

Cromo em solos fertilizados com proteína hidrolisada de couro

Jovana Bavaresco⁽¹⁾; Maria Lucia K. Rodrigues⁽²⁾; Clesio Gianello⁽³⁾

⁽¹⁾ Doutoranda em Ciência do Solo; Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Porto Alegre, RS; jbavaresco@gmail.com; ⁽²⁾ Pesquisadora; Fundação Estadual de Proteção ambiental do Rio Grande do Sul; Porto Alegre, RS; ⁽³⁾ Professor Titular; Depto de Solos; Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Porto Alegre, RS.

RESUMO: A proteína hidrolisada de couro é um fertilizante nitrogenado que contém grande quantidade de cromo (0,9-3%). Muitas reações podem ocorrer, quando este é aplicado ao solo, cuja matriz é complexa, podendo causar efeitos negativos ao ambiente. O estudo objetivou avaliar a espécie e o teor residual de cromo em diferentes solos que receberam doses crescentes do fertilizante. Foi realizada a caracterização do solo e a determinação de Cr(VI) e cromo residual no solo e na solução lixiviada. Os teores de Cr(VI) nas amostras de solo e na solução lixiviada foram menores que os limites de detecção, sugerindo que o cromo esteja na sua forma trivalente, menos tóxica e pouco móvel. No solo PVd-2, o teor de cromo residual para a dose de 8 t ha⁻¹ ultrapassou o valor máximo permitido em áreas agrícolas pela resolução 420 do CONAMA. Considerando a dose agrônômica, tanto no teor de cromo residual quanto na solução lixiviada não se observou diferença em relação a não aplicação do fertilizante.

Termos de indexação: cromo hexavalente, lixiviação do solo, cromo residual.

INTRODUÇÃO

Os fertilizantes obtidos por hidrólise do couro caracterizam-se por conter altos teores de carbono (38 a 44%) e nitrogênio (10 a 13%), sendo o último de liberação lenta, o que evita perdas do nutriente nas áreas cultivadas. No entanto, por utilizar matéria prima oriunda de resíduos de couro, esse fertilizante apresenta também alta concentração de cromo (0,9 e 3%) em sua composição (Ciavatta e Gessa, 1997). Este fato preocupa pela possibilidade de contaminação do solo, da água e das culturas por cromo (Vieira, 2004).

Em geral, o cromo apresenta-se no ambiente no estado trivalente (Cr(III)), mas pode ser oxidado à forma hexavalente. O Cr(III) é relativamente imóvel em meio moderadamente alcalino a levemente ácido e tem baixa toxicidade, enquanto o Cr(VI) apresenta maior mobilidade e comprovada ação tóxica, mutagênica, teratogênica e/ou carcinogênica sobre os seres vivos (Bartlett, 1991; ATSDR, 1998).

Visando contribuir para a avaliação de problemas decorrentes do uso de proteína hidrolisada de couro

como fertilizante, este estudo objetiva caracterizar os solos, avaliar os compostos de Cr(VI) e o teor de cromo residual em três tipos de solos e na solução lixiviada dos solos coletados no estado do Rio Grande do Sul, que receberam diferentes doses do fertilizante hidrolisado de couro, em condições controladas.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia da UFRGS, em Porto Alegre (RS). Utilizaram-se três solos no estudo: (1) PVd-1 - Argissolo Vermelho distrófico arênico; (2) PVd-2 - Argissolo Vermelho distrófico típico e (3) GXvd - Gleissolo Háplico Ta distrófico. Esses solos receberam doses crescentes de hidrolisado de couro (0, 1 e 8 t ha⁻¹), durante a realização dos estudos de Mantovani (2011) e Martins (2009), sendo que a dose recomendada agronomicamente para o uso desse fertilizante é de 0,4 t ha⁻¹. Nos estudos anteriores, os solos foram cultivados com diversas espécies de plantas e permaneceram expostos ao tempo a céu aberto.

Para a avaliação do teor de cromo residual e da solução lixiviada do solo, as amostras foram realocadas em vasos com volume de 20 L, com abertura de 30 cm de diâmetro na parte superior e 5 cm na inferior. Na abertura inferior foram colocadas telas de proteção para que o solo não fosse perdido. O experimento foi conduzido em delineamento ao acaso com três repetições, sendo os vasos com solo mantidos suspensos em bancadas a céu aberto. Para proteção contra o excesso de umidade causado por precipitações elevadas e consequente lixiviação da solução do solo, foi utilizada uma lona sobre os vasos.

Para que houvesse a estabilização das condições redox do meio, os solos foram mantidos úmidos por 6 meses. Após este período, as amostras de solo foram coletadas utilizando um trado calador. Para a coleta da solução lixiviada do solo foi adicionada lentamente água destilada na parte superior do vaso, suficiente para coletar aproximadamente 1.000 mL de solução lixiviada pela abertura inferior do vaso.

