



Lixiviação de cromo em solo adubado com colágeno e cultivado com trigo e arroz⁽¹⁾.

Livia Cristina Coelho⁽²⁾; Mozart Martins Ferreira⁽³⁾; Valdemar Faquin⁽³⁾; Ana Rosa Ribeiro Bastos⁽⁴⁾; Ewerton Dilelis Ferreira⁽⁵⁾; Larissa Sousa Coelho⁽⁵⁾

⁽¹⁾Trabalho executado com recursos da FAPEMIG, CAPES e CNPq.

⁽²⁾Doutoranda do Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais, Brasil, liviacoeelho_6@hotmail.com; ⁽³⁾Professor Titular do Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, ⁽⁴⁾Doutora em Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras; ⁽⁵⁾Graduando (a) em Agronomia, Universidade Federal de Lavras.

RESUMO: Associado a uma cadeia produtiva extensa, as peles devem passar por um processo de estabilização, para então serem comercializadas na forma de couro. Esse processo gera uma enorme quantidade de resíduos com altos teores de cromo, o qual é considerado um contaminante ao meio ambiente. Ao passar por um processo de extração do elevado teor de cromo, esse resíduo recebe o nome de colágeno, pode ser utilizado na agricultura como fonte de nitrogênio para as plantas. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a lixiviação de cromo em solo adubado com colágeno e cultivado com trigo e arroz respectivamente. O colágeno foi utilizado como fonte nitrogenada para a cultura do trigo e seu efeito residual foi avaliado na cultura do arroz, em casa de vegetação. O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado com três repetições. Foram aplicadas cinco doses do colágeno: 0, 3, 6, 9 e 12 t ha⁻¹, equivalentes a 0, 225, 450, 675 e 900 mg kg⁻¹ de N e três tratamentos adicionais (controle - solo nativo, sem adubo e sem colágeno; adubação com N mineral e adubação com N mineral reposta no cultivo do arroz). O colágeno utilizado apresentava 1986 mg kg⁻¹ de cromo. Foram determinados os teores de cromo totais. O cromo é liberado em maior concentração na ocupação de menor volume de poros, e em alguns casos, ultrapassa a norma brasileira atual permitida para lançamento de efluentes, todavia o experimento não inviabiliza o uso do resíduo, por se tratar de condições extremas de lixiviação

Termos de indexação: Couro, wet blue, ambiente.

INTRODUÇÃO

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

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

Os resíduos dessas indústrias, conhecidos como resíduos sólidos do couro *wet blue* (30.000 mg kg⁻¹ de cromo) são considerados Classe I (resíduos industriais perigosos) de acordo com a norma NBR 10004 (ABNT, 2004). Isso significa que é perigoso ao ambiente e aos animais, incluindo o homem.

Há na literatura científica vários trabalhos reutilizando esses resíduos para minimizar a contaminação ambiental. Nesse contexto, foi desenvolvido e patentado por Oliveira et al. (2004) uma técnica capaz de retirar o cromo dos rejeitos da indústria do couro. Como produto final, há um material sólido colagênico com baixo teor de cromo e elevado teor de nitrogênio orgânico. A patente, intitulada "Processo de reciclagem de resíduos sólidos de curtumes por extração do cromo e recuperação do couro descontaminado" (INPI; Processo patentado Br. n. PI 001538) visa recuperar o Cr contido nas raspas e aparas, possibilitando sua reutilização no próprio processo de curtimento e reaproveitamento do resíduo colagênico na indústria de fertilizantes.

O presente estudo objetivou avaliar a lixiviação de cromo em solo quando fertilizado com resíduo da indústria do couro após a extração de Cr (colágeno) e uma fonte mineral amplamente utilizada (uréia), quando cultivado com trigo e arroz respectivamente.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi instalado, em casa de vegetação na Universidade Federal de Lavras (UFLA), utilizando-se amostras de colágeno, resíduo do couro "*wet blue*" após extração do Cr. O resíduo de couro tratado (colágeno) foi obtido de acordo com a patente Br n. PI001538 proposta por Oliveira et al. (2004).

