

Historicamente, as exportações brasileiras de couro estiveram vinculadas, sobretudo, ao aumento das vendas externas de couro semiacabado, especialmente o chamado couro *wet blue*. No entanto, o crescimento recente das exportações de couro indica que essa tendência vem se modificando, já que se percebe um expressivo incremento das exportações de couro acabado, que representaram, em 2007, quase 50% das exportações totais de couro (Figura 2).

No que se refere ao destino das exportações, grande parte do couro brasileiro é exportada para países asiáticos, os quais ocupam seis postos entre os dez principais destinos do produto vendido no mercado externo, em 2006 e 2007 (Figura 3).

Tipo de couro	Jan/nov 2006	Jan/nov 2007
Salgado	0,95	2,34
Wet blue	653,90	572,60
Crust	343,30	221,75
Acabado	979,55	828,87
Subtotal	<i>1.977,66</i>	<i>1.625,57</i>
Solas	20,60	13,26
Ovinos	13,48	9,18
Caprinos	1,57	2,73
Total geral	2.013,32	1.650,75

FIGURA 2 Exportação de couro por tipo - destaque para couro bovino - 2007 e 2006 (em milhões US\$) (Brasil, 2009)

Países	Valores (US\$ milhões)	Valores (US\$ milhões)
Jan./nov.06/07	Jan./nov.06	Jan./nov. 07
Itália	559,79	447,22
China	454,17	340,30
Hong Kong	221,26	260,37
Estados Unidos	220,11	184,84
Indonésia	52,75	32,61
Vietnã	46,24	32,25
Coreia do Sul	39,16	40,76
México	34,95	19,39
Países Baixos	34,95	28,41
Taiwan	31,11	28,77
SUBTOTAL	1.694,51	1.414,94

FIGURA 3 Destino das exportações brasileiras de couros e peles, por países, 2006 e 2007 (Brasil, 2009)

2.2 Processo de curtimento

O processo pelo qual as peles passam até atingir a denominação de couro inclui várias etapas. São elas: conservação da pele, remolho, depilação e caleiro, descarnem e divisão, desencalagem, purga, píquel e curtimento (Guterres, 2005, Barros et al., 2009) (Figura 4).

A transformação das peles em materiais estáveis e imputrescíveis (couro) ocorre por meio da reticulação das cadeias polipeptídicas do colágeno com agentes curtentes. Os principais agentes curtentes são classificados em três grupos:

- . **curtentes minerais:** compostos de cromo, alumínio e outros;
- . **curtentes vegetais:** taninos hidrolisáveis e taninos condensados;
- . **curtentes sintéticos:** taninos alifáticos e taninos aromáticos.

Um esquema mais completo do processo industrial de curtimento ao cromo em curtumes é apresentado na Figura 4.

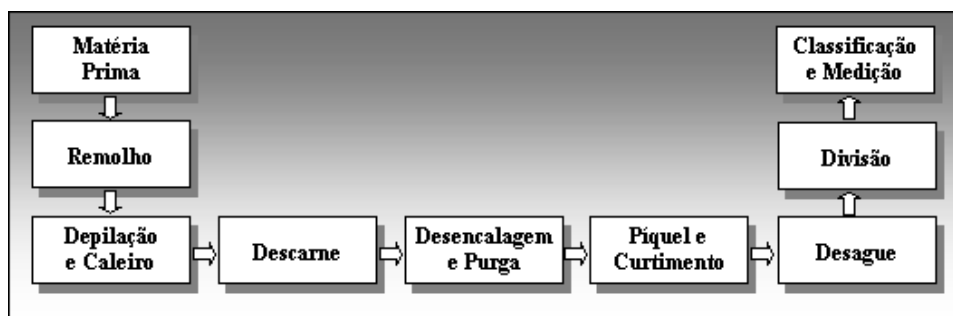


FIGURA 4 Etapas de curtimento de peles, empregando o cromo como agente curtente.

Cerca de 90% das indústrias de curtimento do mundo utilizam, atualmente, como agente curtente, o sulfato básico de cromo trivalente (Aravindham et al., 2004; Ali et al., 2000). Segundo Ali et al. (2000), características, como suavidade e apelo estético, são conferidas ao couro pelo sais de cromo, além de estabilidade e resistência.

No curtimento ao cromo, a difusão e a fixação do curtente estão diretamente ligadas à basicidade do sal. A basicidade representa o número de hidroxilas ligadas ao átomo de cromo e pode ser expressa em percentual. O aumento da basicidade diminui a difusão do sal, porém, aumenta a fixação deste. Na Tabela 1 estão indicadas a basicidade de Schorlemmer (Bayer, 1987) e a ação curtente do sais. O couro curtido ao cromo é denominado de *wet blue*, devido à sua coloração azulada e ao teor de umidade.

TABELA 1 Relação entre a basicidade e o poder curtente

Nome	Fórmula	Basicidade	Ação curtente
Sulfato de cromo	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	0 %	Muito reduzida
Sulfato monobásico de cromo III	CrOHSO_4	33,3%	Boa
Sulfato tetrabásico de cromo III	$\text{Cr}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$	66,6 %	Demasiado elevada
Hidróxido de cromo III	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	100%	Precipitação sem ação curtente

Fonte: Bayer (1987)

2.3 Resíduos gerados pela indústria do couro

Os curtumes são conhecidos como vilões do meio ambiente, devido ao fato de consumirem grande quantidade de água nos processos produtivos, por empregarem produtos tóxicos como o cromo e sulfetos, além de gerarem altas cargas de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) (Aquim, 2004).

Estima-se que cerca de 60% do cromo utilizado no processo de curtimento seja perdido junto com o resíduo sólido gerado (Vieira, 2004). Segundo Aloy (1993) e Comte (1982), mais de 40% da matéria-prima processada na indústria de curtimento é descartada como resíduo durante o processamento da pele, sendo mais de 30% gerada após o processo de curtimento ao cromo.

De acordo com Vieira (2004), no Brasil, cerca de 85% dos resíduos sólidos gerados pela indústria do setor de couro são enviados para centrais de resíduos e aterros sanitários, porém, a quantidade de resíduos gerados é grande, o que torna o espaço físico insuficiente. A possibilidade de oxidação do cromo, que no resíduo se encontra na forma trivalente, para a forma hexavalente (forma tóxica) tem levado grande preocupação aos órgãos responsáveis pelo meio ambiente, já que o resíduo é constituído de 3% a 7% de cromo (Rocca, 1993). Os resíduos com a presença de metal cromo, segundo a norma brasileira NBR-10004 da ABNT, são classificados como resíduos classe I – perigosos, necessitando de tratamento e disposição específica (Giordano, 2005).

Um levantamento de dados sobre geração de resíduos de couro curtido ao cromo por estado é mostrado na Tabela 2.

TABELA 2 Estimativa da geração de resíduos de couro curtido ao cromo por estado

Estados	Quantidades (t ano⁻¹)	Porcentagem (%)
RS	62.466,00	32
MG	45.190,99	23
SP	13.518,91	7
GO	13.246,46	7
MS	7.783,78	4
PR	7.598,98	4
BA	6.500,99	3
TO	5.898,82	3
MA	5.544,00	3
MT	5.322,24	3
PE	5.100,48	3
SC	4.838,06	2
SE	3.437,28	2
CE	2.643,10	1
RN	2.402,40	1
PI	2.145,53	1
PA	931,39	0
ES	332,64	0
Total	194.902,05	100

Fonte: Vieira (2004)

Sendo assim, o desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de resíduos de couro *wet blue* com a obtenção de novos produtos que possam ser aplicados nos diferentes setores industriais torna-se essencial para o desenvolvimento econômico e ambiental.

2.4 Toxicologia do cromo

O cromo ocorre nos estados de oxidação de -2 a + 6, porém, o Cr^0 , Cr^{+3} e o Cr^{+6} são os mais comuns. As formas trivalentes e hexavalente, além da forma elementar, aparecem na composição de óxidos, sulfatos, cromatos, dicromatos, sais básicos e na forma elementar, recobrindo peças metálicas e plásticas nos processos de recobrimento de superfícies, etc. A forma bivalente é facilmente oxidada à forma trivalente pelo ar. Com relação à toxicidade para o homem, as formas trivalente e hexavalente são as mais importantes (World Health Organization, WHO, 1988).

O cromo é um elemento essencial à nutrição humana. A deficiência de ingestão desse elemento provoca distúrbios relacionados ao metabolismo da glicose, já que este age como potencializador da insulina (AGENCY FOR Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR, 2009). Também já foram identificados casos de arteriosclerose e lesões na aorta, relacionadas à deficiência de cromo em ratos e coelhos. Da mesma forma, em seres humanos, já foram observados casos de diminuição do metabolismo da glicose em crianças mal-nutridas e em pessoas de meia idade, além de desenvolvimento de doenças cardiovasculares (Barros, 2006). Os níveis de referência para a toxicidade crônica suportáveis para o cromo trivalente são de 200 a 700 vezes àqueles suportáveis para o cromo hexavalente.

Conforme a Agency for Toxic Substance and Disease Registry (ATSDR), ou Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e de Doenças, o cromo hexavalente está classificado em 17º lugar, na lista de substâncias perigosas (ATSDR, 2009). De acordo com Ruthland (1991), os compostos de Cr^{+6} , sob condições ambientais normais, são mais solúveis, mais móveis e mais tóxicos do que o Cr^{+3} .

Ao contrário de produtos à base de cromo trivalente, aqueles à base de cromo hexavalente são agentes oxidantes capazes de induzir danos teciduais,

como dermatites (Hansen et al., 2003), apoptose de linfócitos (Vasant et al., 2003), nefrotoxicidade e hepatotoxicidade (Dartsch et al., 1998), além de representarem risco em potencial no desenvolvimento de processos carcinogênicos, teratogênicos e mutagênicos (Szadkowska-Stanczyk et al., 2003; Kirpnick-Sobol et al., 2006).

2.5 Fertilizantes orgânicos

Segundo dados do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Brasil, 2007), o Brasil é o quarto maior consumidor de fertilizantes do mundo, mas participa com apenas 2% da produção mundial, configurando-se, portanto, como um grande importador de insumos agrícolas. Em 2007, as importações de fertilizantes de formulação NPK representaram 74% do suprimento de fertilizantes consumidos.

O uso crescente de adubos orgânicos, o aumento dos custos de fertilizantes minerais e os riscos de poluição ambiental associados ao descarte inadequado de subprodutos em rios e locais públicos têm exigido da pesquisa maior atenção na busca por soluções que viabilizem o uso seguro desses materiais nas lavouras. A disposição em áreas agrícolas dos subprodutos gerados no campo, nas cidades e nas indústrias, de fato, é uma alternativa viável, tanto do ponto de vista ambiental quanto do econômico, por assegurar maior reciclagem de nutrientes e de fertilizantes, cujas matérias-primas poderão ser escassas no futuro. São muitos os subprodutos orgânicos, de origens urbana, industrial e agrícola, que podem ser utilizados na agricultura, como, por exemplo, esterco bovino, esterco de galinha, esterco de suíno, torta de filtro, torta de mamona, adubos verdes, turfa, lodo de esgoto, composto, subprodutos da fabricação de álcool e açúcar, resíduos de origem animal e de curtumes, entre outros. O uso eficiente de subprodutos orgânicos como fertilizantes na agricultura depende do conhecimento da composição química desses materiais,

quando o objetivo é a determinação correta da dose a ser aplicada e a avaliação do potencial desses materiais em suprir nutrientes e de contaminar o ambiente. A opção pelo uso agrícola dos resíduos, se respeitados os critérios de aplicação segura e a legislação vigente, é mais segura, econômica e mais razoável, do ponto de vista ecológico, uma vez que permite a ciclagem de nutrientes, a substituição parcial de fertilizantes minerais e a produção de energia (Silva, 2007).

O uso desses materiais como fonte de nutrientes para as culturas é geralmente mais destacado, mas, outros fins podem ser concebidos, como cobertura do solo, fabricação de biofertilizantes e composto, uso como corretivo de acidez, como fonte de N tais como adubos verdes (Alvarenga et al., 1995) e resíduos *wet blue* após extração de Cr (Oliveira et al., 2008), produção de biogás etc.

A análise química dos resíduos orgânicos pressupõe a determinação dos teores de macro e micronutrientes, de metais pesados, sódio, matéria orgânica e de suas frações componentes e a medição do pH e da acidez e alcalinidade dos resíduos. Os teores de nutrientes presentes nos resíduos variam muito de um material para outro, sendo, em geral, considerados baixos em relação às concentrações de nutrientes presentes nos fertilizantes minerais como um todo.