A solução lixiviada foi imediatamente filtrada em filtro de éster de celulose com abertura de 45 µm

(Millipore). A determinação do teor Cr(VI) dissolvido seguiu a recomendação de APHA (2005), com emprego do método USEPA 7196A (USEPA, 1992). O cromo total dissolvido foi determinado por ICP-OES (APHA, 2005). No solo, o Cr(VI) foi determinado por digestão alcalina a quente, conforme descrito no método USEPA SW-3060A (USEPA, 1996b), seguida de complexação da espécie de interesse com 1,5-difenilcarbazida e quantificação por espectrometria UV-visível, de acordo com o método USEPA 7196A (USEPA, 1992). O cromo pseudo-total foi determinado pelo método de extração USEPA 3050B (USEPA, 1996) e posterior leitura por ICP-OES.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em relação às características dos solos, todos apresentaram baixos teores de matéria orgânica e de argila, além de valores de pH classificados como baixos (Tabela 1). A análise granulométrica mostrou que, dos três solos utilizados no estudo, o solo PVd-1 tem o menor poder de retenção de contaminantes metálicos, devido à predominância da fração areia em sua constituição (87,5% - dado não apresentado).

No solo PVd-1, não foram constatadas diferenças significativas entre as doses aplicadas (0, 1 e 8 t ha⁻¹) para pH, Eh, teor de argila e CTC. Entretanto, foi observado que o teor de matéria orgânica e cromo na dose 8 foram maiores que os observados na dose 0 (Tabela 1), devido às maiores quantidades de carbono e cromo aplicadas.

No solo PVd-2, observou-se uma tendência de aumento no teor de matéria orgânica proporcional à dose aplicada. A dose 8 apresentou diferença significativa, em relação às demais, para os parâmetros Eh, CTC, cromo e pH (Tabela 1). A tendência de diminuição do pH na dose 8 em relação às demais se deve ao caráter ácido do hidrolisado de couro.

No solo GXvd, houve diferença significativa da dose 8 em relação às demais somente para o parâmetro cromo (Tabela 1), considerando o seu valor mais alto.

A aplicação da dose equivalente a 8 t ha⁻¹ de hidrolisado de couro aumentou o teor cromo residual acima do valor limite de prevenção da Resolução CONAMA 420 nos três tipos de solos (Tabela 1). No caso do solo PVd-2 a concentração de cromo (200 mg kg⁻¹) ultrapassou o limite máximo aceito para áreas agrícolas (CONAMA, 2009). Vale ressaltar que essa dose de 8 t ha⁻¹ é 20 vezes maior que a

dose recomendada agronomicamente.

Os valores de Cr(VI) obtidos nas análises de solo foram sempre inferiores ao limite de detecção (<0,3 mg kg⁻¹) para todos os solos e doses adicionadas. Outros autores (Ciavatta e Sequi, 1989; Martins, 2009 e Mantovani, 2011) obtiveram resultados semelhantes, em estudos com solos incubados com o mesmo tipo de fertilizante. A ausência de compostos de Cr(VI) poderia refletir a tendência de características redutoras nos solos avaliados. Outra hipótese é que, pelo fato do cromo estar fortemente retido no material proteico, sua liberação ocorra a uma taxa menor que a taxa de precipitação na forma de óxidos e hidróxidos de cromo. Assim, não haveria Cr(III) solúvel suficiente para a oxidação.

Nas soluções lixiviadas do solo foram observados valores de compostos de Cr(VI) sempre inferiores ao limite de detecção do método (0,01 mg L⁻¹). Estes resultados também foram obtidos em outros estudos (Ciavatta e Sequi, 1989; Martins, 2009 e Mantovani, 2011).

O teor de cromo na solução lixiviada (Tabela 2) aumentou conforme as doses aplicadas. No solo PVd-1 obtiveram-se os valores mais altos, expressando o menor poder de retenção identificado para esse solo durante a avaliação de suas características físico-químicas. As concentrações de cromo no lixiviado obtidas para a dose 1 não diferiram significativamente da dose zero. Por outro lado, a dose 8 apresentou dissimilaridade em relação às doses zero e 1 para os três solos avaliados.

Tabela 2 – Teores de cromo na solução lixiviada dos solos

Solo	Dose t ha ⁻¹	Cr total	Cr (VI) mg L ⁻¹
PVd-1	0	<0,004	
	1	0,010 b	<0,01
	8	0,066 a	
PVd-2	0	<0,004	
	1	0,007 b	<0,01
	8	0,049 a	
GXvd	0	0,009 b	
	1	0,012 b	<0,01
	8	0,032 a	

Letras minúsculas comparam médias entre as doses de fertilizante para cada solo.

