

**Universidade Feevale
Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais
e Processos Industriais**

ELISANDRA MENEGAT LONGHI

**OBTENÇÃO DE NUTRIENTES PARA PLANTAS
ORIUNDOS DE RESÍDUO DO COURO**

**Novo Hamburgo
2018**

**Universidade Feevale
Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais
e Processos Industriais**

ELISANDRA MENEGAT LONGHI

**OBTENÇÃO DE NUTRIENTES PARA PLANTAS ORIUNDOS DE RESÍDUO DO
COURO**

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais.

Orientadora: Prof^a. Dra. Vanusca Dalosto Jahno

Coorientadora: Prof^a. Dra. Patrice Monteiro de Aquim

**Novo Hamburgo
2018**

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)

Longhi, Elisandra Menegat.

Obtenção de nutrientes para plantas oriundos de resíduo do couro / Elisandra Menegat Longhi. – 2018.

76 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais e Processos Industriais) – Universidade Feevale, Novo Hamburgo-RS, 2018.

Inclui bibliografia.

“Orientadora: Prof^a. Dra. Vanusca Dalosto Jahno; Coorientadora: Prof^a. Dra. Patrice Monteiro de Aquim”.

1. Couros - Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc.). 2. Cromo. 3. Hidrólise. 4. Resíduos como fertilizante. I. Título.

CDU 628.4.042

Bibliotecária responsável: Patrícia Mentz – CRB 10/2143

**Universidade Feevale
Mestrado Profissional em Tecnologia de Materiais
e Processos Industriais**

ELISANDRA MENEGAT LONGHI

**OBTENÇÃO DE NUTRIENTES PARA PLANTAS ORIUNDOS DE RESÍDUO DO
COURO**

Componentes da Banca Examinadora:

Prof.^a. Dr.^a. Vanusca Dalosto Jahno
(Orientadora)
Universidade Feevale

Prof. Dr. Fernando Dal Pont Morisso
Universidade Feevale

Prof. Dr. Odorico Konrad
Univates

“Viver é acalentar sonhos e esperanças,
fazendo da nossa fé a nossa inspiração
maior. É buscar nas pequenas coisas, um
grande motivo para ser feliz! ”

Mario Quintana

Dedicada aos meus pais Etelvino e Lourdes
pelo exemplo de vida e dedicação e ao Rafa
pela ajuda, compreensão, incentivo e amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar ao meu lado, iluminando-me e colocando pessoas especiais em meu caminho.

Aos meus pais, principais responsáveis por todas as minhas conquistas, professores na arte de fazer todas as coisas com amor, dedicação e humildade.

Às minhas irmãs Eliana e Elâine, para sempre minhas maiores cúmplices, e ao meu sobrinho Pedro, por preencherem a minha vida de carinho, amor e força.

Ao Rafael, meu namorado, pela parceria, ajuda, incentivo e compreensão. Por acreditar nos meus sonhos e por tornar meus dias mais felizes.

À prof. Vanusca, minha querida mãe científica, por ter me recebido de braços abertos desde o início, pela orientação em todos os momentos do trabalho, pelos conselhos, pela amizade, pela profissional e pelo ser humano inspirador que é.

À prof. Patrice, pela amizade e pela fundamental participação no trabalho, com sugestões e disponibilidade de sempre ajudar. Pela paciência em tentar me ajudar a entender um pouquinho o “mundo do couro”.

À equipe do Centro de Tecnologias Limpas, a Central analítica e ao Laboratório de Estudos Avançados em Materiais pelo auxílio durante o trabalho.

Ao prof. Odorico e ao prof. Morisso pelas valiosas sugestões na banca da qualificação e por contribuírem para o aperfeiçoamento do trabalho.

À prof^a Daniela Quevedo pelo auxílio na análise estatística.

À Cláudia Regina Klauck e à Caterine Noschang pela ajuda nos testes com minhocas.

Aos meus amigos do mestrado, em especial ao Bonato e à Lara pela parceria, amizade e pelos bons momentos juntos.

Às amigas do trabalho: Micheli, Mirian, Ninian, Paula, Jana, Lilian e Lu, com quem dividi preocupações e alegrias. Em especial à Mirian pelas caronas todas.

À Dona Beth, sempre solícita e amiga.

À Universidade Feevale pela oportunidade de realização deste trabalho.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para esta conquista.

Meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Os curtumes têm reconhecida importância para a economia brasileira, principalmente em termos de exportações e na geração de empregos. Entretanto, a atividade também é relacionada diretamente ao impacto ambiental decorrente da grande quantidade de resíduos gerados no processo produtivo, como efluentes líquidos, resíduos sólidos e emissões atmosféricas. As utilizações de compostos como o cromo, com a finalidade de evitar a degradação e agregar qualidade ao produto final, tornam o resíduo do couro Classe I, devendo ter uma destinação adequada a fim de evitar contaminação ambiental. O objetivo deste trabalho é desenvolver um substrato contendo nutrientes retirados de resíduos de couro *wet blue* e atinado para utilização como adubo para plantas. A caracterização dos resíduos de couro utilizados permitiu identificar a presença de nitrogênio, com origem na composição da pele animal, o que torna interessante a utilização do mesmo na agricultura, considerando a alta demanda por nitrogênio das plantas. A utilização de fontes orgânicas que liberam os nutrientes de forma mais lenta às plantas pode reduzir os custos no cultivo, além da possibilidade de melhores resultados quando comparados aos fertilizantes minerais. Isso porque pode proporcionar uma liberação dos nutrientes às plantas nas quantidades e nas fases ideais do seu ciclo de desenvolvimento. A partir das hidrólises dos resíduos cromados com ácidos orgânicos (ácido cítrico e ácido malêico) obtiveram-se os percentuais de extração de cromo de 95,94 % e 92,92% respectivamente. A partir da remoção parcial do cromo, os hidrolisados foram testados no cultivo de plantas de alface e comparados com o cultivo usando adubo comercial e resíduo de couro curtido com taninos vegetais como fonte de nitrogênio às plantas. Paralelamente, a toxicidade dos diferentes tratamentos foi testada a partir da exposição das minhocas a cada um deles durante o período de 14 dias. Os tratamentos com resíduo de couro hidrolisado apresentaram toxicidade aguda às minhocas. Contudo, foi possível observar o potencial do resíduo de couro hidrolisado como fertilizante, já que não houve detecção de cromo no tecido foliar.

Palavras-chave: Cromo. Hidrólise. Nutrição de plantas. Resíduos de couro.

ABSTRACT

Tanneries have been recognized as important for the Brazilian economy, mainly in terms of exports and job creation. However, the activity is also directly related to the impact to the environment and society due to the large amount of waste generated in the production process, such as liquid effluents, solid waste and atmospheric emissions. The uses of compounds such as chromium, in order to avoid degradation and to add quality to the final product, make the Class I leather waste that must have adequate disposal in order to avoid environmental contamination. The objective of this work is to develop a substrate containing nutrients from leather waste for use as fertilizer for plants. The evaluated residues come from two different methods of tanning: using chromium and using vegetable tannins. The characterization of the residues used allowed to identify the presence of nitrogen, with origin in the composition of the animal skin, which makes interesting the use of the leather residue in agriculture, since the nitrogen is an important nutritional component to the plants. The use of organic sources that release the nutrients more slowly to the plants can reduce the costs in the cultivation, besides the possibility of better results when compared to the mineral fertilizers, by the possibility of releasing the nutrients to the plants in the quantities and in the ideal phases of their development cycle. The high chromium content in the residue can affect the development of the plants. From the hydrolysis of the chromated residue with organic acids (citric acid and malic acid) the percentages of chromium extraction were 95.94% and 92.92%, respectively. From the partial removal of chromium, the hydrolysates were tested in cultivation of lettuce plants and compared to the crop using commercial fertilizer and tanned waste leather as a source of nitrogen to the plants. In parallel, the toxicity of different treatments to tested from exposure of earthworms to each of them during the period of 14 days. The treatments with hydrolysate presented acute toxicity to earthworms. However, it was possible to observe the potential of the leather waste as fertilizer considering that it was not detection of chromium in the foliar tissue.

Keywords: Chrome. Hydrolysis. Nutrition of plants. Leather waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Foto ilustrativa de couros <i>wet blue</i>	21
Figura 2: Rede estrutural do couro wet blue após o processo de curtimento.....	22
Figura 3: Perdas de nitrogênio ao longo da cadeia agropecuária.	27
Figura 4: Concentração de Cr nos tecidos vegetais em função do teor de Cr do solo. (a) hastes de batata; (b) folhas de milho; (c) palha de trigo; (d) grãos de trigo; (e) grãos de cevada; (f) tomate; (g) raízes de tomate.....	32
Figura 5: Esquema da extração de cromo com ácidos orgânicos.....	37
Figura 6: Esquema da extração de cromo com EDTA.	38
Figura 7: Bandeja para produção das mudas.....	40
Figura 8: Mudas estabelecidas na bandeja.....	41
Figura 9: Muda de alface pronta para o transplante.....	41
Figura 10: Vasos para o cultivo das alfaces.	44
Figura 11: Cultivo das plantas em ambiente sombreado.	45
Figura 12: Temperaturas mínimas e máximas no período de cultivo.....	45
Figura 13: Fotos do período de cultivo durante as avaliações (a) 6 dias após o transplante das mudas para os vasos, (b) 18 dias após o transplante e (c) 30 dias após o transplante.....	46
Figura 14: Amostras para o ensaio toxicológico com minhocas.....	47
Figura 15: Hidrolisado a partir da extração utilizando EDTA.....	50
Figura 16: Número de folhas/planta ao longo dos dias após transplante das mudas para os vasos.....	53
Figura 17: Altura da planta ao longo do ciclo de cultivo.	54
Figura 18: Comprimento da maior folha da planta ao longo do ciclo de cultivo.	55
Figura 19: Massa fresca da parte aérea na colheita.	57
Figura 20: Comportamento evitativo das minhocas com relação ao tratamento com resíduo de couro hidrolisado.	59
Figura 21: Avaliação da biomassa das minhocas nos diferentes tratamentos comparado ao grupo controle.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Limites máximos de contaminantes admitidos em substrato para plantas.	23
Tabela 2: Descrição das características do substrato orgânico comercial	39
Tabela 3: Dose recomendada de nitrogênio para a cultura da alface.	42
Tabela 4: Porcentagem de matéria seca e teor de nitrogênio dos resíduos.	43
Tabela 5: Caracterização físico-química do resíduo de couro cromado e do resíduo de couro atinado.	48
Tabela 6: Requisitos para aceitação de couro curtido ao cromo quanto à análise química.....	48
Tabela 7: Matéria volátil, teor de cromo do hidrolisado e percentual de extração de cromo.	49
Tabela 8: Caracterização do substrato orgânico.	51
Tabela 9: Caracterização do adubo nitrogenado comercial.	52
Tabela 10: Diferença média entre os tratamentos para os diferentes parâmetros avaliados.	56