Na Instrução Normativa (IN) vigente e aprovada pelo Ministério da Agricultura (IN - Nº 25, de 23 de julho de 2009), (Brasil, 2009) fertilizante orgânico é definido como produto de natureza fundamentalmente orgânica, obtido por processo físico, químico, físico-químico ou bioquímico, natural ou controlado, a partir de matérias-primas de origem industrial, urbana ou rural, vegetal ou animal, enriquecido ou não de nutrientes minerais. Os fertilizantes orgânicos podem ser simples, mistos, compostos e organominerais e classificam-se, de acordo com as matérias-primas utilizadas na sua produção, em:

I - Classe “A”: fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza matéria-prima de origem vegetal, animal ou de processamentos da agroindústria, em que não sejam utilizados, no processo, metais pesados tóxicos, elementos ou compostos orgânicos sintéticos potencialmente tóxicos, resultando em produto de utilização segura na agricultura;

II - Classe “B”: fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza matéria-prima oriunda de processamento da atividade industrial ou da agroindústria, em que metais pesados tóxicos, elementos ou compostos orgânicos sintéticos potencialmente tóxicos são utilizados no processo, resultando em produto de utilização segura na agricultura;

III - Classe “C”: fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza qualquer quantidade de matéria-prima oriunda de lixo domiciliar, resultando em produto de utilização segura na agricultura;

IV - Classe “D”: fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza qualquer quantidade de matéria-prima oriunda do tratamento de despejos sanitários, resultando em produto de utilização segura na agricultura.

Na etapa de caracterização química, para todos os resíduos orgânicos, devem ser determinados o pH do material, os teores totais de B, C, Ca, Cu, Fe, N, P, K, Mg, Mn Ni, S, Zn, etc. Em alguns casos, os teores de N mineral (amônio e nitrato) no resíduo são também determinados. Em caso de suspeita de contaminação com metais pesados, é aconselhável analisar os teores totais de Cd, Pb, Co, Hg, etc. Além desses atributos, é importante determinar a condutividade elétrica e o teor de sódio do resíduo (Silva, 2007).

Para o uso agrícola de resíduos, é preciso considerar a legislação e os critérios técnicos que norteiam o uso desses materiais na adubação das lavouras. De fato, existe a IN – 25, de 23 de julho de 2009, que trata exclusivamente das normas sobre as especificações, as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes orgânicos simples, mistos,

compostos, organominerais e biofertilizantes destinados à agricultura. Existe, ainda, a IN-27, DE 05 de junho de 2006, que dispõe sobre fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes, para serem produzidos, importados ou comercializados. Estes deverão atender aos limites estabelecidos nos Anexos I, II, III, IV e V desta Instrução Normativa, no que se refere às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos, metais pesados tóxicos [As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Se e Zn] , pragas e ervas daninhas. No caso de fertilizantes orgânicos, a legislação brasileira contempla também o níquel e o selênio, como sendo de interesse como contaminantes.

3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for chromium**. Syracuse: Department of Health & Human Services, 2009.

ALI, S.T.; RAO, J.R.; NAIR, B.U. Novel approaches to recovery of chromium from the chrome-containing wastewaters of the leather industry. **Green Chemistry**, Cambridge, v.2, p.298-302, Nov. 2000.

ALOY, M.; FRENDROP W.; GREGORI J.; RAJAMANI S.; PANTELARAS P. Recommendations on clean technologies for leather production. In: CONGRESSO IULTCS, 22., 1993, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: ABQTIC, 1993. v.1, p. 45-47,

ALVARENGA, R.C.; COSTA, L.M.; MOURA FILHO, W.; REGAZZI, A.J. Características de alguns adubos verdes de interesse para a conservação e recuperação de solos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.30, n.2, p.175-185, fev. 1995.

AQUIM, P.M. **Balanço de massa**: uma ferramenta para otimizar os processos de ribeira e curtimento. 196p. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

ARAVINDHAN, R.; MADHAN, B.; RAO, J.R.; NAIR, B.U.; RAMASMI, T. Bioaccumulation of chromium from tannery wastewater: an approach for chrome recovery and reuse. **Environmental Science Technology**, Washington, v.38, n.6, p.300-306, Dec. 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Classificação de resíduos sólidos**. NBR – 10004. Rio de Janeiro, 2004.

BARROS, M.A.S.D.; ARROYO, P.A.; SOUZA-AGUIAR, E.F.; SEGARRA, V. **O processamento das peles**. 2006. Disponível em: <<http://www.icp.csic.es/cyted/monografia/monografiasteneria/capituloIV.pdf>>. Acesso em: 18 set. 2009.

BAYER. **Curtir, teñir, acabar**. 6.ed. Leverkusen 1987. p. 45-47.

BRASIL. **Instrução Normativa Nº 25 de 23 de julho de 2009**. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegisconsulta/consultarLegislacao>>. Acesso em: 20 set. 2009.

BRASIL. Instrução Normativa Nº 27, de 05 de Junho de 2006. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, 9 de junho de 2006, Seção 1, p.15, Brasília. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegisconsulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=16951>>. Acesso em: 18 set. 2009.

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.

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

COMTE, P. Valorização de subprodutos de curtumes. **Tecnicouro**, Novo Hamburgo, v.4, n.6, p.36-43, set. 1982.

DARTSCH, P.C.; HILDENBRAND, S.; KIMMEL, R.; SCHMAHL, F.W. Investigations on the nephrotoxicity and hepatotoxicity of trivalent and hexavalent chromium compounds. **Journal of Occupational and Environmental Health**, Attleboro, v.71, S40-5, Sept. 1998. Supplemet.

FERREIRA, A.D.Q. O impacto do cromo nos sistemas biológicos. **Química Nova**, São Paulo, v.25, n.4, p.572-578, fev. 2002.

GIORDANO, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. Disponível em: <www.ufmt.br/esa/Modulo_II_Efluentes_Industriais/> Acesso em: 13 dez. 2005

GODINHO, M.; MARCILIO R.N.; MASOTTI L.; MARTINS B.C. **Avaliação das emissões atmosférica de um incinerador de leito fixo para resíduos sólidos da indústria coureiro-calçadista**. In: CONGRESSO NACIONAL DA ABQTIC, 16., 2003, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: ABQTIC, 2003. CD-ROOM.

GUTERRES, M.S. **Tecnologia do couro**. Porto Alegre: UFRGS, 2005. Apostila.

HANSEN, M.B.; JOHANSEN, J.D.; MENNE, T. Chromium allergy: significance of both Cr(III) and Cr(VI). **Contact Dermatitis**, Copenhagen, v.49, n.4, p.206, Oct. 2003

KIRPNICK-SOBOL, Z.; RELIENE, R.; SCHIESTL, R.H. Carcinogenic Cr(VI) and the nutritional supplement Cr(III) induce DNA deletions in yeast and mice cancer. **Cancer Research**, Baltimore, v.66, n.7 p. 3480-3484, Apr. 2006.

KOLOMAZNIK, K.; ADAMEK, M.; ANDEL, I.; UHLIROVA, M. Leather waste - potential threat to human health, and a new technology of its treatment. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdã, v.160, p.514-520, 2008

KRAY, C.H. **Efeitos da aplicação e da reaplicação de resíduos carboníferos e de curtume no solo e nas plantas**. 2001. 90p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

LAPIDO LOUREIRO, F.; MELAMED, R.E.; FIGUEIREDO NETO, J. **Fertilizantes**: agroindústria e sustentabilidade. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2009. p.645.

OLIVEIRA, D.Q.L. **Tratamento de rejeitos sólidos contendo cromo da indústria de couro**: uso em processos de adsorção e como fonte de nitrogênio na agricultura. 2007. 73p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras.

OLIVEIRA, D.Q.L.; CARVALHO, K.T.G.; BASTOS, A.R.R.; OLIVEIRA, L.C.A.; MARQUES, J.J.G.M.M.; NASCIMENTO, R.S.M.P. Utilização de resíduos da indústria de couro como fonte nitrogenada para o capim elefante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.32, p.417-424, 2008.

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

PACHECO, J.W.F. **Curtumes**. São Paulo: CETESB, 2005. 76p. (Série P + L). Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 7 jul. 2009.

RAO, J.R.; THANIKAIVELAN, P.; SREERAM, K.J.; NAIR, B.U. Green route for utilization of chrome shavings (chromium-containing solid waste) in tanning industry, **Environmental Science Technology**, Washington, v.36 p.1372-1376, Sept. 2002.

ROCCA, A.C.C.; IACOVANE, Â.M.B. **Resíduos sólidos industriais**. 2.ed. São Paulo: CETESB, 1993. 233p.

RUTHLAND, F.H. Environmental compatibility of chromium-containing tannery and other leather product was at land disposal sites. **The Journal of the American Leather Chemists Association**, Lubbock, v.86, n.10, p.364-375, 1991.

SANTOS, A.M.M.M.; CORRÊA, A.R.; ALEXIM, F.M.B.; PEIXOTO, G.B.T. 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. 2009.

SCHEIBE, E.; POHREN, E. Aspectos econômicos e ambientais do curtimento ao cromo no século XXI. **Revista do Couro**, Estância Velha, n.184, p.80-92, jun./jul. 2006.

SECRETÁRIA DE COMÉRCIO EXTERIOR. **Balança comercial brasileira: setor couros**. Brasília, 2009. n.26. Disponível em: <<http://www.mdic.gov.br/sitio/interna/interna.php?area=5&menu=567>>. Acesso em: 2 Dez. 2009.

SILVA, C.A. **Ciclagem do carbono e uso de resíduos orgânicos na agricultura**. 2007. 73p. (Especialização em Solos e Meio Ambiente)- Universidade Federal de Lavras, Lavras.

SILVA, C.S.; PEDROZO, M.F. **Ecotoxicologia do cromo e seus compostos**. Salvador: Centro de Recursos Ambientais, 2001. CD-ROM. (Série Cadernos de Referencia Ambiental, 5).

SZADKOWSKA-STANCZYK, I.; WOZNIAK, H.; STROSZEJN-MROWCA, G. Health effects of occupational exposure among shoe workers. **Medycyna Pracy**, Orzechowskiego, v.54, n.1, p.67-71, Oct. 2003.

VASANT, C.; RAJARAM, R.; RAMASAMI, T. Apoptosis of lymphocytes induced by chromium(VI/V) is through ROS-mediated activation of Src-family kinases and caspase-3. **Free Radical Biology and Medicine**, London, v.35, n.9, p.1082-100, Nov. 2003.

VIEIRA, M.S. **Recuperação do cromo contidos nas cinzas proveniente da indústria coureira e calçadista visando a obtenção de cromato de sódio (VI)**. 119p. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)–Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

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

CAPÍTULO 2

OBTENÇÃO DE COLÁGENO PURIFICADO E ENRIQUECIDO COM FÓSFORO E POTÁSSIO: CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

1 RESUMO

Este trabalho foi realizado com o objetivo de utilizar resíduos sólidos da indústria do couro (rico em nitrogênio), previamente submetidos à extração de cromo, conforme a patente Br n. PI001538, como adsorvente de fósforo e potássio para posterior produção de fertilizante $N_{\text{colágeno}}PK$. Os materiais, o resíduo de couro após a extração do cromo (colágeno) e o material após a adição de P e K ($N_{\text{colágeno}}PK$) foram caracterizados por análise química, espectroscopia na região do infravermelho (IV), microscopia eletrônica por varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Equações de Langmuir e Freundlinch foram utilizadas para análise dos dados experimentais, tendo o melhor ajuste linear sido para o modelo de Freundlinch, sugerindo que o processo de adsorção ocorre em multicamada na superfície do adsorvente.

**OBTENTION OF COLLAGEN PURIFIED AND ENRICHED WITH
PHOSPHORUS AND POTASSIUM: CHARACTERIZATION AND
STUDY OF KINETICS OF ADSORPTION**

2 ABSTRACT

The feasibility of using a solid waste (rich in nitrogen) from the leather industry, after chromium extraction, as adsorbent for P and K, for possible utilization as N_{collagen} PK fertilizer was evaluated. The materials, with and without the addition of P and K, were characterized by chemical analyses, infrared spectroscopy, EDS (Energy Dispersive X-Ray spectrometry) and SEM (Scanning Electronic Microscopy). Langmuir and Freundlich equations were used for analyzing the experimental data, which showed a better fit to the Freundlich model, thus suggesting a multilayer adsorption process on the surface of the adsorbent.

3 INTRODUÇÃO

O setor coureiro, conhecidamente poluente devido aos rejeitos contendo cromo produzidos, passou por importantes mudanças nos últimos anos, tanto local como mundialmente. No plano mundial, a principal mudança foi o deslocamento do polo produtor de sapatos e da indústria de curtimento dos países desenvolvidos para aqueles em desenvolvimento. O setor tem crescido significativamente nos países em desenvolvimento, deslocando-se a produção de couros da Europa e EUA para o Extremo Oriente e América do Sul, destacando-se China, Brasil, Índia, Coreia, Argentina e Uruguai (Banco Nacional de Desenvolvimento, BNDES, 2002).