A maior concentração de cromo da solução lixiviada observada no solo PVd-1 e dose 8 t ha⁻¹ é superior ao valor de investigação da legislação CONAMA 420/2009 que se refere à água subterrânea e inferior ao valor máximo permitido pela legislação CONAMA 430/2011 referente ao



lançamento de efluentes líquidos que permite dispor soluções contendo até 1 mg L^{-1} de Cr(III).

CONCLUSÕES

Não foram detectados compostos de Cr(VI) nos três tipos de solos avaliados, para qualquer dos tratamentos com hidrolisado de couro, bem como nas soluções obtidas em ensaios de lixiviação.

No solo PVD-2, o teor de cromo residual para a dose de 8 t ha^{-1} ultrapassou o valor máximo permitido em áreas agrícolas (CONAMA 420).

Considerando a dose agrônômica, tanto no teor de cromo residual quanto na solução lixiviada não se observou diferença significativa em relação a não aplicação do fertilizante.

REFERÊNCIAS

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21th ed. Washington, 2005.

BINI C.; MALECI A.; ROMANIN B. The chromium issue in soils of the leather tannery district in Italy. *Journal of Geochemical Exploration*, Amsterdam, v. 96, p. 194-202, 2008.

CIAVATTA, C.; GESSA, C. Chromium-containing fertilizers and their production. In: CANALI, S.; TITTARELLI, F. E.; SEQUI, P. (Ed.). *Chromium environmental issues*. Milano: Franco Angeli, 1997. p. 61-82.

CIAVATTA, C.; SEQUI, P. Evaluation of chromium release during decomposition of leather meal fertilizers to the soil. *Fertilizer Research*, The Hague, v. 19, p. 7-11, 1989.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, DF, 16 mai. 2011. Seção 1, p. 89.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, DF, 30 dez. 2009. Seção 1, p. 81-84.

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

LEITA, L. et al. Soil humic acids may favor the persistence of hexavalent chromium in soil.

Environmental Pollution, Barking, v. 157, n. 6, p. 1862-1866, 2009.

MANTOVANI, A. Utilização de fertilizante orgânico hidrolisado de couro para fins agrícolas. Porto Alegre: Departamento de Ciência do Solo. Faculdade de Agronomia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011. Relatório de Pós-Doutorado.

MARTINS, V. Eficiência agrônômica de hidrolisado de couro e resíduo de recurtimento. 2009. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

USEPA - U. S. Environmental Protection Agency. Method 3050B: acid digestion of sediments, sludges, and soils. In: *TEST methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods - SW-846*. Washington: US EPA, 1996a.

USEPA - U. S. Environmental Protection Agency. Method 3060A: alkaline digestion of hexavalent chromium. In: *TEST methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods - SW-846*. Washington: US EPA, 1996b.

USEPA - U. S. Environmental Protection Agency. Method 7196A: chromium, hexavalent (colorimetric). In: *TEST methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods - SW-846*. Washington: US EPA, 1992.

VIEIRA, S. M. Recuperação do cromo contido nas cinzas provenientes da incineração de resíduos de couro da indústria calçadista visando obtenção de cromato de sódio VI. 2004. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

Tabela 1 – Caracterização físico-química dos solos fertilizados com diferentes doses de hidrolisado de couro e resultados do teste de médias.

Amostra	Dose	pH	Eh	MO	CTC _{pH7}	Argila	Cromo*	Cr(VI)	Classe textural
	t ha ⁻¹		V	g kg ⁻¹	cmol _c dm ⁻³	g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	
PVd-1	0	5,0 ns	0,50 ns	5 ab	3,2 ns	80 ns	4,3 b	<0,3	Areia franca
	1	4,9	0,50	4 b	3,1	67	24,0 ab	<0,3	
	8	5,0	0,48	7 a	3,1	52	78,7 a	<0,3	
PVd-2	0	5,2 a	0,45 b	11 ns	5,3 c	171 ns	21,0 b	<0,3	Franco arenoso
	1	5,1 a	0,46 ab	14	6,3 b	179	37,0 b	<0,3	
	8	4,6 b	0,48 a	17	7,5 a	147	199,7 a	<0,3	
GXvd	0	5,2 ns	0,45 ns	14 ns	5,9 ns	111 ns	8,0 b	<0,3	Franco
	1	5,1	0,45	15	6,2	117	19,0 b	<0,3	
	8	4,9	0,46	16	5,4	123	91,0 a	<0,3	

* Cromo pseudo-total, determinado pelo método 3050B com leitura por ICP/OES; Letras minúsculas comparam médias entre as doses de fertilizante para cada solo.