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

µg – Micrograma

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

Anvisa Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CaO – Óxido de cálcio

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CICB – Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil

cm – Centímetro

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

Cr⁺³ – Cromo trivalente

Cr⁺⁶ – Cromo hexavalente

EDTA – Etilenodiamenotetraacético

EAA Espectrofotometria de Absorção Atômica

FEPAM – Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler

g – Grama

IAC – Instituto Agrônomo de Campinas

IFA – Associação Internacional da Indústria de Fertilizantes

IN – Instrução Normativa

IPEA – Instituto de Pesquisas Econômicas Aplicadas

IRGA – Instituto Rio Grandense do Arroz

K₂O – Óxido de potássio

kg – Quilograma

L - Litro

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MgO – Óxido de magnésio

ml – Mililitro

NaCl – Cloreto de sódio

NBR – Norma Brasileira

NH₃ – Amônia

NH₄⁺ – Amônio

OECD – Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico

P₂O₅ – Óxido de fósforo

pH – Potencial hidrogeniônico

PNRS – Política Nacional de Resíduos Sólidos

ppm – Partes por milhão

PwC – *PricewaterhouseCoopers*

RAIS - Relação Anual de Informações Sociais

SINIR – Sistema Nacional de Informação sobre a gestão de resíduos sólidos

SO₃ – Trióxido de enxofre

UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1 GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS	18
2.1.1 Resíduos do Setor Coureiro	20
2.2. APLICAÇÃO DE RESÍDUOS DE COURO NA AGRICULTURA	23
2.3 POSSIBILIDADES DE APROVEITAMENTO DO RESÍDUO DE COURO CROMADO PELA HIDRÓLISE DO COLÁGENO.....	24
2.4 IMPORTÂNCIA DA ADUBAÇÃO NITROGENADA PARA AS PLANTAS.....	26
2.5 O CROMO E SEUS EFEITOS SOBRE AS PLANTAS	29
2.5.1 Teor de cromo no solo.....	29
2.5.2 Absorção e efeito do cromo sobre as plantas	31
2.5.3 Alface como planta indicadora de toxicidade	33
2.5.4 Utilização de minhocas como organismos indicadores de toxicidade	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 RESÍDUOS UTILIZADOS.....	36
3.2 PROCESSO DE OBTENÇÃO DO HIDROLISADO DE COURO.....	36
3.2.1. Hidrólise a partir de ácidos orgânicos.....	36
3.2.2. Hidrólise a partir de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA)	37
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO PARA CULTIVO DAS PLANTAS	39
3.4 CULTIVO DAS ALFACES SOB DIFERENTES TRATAMENTOS.....	39
3.4.1 Produção das mudas.....	40
3.4.2 Tratamentos avaliados	41
3.4.3 Cálculo de adubação para os tratamentos	42
3.4.4 Acompanhamento do cultivo	44
3.4.5 Variáveis de produção avaliadas.....	46
3.5 ENSAIO TOXICOLÓGICO COM MINHOCAS.....	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS UTILIZADOS.....	48
4.2 HIDROLISADO DE COURO OBTIDO.....	49
4.2.1. Hidrólise a partir de ácidos orgânicos.....	49
4.2.2. Hidrólise a partir de EDTA.....	50
4.3 CARACTERÍSTICAS DO SUBSTRATO PARA O CULTIVO DAS PLANTAS	51

4.4 CARACTERÍSTICAS DO ADUBO NITROGENADO COMERCIAL.....	51
4.5 RESPOSTA DAS PLANTAS DE ALFACE AOS DIFERENTES PARÂMETROS ANALISADOS	52
4.5.1 Avaliação do crescimento das plantas	53
4.5.2 Teor de cromo nas folhas de alface	58
5 CONCLUSÃO	62
REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

Poucos setores da economia se destacam tanto em termos de movimentação financeira e empregos gerados como a indústria do couro e de peles, principalmente na região do Vale dos Sinos, no Rio Grande do Sul. Em 2016 o setor coureiro-calçadista respondia por mais de 300 mil empregos diretos, em 7,7 mil empresas no setor (ABICALÇADOS, 2017).

Segundo dados da CICB (2017), em 2016 o Brasil exportou 141.038.983 m² de couro, o que representa um montante de US\$ 2.022.026.344. O Rio Grande do Sul foi o Estado que mais exportou, sendo responsável por 21,1% das exportações, seguido pelo Estado de São Paulo com 20,9% das exportações.

Durante o processo de curtimento, quando há utilização de cromo no processo, ocorre a geração de um resíduo classificado como Classe I (perigoso). O couro semi-acabado “*wet blue*” respondeu por 33% do total exportado em 2016, enquanto o couro acabado respondeu por 56,1% das exportações (CICB, 2017).

Uma alternativa ao curtimento de peles com o uso de cromo é a utilização de agentes vegetais que possuam características curtentes e de composição química polifenólica (LOPES, 2016). Contudo aproximadamente 90% dos curtimentos são feitos com cromo trivalente (BACARDIT *et al.*, 2015).

Na mais recente edição do Plano Estadual de Resíduos Sólidos do Rio Grande do Sul divulgado pela FEPAM em 2015, a indústria de couros e peles aparece como responsável pela geração de 128.578 t/ano de resíduos sólidos industriais perigosos, ou seja, Classe I. Já para os resíduos Classe II o valor chega a 204.068 t/ano. Os dados foram coletados durante o ano de 2012 e 2013, através das Planilhas Trimestrais de Resíduos Sólidos, que são enviadas à FEPAM pelas empresas licenciadas pelo órgão ambiental estadual. O estudo da FEPAM também demonstra que os principais resíduos gerados na indústria de vestuário, calçados e artefatos de tecido são peças refugadas, pedaços de tecido e de couro. Dentro do total dos resíduos Classe I gerados pelo setor industrial no Rio Grande do Sul, serragem, farelo e pó de couro com cromo representam 4%.

Os resíduos são gerados nos diversos ramos industriais e grande parte deles é considerada perigosa, pela presença de produtos químicos ou metais pesados, e por isso necessitam de tratamento especial.

Grande parte da geração de resíduos pelos curtumes ocorre na etapa uniformização da espessura do material. Nesta etapa, realizada numa máquina denominada rebaixadeira, surgem as aparas curtidas e raspas (também denominadas de pó de rebaixadeira). Em etapa anterior, quando o couro é curtido com o cromo III, adquire a coloração azul.

A partir do curtimento são gerados resíduos líquidos, formados da sobra de produtos químicos e solventes, gasosos originados da mistura de solventes com outros produtos químicos e sólidos, provenientes de aparas acabadas. Em sua constituição aparecem materiais orgânicos de origem animal e sais orgânicos, sendo alguns desses componentes potenciais nutrientes para as plantas e microrganismos, como nitrogênio, cálcio, enxofre, fósforo, magnésio e potássio (SELBACH *et al.*, 1991; MOREIRA, 2003). Além disso, a utilização de quantidades significativas de carbonatos e hidróxidos durante o processamento do couro possibilita a sua utilização com a finalidade de correção da acidez do solo.

A Lei nº 12.305/10 instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), regulamentada pelo Decreto 7.404/10, determina metas a serem alcançadas, como a eliminação dos chamados “lixões”, a elaboração do Plano Nacional de Resíduos Sólidos e a criação do Sistema Nacional de Informações sobre a Gestão dos Resíduos Sólidos (SINIR).

Tanto nas atividades industriais, quanto nas atividades agrícolas, os geradores de resíduos respondem pelo gerenciamento, armazenagem temporária de forma correta, transporte, tratamento e destinação final dos mesmos. Essa responsabilidade aparece não somente na Política Nacional dos Resíduos Sólidos, mas também nas Resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, como na Resolução CONAMA 313/02 que estabelece, em seu artigo 4º, as tipologias industriais que deverão apresentar informações sobre seus resíduos sólidos aos órgãos estaduais de meio ambiente.

O nitrogênio é o nutriente que a maioria das culturas exige em maior quantidade. No solo, além do nitrogênio que é extraído pelas plantas, parte dele é perdida por volatilização, erosão e lixiviação. A utilização de fontes orgânicas que liberam os nutrientes lentamente para as plantas pode reduzir os gastos com o trabalho e a energia, além da possibilidade de maior eficiência quando comparados aos fertilizantes minerais, pela possibilidade de liberação dos nutrientes na solução do solo a taxas e concentrações mais compatíveis com as exigências das plantas

em todo o seu ciclo de crescimento. A utilização de resíduos da indústria do couro como fonte de nutrientes para o cultivo de plantas pode reduzir a utilização de fertilizantes convencionais, visto que esses resíduos são relativamente ricos em nitrogênio e outros elementos com potencial uso como nutrientes para as plantas.

A partir deste contexto, o presente trabalho tem o objetivo geral de desenvolver um substrato contendo nutrientes retirados de resíduos de couro para utilização como adubo para plantas. Como objetivos específicos, o trabalho contempla: a) caracterização do resíduo gerado a partir do curtimento utilizando tanino (agente curtente vegetal) e sulfato básico de cromo; b) análise do potencial uso como adubo do hidrolisado obtido a partir da extração do cromo com uso de hidrólise com ácidos orgânicos c) avaliação da eficiência da utilização dos resíduos nas diferentes formas com o desempenho do adubo comercialmente utilizado e d) avaliação dos impactos da utilização destes substratos sobre o desenvolvimento das plantas (toxicidade e eficiência agrônômica) e a microfauna do solo (minhocas).

2 REVISÃO DA LITERATURA

A revisão bibliográfica a seguir, aborda a geração de resíduos sólidos, em especial aqueles relacionados à indústria coureira, o gerenciamento e a legislação aplicada ao tema. Em seguida, é discutida a utilização de resíduos na agricultura, a possibilidade de utilização do resíduo de couro a partir da extração de cromo, os efeitos do elemento sobre o desenvolvimento das plantas e a utilização da alface como planta indicadora de toxicidade.

2.1 GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS

Conforme a ABNT NBR 10004: 2004 resíduos sólidos são:

“Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.”

A mesma ABNT classifica os resíduos sólidos em:

Classe I – Resíduos Perigosos: Aqueles que apresentam as características a seguir: periculosidade, inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade, ou;

Classe IIA – Resíduos Não Perigosos – Não Inertes: São aqueles que não se enquadram na classe I e na classe IIB, podem ter propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água, ou;

Classe IIB – Resíduos Não Perigosos – Inertes.

Na Política Nacional os Resíduos Sólidos, estes são definidos como:

“Material, substância, objeto ou bem descartado resultante de atividades humanas em sociedade, a cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos d’água, ou exijam para isso soluções técnica ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.”

A PNRS diferencia os rejeitos dos resíduos sólidos, estabelecendo que rejeitos são resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequado (BRASIL, 2010).

Os setores industriais de couro, mecânico e químico foram os que mais enviaram resíduos perigosos para destinação em aterros, próprios ou de terceiros. Nestes setores, os resíduos perigosos gerados com destinação em aterros industriais próprios ou de terceiros foram de, respectivamente, 84,50% e 21%. Sendo que a quantidade de resíduo perigoso gerado pelo setor de couro foi cerca de sete vezes maior que a do mecânico (IPEA, 2012).

A Política Nacional dos Resíduos Sólidos aponta a reciclagem como uma alternativa na gestão dos resíduos industriais, pois ela se baseia no reaproveitamento dos materiais que compõem os resíduos, e sua técnica consiste basicamente em transformar estes materiais, por meio da alteração de suas características físico-químicas, em novos produtos. Desta forma a disposição final pode ser restringida somente ao rejeito, ou seja, somente para a parte não aproveitável dos resíduos sólidos industriais. No entanto, a forma mais comum de disposição final de resíduos sólidos no Brasil é a disposição em aterros (BRASIL, 2010).

Conforme a NBR 8419/1992 da ABNT, Aterro Sanitário Industrial nada mais é que a disposição final de resíduos sólidos perigosos ou não perigosos, utilizando princípios específicos de engenharia para seu seguro confinamento, com o maior volume de resíduo na menor área possível e causando menor impacto ao meio ambiente e trazendo, assim, os menores riscos à saúde pública e à segurança.

A proposta da PNRS é difundir práticas e hábitos de consumo sustentável. Para tanto, em seu conteúdo há instrumentos variados para propiciar o incentivo à reciclagem e à reutilização dos resíduos sólidos (reciclagem e reaproveitamento), bem como a destinação ambientalmente adequada (BRASIL, 2010).