Porém, com o aumento da produção de couro, há também um aumento na produção de resíduos gerados por essas indústrias. De acordo com estudos de Rao et al. (2002), aparas e serragens cromadas representam 75% do resíduo sólido contendo cromo no processo de curtimento. Esses resíduos são classificados como pertencentes à classe I [Resíduo Classe I (perigoso) ABNT – NBR 10004, 1987], ou seja, apresentam riscos à saúde pública e ao meio ambiente, exigindo tratamento e disposição especiais em função de sua toxicidade (Associação Brasileira de Normas Técnicas, ABNT, 1987). O grande problema envolvendo esses rejeitos reside na possibilidade de conversão do cromo Cr (III) para Cr (VI), quando descartado de forma inadequada, esse último prejudicial aos seres vivos por seu potencial tóxico e cancerígeno (Ferreira, 2002; Kolomaznik et al., 2008).

A utilização de resíduos da indústria do couro como fonte de nutrientes para as plantas cultivadas proporcionaria menor utilização de fertilizantes convencionais e menor acúmulo de resíduos em aterros industriais. Assim, estudos sobre a caracterização dos resíduos da indústria do couro, além da

viabilidade do uso desses resíduos como fonte alternativa de nitrogênio para as plantas, são de grande interesse para a agroindústria.

Neste trabalho, foi empregado um método simples e inovador para a retirada do cromo presente no resíduo de couro *wet blue*, visando à produção de fertilizantes orgânicos de liberação gradual

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Processo de adsorção de P e K

Testes preliminares mostraram que, após 18 horas, o equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato é atingido. Portanto, todos os testes de adsorção para a construção das isotermas foram realizados por 24 horas.

A adsorção de potássio foi feita por meio do método em batelada, no qual 25 g de colágeno foram adicionados a uma solução de 25 mL de KCl em diferentes concentrações de K (0, 25, 100, 250, 500, 1.000, 2.000, 3.500 e 5000 mg L⁻¹) em pH 6. Todos os frascos foram mantidos sob agitação, por 24 horas, à temperatura de 25°C. As concentrações em equilíbrio de potássio foram determinadas utilizando-se fotometria de emissão por chama (Micronal B262), no comprimento de onda de 767 nm.

A adsorção de fósforo no material (colágeno) também foi realizada utilizando-se o método em batelada, em que 25g das amostras foram adicionadas a uma solução de 25 mL K₂HPO₄, nas seguintes concentrações (0, 25, 100, 250, 500, 1.000, 2.000, 3.500 e 5.000 mg L⁻¹), com pH 6. A concentração em equilíbrio de P foi determinada utilizando-se um espectrofotômetro de UV-Visível (Shimadzu, UV-160 1 PC), no comprimento de onda de 420 nm.

O valor do pH foi determinado utilizando-se um ph-metro digital (TEC-3MP) e, para o ajuste, utilizou-se HCl (0,1 mol L⁻¹) ou NaOH (0,05 mol L⁻¹). É importante ressaltar que o valor de pH utilizado no processo de adsorção deve-se à sua correlação com o pH dos solos utilizados no cultivo de plantas.

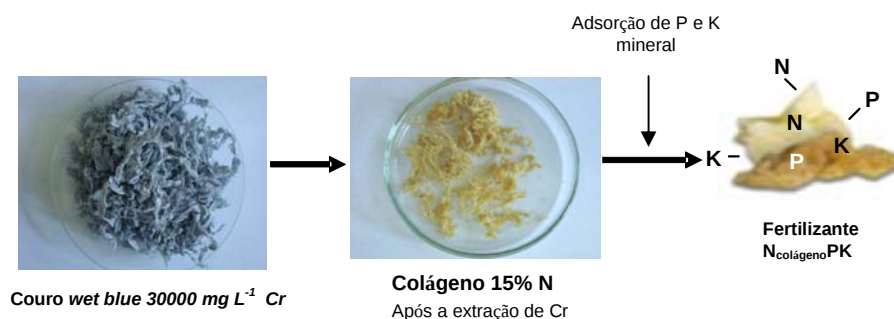


FIGURA 1 Esquema geral do processo de adsorção de K e P

4.2 Isotermas de adsorção

A quantidade de K e P adsorvida nos materiais foi determinada utilizando-se a equação 1.

$$q_{eq} = (C_0 - C_t)v / w \quad (\text{Eq. 1})$$

em que q_{eq} é a quantidade adsorvida de potássio ou fósforo, em (mg g⁻¹); C_0 é a concentração inicial do adsorbato, em (mg L⁻¹) e C_t é a concentração no equilíbrio em função do tempo.

As isotermas foram obtidas por meio de dois modelos: Langmuir e Freundlinch. O modelo de isoterma de Freundlinch sugere que a adsorção ocorre em multicamadas (Ho et al., 2002). O modelo de Freundlinch (equação 2 – forma não linear e equação 3 - forma linear) é uma equação exponencial em que a quantidade de adsorbato na superfície do adsorvente aumenta de acordo com o aumento da concentração.

Não linear: $q_e = K_F C_e^{1/n}$ (Equação 2)

$$\text{Linear:} \quad \log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Equação 3})$$

em que K_F (L/g) e n são constantes de Freundlich, características do sistema, indicando a capacidade de adsorção e a intensidade, respectivamente. O modelo de Freundlich é amplamente utilizado para sistemas heterogêneos e sugere a adsorção em multicamada (Ho et al., 2002).

4.3 Caracterização dos materiais

4.3.1 Análise elementar do colágeno

O colágeno foi submetido às análises físico-químicas conforme metodologia oficial do MAPA (Instrução Normativa DAS de 24 de junho de 2007). (Brasil, 2009). A determinação dos elementos cromo (Cr), arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), níquel (Ni) e selênio (Se) nas amostras de colágeno foi realizada conforme referência estabelecida pela United State Enviroment Protection Agency (USEPA, 1998).

4.3.2 Espectroscopia no infravermelho (IV)

O rejeito de couro *wet blue*, o colágeno e os materiais após adsorção de P e K ($N_{\text{colágeno}}^{\text{PK}}$) foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho (Digilab Excalibur, série FTS 3000), para a identificação de grupos funcionais do material colagênico.

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

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

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização físico-química do resíduo de couro *wet blue* após a extração do cromo (colágeno)

Após o processo de extração, houve redução de, aproximadamente, 99,7% do teor de cromo presente no rejeito, passando de $30.000 \text{ mg kg}^{-1}$ (rejeito de couro *wet blue*) para $84,7 \text{ mg kg}^{-1}$ (colágeno). Esse valor de cromo atende à legislação vigente para fertilizante orgânico de liberação lenta de origem de rejeitos industriais, podendo o mesmo ser empregado em formulações de fertilizantes (Brasil, 2006).

A análise físico-química do colágeno é importante, pois fornece informações sobre a capacidade nutriente e/ou contaminante do material. Na Tabela 1 observa-se a análise dos principais elementos encontrados no colágeno, bem como alguma de suas propriedades físicas.

Deve-se destacar o elevado teor de N encontrado no colágeno (em média, 164 g kg^{-1}), indicando grande potencial para a sua utilização como insumo agrícola. Esse potencial também pode ser observado quando se comparam o teor de N do colágeno (164 g kg^{-1}) e o teor de N encontrado em fertilizantes orgânicos comumente utilizados, como esterco de aves (28 g kg^{-1}), esterco bovino (16 g kg^{-1}), húmus de minhoca (13 g kg^{-1}) e resíduo de gelatina (30 g kg^{-1}).

O valor de Cr, bem como os demais metais remanescentes no colágeno que constam na legislação vigente para fertilizante orgânico, atende aos requisitos constantes na mesma, podendo o mesmo ser empregado como fertilizante (Tabela 1).

Os valores de sólidos voláteis são elevados, mostrando a elevada carga orgânica presente no mesmo.

TABELA 1 Caracterização físico-química do resíduo de couro *wet blue* após a extração do cromo (colágeno)

Parâmetro	Unidade ⁽¹⁾	
Sólidos voláteis	% (m/m)	98,7
Carbono orgânico	g de C/kg	481
Nitrogênio Kjeldahl	g de N/kg	164
Alumínio	mg de Al/kg	143
Arsênio	mg de As/kg	<0,5 ⁽²⁾
Boro	Mg de B/kg	8,3
Cádmio	mg de Cd/kg	<0,5 ⁽²⁾
Cálcio	G de Ca/kg	0,80
Chumbo	mg de Pb/kg	17,6
Cobre	mg de Cu/kg	2,7
Cromo	mg de Cr/kg	84,7
Enxofre	g de S/kg	2,3
Ferro	mg de Fe/kg	1183
Fósforo	g de P/kg	0,1
Magnésio	G de Mg/kg	0,2
Manganês	mg de Mn/kg	13,2
Molibdênio	mg de Mo/kg	<0,5 ⁽²⁾
Níquel	mg de Ni/kg	13,2
Potássio	Mg de K/kg	670
Selênio	mg de Se/kg	<0,5 ⁽²⁾
Sódio	mg de Na/kg	1065
Zinco	mg de Zn/kg	13,3
Poder de neutralização (PN)	%CaCO ₃ eq.	14,4
pH (H ₂ O)	---	7,0
pH (CaCl ₂)		6,7
Condutividade elétrica	dS/m	495

(1) Resultados expressos na amostra em base seca .

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

O pH encontra-se tanto em H₂O quanto em CaCl₂ muito próximos e ideais para condições de cultivo. O pH é uma medida da atividade dos íons H⁺ na solução. A concentração de sais na solução ou na água afeta o pH. Quanto maior a concentração de sais no meio (resíduo no caso), menor será o seu pH em água,

porque os sais deslocam o H^+ , principalmente o trocável, aumentando a concentração desse íon na solução do solo. A medida do pH em $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1} no lugar do pH em água tem sido sugerida para padronizar o efeito da concentração de sais nos valores de pH obtidos.

5.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho do resíduo de couro *wet blue*, do colágeno e do colágeno após a incorporação de P e K ($N_{colágeno}PK$) mostram bandas características de materiais colagênicos (Figura 2). Os estiramentos em 1.655 cm^{-1} , relativo ao grupamento $C=O$; em 3.300 cm^{-1} , relativo ao grupamento $O-H$ e a deformação angular, em 1.540 cm^{-1} , referente ao $N-H$, são característicos das proteínas presentes no couro (Bailey et al., 1998; Renugopalakrishnan et al., 1989). Isso mostra que, após o processo de extração para a retirada do cromo, o material não perde a sua estrutura proteica.

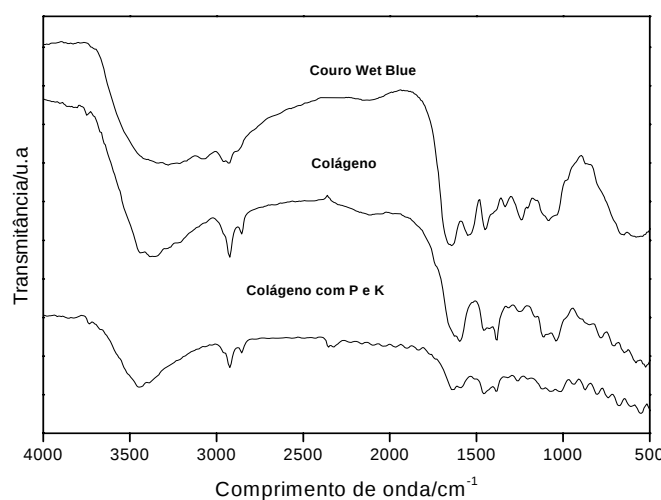


FIGURA 2 Espectro de infravermelho (FTIR) dos materiais.

5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

A morfologia dos materiais foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) antes e após a extração do cromo dos resíduos de couro *wet blue* e também após o processo de adsorção de P e K no colágeno. Na Figura 3 observam-se a caracterização do material por MEV e as respectivas análises por EDS.

O couro curtido ao cromo apresenta-se como um material fibroso (Figura 3a), o que demonstra que o processo de curtimento altera fortemente a morfologia da proteína, o que poderia explicar sua maior estabilidade. O colágeno apresentou micrografia (Figura 3b) semelhante à apresentada por outros autores, referentes a materiais colagênicos livres de cromo (Osin et al., 1998; Esquivela et al., 2005), indicando a quebra da estrutura fibrosa do rejeito (couro *wet blue*) pela extração de cromo nesse material. Além disso, as respectivas análises por EDS mostraram resultados interessantes quanto ao teor de cromo, fósforo e potássio. Observou-se alto teor de cromo no resíduo de couro *wet blue* (Figura 3d), porém, após o tratamento para a extração do cromo, o sinal característico desse elemento desapareceu, sugerindo a redução da concentração de Cr apresentada na Figura 3e. A análise por EDS mostra também a incorporação de fósforo e potássio na estrutura do colágeno (Figura 3f).