Os resíduos de couro após o tratamento foram denominados colágeno, e possuía 390 g kg⁻¹ de Carbono orgânico (C); 148 g kg⁻¹ Nitrogênio_{Kjeldahl} e 1986 mg kg⁻¹ de Cromo (BRASIL, 2007)

O solo utilizado neste experimento, coletado no município de Lavras- MG, foi classificado como Latossolo Vermelho, distrófico típico, textura muito argilosa, com pH_(á gua 1:2,5) 4,8; 41 (g kg⁻¹) de matéria orgânica, SB mmol_c dm⁻³; V% 10,7 (EMBRAPA,



2006).

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com três repetições, cinco doses de colágeno e três tratamentos adicionais. Cada unidade experimental foi composta por um vaso contendo 9 kg de solo, com os tratamentos correspondendo à aplicação de 0, 3, 6, 9 e 12 t ha⁻¹ de colágeno, o que corresponde a 0, 225, 450, 675 e 900 mg kg⁻¹ de N. Essas doses de colágeno foram calculadas de acordo com o teor total de nitrogênio presente no mesmo (14,8%).

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

Antes do plantio, elevou-se a saturação por bases do solo para 50% por meio da aplicação dos reagentes carbonato de cálcio e hidroxicarbonato de magnésio (P.A.).

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

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

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

Os teores de cromo total no lixiviado foram acompanhados durante os dois cultivos, por meio de coletas feitas em frascos coletores. Em cada vaso, foi feito um orifício, ao qual foi acoplada uma mangueira, e então colocada uma placa porosa envolvida com uma camada dupla de lã acrílica no interior do vaso com solo. Essa placa foi colocada cerca de 20 cm acima do fundo do vaso e conectada à mangueira mantida sobre os frascos coletores. O orifício só foi aberto no dia de coletas de lixiviados. Após a coleta dos mesmos, era feita a leitura de teores de cromo em um espectrofotômetro de absorção atômica em chama de ar-acetilenor (Varian AA-175 series).

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

Com a determinação dos teores, os dados obtidos a partir dos lixiviados foram submetidos à análise de variância e, quando ocorreram diferenças significativas pelo teste F, foram realizadas análises de regressão com o auxílio do programa estatístico SISVAR (Ferreira, 2003) e foram preparados gráficos de lixiviação. Os gráficos de lixiviação foram criados em função do número de volume de poros ocupados. O número de volume de poros (VP) foi determinado, dividindo-se o volume acumulado de lixiviado que passou pelo vaso com solo em certa coleta pelo volume de poros do solo, o qual a solução foi percolada. O volume de poros do solo foi obtido com base no volume da amostra (vaso) e na porosidade total.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma vez que nem todo o Cr do colágeno é removido no processo de extração, tornam-se necessários estudos para verificar a movimentação do Cr remanescente. A lixiviação de cromo por volume de poros ocupados está expressa nas Figuras 1 a 6.

Na ausência de colágeno e com 225 mg kg⁻¹ de N proveniente do colágeno, os teores não ultrapassaram o valor máximo de Cr total estabelecido pela Resolução do CONAMA de 2005 (Figura 2) para lançamento de efluentes. No solo tratado apenas com ureia, um pequeno pico de lixiviação de Cr foi observado nas coletas iniciais. Esse fato pode ocorrer pela leve acidificação causada no solo pelo uso da ureia. Com a redução do pH, a adsorção de Cr³⁺ em solo com argilominerais é reduzida (Griffin et al., 1977). No solo natural foi observada estabilidade nos teores de Cr do lixiviados ao longo dos cultivos, pois esse



tratamento não recebeu nenhuma fertilização adicional.