O gerenciamento adequado dos resíduos sólidos não depende apenas de tecnologia, recursos humanos ou financeiros, mas está relacionado também à conduta empresarial adotada e disseminada pelos dirigentes, sendo uma questão de gestão institucional, determinada pela combinação de dois fatores: atitude (valores) e comportamento (ações e omissões) (PwC, 2006).

2.1.1 Resíduos do Setor Coureiro

A indústria coureira tem por objetivo a transformação das peles, material natural e altamente putrescível, em couro, material com elevada estabilidade à degradação. O couro produzido é utilizado na confecção de calçados, bolsas, estofados, vestuário e outros produtos com valor agregado, devido as suas propriedades de resistência, aspecto e toque (METZ, 2016).

O fato do sulfato básico de cromo ser o agente curtente mais utilizado se deve principalmente às características de qualidade que agrega ao couro (HOINACKI *et al*, 1994), pelo tempo relativamente curto de processo requerido (HAUBERT, 2015), além de maciez e elasticidade, solidez à luz, ao calor e principalmente uma grande resistência ao ataque de microrganismos e enzimas, etc. (MOREIRA; TEIXEIRA, 2003; GUTERRES; MELLA 2015).

Segundo Gutterres (1997), durante o curtimento do couro com cromo ocorre um processo químico que une duas ou mais moléculas por uma ligação covalente entre a cadeia do colágeno. É este processo o responsável pela estabilização bioquímica da substância dérmica e por consequência pela redução da putrefação da proteína e elevação da estabilidade hidrodérmica.

Segundo a CETESB (2015) os resíduos curtidos ao cromo – pó de rebaixadeira e as aparas ou recortes – com teores de cromo (trivalente) em torno de 3,0%, base seca, estão entre os mais problemáticos por serem relativamente resistentes à degradação natural no meio ambiente. Estes resíduos, se tratados e dispostos de forma inadequada, podem ter impacto ambiental significativo, contaminando o solo, as águas superficiais e também as águas subterrâneas.

A estimativa é que em torno de 0,8 milhão de toneladas de aparas de couro com cromo são geradas por ano em todo o mundo. Este resíduo é parcialmente aproveitado pela indústria coureira, mas a maioria é normalmente descartada em aterros, desperdiçando todos os recursos contidos (PATI & CHAUDHARY, 2013).

Os curtumes de couro *wet blue* recebem as peles *in natura* ou conservadas com sal e realizam a limpeza e a eliminação das diferentes partes e substâncias das peles que não irão constituir os produtos finais - os couros. Assim, as peles passam pelos processos de remolho, depilação e caleiro e píquel e curtimento, e é no último processo que se aplica o primeiro banho de cromo fazendo o couro exibir um tom azulado e molhado (Figura 1). Todos estes processos têm como objetivo de prevenir contra a ocorrência de autólise bem como a decomposição por micro-organismos (CETESB, 2015).

Figura 1: Foto ilustrativa de couros *wet blue*.



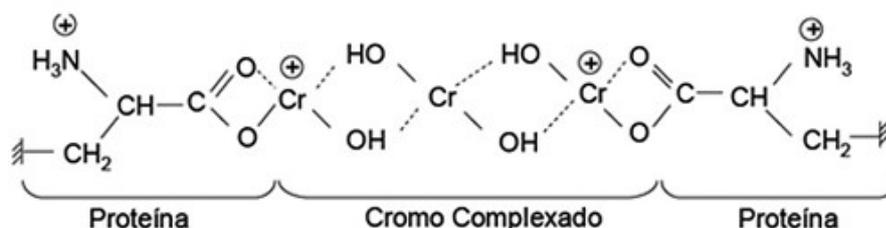
Fonte: Coming, 2017.

A pele bovina é composta basicamente pelos elementos C, H, O, N e S, sob a forma de proteínas e aminoácidos (RIBEIRO, 2003). Para que ocorra a transformação das peles em couro a indústria coureira faz uso de grande volume de água e grande quantidade de produtos químicos associados a diversas operações mecânicas. Como resultado do processo, ocorre a geração, além do produto fim, de resíduos líquidos (efluente), resíduos sólidos e emissões atmosféricas (METZ, 2016).

Os resíduos sólidos que são gerados pela indústria coureira são constituídos principalmente por aparas de peles, resíduos de queratina, resíduos da operação de descarte, aparas e serragem com cromo (KANAGARAJ *et al.*, 2016).

A constituição dos resíduos gerados pelo curtimento do couro é basicamente cromo e proteína (colágeno), visto que couros e peles contem principalmente colágeno de proteína do Tipo 1, insolúvel e com forma estrutural fibrilar (CHAUDHARHY & PATI, 2016), conforme Figura 2.

Figura 2: Rede estrutural do couro *wet blue* após o processo de curtimento.



Fonte: Ribeiro *et al.*, 2011.

Durante o processo de ribeira, onde ocorre a limpeza e preparação das peles, ocorre o inchamento da pele, o que altera o tamanho da fibra colágena. Os grupos amino e carboxila são responsáveis pelas forças de atração que mantém unidas as fibras proteicas (RIBEIRO, 2003). São as carboxilas que se ligam aos átomos de cromo durante o curtimento propriamente dito (HOINACKI *et al.*, 1994).

Os taninos vegetais, que são extratos retirados de plantas, também possuem características curtentes. Possuem composição química polifenólica e devido a sua natureza, podem ser inclusive modificados quimicamente ou utilizados com auxílio de outros agentes a fim de facilitar o curtimento e/ou agregar propriedades distintas ao couro final (LOPES, 2016).

O curtimento vegetal com os taninos é geralmente utilizado para produção de solas e de alguns tipos especiais de couro, bem como em combinação com os outros tipos de curtimento. Muitas vezes faz-se apenas a reposição de solução para o lote de peles seguinte, compensando o que foi absorvido no lote de peles anterior, em busca de otimizar o uso dos taninos e reduzir o custo no processo. Ao longo dos anos é crescente o uso de materiais sintéticos na fabricação de solas, e diante disso o curtimento vegetal de couro para este fim diminuiu significativamente (CETESB, 2015).

2.2. APLICAÇÃO DE RESÍDUOS DE COURO NA AGRICULTURA

A disposição de resíduos no solo é viável devido à capacidade deste em degradar e inativar poluentes, por diferentes processos como adsorção, complexação e decomposição microbiana, dentre outros. O comportamento e, especialmente, a fitotoxicidade do elemento químico, estão relacionados com as propriedades do solo, sendo o pH e o potencial de redução as mais importantes (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2000).

Moreira e Teixeira (2003) afirmam que o fósforo presente no resíduo de couro deve ser oriundo de alguma etapa do processo de transformação da pele em couro “*wet blue*”, como por exemplo, durante a etapa de remolho, em que muitos curtumes se utilizam da adição de auxiliares, como por exemplo, compostos fosfatados, usados para a redução do tempo do processo.

O resíduo de couro possuiu características interessantes para o uso como substrato para plantas: é leve, poroso, disponível em grandes volumes, com baixo custo de aquisição e transporte. Sua principal limitação se refere ao alto teor de cromo. O descarte deste tipo de material no ambiente, de forma diluída, através das mudas, reduziria o risco ambiental, se comparado à concentração em grandes depósitos ou aterros inadequados (DAUDT *et al.*, 2007).

O Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento estabeleceu através da Instrução Normativa nº 7, de 12 de abril de 2016, republicada em 02/05/2016, os limites máximos de contaminantes admitidos em substrato para plantas, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Limites máximos de contaminantes admitidos em substrato para plantas.

Contaminante	Valor máximo admitido
Sementes ou qualquer material de propagação de ervas daninhas	0,5 planta por litro, avaliado em teste de germinação
As espécies fitopatogênicas dos Fungos do gênero <i>Fusarium</i> , <i>Phytophthora</i> , <i>Pythium</i> , <i>Rhizoctonia</i> e <i>Sclerotinia</i>	Ausência
Arsênio (mg/kg)	20
Cádmio (mg/kg)	8
Chumbo (mg/kg)	300
Cromo (mg/kg)	500
Mercurio (mg/kg)	2,5

“Continua”

“Continuação”	
Contaminante	Valor máximo admitido
Níquel (mg/kg)	175
Selênio (mg/kg)	80
Coliformes termotolerantes – número mais provável por grama de matéria seca (NMP/g de MS)	1.000
Ovos viáveis de helmintos – número por quatro gramas de sólidos totais (nº em 4g ST)	1
Salmonella sp	Ausência em 10 g de matéria seca

Fonte: IN 07/2016 (MAPA)

2.3 POSSIBILIDADES DE APROVEITAMENTO DO RESÍDUO DE COURO CROMADO PELA HIDRÓLISE DO COLÁGENO

As peles de animais são fontes ricas em nitrogênio, o que torna interessante sua utilização na produção de fertilizantes, entretanto o couro quando curtido ao cromo é de difícil degradação no meio ambiente, e um pré-tratamento como a hidrólise da proteína (térmica, ácida, básica ou enzimática), possibilita sua utilização como fonte de nutrientes para plantas (MARTINS, 2009).

O hidrolisado de couro quando curtido ao cromo, devido a sua origem, tem como componentes principais: carbono (38 a 44%), nitrogênio (10 a 13%) e cromo (0,9 a 3%). Pela sua composição orgânica, a decomposição das proteínas do hidrolisado ocorre de forma lenta (BAVARESCO, 2016). Em solos com alta atividade microbiológica, altas taxas de mineralização de C e N ocorrem normalmente. Além disso, como ocorre com qualquer resíduo orgânico, a mineralização pode depender do tamanho das partículas adicionadas ao solo (MARTINS, 2009).

O potencial uso do hidrolisado do resíduo de couro depende, em parte, do valor de mercado do material proteico obtido. Modificações no processo de hidrólise podem alterar algumas das características e agregar valor ao produto proteico obtido. Entre as características que podem sofrer influência, estão o tamanho molecular dos fragmentos obtidos, a conformação e a estabilidade térmica (RIBEIRO, 2003).

Segundo Benedetti e Caivatta (1996), além de elevados teores de nitrogênio e carbono, o hidrolisado de couro pode conter outros elementos com valor nutritivo às plantas, como fósforo (0,04 a 0,3% de P₂O₅), potássio (0,03 a 0,06 % de K₂O),

magnésio (0,25 a 0,37% de MgO), cálcio (0,7 a 2,5 % de CaO) e enxofre (4,8 s 5,5 de SO₃).

Ribeiro (2003) avaliou a hidrólise enzimática utilizando a enzima Novocor SG e obteve uma solução proteica com baixo teor de cromo e uma torta sólida remanescente contendo cromo. Os melhores resultados foram obtidos com o resíduo cominuído, com 8% de hidróxido de cálcio como substância basificante por 60 minutos, 10 % de enzimas por 5 horas de incubação com uma temperatura de 60°C.

Oliveira *et al.* (2004), estudou o processo de extração do cromo do resíduo sólido (aparas, serragens, tiras e etc.) com o uso de sal dissódico do Ácido Etileno Diamino Tetracético(EDTA) como agente complexante. Após a extração do ácido, o sulfato de cromo foi obtido por tratamento com ácido sulfúrico, permitindo sua utilização em um novo curtimento.

Um estudo realizado por Oliveira *et al.* (2008) avaliou a disponibilidade de nitrogênio e cromo remanescente no colágeno para plantas de capim-elefante (*Pennisetum purpureum Schum cv. Napier*). O estudo apontou que a aplicação do colágeno para plantas de capim-elefante (*Pennisetum purpureum Schum cv. Napier*) supre a necessidade de nitrogênio para as mesmas semelhantemente à adubação com nitrogênio mineral e os teores de cromo mais altos não atingiram a faixa considerada como excessiva ou tóxica para o capim-elefante.