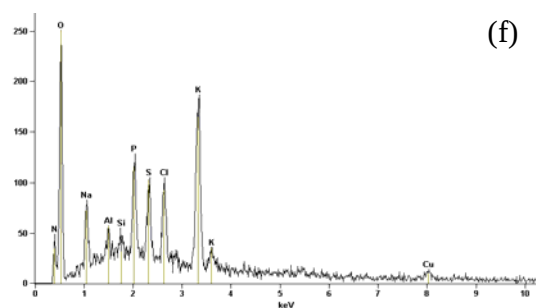
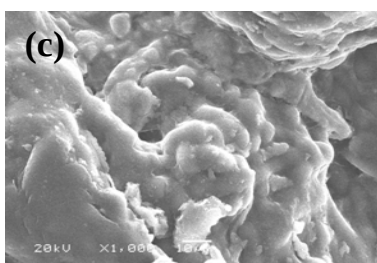
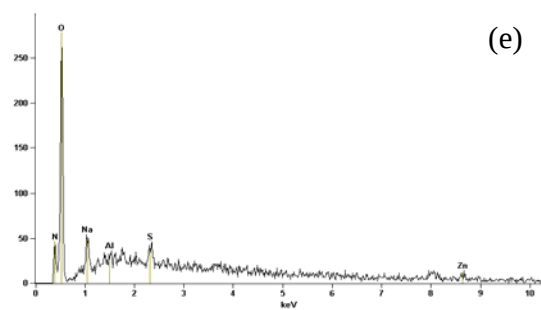
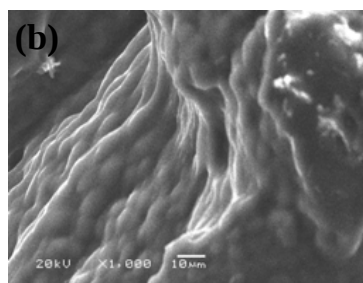
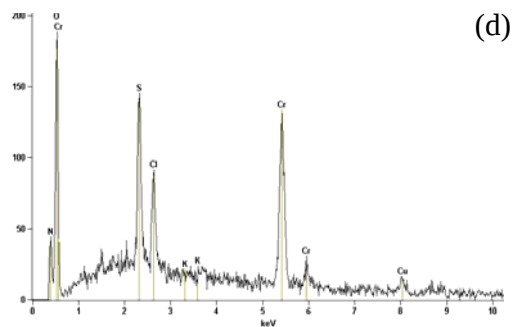
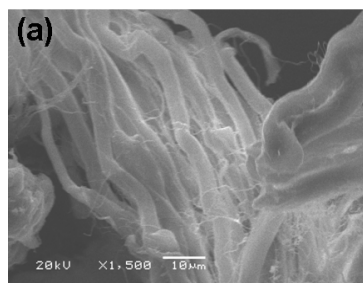


FIGURA 3 Microscopia eletrônica de varredura: (a) couro *wet blue* (b) colágeno (resíduo tratado) (c) $N_{\text{colágeno}}^{\text{PK}}$. Espectros de EDS: (d) couro *wet blue* (alto teor de cromo) (e) colágeno (resíduo tratado) (f) $N_{\text{colágeno}}^{\text{PK}}$

5.4 Testes de adsorção

5.4.1 Adsorção de potássio

Testes da capacidade máxima de adsorção de K pelo colágeno foram realizados. Os dados experimentais mostram que o modelo de Freundlinch ajustou-se melhor que o modelo de Langmuir (dados não mostrados). Os resultados dos testes de adsorção realizados em bateladas foram obtidos em função da concentração inicial C_i do metal e da concentração em equilíbrio C_e , após 24 horas de contato. A isoterma de adsorção de potássio no colágeno pode ser observada na Figura 4.

O colágeno apresentou significativa capacidade de adsorção, em torno de 407 mg g^{-1} . Essa alta capacidade de adsorção de cátions foi relatada para outros materiais adsorventes (Dallago et al., 2005). Portanto, esses valores de adsorção no pH 6 podem ser explicados pela interação do íons K^+ com cargas presentes na superfície do material (Oliveira et al., 2007).

O ajuste linear dos dados apresentou alta correlação para o modelo de Freundlinch $R = 0,9817$. Já para o modelo de Langmuir, o valor de R foi não significativo (dados não mostrados). A análise de correlação linear $\log q_{eq}$ versus $\log C_{eq}$ é mostrada na Figura 4b.

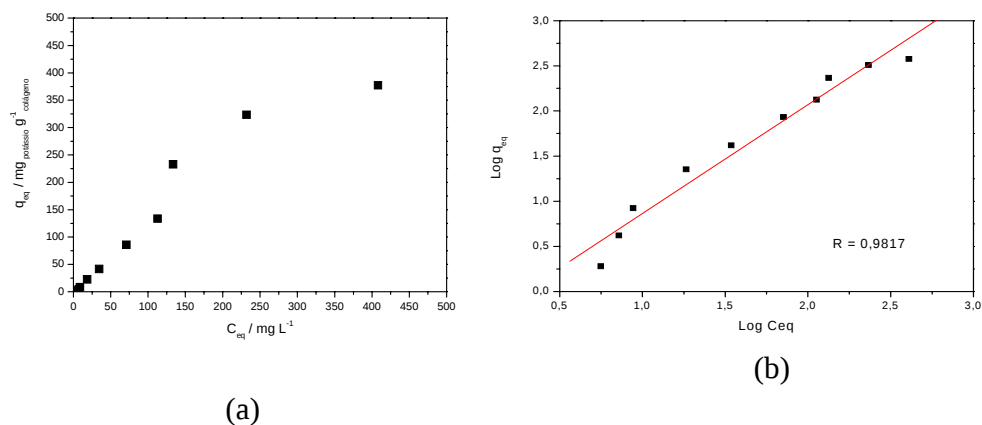


FIGURA 4 (a) Isoterma de adsorção de potássio para o colágeno (b) coeficiente de correlação linear R.

5.4.2 Adsorção de fósforo

Na Figura 5 é mostrada a isoterma de adsorção de fósforo no colágeno. Nas concentrações de P estudadas, o colágeno apresentou capacidade máxima de adsorção de, aproximadamente, 332 mg g^{-1} .

A afinidade entre o colágeno e o fósforo foi descrita de acordo com o modelo de Freundlinch, no qual apresentou coeficiente de correlação linear de $R = 0,9596$ (Figura 5B). Em todos os casos estudados, o coeficiente de correlação linear de Langmuir (não mostrados) foi inferior aos de Freundlinch (Figura 5b).

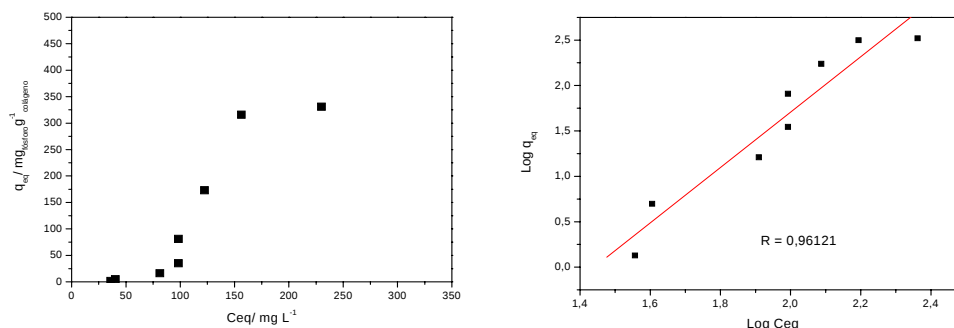


FIGURA 5 (a) Isoterma de adsorção de fósforo para o colágeno (b) coeficiente de correlação linear R.

Segundo Santos (2006), a presença de grupos ácidos e básicos dá à proteína um caráter anfótero. Como consequência, a carga global da pele varia com o pH do meio em que se encontra. Em soluções ácidas, os grupos carboxílicos se encontram na forma não dissociada $\text{NH}_3^+ \text{— proteína — COOH}$ e a carga total é positiva. Em banhos básicos, os grupos carboxílicos estão dissociados, na forma $\text{NH}_2 \text{— proteína — COO}^-$, e sua carga é negativa. Existe um pH do banho para o qual a carga global da pele em equilíbrio com banho é nula; esse valor determina o ponto isoelétrico da pele.

Os testes de adsorção, tanto para o P quanto para o K, que em solução aquosa encontram-se na forma aniônica (PO_4^{3-}) e catiônica (K^+), foram realizados em pH próximo ao ponto de carga zero, favorecendo, assim, a adsorção de ambos os elementos. Na Figura 6 é apresentado um esquema simplificado do possível processo de incorporação do macronutrientes P e K na matriz proteica do colágeno.

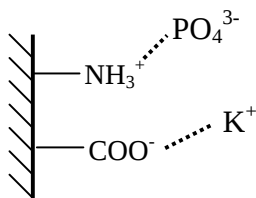


FIGURA 6 Esquema de incorporação de K e P no colágeno

Portanto, incorporação de P e K na matriz rica em nitrogênio pode ser uma alternativa interessante para o uso dessas materiais como fertilizantes NPK. Uma vez que os macronutrientes P e K (na forma mineral) podem ser incorporados à matriz colagênica (fonte orgânica de N) para se obter fertilizantes NPK com as formulações adequadas para uma determinada cultura.

6 CONCLUSÕES

Após a extração do Cr, houve uma redução de, aproximadamente, 99,7% no teor de cromo. O teor de cromo remanescente ($84,7 \text{ mg kg}^{-1}$) se enquadra nas exigências da legislação vigente, tornando o colágeno uma potencial fonte orgânica de nitrogênio. 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. Além disso, a análise por EDS mostra o desaparecimento do sinal característico do elemento Cr, comprovando, assim, a eficiência do processo. Outro fator importante a ser ressaltado é o aparecimento dos sinais característicos de P e K após o processo de adsorção, mostrando a viabilidade da incorporação desses macronutrientes para a produção de fertilizantes $\text{N}_{\text{colágeno}}\text{PK}$ provenientes de resíduos de couro *wet blue*.

A adsorção de fósforo e potássio ajustou-se conforme o modelo de Freundlinch, sugerindo que o processo de adsorção ocorreu em multicamada na superfície do adsorvente (colágeno). Isso sugere que os macronutrientes podem ser liberados de maneira gradual, maximizando a absorção pela planta.

No intervalo de concentração estudado, o colágeno apresentou boa capacidade de adsorção P e K. A capacidade de adsorção para o potássio foi de 407 mg g^{-1} e, para o fósforo, de 332 mg g^{-1} . A incorporação de P e K mostrou-se como uma interessante alternativa para o uso desse material como fertilizante $\text{N}_{\text{colágeno}}\text{PK}$, uma vez que a capacidade de adsorção obtida permite a formulação de fertilizantes com concentrações de N, P e K adequadas para as culturas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO. **Setorial**, Rio de Janeiro, n. 16, p. 57-84, set. 2002.

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

<<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegisconsulta/consultarLegislacao.do?sessid=c0a802ca30d69b40513be2674246a9f8cc41aeb964ef.e3uQb3aPbNeQe3yNa3qLa3uOe0?operacao=visualizar&id=9851>> Acesso em: 16 ago. 2009.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa Nº 27, de 05 de Junho de 2006. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, 24 de junho de 2007, Seção 2, p.17, Brasília. Disponível em:

<<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegisconsulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=16951>>. Acesso em: 20 set. 2009.

BRASIL. Instrução Normativa Nº 27, de 05 de Junho de 2006. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. 9 de junho de 2006, Seção 1, p.15, Brasília, DF. Disponível em:

<<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegisconsulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=16951>>. Acesso em: 20 set. 2009.

BRASIL. Instrução Normativa Nº 24, de 20 de Junho de 2007. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. 21 de junho de 2007, Seção 1, p.23, Brasília, DF. Disponível em:< <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegisconsulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=17848>>. Acesso em: 20set. 2009

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.

ESQUIVELA.; MURR, L.E.; LOPEZ.; GOODELL, P.C. TEM observations of a 30 million year old mountain leather nanofiber mineral composite. **Materials Characterization**, Quebec, v.54, p.458-465, 2005.

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

HO, Y.S.; PORTER J.F.; McKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the adsorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single components system. **Water Air Soil Poll**, Bodenschutz, v.141, p.1-33, 2002.

KOLOMAZNIK, K.; ADAMEK, M.; ANDEL, I.; UHLIROVA, M. Leather waste - potential threat to human health, and a new technology of its treatment. **Journal Hazardous Materials**, Amsterdã, v.160, p.514-520, Dec. 2008.

a low temperature plasma. **Vacuum**, London, v.51, p.221-225, 1998.

RAO, J.R.; THANIKAVELAN, P.; SREERAM, K.J.; NAIR, B.U. Green route for utilization of chrome shavings (chromium-containing solid waste) in tanning OLIVEIRA, D.Q.L. **Tratamento de rejeitos sólidos contendo cromo da indústria de couro: uso em processos de adsorção e como fonte de nitrogênio na agricultura**. 2007. 73p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)- Universidade Federal de Lavras, Lavras.

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

OSIN, Y.N.; MAKHOTKINA L.Yu.; ABUTALIPOVA L. N.; ABDULLIN I. Sh. SEM and X-ray analysis of surface microstructure of a natural leather processed in industry. **Environmental Science Technology**, Easton, v.36, p.1372-1376, 2002.