O teor de Cr ultrapassou o valor máximo de Cr total estabelecido pela Resolução do CONAMA de 2005 para lançamento de efluentes nas doses 450, 675 e 900 mg kg⁻¹ (Figura 4,5 e 6).

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

Os dados do somatório da lixiviação de Cr total nos tratamentos estão expostos na Figura 7.

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

CONCLUSÕES

Os teores de cromo encontrados nos lixiviados dos tratamentos 450, 675 e 900 mg kg⁻¹ de N fornecido via colágeno ultrapassaram o valor máximo de Cr total estabelecido pela Resolução do CONAMA de 2005 para lançamento de efluentes. Entretanto, esse valor não inviabiliza o uso desse resíduo, uma vez que a dinâmica do Cr no campo difere dos experimentos com solo realizados em casa de vegetação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

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

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

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

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Brasília, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 15 fev. 2013.

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

GRIFFIN, R. A.; AU, A. K.; FROST, R. R. Effect of pH [hydrogen-ion concentration] on adsorption of chromium from landfill-leachate 155 by clay minerals. *Journal Environmental Society Health*, New York, v. 12, n. 8, p. 431-449, 1977.

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

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

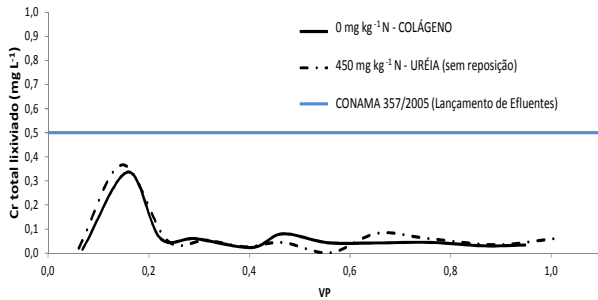


Figura 1 - Concentração de cromo total observada no lixiviado em função da fração do volume de poros (VP) ocupados nos cultivos de trigo e arroz, submetidos a doses de N via uréia.

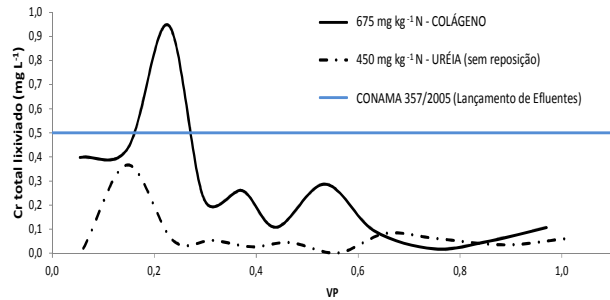


Figura 5 - Concentração de cromo total observada no lixiviado em função da fração do volume de poros (VP) ocupados nos cultivos de trigo e arroz, submetidos a doses de 675 mg kg⁻¹ N via colágeno e 450 mg kg⁻¹ N via uréia.

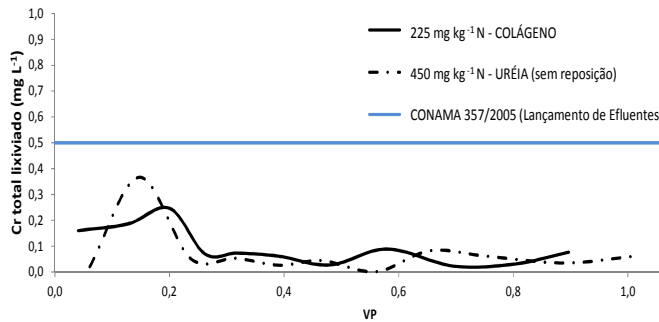


Figura 2 - Concentração de cromo total no lixiviado em função da fração do volume de poros (VP) ocupados nos cultivos de trigo e arroz, submetidos a doses de 0 mg kg⁻¹ N via colágeno e 450 mg kg⁻¹ N via uréia.