A partir da incorporação de fósforo e potássio minerais em resíduo de couro *wet blue*, é possível obter um fertilizante com nitrogênio, oriundo do colágeno, fósforo e potássio com liberação gradual de nutrientes para as plantas, em alguns casos superior ao que é fornecido pela uréia e pelas marcas comerciais de NPK. Após a extração, o valor de cromo, bem como dos demais metais remanescentes do colágeno atendem ao previsto na legislação para fertilizantes orgânicos (NOGUEIRA, 2010).

A aplicação de hidrolisado de couro como fertilizante orgânico no cultivo de feijoeiro e rabanete mostrou resultados semelhantes à utilização de adubação com uréia em cobertura para o feijoeiro e efeito residual equivalente à aplicação inicial de meia dose para a cultura do rabanete. Os teores de cromo nas partes aéreas e raízes ficaram dentro do valor admitido e não foi detectado cromo no solo em ambos os cultivos (MARTINS, 2009).

Bavaresco *et al.* (2013) avaliou o teor de cromo residual no solo a partir de diferentes doses de fertilizante hidrolisado de couro (0, 1 e 8 toneladas/ha) em solos cultivados com diversas espécies de plantas e que permaneceram expostas ao tempo a céu aberto, e não houve diferença significativa com relação a não aplicação do fertilizante.

O hidrolisado obtido do resíduo do couro é produzido em larga escala na região sul do Brasil. A empresa Ilsa, com sede em Portão, obtém o colágeno por hidrólise térmica, dentro de autoclaves dinâmicas, com alta temperatura e pressão. Em seguida ele é desidratado, peneirado a fim de obter diferentes granulometrias e comercializado como adubo em mais de 30 países (ILSA, 2017).

A partir da extração de colágeno hidrolisado do resíduo de couro cromado podem ser produzidos filmes poliméricos e a adição de glicerol pode dar origem há filmes menos quebradiços, com propriedades mecânicas semelhantes a filmes biodegradáveis comerciais utilizados como coberturas na agricultura, podendo inclusive disponibilizar nitrogênio oriundo do colágeno para as plantas (SCOPEL, 2016).

2.4 IMPORTÂNCIA DA ADUBAÇÃO NITROGENADA PARA AS PLANTAS

Segundo dados da IFA (2013), os maiores países consumidores de adubos nitrogenados são China, Índia, Estados Unidos e Brasil, fato que está intrinsecamente ligado à extensa produção agropecuária e à baixa eficiência de utilização de fertilizantes pelas culturas (FRAZÃO, 2014).

O nitrogênio é, dentre os nutrientes absorvidos do solo, o requerido em maior quantidade pela maioria das culturas, estando sua essencialidade relacionada à constituição das proteínas, aminoácidos, pigmentos, ácidos nucleicos, hormônios, coenzimas, vitaminas e alcaloides. A maior fração do nitrogênio no solo está na forma orgânica, sendo também a mais estável (FLOSS, 2006).

O nitrogênio no solo é bastante suscetível a perdas por volatilização de amônia, lixiviação e desnitrificação, entre outras formas. A perda por lixiviação ocorre principalmente na forma de nitrato, que ao ser levado pela água da chuva

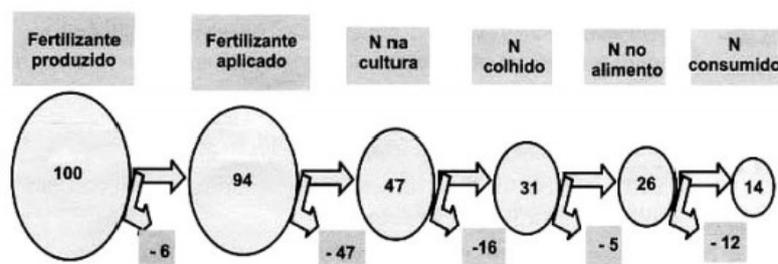
pelo perfil do solo, pode atingir águas subterrâneas e causar a contaminação de rios e lagos (FERREIRA, 2012).

As culturas agrícolas não são capazes de absorver todo o nitrogênio que é aplicado ao solo, então parte dele vai se perder para a atmosfera ou para o lençol freático. O “vazamento” para a atmosfera ocorre pelo processo de volatilização da amônia (NH_3), que é um gás produzido a partir do amônio (NH_4^+), o qual se encontra armazenado nas folhas das plantas e no solo. Concentrações elevadas de NH_3 na atmosfera acarretam uma série de efeitos negativos sobre a composição da mesma (MARTINELLI, 2007).

Segundo Machado *et al.* (2011) a utilização de fertilizantes de liberação lenta e ou de fertilizantes orgânicos são alternativas promissoras, uma vez que reduzem as perdas por lixiviação, volatilização e problemas como toxidez ou salinidade às plantas e tem efeito positivo sobre o crescimento vegetativo e o teor de nitrogênio na massa de matéria seca.

A Figura 3 demonstra a perda de nitrogênio que ocorre durante a produção vegetal.

Figura 3: Perdas de nitrogênio ao longo da cadeia agropecuária.



Fonte: Martinelli, 2007.

Conforme a Figura 3, a cada 100 kg de fertilizante nitrogenado produzido, apenas 47 kg é aproveitado pela planta como nutriente para o seu desenvolvimento, sendo a maior parte perdida para o meio através dos processos de denitrificação, volatilização e lixiviação (MARTINELLI, 2007).

Dentre as fontes nitrogenadas, a ureia é a mais utilizada no Brasil e no mundo, principalmente pela elevada concentração de nitrogênio em sua composição, o que reduz o custo de transporte. A ureia também possui outras características positivas, como a solubilidade e facilidade de mistura com outras

fontes. No entanto, a ureia possui elevada suscetibilidade à volatilização de amônia (NH_3), um tipo de perda que é mais intensificado em países de regiões tropicais, como o Brasil, onde há predomínio de altas temperaturas na maior parte do ano (FRAZÃO, 2014).

Na planta, o nitrogênio tem papel importante na produção, expansão e diferenciação do tecido foliar (SCHNYDER, 2000). Isso porque o nitrogênio é componente da clorofila, com expressiva participação no aumento da área foliar da planta, a qual aumenta a eficiência na interceptação da radiação solar e a taxa fotossintética, refletindo, portanto, seus efeitos na fisiologia das plantas, podendo ser fator limitante à produtividade (FIDELIS *et al.*, 2011).

Os fatores que podem condicionar a deficiência de nitrogênio são: ausência da adubação nitrogenada ou em quantidade insuficiente, quantidade elevada de material não decomposto nos canteiros (relação carbono/nitrogênio elevada), solo compactado e excesso de precipitação pluvial ou irrigação, que podem favorecer a lixiviação deste nutriente, especialmente solos com textura arenosa (PRADO & CECÍLIA FILHO, 2016).

O nitrogênio é o nutriente mais importante no cultivo da alface, interferindo diretamente no tamanho e na cor da planta. O excesso ou a falta acarretam queda na produção e problemas de qualidade nutritiva, por excesso de nitrato (FERREIRA, 2012). Para a cultura da alface, recomenda-se uma dose entre 60 e 100 kg de nitrogênio por hectare, podendo a aplicação ser parcelada durante o ciclo da cultura (IAC, 2014). A alface absorve pouco nitrogênio nos primeiros dias do ciclo de vida. A concentração média de nitrogênio na parte aérea da alface cultivada em sistema convencional (solo como substrato) se mantém constante durante o desenvolvimento da planta e apresenta queda significativa ao final do ciclo da cultura, quando ocorre o maior acúmulo de matéria seca (BENINI *et al.*, 2005).

2.5 O CROMO E SEUS EFEITOS SOBRE AS PLANTAS

2.5.1 Teor de cromo no solo

O cromo pode estar presente naturalmente nos solos, na forma trivalente e/ou hexavalente, como resultante do processo de intemperismo das rochas. A maioria dos solos tem menos que 100 ppm de cromo (FLOSS, 2006).

Os compostos de cromo são um dos principais contaminantes gerados pelos resíduos sólidos de couro, principalmente o cromo trivalente (Cr^{+3}). O cromo é considerado no ambiente um elemento-traço, ou seja, elementos químicos que em ambientes naturais existem em concentração na ordem de mg/L, pois alguns destes elementos são importantes para os seres vivos (GUTTERRES, 2008).

Os metais-traço podem ser encontrados no solo das seguintes formas: na solução do solo; adsorvidos eletrostaticamente aos sítios de troca; incorporados à superfície da fase inorgânica, como óxidos de Al, Fe e de Mn; participando de reações de precipitação e dissolução; e ligados a compostos orgânicos (MARTINS et al., 2011). Segundo Souza *et al.* (2015), os metais-traço são considerados contaminantes de grande relevância, visto que não são biodegradáveis, e pela bioacumulação nos organismos promovem o incremento da concentração dos metais ao longo da cadeia alimentar até o homem.

Dentre as formas que o cromo pode se apresentar no ambiente, a trivalente e a hexavalente são encontradas naturalmente na superfície terrestre, e na solução do solo pelo intemperismo do material de origem (rocha), podem se tornar disponíveis. Entretanto, outros processos antropogênicos podem adicionar tal elemento, como por exemplo, a utilização de lodo de curtume na agricultura e deposições das indústrias siderúrgicas, decorrentes de galvanoplastia, sendo este metal o segundo maior contaminante em água e solos decorrentes da atividade industrial (SINGH *et al.*, 2013).

O potencial de redução e o pH influenciam o destino do cromo no solo. Na maioria dos solos, o cromo no estado trivalente é o que predomina. Em condições de redução, o Cr (VI) tende a ser reduzido a Cr (III) por reações de redução em meio aquoso, transferências de elétrons em superfícies minerais, reação com substâncias orgânicas não húmicas, como carboidratos e proteínas, ou redução por substâncias húmicas do solo (DHALL *et al.*, 2013).

As diferentes espécies de cromo, especialmente a trivalente (Cr^{+3}) e hexavalente (Cr^{+6}), são radicalmente diferentes em seus níveis de toxicidade. Sob a forma trivalente o cromo é um importante componente de uma dieta humana e animal equilibrada e sua deficiência provoca perturbações no metabolismo da glicose e lipídios, em seres humanos e animais. Já na forma hexavalente o cromo é tóxico, cancerígeno e pode causar a morte de animais e seres humanos se ingerido em doses elevadas (NOGUEIRA *et al.*, 2010).

Cerca de 40% do cromo está disponível na forma hexavalente e a maior parte tem origem nas atividades humanas, a partir da oxidação industrial do cromo obtido da mineração e possivelmente da queima de combustíveis fósseis, madeira e papel (CETESB, 2015).

Segundo Pereira (2006), a redução do cromo hexavalente para o cromo trivalente ocorre tão rapidamente no organismo que é difícil distinguir os efeitos nocivos de cada espécie em separado. Com a redução do cromo da forma hexavalente para a trivalente, ocorre redução da toxicidade, visto que o cromo trivalente é insolúvel às membranas biológicas (CONCEIÇÃO *et al.*, 2007).

Mesmo o cromo tetravalente sendo a espécie final estável no meio ambiente, na utilização do resíduo faz-se necessário estabelecer os padrões e avaliar a possibilidade de conversão do cromo trivalente em cromo hexavalente. Existem dois casos particulares em que pode ocorrer a reação oxidativa do cromo trivalente para hexavalente, um na presença de magnésio no solo, sendo que o dióxido de magnésio é constituinte comum nos solos, e outro na cloração da água potável, que eleva a valência do cromo (PEREIRA, 2006). Assim, as condições em que o solo se encontra ocasionarão o aumento da solubilidade e disponibilidade dos metais para as raízes, elevando a probabilidade de toxidez não somente em plantas, como em animais e seres humanos (AMADO & CHAVES FILHO, 2015).