RENUGOPALAKRISHNAN, V.; CHANDRAKASAN G.; MOORE S.; HUTSON T. B.; BERNEY C. V.; BHATNAGAR S. Bound water in collagen: evidence from Fourier transform infrared and Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopic study. **Macromolecules**, Washington, v.22, p.4121-4124, 1989.

SANTOS, L.M. **Influência das propriedades dos óleos e das variáveis do processo de engraxe na obtenção de couros macios.** 2006. 151p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

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

.

CAPÍTULO 3

UTILIZAÇÃO DE COLÁGENO ENRIQUECIDO COM P E K MINERAIS (N_{colágeno}PK) NO CRESCIMENTO E PRODUÇÃO DE PLANTAS DE ARROZ

1 RESUMO

Objetivou-se avaliar, em casa de vegetação, a efetividade do colágeno (enriquecido com P e K) no suprimento de nutrientes para plantas de arroz em solo representativo do Brasil. Foi utilizado também o colágeno de forma isolada (usado apenas como fonte de N), um fertilizante nitrogenado e um composto NPK, usados comercialmente, para fins de comparação. Além disso, foi feito um estudo da lixiviação de P, K e Cr do colágeno em Latossolo Vermelho distrófico. A aplicação de formulações N_{colágeno}PK provenientes do colágeno proporcionou rendimentos de arroz e teores de N nas partes vegetativas e grãos equivalentes e superiores aos obtidos com ureia e formulações NPK comercial. A aplicação de formulações N_{colágeno}PK como fonte de nutrientes para plantas de arroz mostrou resultados agronômicos promissores. Nas condições da presente pesquisa, os teores de Cr em folhas e grãos de plantas de arroz estão dentro dos limites máximos toleráveis, segundo critérios técnicos atualmente estabelecidos. Nos ensaios de lixiviação, foi verificada baixa movimentação de P e Cr, uma vez que esses elementos tendem a ficar mais fortemente retidos nos coloides do solo. O contrário foi observado para o K em função da baixa capacidade de troca catiônica (CTC) do solo, o que promoveu maior lixiviação desse elemento.

USE OF COLLAGEN ENRICHED WITH MINERAL P and K (N_{collagen}-PK), GROWTH AND PRODUCTION OF RICE PLANTS

2 ABSTRACT

The leather industry produces a great quantity of solid waste which contains Cr (wet blue leather) with about 30,000 mg Cr kg⁻¹. The patented process Br n. PI 001538 is a technique able to remove the chromium from wet blue leather, with the recovery of a solid collagenic material (collagen), containing low chromium and high nitrogen levels, with potential use in agriculture. Aiming at taking more advantage of the collagen present in the solid waste, it was enriched with mineral P and K in order to produce NPK formulations. The N source used for the preparation of the formulation was the collagen (wet blue leather waste after the extraction of Cr). It was also aimed at evaluating the efficiency of collagen (P and K enriched) as a nutrient supply for rice plants in a Brazilian soil, under greenhouse conditions. The application of PK enriched-collagen formulations resulted in N contents in the vegetative parts and in grains of rice plants which were equivalent or superior to those obtained with urea and commercial NPK formulations. The application of NPK collagen-based formulation, as a nutrient source for rice plants, showed promising agronomic results. Under the conditions of the present study, the Cr contents in the leaves and grains of the rice plants were well within the maximum acceptable limits, according to recently established technical criteria.

3 INTRODUÇÃO

Apesar da importância dos fertilizantes minerais na manutenção da fertilidade dos solos e na produtividade das culturas, o aumento no custo desses insumos, aliado à crescente preocupação com a poluição das águas e da atmosfera pelo seu uso indiscriminado, tem estimulado a busca de fontes alternativas de nitrogênio, que possibilitem a substituição parcial dos fertilizantes minerais.

O Brasil é um dos maiores importadores mundiais de fertilizantes e o 4º maior consumidor, ficando atrás somente da China, EUA e Índia. Isso se deve à extensa área plantada, às características de seus solos muito pobres, principalmente quanto ao fósforo e ao potássio, e à insuficiente produção interna de potássio, fosfatos, compostos nitrogenados e enxofre (Lopes et al., 2007).

Com isso, a busca por fertilizantes alternativos, como fontes de nutrientes, torna-se necessária, uma vez que o consumo desses insumos agrícolas tende a aumentar. A utilização de resíduos da indústria do couro como fonte de nutrientes para as plantas cultivadas torna-se uma alternativa viável, pois proporcionaria menor utilização de fertilizantes convencionais e menor acúmulo de resíduos em aterros sanitários. Desse modo, um sério passivo ambiental seria transformado em produto com larga aplicação e valor agregado.

Esses resíduos são relativamente ricos em nitrogênio. Estudos preliminares mostram que o resíduo de couro *wet blue*, após a extração de Cr, pode ser utilizado como fonte do macronutriente nitrogênio (N) para o capim-elefante (*Pennisetum purpureum* Schumach. cv. Napier.) e mostrou-se como boa alternativa desse nutriente para o crescimento dessa cultura (Oliveira et al., 2008).

Por fim, com o objetivo de se obter um melhor aproveitamento do colágeno, agregando ainda mais valor ao couro tratado, este trabalho foi realizado com o objetivo de enriquecer o colágeno com P e K minerais, buscando produzir formulações $N_{\text{colágeno}}PK$. A fonte de N utilizada para a montagem da formulação foi o colágeno (resíduo *wet blue* após a extração de Cr). Desse modo, utilizou-se como parâmetro para a incorporação de P e K a capacidade de adsorção do colágeno determinada no capítulo 1 deste trabalho. Assim, objetivou-se avaliar, em casa de vegetação, a efetividade do colágeno (enriquecido com P e K) no suprimento de nutrientes para plantas de arroz em solo representativo do Brasil. Foram utilizados também o colágeno de forma isolada (usado apenas como fonte de N), um fertilizante nitrogenado e, ainda, um composto NPK usado comercialmente para fins de comparação.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Enriquecimento do colágeno com P e K minerais

O Cr removido pode ser reutilizado para curtir outras peles e o colágeno pode ser utilizado como fertilizante devido ao alto teor de nitrogênio.

O colágeno (que contém, em média, 16,4 g kg⁻¹ de N) recebeu três lavagens, sendo, após isso, imerso em soluções contendo sais com P e K, visando produzir formulações NK e NPK. Essa mistura foi agitada por cerca de 18 horas, sendo, em seguida, seca em estufa de circulação forçada de ar por 12 horas, a 70°C. Para tanto, foram utilizados os sais KCl e KH₂PO₄. Essa etapa foi realizada no Centro de Análise Química e Prospecção (CAPQ) do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras (UFLA), em Lavras, MG.

As quantidades de sais adicionadas ao colágeno para se fazer as formulações N_{colágeno}PK basearam-se nas necessidades de crescimento e nutrição da cultura de arroz e nas recomendações para adubação em casa de vegetação: N- 400 mg kg⁻¹ solo; P- 250 mg kg⁻¹ solo e K- 400 mg kg⁻¹ solo (Malavolta et al., 1997).

4.2 Caracterização da área experimental, instalação e condução do experimento

Para avaliar a capacidade do colágeno enriquecido com P e K minerais no fornecimento de N, P e K para as plantas, foram implantados experimentos com a cultura do arroz (*Oryza sativa* L.) (Figura 1).

Essa etapa da pesquisa foi conduzida em casa de vegetação, no Departamento de Ciência do Solo, da UFLA. Foram utilizadas amostras da camada superficial (0–0,2 m) de solo expressivo geograficamente em Minas Gerais.

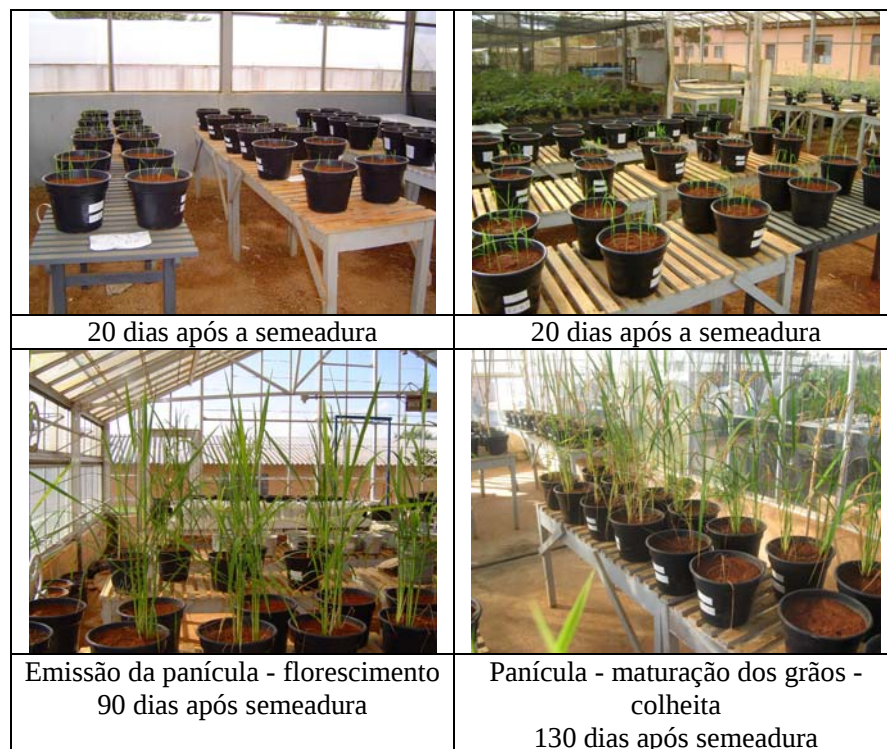


FIGURA 1 Vista geral do experimento do plantio de arroz, empregando o colágeno enriquecido com P e K mineral

O solo, classificado como Latossolo Vermelho, distrófico típico, textura muito argilosa (Embrapa, 1999), apresentava as seguintes características químicas e físicas: pH em água (1:2,5) 5,1; 0; 0,03; 1,2; 0,1; 2,9 cmolc dm⁻³ de Al³⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e H⁺ + Al³⁺; 31,4 % de saturação por bases (V); 4,0 dag kg⁻¹ de M.O.; 0,4 mg dm⁻³ de P; 1,2; 35,7; 2,5; 0,9 e 1,5 mg dm⁻³ de Cu, Fe, Mn, Zn e Cr (Mehlich 1); 250 mg dm⁻³ de Cr (USEPA 3051); 780; 30 e 190 g dm⁻³ de argila, silte e areia. Essas análises do solo foram efetuadas segundo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Embrapa (1997) e

o teor de Cr (USEPA 3051) de acordo com United States Environmental Protection Agency, USEPA (1998).

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições, sendo constituído de cinco tratamentos. Cada unidade experimental foi constituída de 5 kg de solo acondicionados em vaso. Os tratamentos foram:

1. T1 - aplicação de colágeno + P mineral (pré-plantio) + K mineral (parcelado);
2. T2 - formulação $N_{\text{colágeno}}PK$ (com o N proveniente do colágeno), chamado de “ $N_{\text{colágeno}}PK$ ”;
3. T3 - formulação $N_{\text{colágeno}}K$ (com o N vindo do colágeno) e P_{mineral} pré-plantio;
4. T4- adubação convencional com N_{mineral} (ureia) + P_{mineral} (pré-plantio) + K (parcelado) e
5. T5 - adubação com formulação comercial NPK (correspondente à aplicação de N- 400 mg kg⁻¹ solo; P- 250 mg kg⁻¹ solo e K - 400 mg kg⁻¹ solo).

O tratamento 1 (T1) correspondeu à aplicação de 5 t ha⁻¹ de colágeno, equivalente a 13,3 g vaso⁻¹. Essa dose do colágeno foi calculada de acordo com o teor total de nitrogênio presente no colágeno e a taxa de mineralização média para um composto orgânico (50 % ano⁻¹). Aplicaram-se, então, 400 mg kg⁻¹ de N total vindo do colágeno, que correspondem a, aproximadamente, 200 mg kg⁻¹ de N mineralizado por ano. A dose de 5 t ha⁻¹ (correspondente a 400 mg kg⁻¹, considerando-se uma taxa de mineralização de 50 % ano⁻¹) é a recomendada para adubações em experimentos em casa de vegetação, levando-se até a produção de grãos, conforme descrito por Malavolta (1980).

As quantidades de sais adicionadas ao colágeno para se fazer as formulações $N_{\text{colágeno}}PK$ e $N_{\text{colágeno}}K$ (T2 e T3) foram baseadas nas necessidades das plantas e nas recomendações para adubação em casa de vegetação e foram:

N- 400 mg kg⁻¹ solo, P- 250 mg kg⁻¹ solo e K-400 mg kg⁻¹ solo. Para os tratamentos correspondentes à adubação com N mineral (T4 e T5), foram também adicionados 400 mg kg⁻¹ de N.