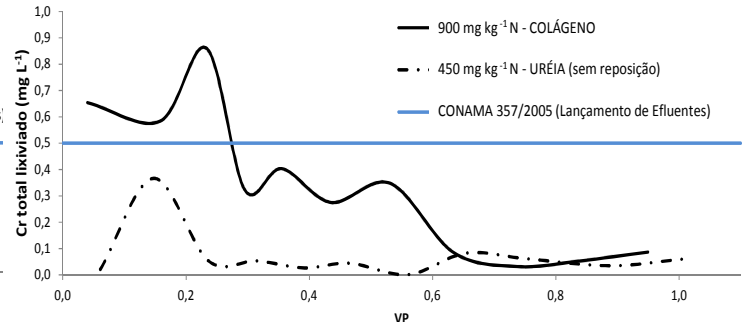


Figura 6 - Concentração de cromo total observada no lixiviado em função da fração do volume de poros (VP) ocupados nos cultivos de trigo e arroz, submetidos a doses de 900 mg kg⁻¹ N via colágeno e 450 mg kg⁻¹ N via uréia.

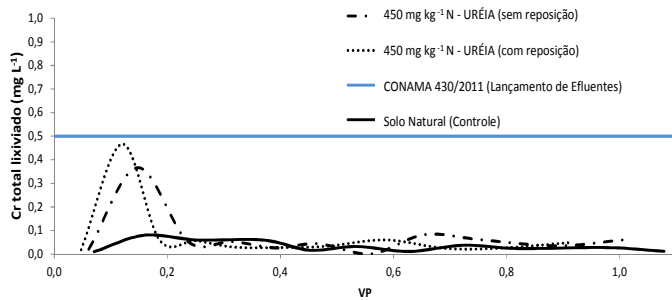


Figura 3 - Concentração de cromo total observada no lixiviado em função da fração do volume de poros (VP) ocupados nos cultivos de trigo e arroz, submetidos a doses de 225 mg kg⁻¹ N via colágeno e 450 mg kg⁻¹ N via uréia.

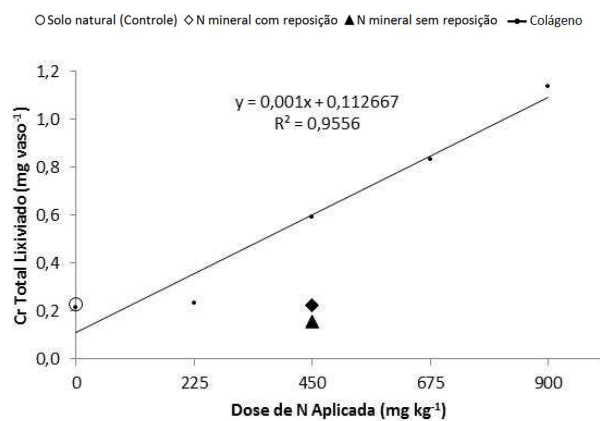


Figura 7 - Quantidade de cromo total lixiviado por vaso, observada em função da dose de N aplicada via colágeno e três tratamentos adicionais, durante o cultivo de trigo e arroz em casa de vegetação.

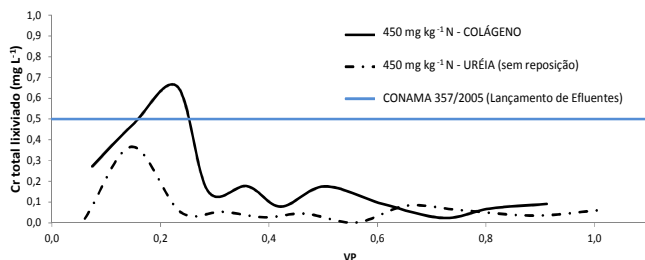


Figura 4 - Concentração de cromo total observada no lixiviado em função da fração do volume de poros (VP) ocupados nos cultivos de trigo e arroz, submetidos a doses de 450 mg kg⁻¹ N via colágeno e 450 mg kg⁻¹ N via uréia.