As formas trivalente e hexavalente do cromo podem aparecer de forma alternada no meio ambiente, variando pelo pH e potencial redox do meio e a partir da presença ou ausência de um forte agente oxidante ou redutor (PEREIRA, 2006). O cromo hexavalente é relativamente estável no ar, mas é reduzido ao estado trivalente em contato com matéria orgânica do solo e água (CETESB, 2015).

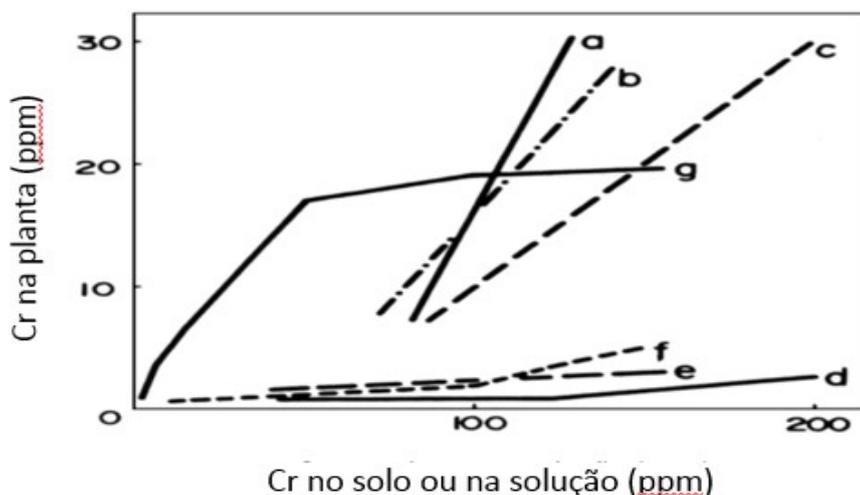
2.5.2 Absorção e efeito do cromo sobre as plantas

Nos solos, o cromo se encontra mais comumente indisponível às plantas porque acontece em combinações relativamente insolúveis, como cromita de ferro, em óxidos misturados de cromo, alumínio e ferro, ou em treliças de silicato. As taxas de absorção e translocação de cromo pelas plantas são baixas. No solo o nível encontrado de cromo está na faixa de 50 a 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Mengel e Kirkby, 1987 apud FLOSS, 2006).

Não há evidências sobre a essencialidade do cromo às plantas, mas a ingestão pelos animais em pequenas quantidades é recomendável para o funcionamento adequado do organismo, pois está associado com o metabolismo da glicose, colesterol e ácidos graxos (CETESB, 2017). Dessa forma, a presença de pequenas quantidades de Cr^{+2} nos alimentos de origem vegetal poderia ser útil para seres humanos e animais (FLOSS, 2006).

Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2000), a maioria dos solos contém quantidades significativas de cromo, mas sua disponibilidade para plantas é altamente limitada. Contudo, a adição de cromo ao solo afeta o teor de cromo das plantas e a taxa de absorção, que é dependente de vários fatores do solo e da planta. Normalmente, o maior conteúdo de cromo é observado nas raízes do que nas folhas ou caules, enquanto a menor concentração é em grãos, conforme mostra a Figura 4.

Figura 4: Concentração de Cr nos tecidos vegetais em função do teor de Cr do solo. (a) hastes de batata; (b) folhas de milho; (c) palha de trigo; (d) grãos de trigo; (e) grãos de cevada; (f) tomate; (g) raízes de tomate.



Fonte: Adaptado de Kabata-Pendias e Pendias, 2000.

Mesmo não sendo considerado um elemento essencial para as plantas, a presença do cromo nos tecidos vegetais, em pequenas quantidades, pode promover o crescimento em várias espécies já estudadas. Já elevadas concentrações do metal cromo podem contribuir para desordens morfológicas, fisiológicas e bioquímicas, e podem causar problemas em processos metabólicos que são vitais aos vegetais (SINGH *et al.*, 2013).

Em contrapartida, Muniz (2006) aponta que o resíduo no solo pode ser absorvido por plantas que posteriormente servirão de alimento diretamente ao homem ou a animais, podendo por este caminho também atingir o ser humano. A avaliação dos efeitos adversos pode ser feita através de testes de toxicidade crônica por um longo período, avaliando inclusive os efeitos sobre a reprodução dos organismos. Já testes simples de curto prazo são utilizados para avaliação de toxicologia aguda e, na maioria das vezes, são os primeiros a serem realizados como testes preliminares.

O Decreto Federal nº 55.871, de 25 de março de 1965 e a Consulta Pública do Ministério da Saúde – Anvisa, nº 55, de 18 de novembro de 2011, estabelecem os limites máximos de tolerância para alimentos em geral e consideram 0,1mg/L o valor máximo de cromo permitido (BRASIL, 1965; ANVISA, 2010). Desde então não houve alteração nos limites definidos.

2.5.3 Alface como planta indicadora de toxicidade

Alguns metais pesados são essenciais para o crescimento e o desenvolvimento normal das plantas, uma vez que são constituintes de muitas enzimas e outras proteínas. No entanto, concentrações elevadas de metais pesados essenciais e não essenciais no solo podem levar a sintomas de toxicidade e à inibição do crescimento da maioria das plantas. Os sintomas de toxicidade observados na presença de quantidades excessivas de metais pesados podem ser devidos a uma variedade de interações no nível celular / molecular (HALL, 2002).

Quando se desenvolvem em um ambiente com presença de metais pesados, as plantas podem responder de diferentes formas a essa contaminação (LASAT, 2002). As plantas podem exibir sintomas de toxicidade e não tolerar elevadas concentrações de contaminação; ou tolerar, utilizando mecanismos extra ou intracelulares que possibilitem seu crescimento na presença desses contaminantes (RODRIGUES *et al*, 2016).

Segundo Souza *et al* (2011), em condições de estresse por metais pesados, as plantas podem adquirir tolerância devido ao desenvolvimento de mecanismos que as tornam adaptadas a este estresse, sendo que uma planta pode ter vários mecanismos de tolerância. A resposta ao estresse depende por tanto, de características intrínsecas da espécie, do elemento responsável pelo estresse e das condições ambientais.

Considerando que é a primeira estrutura a estabelecer contato com os contaminantes, a membrana plasmática é a primeira estrutura viva que pode ter sua função afetada pela presença dos metais pesados. Diversos estudos demonstram alterações nas células por danos causados à membrana plasmática pelos metais tóxicos (QUARTACCI, 2001).

A alface (*Lactuca sativa*) é uma planta herbácea pertencente à família das asteráceas, amplamente cultivada no mundo todo. Possui caule reduzido onde ficam presas as folhas comestíveis, sistema radicular bem ramificado e superficial, explorando os primeiros 25 cm de profundidade do solo. A raiz é pivotante e chega a atingir até 60 cm de profundidade, apresentando melhor adaptação a solos de textura média, com boa capacidade de retenção de água (FILGUEIRA, 2008).

Com um ciclo anual que dura em torno de 60 dias, as plantas de alface têm sido largamente utilizadas como organismo teste para avaliação e monitoramento de contaminantes ambientais, devido à sensibilidade a agentes tóxicos (DING *et al.*, 2009), ao grande número de sementes em tamanho reduzido e maior área de superfície de contato com o extrato aquoso (CAMPOS *et al.*, 2008)

Campos *et al.* (2008) atribui a boa capacidade de avaliação de danos sobre o complemento cromossômico da alface ao fato da espécie possuir características citogenéticas estáveis e bem definidas, tais como: cromossomos grandes e em número reduzido.

2.5.4 Utilização de minhocas como organismos indicadores de toxicidade

Dentre os organismos naturalmente presentes no solo, as minhocas exercem importante papel, considerando que por meio de seus deslocamentos elas revolvem o solo, misturando os horizontes, e pelos seus hábitos alimentares, influenciam as transformações da matéria orgânica em decomposição e a ciclagem de nutrientes (PAPINI & ANDREA, 2004).

As minhocas desempenham importante papel para identificar quais espécies de metais podem ser absorvidas por organismos e determinar a importância relativa de rotas de absorção diferentes. Elas são descritas na literatura como importantes indicadoras de bioacumulação, considerando que as minhocas podem ser expostas pelo contato direto com metais pesados na solução do solo ou pela ingestão de água dos poros, alimentos poluídos e/ou partículas do solo (JATWANI *et al.*, 2016).

As minhocas agem em uma série de processos que ocorrem no solo, influenciando as propriedades físicas, químicas e biológicas. Elas são, portanto, organismos modelo usados em testes de toxicidade terrestre, possuindo aplicação destacada como indicadores de níveis de estresse e da sustentabilidade de ecossistemas (GORRES *et al.*, 2001).

A população de minhocas é diretamente afetada pelas características de solo. Os contaminantes ambientais que entram no ambiente edáfico, além de se associarem às partículas que servem de alimento para as minhocas, podem ser dissolvidos na solução do solo e, desta forma, serem absorvidos diretamente através da cutícula do animal (PAPINI & ANDREA, 2004). Os tegumentos e o trato

gastrointestinal são as principais rotas de entrada de contaminantes dentro da minhoca (ARANEDA *et al.*, 2016).

Os ensaios ecotoxicológicos são importantes porque permitem averiguar os parâmetros ambientais que são capazes de afetar a toxicidade das substâncias aos seres vivos de um ecossistema. A partir deste pressuposto, pode-se obter uma resposta mais concisa da toxicidade dos contaminantes existentes nas amostras para os organismos vivos (SISSINO *et al.*, 2006).

Existem entre 240 e 260 espécies de minhocas no Brasil, entre elas predominam as espécies *Eisenia andrei* e *Eisenia foetida*, comumente confundidas pela sua semelhança anatômica. As duas espécies de minhocas são amplamente utilizadas em bioensaios devido à boa tolerância de variação de temperatura e por possuírem elevado índice de reprodução (SCHIEDECK, 2010), sendo a *Eisenia foetida* a mais comumente utilizada por ser facilmente cultivada em laboratório e pela sua sensibilidade a uma vasta gama de produtos tóxicos (YASMIN & D'SOUZA, 2007).

Entre os testes mais utilizados está o teste de toxicidade aguda, que objetiva, em um curto espaço de tempo de em torno de 14 dias, caracterizar a relação existente entre dose e resposta das minhocas (OECD/207, 1984).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental foi conduzida no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais e no Centro de P&D em Tecnologias Limpas, ambos nas dependências do Campus II da Universidade Feevale.

3.1 RESÍDUOS UTILIZADOS

Foram utilizados 2 diferentes resíduos nos experimentos: resíduo micronizado de couro curtido ao cromo e resíduo micronizado de couro curtido com taninos vegetais.

Os resíduos de couro curtido ao cromo foram fornecidos pelas indústrias AFC Rebaixo de Couros e Couros Eireli, localizadas no município de Portão, no Rio Grande do Sul. A coleta foi realizada nos resíduos da rebaixadeira. Já o resíduo de couro curtido com taninos vegetais foi fornecido pelo Curtume AP. Muller, usando tanino de Acácia.

As amostras iniciais foram colocadas em estufa na temperatura de 50°C por 4 horas e posteriormente trituradas em um micronizador, marca AX Plásticos, com peneira de 1 mm, quatro facas e resfriamento à água.

3.2 PROCESSO DE OBTENÇÃO DO HIDROLISADO DE COURO

3.2.1. Hidrólise a partir de ácidos orgânicos

A obtenção do hidrolisado do resíduo de couro foi realizada a partir de dois tratamentos, conforme o esquema na Figura 5.

Figura 5: Esquema da extração de cromo com ácidos orgânicos.