Antes do plantio, foram aplicados carbonato de cálcio p.a. e hidroxicarbonato de magnésio p.a. na relação Ca:Mg 3:1, para elevar a saturação por bases do solo para 50%, conforme recomendado por Alvarez & Ribeiro (1999). O colágeno (T1) foi aplicado juntamente com a calagem, sendo misturado em todo o solo contido no vaso. Os demais tratamentos foram aplicados pré-plantio. Os vasos permaneceram incubados por 15 dias, com umidade em torno de 60% do volume total de poros (VTP). A seguir, no plantio do arroz, foram adicionados, em mg kg⁻¹ de solo, macronutrientes (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 T4) e o potássio (no T1 e T4) foram parcelados em 4 aplicações iguais: no plantio e aos 30, 45 e 75 dias após a semeadura. Já o fósforo do T1, T3 e T4 foi adicionado antes do plantio, sendo misturados em todo o solo contido no vaso.

Aos 60 dias da germinação, no início do florescimento, foi cortada uma planta por vaso, rente ao solo, para a avaliação diagnóstica do estado nutricional, obtendo-se a matéria seca e a realização de análise química foliar (primeiro corte). A parte aérea (PA) foi lavada em água destilada e deionizada, secada até peso constante em estufa de circulação forçada de ar a 60°C, pesada e moída em moinho tipo Wiley.

As amostras foram submetidas à digestão nitroperclórica, em que o teor de Cr presente foi quantificado utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica; o potássio, por emissão atômica e o fósforo, por colorimetria. Para análise do teor de N, as amostras foram submetidas à digestão com ácido sulfúrico e, posteriormente, analisadas pelo método Kjeldahl, como descrito por Malavolta et al. (1997).

A planta restante foi mantida no vaso até o final do ciclo para avaliar a produção de grãos (segundo corte). Após o corte, a parte aérea foi separada em folhas + colmos e em panículas. Após o corte da PA, as raízes foram mantidas nos vasos e foram coletadas amostras de solo. As avaliações realizadas (peso de matéria seca, bem como a determinação dos teores de N, P, K e de Cr nas diferentes partes da planta) foram semelhantes às efetuadas no primeiro corte.

Os dados obtidos nos cultivos referentes à produção de matéria seca, teor e acúmulo de N, P, K e de Cr foram submetidos à análise de variância. Como houve diferenças significativas pelo teste F, foram efetuadas comparações entre as médias dos tratamentos por meio do teste de Tukey, a 5% de probabilidade, com o auxílio do programa estatístico SISVAR (Ferreira, 2000).

4.3 Procedimentos para montagem do ensaio de lixiviação de P, K e Cr do colágeno em um Latossolo Vermelho distrófico

O experimento foi instalado utilizando-se um solo classificado como Latossolo Vermelho distrófico, de textura média, cuja acidez foi corrigida de forma a se obter uma saturação por bases de 50%. Ao solo foi adicionado o material colagênico (colágeno) enriquecido com os elementos P e K (formulação $N_{\text{colágeno}}PK$). Para efeito de comparação, utilizou-se fertilizante comercial NPK na dose comumente utilizada em ensaios de adubação em casa de vegetação ($N-400 \text{ mg kg}^{-1}$ solo; $P-250 \text{ mg kg}^{-1}$ solo e $K-400 \text{ mg kg}^{-1}$) e um controle (sem adubo e sem colágeno).

O experimento foi feito em colunas de PVC com diâmetro de 7,5 cm e com 63 cm de altura (Figura 1), preenchidas com o solo previamente tratado e instaladas na casa de vegetação do Departamento de Ciência do Solo da UFLA. O experimento foi constituído por três tratamentos, contendo três repetições cada. A unidade experimental continha 2 kg de solo não condicionado (sem calagem e sem tratamentos) e 2 kg de solo condicionado (solo tratado-calagem e com os tratamentos) no tubo. Os tratamentos foram: T1 - solo natural sem adição

de fertilizantes (controle); T2 - formulação $N_{\text{colágeno}}PK$ (com o N proveniente do colágeno), chamado de “ $N_{\text{colágeno}}PK$ ”; T3 - adubação com formulação comercial NPK (correspondente à aplicação de N- 400 mg kg^{-1} solo; P- 250 mg kg^{-1} solo e K- 400 mg kg^{-1} solo). As colunas foram preenchidas, a partir da base, com 2 kg de solo não condicionado e, em seguida, adicionaram-se 2 kg de solo condicionado, simulando assim o ambiente para plantio, em que somente os 20 cm primeiros centímetros passam pelo processo de tratamento para o plantio. Para facilitar a coleta de lixiviado, foi colocada uma camada dupla de lã de aquário no fundo do tubo, com a função de filtrar o lixiviado. Fez-se um furo, na lateral dos tubos, próximo à base, ao qual foi conectada uma mangueira mantida sobre funil plástico para coleta do lixiviado.

O processo de lixiviação foi realizado adicionando-se 500 mL de água deionizada em cada tubo PVC. As soluções lixiviadas foram coletadas a cada 15 dias e conservadas sob refrigeração até o início das análises. A determinação de cromo foi efetuada por espectrofotometria de absorção atômica, e a do potássio e do fósforo, por emissão atômica.



FIGURA 2 Foto parcial do experimento de lixiviação de P, K e Cr

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Rendimento das plantas de arroz

A análise de variância mostrou diferenças significativas entre os tratamentos estudados. De maneira geral, as formulações NPK suplementadas com colágeno proporcionaram rendimentos de arroz semelhantes aos tratamentos com NPK comercial, ureia e colágeno (Figura 3).

Os rendimentos observados com aplicação das formulações N_{colágeno}PK (T2 e T3) e do colágeno isolado (T1) são ratificados, principalmente, pela liberação do N orgânico e a subsequente transformação em formas e em teores suficientes para o desenvolvimento normal das plantas. Além disso, essas formulações foram altamente eficientes na produção de grãos. Apesar de terem produzido menos matéria seca, é razoável afirmar que o N do colágeno foi liberado de forma que as raízes das plantas aproveitaram melhor tanto o N como o P e o K, favorecendo uma maior produção de grãos.

Ressalta-se também que, apesar de a formulação NPK comercial (T5) ter tido um alto rendimento de matéria seca de parte aérea por ocasião do perfilhamento e da colheita, o mesmo não foi refletido em produção de grãos.

A adubação com ureia (T4) promoveu resultados satisfatórios e próximos à adubação com colágeno, no que se refere à produção de grãos.

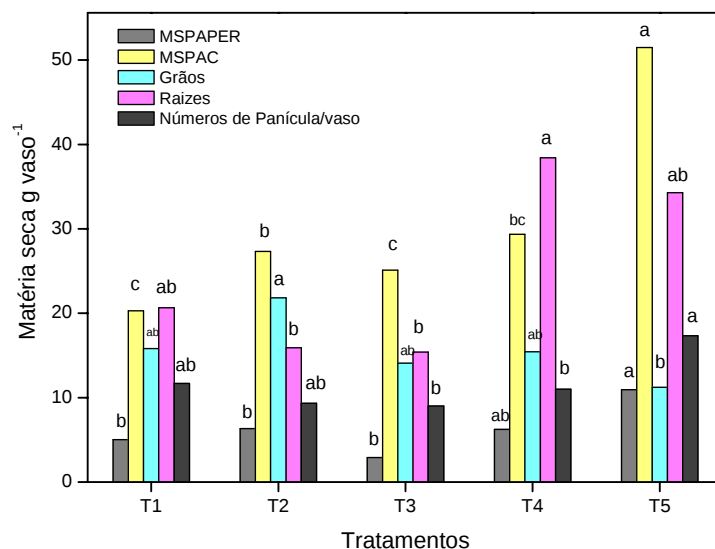


FIGURA 3 Número de panículas e rendimento de matéria seca de parte aérea por ocasião do perfilhamento (MSPAPER), parte aérea por ocasião colheita (MSPAC), grãos e raízes nas plantas de arroz, em função dos tratamentos aplicados. T1 - aplicação de colágeno + P_{mineral} (pré-plantio) + K_{mineral} parcelado; T2 - formulação $N_{\text{colágeno}}$ PK (com o N vindo do colágeno); T3 - formulação $N_{\text{colágeno}}$ K (com o N vindo do colágeno) e P_{mineral} pré-plantio; T4 - adubação convencional com N_{mineral} (ureia) + P_{mineral} (pré-plantio) + K parcelado e T5 - adubação com formulação comercial NPK

5.2 Teores e acúmulos de nitrogênio, fósforo e potássio nas plantas de arroz

A expressão “exigências nutricionais” refere-se às quantidades de nutrientes que a planta retira do solo para atender às suas necessidades, crescer e produzir adequadamente. Assim, a quantidade de nutriente exigida (acúmulo) é função dos seus teores no material vegetal e do total de matéria seca produzida.

Não foram verificadas diferenças significativas entre os teores de N encontrados por ocasião do perfilhamento e por ocasião da colheita (Figura 4) nos diferentes tratamentos. Ressalta-se que os teores observados nos diferentes

tratamentos não resultaram em limitações à produtividade de grãos, à exceção do NPK comercial (T5).

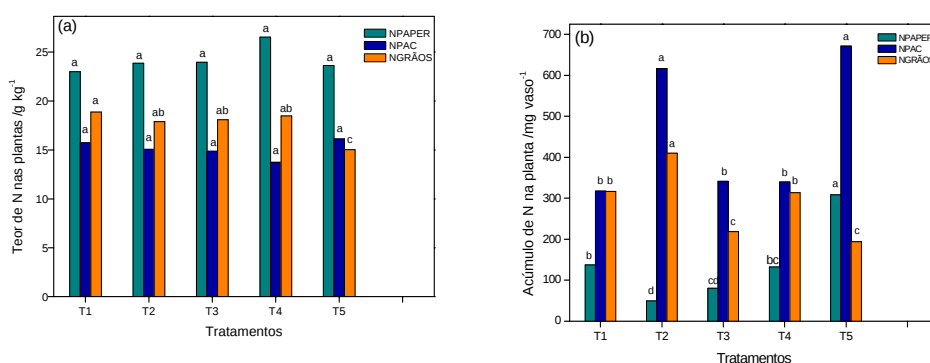


FIGURA 4 (a) Teores e (b) acúmulos de nitrogênio na matéria seca de parte aérea de plantas de arroz por ocasião do perfilhamento (NPAPER), parte aérea por ocasião colheita (NPAC) e nos grãos em função dos tratamentos aplicados.

T1- aplicação de colágeno + P_{mineral} (pré-plantio) + K_{mineral} (parcelado); T2- formulação $N_{\text{colágeno}}$ PK (com o N vindo do colágeno); T3 - formulação $N_{\text{colágeno}}$ K (com o N vindo do colágeno) e P_{mineral} pré-plantio; T4 - adubação convencional com N_{mineral} (ureia) + P_{mineral} (pré-plantio) + K parcelado e T5 - adubação com formulação comercial NPK

Oliveira et al. (2008) verificaram efeito positivo da aplicação de colágeno para o capim-elefante apresentando-se como boa fonte nitrogenada e concluíram que a aplicação do colágeno supriu a necessidade de N para plantas de capim-elefante semelhantemente à adubação com N mineral.

Maiores suprimentos de N às plantas pela aplicação de resíduos advindo do couro com cromo ao solo também foram observados nos trabalhos de Castilhos (1998) e de Ferreira (1998).

O acúmulo de N seguiu tendência semelhante à produção de matéria seca, ou seja, maiores acúmulos de N foram detectados na parte vegetativa, quando da aplicação de NPK comercial, enquanto nos grãos o inverso foi observado. A aplicação de N_{colágeno}PK apresentou os melhores resultados de acúmulo.

Na Figura 5 (a e b) são mostrados os resultados médios dos teores e acúmulos de P nas diferentes partes das plantas de arroz, bem como os efeitos significativos dos tratamentos aplicados sobre os teores e acúmulos de P nessas diferentes partes.

O maior teor de P foi disponibilizado pela formulação N_{colágeno}PK (T2) nas diferentes partes das plantas de arroz. Verificou-se também boa liberação dos demais tratamentos. Tendência semelhante aos teores foi verificada para o acúmulo de P nas plantas. A participação do fósforo na formação da colheita está relacionada com: a aceleração na formação das raízes, o aumento do perfilhamento juntamente com o nitrogênio, a influência no maior pegamento da florada e, por isso, mais frutificação; a regulação da maturação e a maior viabilidade das sementes. Sua deficiência causa menor vegetação, produção, qualidade e senescência precoce. Não foram observados, nesta pesquisa, sintomas de deficiência de fósforo.

Na Figura 6 (a e b) são mostrados os resultados médios dos teores e acúmulos de K nas diferentes partes das plantas de arroz, bem como os efeitos significativos dos tratamentos aplicados sobre os teores e acúmulos de K nessas diferentes partes, exceção feita para os teores de K nos grãos, os quais não exerceram efeito significativo sobre os parâmetros avaliados.

Os teores de K disponibilizados pelo NPK comercial por ocasião do perfilhamento das plantas foram os mais baixos. As formulações provenientes do colágeno e o colágeno isolado foram estatisticamente iguais ao tratamento com ureia. Já os teores de K nos grãos não foram estatisticamente diferentes.