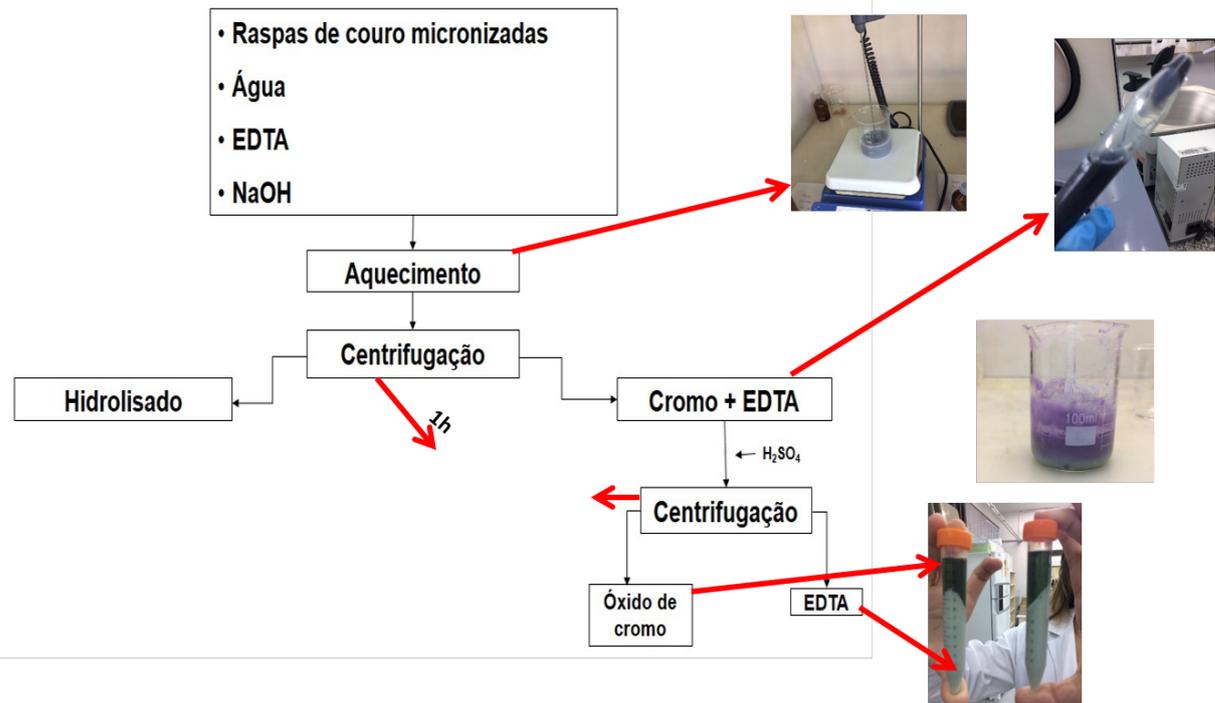
Fonte: Elaborado pela autora, 2017.

Inicialmente para ambos os resíduos se realizou a dispersão de 5 g de raspas de couro curtido ao cromo micronizadas em 60 ml de água ultrapura, com a adição de 2 g de cloreto de sódio. Na sequência, em uma das amostras adicionou-se 2 g de ácido malêico e na outra 16 g de ácido cítrico. Em seguida as amostras permaneceram a 55 °C por três horas, sob baixa agitação, para então serem lavadas em solução contendo 100g NaCl/L. As amostras permaneceram 24 horas em solução de 80 mL da água de lavagem e o hidrolisado foi obtido pelo processo de centrifugação pelo tempo de 1 hora.

3.2.2. Hidrólise a partir de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA)

O procedimento proposto para a extração de cromo do resíduo *wet blue* micronizado a partir da utilização de EDTA, conforme modelo proposto por Oliveira et al. (2004), é demonstrado no esquema da Figura 6.

Figura 6: Esquema da extração de cromo com EDTA.



Fonte: Elaborado pela autora, 2017.

A hidrólise foi testada em duas diferentes concentrações de EDTA, 1 g e 5 g, sendo que para cada amostra utilizou-se 2 g de resíduo de couro cromado micronizado e 100 ml de água deionizada. Em ambas se adicionou 5 g de Hidróxido de Sódio (NaOH).

As amostras foram mantidas por 5 horas a uma temperatura de 60 °C, em agitação baixa. Posteriormente, as amostras foram centrifugadas por 1 hora e houve a separação do hidrolisado do couro do restante da solução contendo cromo e EDTA.

A partir da adição de 50 mL de ácido sulfúrico na solução, com 30 minutos de média agitação, separou-se o EDTA e recuperou-se o cromo da forma de óxido de cromo.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO PARA CULTIVO DAS PLANTAS

O substrato orgânico utilizado como base para o cultivo das alfaces nos diferentes tratamentos está disponível no mercado com a composição descrita no rótulo da embalagem, conforme demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2: Descrição das características do substrato orgânico comercial

Parâmetro	Valor
Umidade máxima	50%
Nitrogênio total	1,5%
Carbono orgânico	20%
CTC	400 mmol/kg
pH	8,0
Cálcio	8%
Relação carbono/nitrogênio	13
Relação CTC/carbono	20
Soma (nitrogênio/fósforo/potássio)	2,5
Granulometria	-

Fonte: Adaptado da empresa que fez a doação do substrato, 2017.

Para a caracterização do substrato orgânico os teores de alumínio e nitrogênio total foram estimados por volumetria para carbono e matéria orgânica usou-se um analisador de carbono, para o fósforo a espectroscopia UV-Visível, e o potássio foram estimados através da fotometria. Para a medição do pH o método utilizado foi a potenciometria, a umidade estimada por gravimetria e o fracionamento físico foi utilizado para determinar os teores de areia, argila e silte. Através do ensaio de envelhecimento acelerado de corrosão foram analisados os teores de cálcio e magnésio.

Todas as análises foram realizadas na Central Analítica da Universidade Feevale.

3.4 CULTIVO DAS ALFACES SOB DIFERENTES TRATAMENTOS

O experimento avaliou o desenvolvimento de plantas de alface cultivadas sobre diferentes substratos. Os parâmetros de crescimento avaliados são

semelhantes ao utilizados por Gonçalves *et al* (2014), que avaliou o uso de composto orgânico, obtido a partir de resíduos agroindustriais, na produção de mudas de alface e couve, comparando-o a um substrato comercial e a areia lavada (testemunha), observando as variáveis: altura média de plantas, número de folhas, massa da matéria fresca e seca de plantas. Araújo *et al* (2011), avaliaram o rendimento da alface cv. “Verônica” cultivada sob ambiente protegido, em função de doses de nitrogênio aplicadas via fertirrigação, através da medida de parâmetros como massa fresca da parte aérea e número de folhas por planta 30 dias após o plantio. Ziech *et al* (2014) avaliou o desenvolvimento da alface em diferentes manejos de cobertura do solo e fontes de adubação através do número de folhas por planta e a massa da matéria fresca, entres outros fatores.

3.4.1 Produção das mudas

As mudas de alface crespa da cultivar “Veneranda” foram obtidas a partir da semeadura em bandejas de poliestireno expandido, contendo 64 células individuais com dimensões de 35 mm por 35 mm, apenas com o substrato orgânico base, como demonstrado na Figura 7.

Figura 7: Bandeja para produção das mudas.



Fonte: Autora, 2017.

Para a germinação e crescimento inicial das mudas, a bandeja ficou em local iluminado, protegido de sol direto e com irrigação diária (Figura 8).

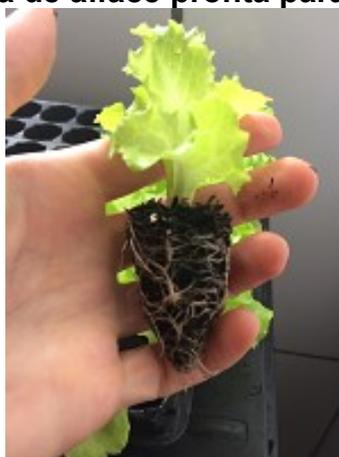
Figura 8: Mudas estabelecidas na bandeja.



Fonte: Autora, 2017.

Quando as mudas estavam com aproximadamente 6 cm de altura e com 3 a 5 folhas consideradas aptas para o transplante, conforme Figura 9.

Figura 9: Muda de alface pronta para o transplante.



Fonte: Autora, 2017.

3.4.2 Tratamentos avaliados

As plantas de alface foram cultivadas sob cinco diferentes tratamentos, cada tratamento sendo composto por 10 vasos, sendo que apenas os resíduos cromados foram submetidos ao processo de hidrólise. O Quadro 1 descreve cada um dos tratamentos.

Quadro 1: Descrição dos tratamentos testados.

Tratamento	Descrição
A	Controle, apenas com substrato orgânico comercial, sendo utilizado como referência.
B	Substrato orgânico comercial com adição de adubo nitrogenado comercial.
C	Substrato orgânico comercial com adição de resíduo de couro atanado micronizado.
D	Substrato orgânico comercial com adição de hidrolisado de couro curtido ao cromo após extração do cromo com ácido malêico.
E	Substrato orgânico comercial com adição de hidrolisado de couro curtido ao cromo após extração do cromo com ácido cítrico.

Fonte: Elaborado pela autora, 2017.

3.4.3 Cálculo de adubação para os tratamentos

A adição de nitrogênio comercial, resíduo de couro atanado e hidrolisado nos tratamentos B, C, D e E, respectivamente, foi realizada considerando a necessidade de nitrogênio estimada para a cultura, a quantidade de nitrogênio fornecida pelo substrato orgânico comercial e teor de nitrogênio do adubo comercial e dos resíduos de couro utilizados em cada tratamento.

Segundo a CQFS-RS/SC (2016), a recomendação de adubação nitrogenada para a cultura da alface está baseada no teor de matéria orgânica do solo, conforme Tabela 3.

Tabela 3: Dose recomendada de nitrogênio para a cultura da alface.

Teor de Matéria Orgânica do solo (%)	Nitrogênio (kg de N/ha)
≤2,5	150 - 200
2,6 – 5,0	100
>5	≤80

Fonte: CQFS-RS/SC, 2016.

A partir da Tabela 3, considerando o teor de matéria orgânica do substrato base maior que 5% e a necessidade de nitrogênio de 80 kg/ha, a partir da estimativa da área dos vasos pelo o diâmetro superior de $7,083 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, a quantidade

disponível (QD) de nitrogênio para o cultivo das alfaces deve ser de 0,056 gramas em cada vaso.

Os adubos orgânicos sólidos e líquidos apresentam concentrações e taxas de liberação de nutrientes no solo muito variáveis, as quais afetam a disponibilidade para as plantas e para estimar a quantidade que será efetivamente disponibilizada as plantas se faz uso de um índice de eficiência (CQFS-RS/SC, 2016).

A quantidade do material aplicada foi calculada em função da quantidade disponível (QD) de nitrogênio que a cultura necessita, em g/m², pode ser calculada da seguinte forma:

$$QD = A \frac{B}{100} + \frac{C}{100} D \quad (1)$$

Sendo:

A: quantidade do material aplicado, em g/m²;

B: porcentagem de matéria seca do material;

C: porcentagem do nutriente na matéria seca;

D: índice de eficiência.

A partir do volume 186 g de substrato em cada vaso, considerando a mesma equação, e o índice de eficiência de 0,5 para o substrato base conforme definido pela SBCS, a quantidade disponível de nitrogênio fornecida somente pelo substrato é de 37 mg. Para os outros resíduos o índice de eficiência é de 0,2 conforme definido pela CQFS-RS/SC.

A porcentagem de matéria seca dos materiais foi obtida subtraindo a matéria volátil descrita na análise dos mesmos. Os valores de B e C para os materiais utilizados estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4: Porcentagem de matéria seca e teor de nitrogênio dos resíduos.

Resíduo	Matéria seca (B) %	Nutriente na matéria seca (C) %
Resíduo cromado	90,07	15,57
Resíduo atanado	89,11	10,24
Substrato base	61,7	1,2

Fonte: Autora, 2017.