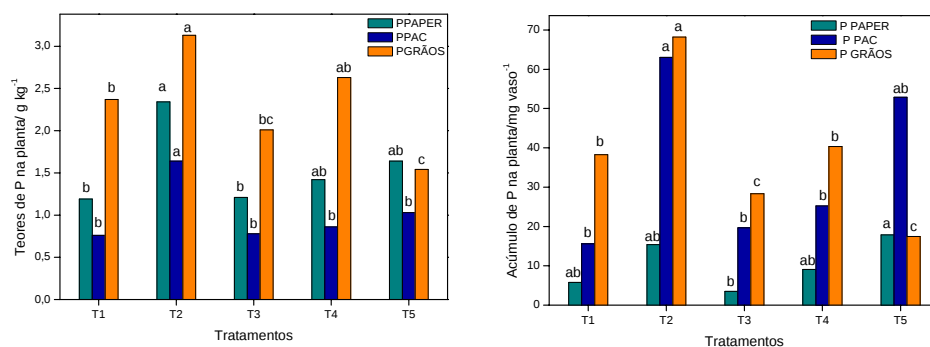


FIGURA 5 (a) Teores e (b) acúmulos de fósforo na matéria seca de parte aérea de plantas de arroz por ocasião do perfilhamento (PPAPER), parte aérea por ocasião colheita (PPAC) e nos grãos em função dos tratamentos aplicados.

T1- aplicação de colágeno + P_{mineral} (pré-plantio) + K_{mineral} parcelado;
T2 - formulação N_{colágeno}PK (com o N vindo do colágeno). T3 -
formulação N_{colágeno}K (com o N vindo do colágeno) e P_{mineral} pré-
plantio; T4 - adubação convencional com N_{mineral} (ureia) + P_{mineral}
(pré-plantio) + K parcelado e T5 - adubação com formulação
comercial NPK

O potássio é o grande construtor da qualidade e a sua deficiência afeta significativamente a produção das plantas. O papel do potássio na formação da colheita está relacionado com maior vegetação e perfilhamento, além de aumento no teor de carboidratos, gorduras e proteínas. Além disso, estimula o enchimento de grãos, promove o armazenamento de açúcares e amido, tem efeito no crescimento das raízes e aumenta a utilização da água (Malavolta, 2006). Neste trabalho, não foram observados sintomas de deficiência desse nutriente.

Maiores teores de potássio foram observados na parte aérea das plantas por ocasião do perfilhamento e colheita e menores nos grãos. Esse

comportamento pode ser explicado, pois o potássio tende a ficar mais na parte vegetativa das plantas (Malavolta, 1980).

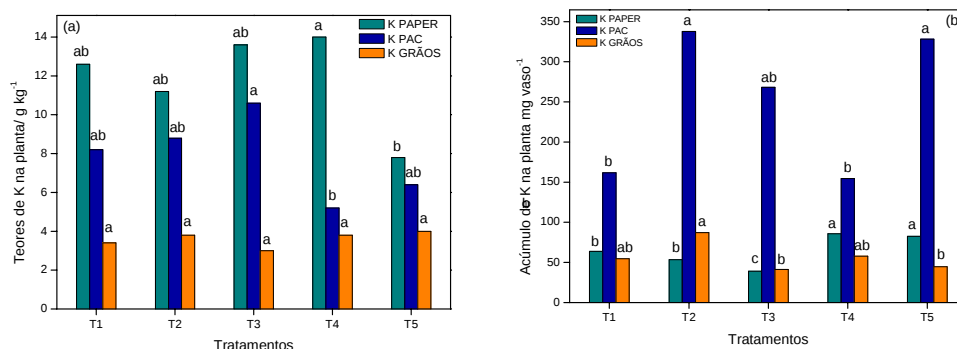


FIGURA 6 (a) Teores e (b) acúmulos de potássio na matéria seca de parte aérea de plantas de arroz por ocasião do perfilhamento (PPAPER), parte aérea por ocasião colheita (PPAC) e nos grãos em função dos tratamentos aplicados.

T1- aplicação de colágeno + P_{mineral} (pré-plantio) + K_{mineral} parcelado;
T2 - formulação $N_{\text{colágeno}}PK$ (com o N vindo do colágeno); T3 -
formulação $N_{\text{colágeno}}K$ (com o N vindo do colágeno) e P_{mineral} pré-
plantio; T4 - adubação convencional com N_{mineral} (ureia) + P_{mineral}
(pré-plantio) + K parcelado e T5 - adubação com formulação
comercial NPK

5.3 Teor de cromo nas plantas de arroz

As concentrações de Cr nos tecidos de arroz cultivado nos tratamentos com formulações $N_{\text{colágeno}}PK$ (T3 e T4) e colágeno (T1), por ocasião do perfilhamento, não diferiram estatisticamente da NPK comercial. Nessa ocasião, a ureia apresentou os maiores teores desse elemento (Figura 7).

Os teores de Cr mais altos na matéria seca das plantas de arroz não atingiram a faixa considerada como excessiva ou tóxica em folhas maduras (30 mg kg⁻¹), citada por Kabata-Pendias & Pendias (2001). Losi et al. (1994)

afirmam que efeitos tóxicos para a maioria das plantas são comuns quando a concentração nas folhas é superior a 18 mg kg^{-1} . No presente estudo, não foram observados nas raízes e nem nas folhas sintomas visuais de toxidez de Cr.

A maior parte das pesquisas mostra que o Cr é acumulado principalmente nas raízes, sendo uma pequena parte translocada para os órgãos aéreos (Hossner et al., 1998; Shanker et al., 2005). Aquino Neto & Camargo (2000) também encontraram baixos teores de Cr em plantas de alface, quando cultivadas com resíduos de curtume (lodo).

Constataram-se baixos teores de Cr, tanto na parte vegetativa do arroz quanto nos grãos. Essa constatação é importante para a utilização alimentar de grãos, como o arroz, cultivados em solos em que foram adicionados resíduos que contenham metais pesados pouco móveis nas plantas.

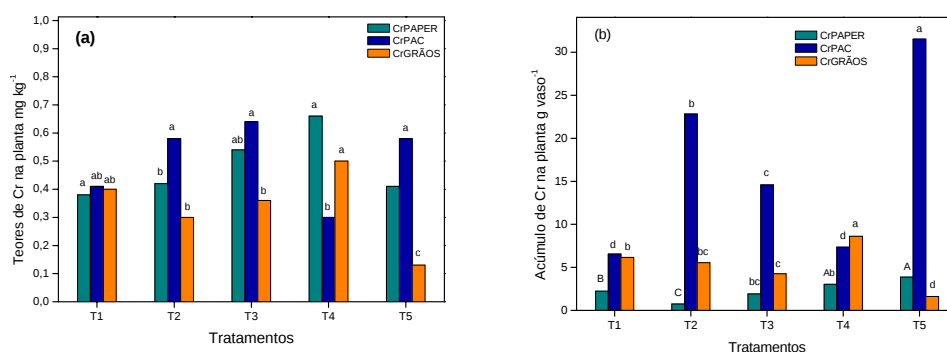


FIGURA 7 (a) Teores e (b) acúmulos de cromo na matéria seca de parte aérea de plantas de arroz por ocasião do perfilhamento (CrPAPER), parte aérea por ocasião colheita (CrPAC) e nos grãos em função dos tratamentos aplicados.

T1 - aplicação de colágeno + P_{mineral} (pré-plantio) + K_{mineral} (parcelado); T2 - formulação $N_{\text{colágeno}}PK$ (com o N vindo do colágeno); T3 - formulação $N_{\text{colágeno}}K$ (com o N vindo do colágeno) e P_{mineral} pré-plantio; T4 - adubação convencional com N_{mineral} (ureia) + P_{mineral} (pré-plantio) + K parcelado e T5 - adubação com formulação comercial NPK

5.4 Alterações químicas do solo cultivado com plantas de arroz

Não foram observadas diferenças estatísticas significativas quanto ao teor de Cr no solo (método USEPA), após a colheita do arroz. Os teores foram semelhantes estatisticamente aos observados na ureia e NPK comercial, indicando não haver restrição ao uso desse tipo de resíduo no solo quanto a problemas com Cr (Tabela 1). A aplicação das formulações $N_{\text{colágeno}}$ PK elevou o pH e os teores de Cr e Mn solúvel extraídos com Mehlich-1 a valores semelhantes aos dos tratamentos com NPK comercial.

TABELA 1 Resultados das análises de fertilidade do solo utilizado após a colheita das plantas de arroz, em função dos tratamentos aplicados

Tratamento		pH ¹	Cr ²	MO ³	Mn ²	Teores de Cr solo ⁴	
			mg dm ⁻³	dag kg ⁻¹		mg dm ⁻³	
T1	Colágeno + P _{mineral} + K _{mineral}	5,7	2,4	3,7	3,8	319	<i>a</i>
T2	$N_{\text{colágeno}}$ PK	5,9	2,3	3,4	3,8	312	<i>a</i>
T3	$N_{\text{colágeno}}$ K _{mineral} + P _{mineral}	6,0	2,5	3,6	3,7	278	<i>a</i>
T4	Ureia +P _{mineral} K _{mineral}	5,2	2,0	3,7	3,1	293	<i>a</i>
T5	NPK comercial	5,5	1,9	3,5	3,4	327	<i>a</i>
CV %						11,34	

1. pH em água (relação 1:2,5); 2. Cr (extrator Mehlich-1); MO (oxidação $Na_2Cr_2O_7$ 4N + H_2SO_4 10N). ⁽¹⁾ 4. Cr (extrator USEPA- Método 3051). Conforme EMBRAPA (1997).

T1- aplicação de colágeno + P_{mineral} (pré-plantio) + K_{mineral} parcelado; T2- Formulação $N_{\text{colágeno}}$ PK (com o N vindo do colágeno) “ $N_{\text{colágeno}}$ PK ”; T3 - formulação $N_{\text{colágeno}}$ K (com o N vindo do colágeno) e P_{mineral} pré-plantio; T4 - adubação convencional com N_{mineral} (ureia) + P_{mineral} (pré-plantio) + K parcelado e T5 - adubação com formulação comercial NPK

A forma de Cr encontrada no resíduo de curtume originado do couro *wet blue* está no estado de oxidação trivalente. Konrad e Castilhos (2002) comentam que essa forma de Cr, quando encontrada no solo em pH menor do que 3,6, é fortemente adsorvida por caulinitas e montmorilonitas. Acima de pH 5,5, forma óxidos e hidróxidos estáveis e de baixíssima solubilidade (Rai et al., 1989; Rutland, 1991). A toxidez do Cr em solos cultivados é rara, por ocorrer como Cr^{3+} , considerado de baixa mobilidade em sistemas naturais (Losi et al., 1994).

5.5 Ensaio de lixiviação de P, K e Cr do colágeno em um Latossolo Vermelho distrófico

Com a intenção de se estudar a incorporação de P e K ao colágeno sem a influência da planta, foram realizados experimentos de lixiviação desses elementos. Esperava-se aferir a eficiência do colágeno em reter (força de adsorção) na sua estrutura o P e o K, visando diminuir a perda desses macronutrientes, o que aumentaria a possibilidade de absorção pela planta.

Os resultados apresentados nas Figuras 8 9 e 10 evidenciaram comportamentos distintos, considerando os diferentes elementos químicos lixiviados.

Deve-se enfatizar que, em experimento realizado com a aplicação de colágeno para verificar a lixiviação de P, K e Cr do colágeno em um Latossolo Vermelho distrófico, não houve alteração significativa de pH após o término do experimento (90 dias) para os tratamentos $\text{N}_{\text{colágeno}}\text{PK}$ e NPK comercial, quando comparado com o controle (solo sem tratamento).

O índice C/N encontrado foi baixo, demonstrando que os nutrientes presentes no colágeno serão liberados gradualmente. Antes de serem aproveitados pelas plantas, os nutrientes (N, S e P) presentes nos resíduos orgânicos comumente utilizados precisam ser mineralizados no solo, sendo exceção o potássio, que já está prontamente disponível, por não fazer parte da estrutura de compostos orgânicos.

No solo, a velocidade de decomposição dos restos culturais e de adubos verdes varia de um material para outro. Em geral, os materiais mais ricos em N, com maior teor de proteínas, menor relação C/N e menor teor de lignina, são decompostos de modo mais rápido no solo, ao contrário dos resíduos de gramíneas, que são mais pobres em N e mais lignificados, portanto, mais difíceis de serem processados pelos organismos do solo. A composição química e a velocidade de decomposição dos resíduos orgânicos em solo têm implicações importantes na liberação de nutrientes para as plantas e, por conseguinte, são determinantes da predominância no solo dos processos de imobilização ou de mineralização líquida. No curto prazo, se houver predominância da imobilização sobre a mineralização, há um risco de haver deficiência de nutrientes, principalmente de N no solo, para a cultura implantada em sequência à aplicação do resíduo.

5.5.1 Ensaio de lixiviação de potássio

Na Figura 8 pode-se observar, nos primeiros 15 dias, um alto teor de lixiviado de K para o material NPK comercial. Esse comportamento já esperado, uma vez que, nessas formulações comerciais, o potássio encontra-se disponível. Para o $N_{\text{colágeno}}$ PK, a lixiviação de K ocorreu de forma mais significativa, somente com 60 dias de experimento, período necessário para que ocorra a mineralização do colágeno, liberando K para o meio. No controle, não houve variação significativa no teor de K ao longo do período estudado.

Outro fator importante a ser destacado é o teor K no solo após o término do experimento. Observa-se que, para o $N_{\text{colágeno}}$ PK, o teor de potássio encontrado no solo (234 mg dm^{-3}) é superior ao encontrado no NPK comercial (144 mg dm^{-3}). Esses valores corroboram os dados de lixiviação apresentados na Figura 8, ou seja, disponibilização mais lenta do elemento quando proveniente do material orgânico, mostrando que o material $N_{\text{colágeno}}$ PK pode ser utilizado

como fertilizante de liberação gradual, pois a matriz orgânica (colágeno) adsorve de maneira eficiente o K, como mostrado nos resultados do Capítulo 1 deste trabalho.

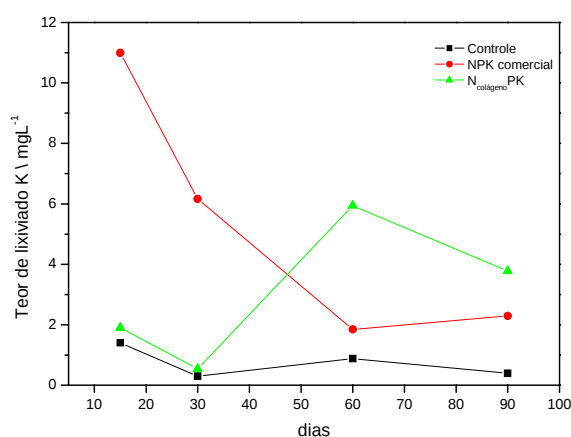


FIGURA 8 Perfil da lixiviação de K previamente incorporado ao colágeno e no NPK comercial

5.5.2 Ensaio de lixiviação de fósforo

Segundo Meurer et al. (2000), íons com valência diferente, ou seja, aqueles com carga maior, são mais adsorvidos pelos coloides do solo. Como o fósforo encontra-se no solo na forma aniônica, ele tende a ficar imobilizado, explicando o baixo teor desse elemento encontrado nos ensaios de lixiviação realizados para ambos os materiais (N_{colágeno}PK e NPK comercial) (Figura 9). Apesar dos baixos valores de P, o comportamento é similar ao encontrado para o K, ou seja, o colágeno retém o P eficientemente, liberando-o gradualmente para a planta.

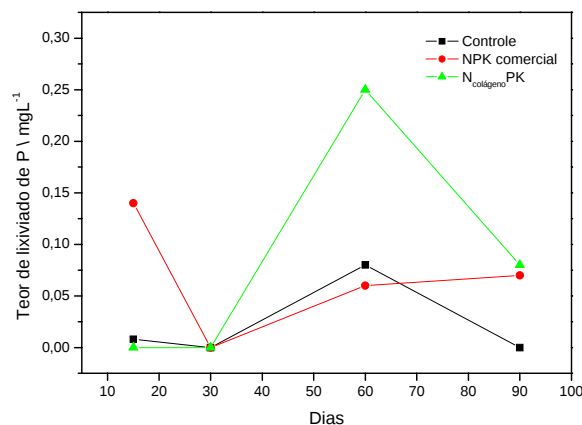


FIGURA 9 Perfil da lixiviação de P previamente incorporado ao colágeno é no NPK comercial

5.5.3 Ensaio de lixiviação de cromo

Os teores de cromo encontrados no lixiviado foram semelhantes entre os tratamentos N_{colágeno}PK, NPK comercial e o controle (Figura 10), confirmando que os resíduos utilizados continham baixos teores desse elemento. Os valores de Cr lixiviados estão abaixo daqueles exigidos pela legislação para cromo em efluentes ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Cr^{+6} e de 1 mg L^{-1} Cr^{+3}).

De qualquer forma, em estudos de Oliveira et al. (2002) foi demonstrada a retenção de metais de lixiviados em solos argilosos e Lange et al. (2002) confirmaram a retenção de metais, em especial para o cromo. Tendo em vista esses fatores, o teor de cromo encontrado no solo após o término do experimento (Tabela 2) demonstra que grande parte do cromo ficou retida no solo. Desse modo, observou-se movimentação pouco significativa de Cr para o lixiviado.

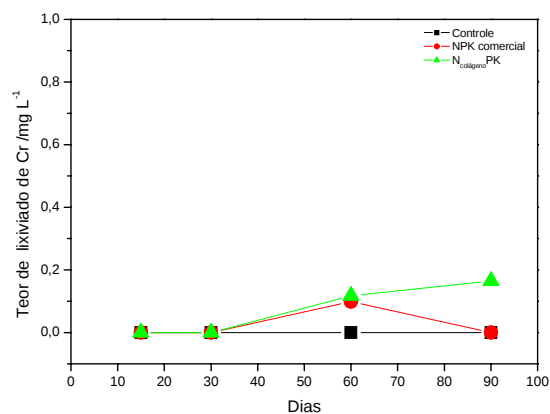


FIGURA 10 Perfil da lixiviação de Cr pelos fertilizantes

TABELA 2 Propriedades químicas do solo: ensaios de lixiviação da formulação N_{colágeno}PK e comparativos após término do experimento (experimento sem planta)

Atributos	Tratamentos		
	CONTROLE	N _{COLÁGENO} PK	NPK _{COMERCIAL}
pH H ₂ O (1:2,5)	6,0	4,9	5,0
P (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	2,3	10,4	41,1
P-REM (mg L ⁻¹) ⁽¹⁾	13,0	17,1	17,1
K (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	48	234	144
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	2,6	2,2	2,9
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,2	0,2	0,2
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³)	0,1	0,2	0,3
H + Al (cmol _c dm ⁻³)	5,0	7,0	7,0
SB (cmol _c dm ⁻³)	2,9	3,0	3,5
CTC efetiva (cmol _c dm ⁻³)	3,0	3,2	3,8
CTC a pH 7 (cmol _c dm ⁻³)	7,9	10,0	10,5
V (%)	36,9	30,0	33,1
m (%)	3,0	6,0	8,0
M.O. (g kg ⁻¹)	2,2	2,4	2,4
B (mg dm ⁻³)	0,4	0,3	0,5
Fe ⁽¹⁾ (mg dm ⁻³)	65,1	67,9	65,9
Mn ⁽¹⁾ (mg dm ⁻³)	7,4	6,2	7,5
Zn ⁽¹⁾ (mg dm ⁻³)	1,9	1,8	1,9
Cr ⁽²⁾ (mg dm ⁻³)	129	149	142

6 CONCLUSÕES

A extração de cromo dos rejeitos de couro foi realizada com eficiência, tornando-o um material com potencial para ser utilizado como fonte de N. Análises químicas, alteração na morfologia e evidências por análises por EDS confirmaram não apenas a remoção do Cr, mas também a incorporação de P e K no colágeno.

A aplicação de formulações $N_{\text{colágeno}}PK$ proporcionou, de maneira geral, rendimentos de arroz e teores de N, P e K nas partes vegetativas e grãos equivalentes e, em alguns casos, superiores aos obtidos com ureia e formulações NPK comercial. Esses resultados mostram que a aplicação de formulações $N_{\text{colágeno}}PK$ como fonte de nutrientes para plantas de arroz apresentou resultados agrônômicos promissores. O teor de Cr em folhas e em grãos de plantas de arroz está abaixo dos limites máximos toleráveis, segundo critérios técnicos atualmente estabelecidos.

Nos ensaios de lixiviação para P, K e Cr do colágeno no Latossolo Vermelho, foi verificada baixa movimentação de P e Cr, uma vez que esses elementos tendem a ficar mais fortemente retidos nos coloides do solo. O contrário foi observado para o K, em função da baixa capacidade de troca catiônica (CTC) do solo, que ajuda a entender a maior lixiviação desse elemento.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVAREZ V., V.H.; RIBEIRO, A.C. Calagem. In: RIBEIRO, A.C.; GUIMARÃES, P.T.G.; ALVAREZ V., V.H. **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais**. 5ª Aproximação. Viçosa, MG: CFSEMG, 1999. p.43-60.
- AQUINO NETO, V.; CAMARGO, O. A. Crescimento e acúmulo de cromo em alface cultivada em dois latossolos tratados com CrCl_3 e resíduos de curtume. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.24, p.225–235, ago. 2000.
- CASTILHOS, D.D. **Alterações químicas e biológicas do solo resultantes da adição de resíduos de curtume e cromo hexavalente**. 1998. 194p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro, 1999. 412p.
- FATHIMA, N.N.; ARAVINDHAN R.; RAO J.R.; BALACHANDRAN B.U. Solid waste removes toxic liquid waste: adsorption of chromium(VI) by iron complexed protein waste. **Environmental Science Research**, Iowa, v.39, p.2804-2810, 2005.
- 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.
- FERREIRA, D.F. Statistical analyses using Sisvar for windows version 4.0. In: ANNUAL MEETING OF THE BRAZILIAN REGION, 45., 2000, Amsterdam. RBRAS. Disponível em: <<http://www.tibs.org/rbas-451.html>>. Acesso em: 20 set. 2009.
- HOSSNER, L.R.; FREEOUF, J. A.; FOLSOM, B. L. Solution phosphorous concentration and growth of rice (*Oryza sativa* L.) in flooded soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v.37, p.405-408, Sept. 1998.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**. Boca Raton: CRC, 2001. 413p.

LANGE, L.C.; GOMES, L.P.; PESSIN, N. Estudo do transporte de contaminantes em meios porosos aplicado a aterros de disposição de resíduos sólidos urbanos. In: CASTILHO, JÚNIOR, A.B.; OLIVEIRA, J.C.; PRIM, E.C.C. (Org.). **Alternativas para disposição de resíduos sólidos urbanos para pequenas comunidades**: coletânea de trabalhos técnicos. Florianópolis: PROSAB, 2002. p.13-17. Disponível em: <<http://www.finep.gov.br/prosab/livros/livrocompletofinal.pdf>>. Acesso em: 12 abr. 2008.

LOPES, A.S.; BASTOS, A.R.R.; DAHER, E. Uso eficiente de fertilizantes nitrogenados e sulfatados na agricultura brasileira: uma visão de futuro. In: YAMADA, T.; STIPP, S.R.; VITTI, G.C. **Nitrogênio e enxofre na agricultura brasileira**. Piracicaba: IPNI, 2007. 722p.

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

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

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

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

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

OLIVEIRA, D.Q.L.; CARVALHO, K.T.G.; BASTOS, A.R.R.; OLIVEIRA, L.C.A.; MARQUES, J.J.G.M.; NASCIMENTO, R.S.M.P. Utilização de resíduos da indústria de couro como fonte nitrogenada para o capim elefante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v.32, p.417-424, jan./fev. 2008.

OLIVEIRA, L.C.A.; DALLAGO, R.M.; NOVAES FILHO, I. Processo de reciclagem dos resíduos sólidos de curtumes por extração do cromo e recuperação do couro descontaminado. **Patente 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*. **Patente BR n. PI0405890-9** (2004).

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

OLIVEIRA, J.C.; PRIM, E.C.C.; CASTILHO JUNIOR, A.B. Estudo da retenção de poluentes veiculados por lixiviados de aterros sanitários em solos argilosos. In: CASTILHO JUNIOR, A.B.; LANGE, C.L.; GOMES, L.; PESSIN N. (Org.). **Alternativas para disposição de resíduos sólidos urbanos para pequenas comunidades**: coletânea de trabalhos técnicos. Florianópolis: PROSAB, 2002. p.13-17. Disponível em: <<http://www.finep.gov.br/prosab/livros/livrocompletofinal.pdf>>. Acesso em: 12 abr. 2008.

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

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

SHANKER, A. K.; CERVANTES, C.; LOZA-TAVERA, H.; AVUDAINAYAGAM, S. Chromium toxicity in plants. **Environment International**. New York, v.31, p.739-753, July 2005.

SREERAM K.J.; SARAVANABHAVAN S.; RAO J.R.; NAIR B.U. Use of chromium-collagen wastes for the removal of tannins from wastewaters. **Industrial Engineering Chemical Research**, Austin, v.43, p.5310-5317, Jan. 2004.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3051 A**: micro-wave assisted acid digestion of sediments sludges, soils and oils, Sw-846: Test Methods for Evaluation Solid Waste Physical and Chemical Methods, Office of Solid Waste. Washington: 1998. p.1–20.

YONG, R.N.; MOHAMED, A.M.O.; WARKENTIN, B.P. **Principles of contaminant transport in soils**. London: Elsevier, 1992. v. 3, p.327.