Dessa forma, excluindo a adição de nitrogênio a partir do substrato, para se atingir a quantidade disponível (QD) de nitrogênio de 0,0523 g, a quantidade de resíduo adicionado para o tratamento C foi de 1,86 g de resíduo de couro atado e para os tratamentos D e E, foi 2,86 g de resíduo de couro curtido ao cromo após extração parcial do cromo com os ácidos orgânicos.

3.4.4 Acompanhamento do cultivo

As plantas de alface foram cultivadas em vasos de plástico medindo 7,5 cm de altura, 7,5 cm de diâmetro inferior e 9,5 cm de diâmetro superior (Figura 10).

Figura 10: Vasos para o cultivo das alfaces.



Fonte: Autora, 2017.

Após o transplante, as plantas foram mantidas sob boas condições de rega, sombreamento de 75%, pelo uso de tela de polietileno para proteção parcial da radiação ultravioleta (UV), conforme Figura 11.

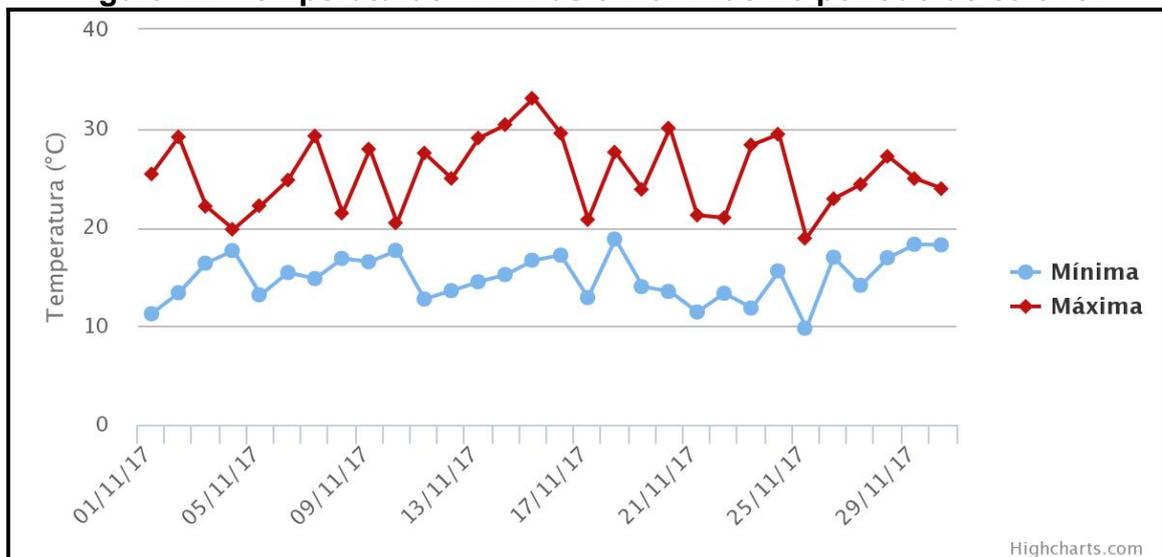
Figura 11: Cultivo das plantas em ambiente sombreado.



Fonte: Autora, 2017.

As temperaturas mínimas e máximas no período de cultivo na cidade de Novo Hamburgo são expressas na Figura 12. Sendo a média mínima de 14,9 °C e a média máxima de 25,4 °C.

Figura 12: Temperaturas mínimas e máximas no período de cultivo.

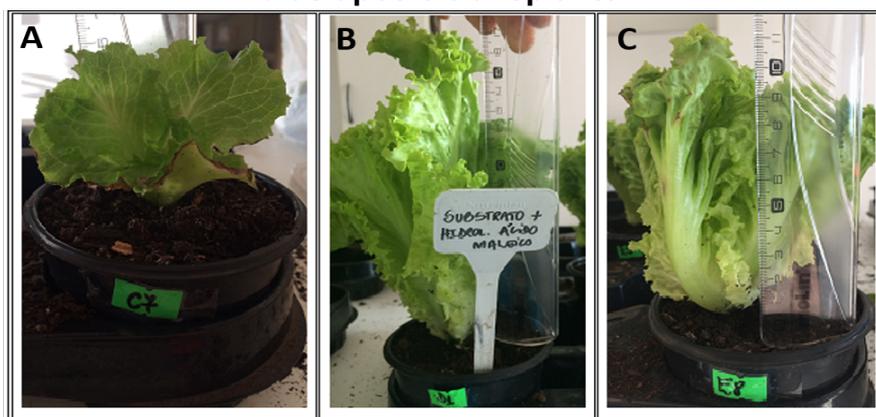


Fonte: IRGA, 2017.

3.4.5 Variáveis de produção avaliadas

As avaliações ocorreram a partir do transplante para os vasos e novas medidas foram realizadas a cada 6 dias, até o momento da colheita, 36 dias após o transplante, conforme Figura 13.

Figura 13: Fotos do período de cultivo durante as avaliações (a) 6 dias após o transplante das mudas para os vasos, (b) 18 dias após o transplante e (c) 30 dias após o transplante.



Fonte: Autora, 2017.

Foram avaliadas as dez plantas de cada tratamento, nos seguintes parâmetros: número de folhas por planta, comprimento da maior folha (cm), altura da planta. Por ocasião da colheita foi avaliada a massa fresca total (g) e o teor de cromo nas folhas (mg/kg).

A determinação da massa fresca das plantas foi realizada individualmente, utilizando uma balança digital 0,01 g de precisão e a análise do teor de cromo de cromo nas folhas foi realizada na Central Analítica da Universidade Feevale por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA).

Para análise estatística dos dados utilizou-se a análise de variância - fator duplo com replicações. Para os dados referentes ao número de folhas/plantas, altura das plantas e comprimento da maior folha a comparação entre os tratamentos foi feita pelo Método *Pairwise* e o Teste de *Bonferroni*, a 5% de significância. Com relação ao fator acúmulo de massa fresca para comparação das médias dos tratamentos foi utilizado o teste de *Tukey*, a 5% de significância.

3.5 ENSAIO TOXICOLÓGICO COM MINHOCAS

As minhocas utilizadas nos testes foram cultivadas no laboratório do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Tecnologias Limpas da Universidade Feevale seguindo as normas do protocolo da (OECD/222,2004).

Foram coletadas amostras dos cinco diferentes tratamentos e do grupo controle. As amostras foram acondicionadas em recipientes redondos de plástico, com capacidade de 500 ml e perfurações na tampa para permitir oxigenação, conforme a Figura 14.

Figura 14: Amostras para o ensaio toxicológico com minhocas.



Fonte: Autora, 2017.

Segundo Yeardley *et al* (1996) os recipientes redondos são recomendados para testes toxicológicos com as minhocas a fim de evitar que elas se acumulem nas bordas e no fundo dos recipientes, em resposta à presença dos contaminantes, o que é mais difícil de ocorrer em recipientes redondos.

Os ensaios realizados foram adaptados de acordo com o protocolo OECD/207 (1984). Cada amostra possuía 10 minhocas, totalizando 180 indivíduos, considerando que o teste foi realizado em triplicata. As amostras foram mantidas a uma temperatura média de 20°, com aproximadamente 16 horas de luminosidade e 8 horas no escuro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS UTILIZADOS

A caracterização físico-química dos resíduos de couro curtidos sob diferentes substâncias curtentes é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5: Caracterização físico-química do resíduo de couro cromado e do resíduo de couro atanado.

	Resíduo cromado		Resíduo atanado	
Cifra Diferencial	0,34		0,53	
Matéria Volátil (%)	10,89		9,93	
pH	4,95		3,76	
	Base úmida	Base seca	Base úmida	Base seca
Extraíveis em Diclorometano (%)	0,11	0,23	13,53	15,13
Nitrogênio (%)	9,13	10,24	14,02	15,57
Óxido de Cromo (%Cr ₂ O ₃)	2,10	4,47	n.d.	n.d.
Cálcio (%)	0,054	0,115	0,113	0,126
Cromo solúvel (%)	2,09 x 10 ⁻³	4,45 x 10 ⁻³	n.d.	n.d.

Fonte: Elaborado pela autora, 2017.

O resíduo de couro curtido ao cromo apresentou características próprias deste tipo de curtimento, conforme os requisitos para aceitação de couro quanto à análise química descrito na Tabela 6.

Tabela 6: Requisitos para aceitação de couro curtido ao cromo quanto à análise química.

Parâmetro	Norma	Requisito
Extraíveis em Diclorometano (%)	ISO 4048 ABNT NBR 11030:2008	≤0,8
Cifra Diferencial	ABNT NBR 11057:2006	≤0,7
Matéria Volátil (%)		
pH	ABNT NBR ISO 4684: 2014	Mínimo 3,5
Óxido de Cromo (%Cr ₂ O ₃)	ABNT NBR ISO 5398-1 versão corrigida 2:2014	Mínimo 3,5

Fonte: A autora, 2017, com base na ABNT NBR 13525:2016.

O cálcio é proveniente do processo de calcário, onde o hidróxido de cálcio é utilizado para preparação da pele para a aplicação de agentes de depilação (AQUIM, 2004).

A pele apresenta caráter anfótero, podendo se comportar como ácido ou como base, reagindo de acordo como o meio ao qual está exposto, ocorrendo a variação do pH conforme a variação do local, produtos ou tempo ao qual está inserido. No caso dos couros "*wet blue*" diferentes autores descrevem o pH em torno de 3,5-3,6 (RIEHL, 2015).

4.2 HIDROLISADO DE COURO OBTIDO

4.2.1. Hidrólise a partir de ácidos orgânicos

A matéria volátil e a concentração de cromo no hidrolisado obtido a partir dos dois diferentes tratamentos com ácidos orgânicos para extração de cromo é apresentado na Tabela 7.

Tabela 7: Matéria volátil, teor de cromo do hidrolisado e percentual de extração de cromo.

	Tratamento com Ácido Cítrico	Tratamento com Ácido Malêico
Matéria Volátil (%)	62,168	67,708
Cromo (mg/kg)	1.239,39	2.164,29
Extração de cromo (%)	95,94	92,92

Fonte: Elaborado pela autora, 2017.

Conforme a Tabela 5 a concentração inicial de Cr_2O_3 (óxido de cromo) no resíduo é de 4,47%, a partir da massa molar do Cr_2O_3 que é 152 g/mol e da massa molar do Cr que é de 52 g/mol, considerando que são dois átomos de cromo na molécula, foi possível estimar que exista 68,42% de cromo no óxido e, portanto, o teor inicial de cromo no resíduo foi de 30.580 mg/kg.

Bruns (2004) realizou a extração de cromo do resíduo de couro cromado à frio, com ácido cítrico na concentração 1 M, relação de banho 1g de couro para 25 mL de solução ácida e 48 horas de agitação no banho *dubnoff*. O percentual de extração obtido no processo foi entorno de 60%.

Os resultados da hidrólise com ácidos inorgânicos ainda se encontraram inferiores aos encontrados na literatura. Oliveira *et al.* (2007) estudaram processos de hidrólise ácida (com H_3PO_4) e básica (com NaOH), variando parâmetros como tempo (1,2 e 3 horas) e temperatura (25, 40, 50, 60, 60 e 80 °C). O método de hidrólise ácida foi o mais eficiente, apresentando remoção de 99,6% de cromo, passando de 27.150 mg kg^{-1} no couro *wet blue* para 84,7 mg kg^{-1} no colágeno. O melhor reagente para extração foi o ácido fosfórico, após duas horas de reação a 70°C e relação estequiométrica Cr:H⁺ de 1:1.

Müller (2014) estudou a extração do cromo do resíduo *wet blue* oriundo da rebaixadeira a partir do tratamento com ácido oxálico. O teor de cromo na amostra do farelo de rebaixadeira determinado foi de 1,94% de cromo e após as extrações o teor foi de 0,09%, correspondente a 881,37mg/kg. A extração foi, portanto, de 95,36 % do cromo existente no resíduo inicial.

Na água residual, a partir da solução de lavagem em ambos os tratamentos, a concentração de cromo foi de 621,225 mg/L no tratamento com ácido cítrico e 510,525 mg/L no tratamento com ácido malêico.

A partir das 5 g de resíduo de couro de cada amostra foram obtidos 9,73 g de hidrolisado na extração com ácido cítrico e 12,6 g de hidrolisado na extração com ácido malêico.

4.2.2. Hidrólise a partir de EDTA

O baixo rendimento de hidrolisado obtido a partir das duas diferentes concentrações de EDTA não permitiu sua caracterização, conforme Figura 15.

Figura 15: Hidrolisado a partir da extração utilizando EDTA.



Fonte: Autora, 2017.

Considerando que o objetivo principal do projeto é a utilização do hidrolisado e que para a recuperação do EDTA e do óxido de cromo é necessário a utilização de uma quantidade considerável de Ácido Sulfúrico (50 ml), o que implica em geração de resíduo e custo, optando-se por não dar sequência ao ensaio com EDTA.

4.3 CARACTERÍSTICAS DO SUBSTRATO PARA O CULTIVO DAS PLANTAS

As características do substrato orgânico que irá receber aporte de nitrogênio a partir do resíduo de couro para o cultivo das alfaces estão descritas na Tabela 8.

Tabela 8: Caracterização do substrato orgânico.

Parâmetro	Resultado
Alumínio (cmolc dm ⁻³)	0,79
Carbono (%)	17,6
Fósforo (mg dm ⁻³)	620,61
Matéria Orgânica (%)	30,272
Nitrogênio Total (%)	1,2
pH	7,81
Potássio (mg dm ⁻³)	191,5
Umidade (%)	38,3
Areia (g kg ⁻¹)	693,63
Argila(g kg ⁻¹)	161,94
Silte (g kg ⁻¹)	144,44
Cálcio (cmolc dm ⁻³)	7,83
Magnésio(cmolc dm ⁻³)	23,120
Relação Ca/Mg	0,34

Fonte: Elaborado pela autora, 2017.

Apesar de conter elevados teores da maioria dos nutrientes necessários ao desenvolvimento das plantas, o substrato orgânico avaliado possui baixo teor de nitrogênio.

4.4 CARACTERÍSTICAS DO ADUBO NITROGENADO COMERCIAL

O adubo nitrogenado comercial a ser utilizado é da marca Verde Foliar e tem sua composição descrita na Tabela 9.

Tabela 9: Caracterização do adubo nitrogenado comercial.

Parâmetro	Resultado
Nitrogênio (%)	15
Cálcio (%)	1
Enxofre (%)	4
Magnésio (%)	0,5
Cálcio (%)	0,05

Fonte: Elaborado pela autora, 2017.

O valor encontrado é similar ao teor de nitrogênio presente no resíduo de couro curtido com taninos vegetais e 50% superior aquele encontrado no resíduo de couro curtido ao cromo.

4.5 RESPOSTA DAS PLANTAS DE ALFACE AOS DIFERENTES PARÂMETROS ANALISADOS

A colheita da alface ocorreu aos 36 dias após o transplante (DAT) e a partir da análise visual, é possível concluir que as plantas não apresentavam sintomas de fitotoxicidade, diferença de coloração das folhas, ou qualquer comprometimento do desenvolvimento, mostrando-se aptas ao consumo, apesar das temperaturas elevadas no final do ciclo de cultivo. Segundo Filgueira (2008) as temperaturas mais elevadas podem afetar o desenvolvimento das folhas tornando-as fibrosas, diminuindo o ciclo das plantas além de acelerar o seu florescimento.

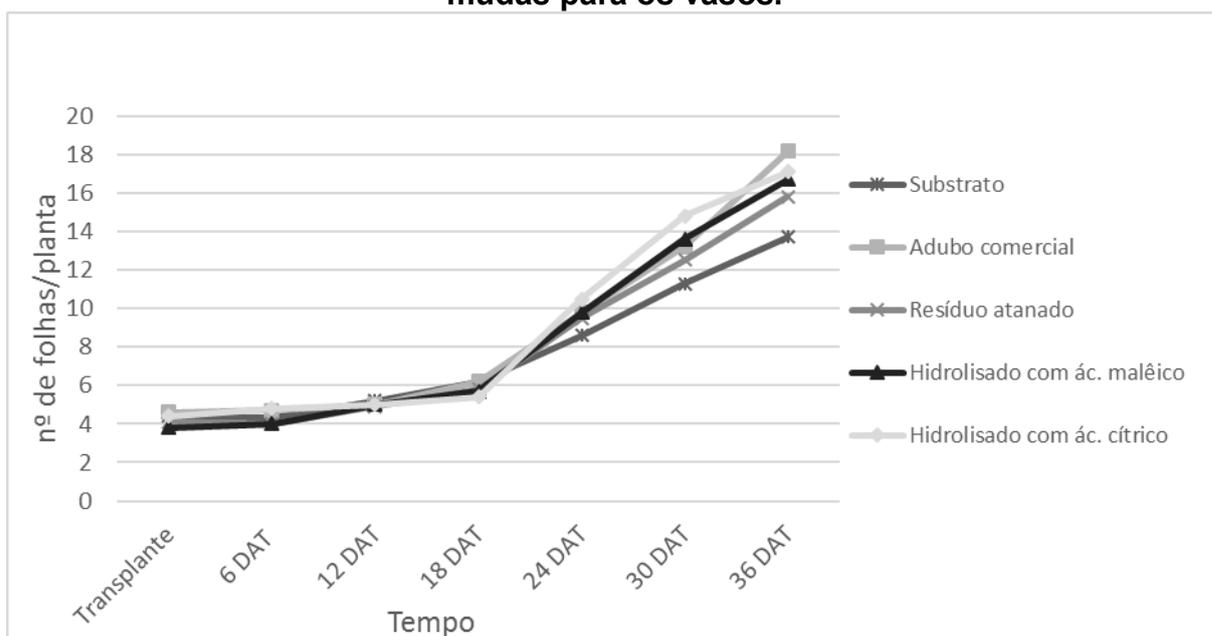
Com relação a toxicidade, não foram verificados nenhum dos sintomas de toxicidade de cromo descritos por Kabata-Pendias & Pendias (1992), como inibição do crescimento, clorose nas folhas jovens, folhas pequenas de coloração vermelho-amarronzada ou púrpura, lesões necróticas e injúrias nas raízes.

Os tratamentos D e E apresentaram durante o ciclo maior retenção de umidade no substrato, o que pode ter beneficiado o cultivo, visto que a temperatura elevada aumenta também a taxa de evapotranspiração da planta e a absorção de água pela planta. Segundo Shiver & Atkins (2003), o colágeno é normalmente rico em grupamentos amina e carboxila, o que sugere a capacidade de reter água da matéria orgânica, devido a facilidade de ligações de hidrogênio com os dipolos elétricos das moléculas de água e aqueles dos referidos grupamentos.

4.5.1 Avaliação do crescimento das plantas

Os resultados relativos ao número de folhas por planta apresentaram uma resposta semelhante entre os tratamentos até o 18º dia após o transplante. A partir do 24º dia, as plantas apresentaram um aumento linear no número de folhas com o passar dos dias de cultivo. O pior desempenho foi do tratamento sem adição de nitrogênio que apresentou o valor máximo de 13,7 folhas por planta. Os melhores resultados foram do tratamento com uso de nitrogênio comercial e daquele com adição de hidrolisado a partir da extração de cromo com ácido cítrico, que apresentaram 18,2 e 17,1 folhas por planta, respectivamente, conforme demonstrado na Figura 16.

Figura 16: Número de folhas/planta ao longo dos dias após transplante das mudas para os vasos.



Fonte: Elaborado pela autora, 2017.

Não houve diferença significativa entre os tratamentos B (com adição de adubo nitrogenado mineral) e E (com adição de resíduo de couro após extração com ácido cítrico), que apresentaram aumento do número de folhas quando comparados aos demais.

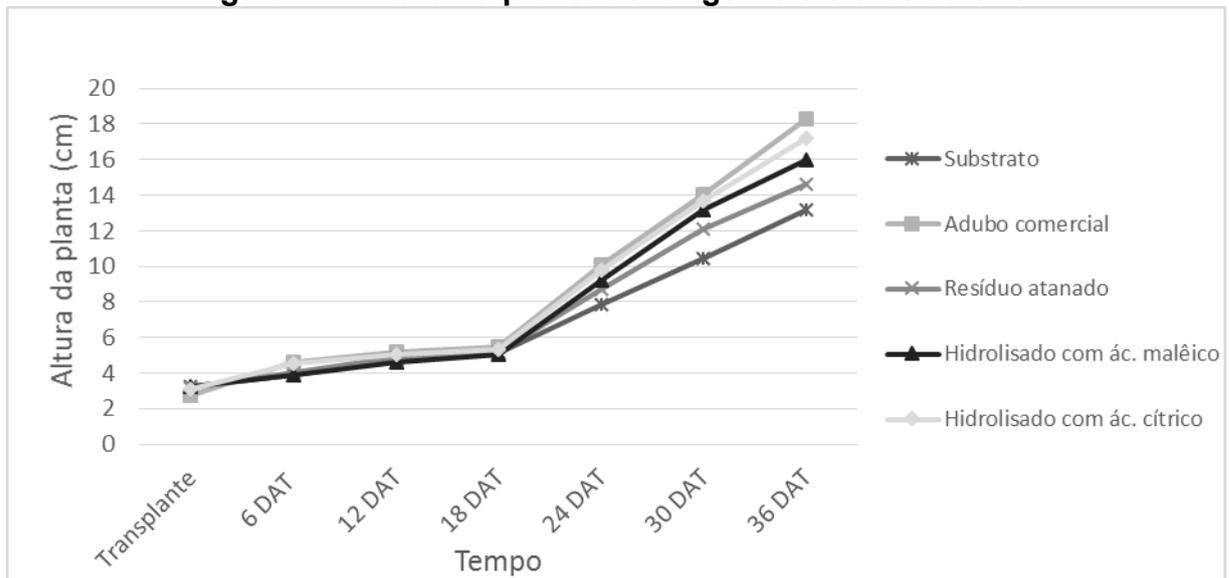
Com relação ao tratamento E, é possível observar que o maior incremento no número de folhas foi a partir do 18º dia de cultivo. Um comportamento semelhante

acontece com o tratamento D, entretanto, este não se mostrou estatisticamente diferente.

Em alface, a maior quantidade de folhas por planta resulta, em geral, numa maior área foliar, maior massa fresca e, conseqüentemente produtividade e valor comercial (Araújo *et al*, 2011).

A Figura 17 apresenta a variação na altura médias das plantas entre os tratamentos ao longo do ciclo de cultivo de 36 dias.

Figura 17: Altura da planta ao longo do ciclo de cultivo.



Fonte: Elaborado pela autora, 2017.

Assim como no parâmetro nº de folhas/planta, com relação à altura das plantas apenas os tratamentos B e E se mostraram superiores aos demais.

Com relação ao desempenho do tratamento utilizando o hidrolisado obtido pela extração com ácido cítrico, semelhante ao adubo nitrogenado comercial, Castro (2011) avaliou em campo o desenvolvimento de plantas de híbrido de *Eucalyptus urophylla x grandis* aplicando colágeno obtido pelo processo de extração do cromo, conforme processo patenteado Br n. PI 0402905-4, como fonte potencial de nitrogênio. Os resultados foram semelhantes ao da ureia, que foi o padrão de comparação utilizado no experimento.

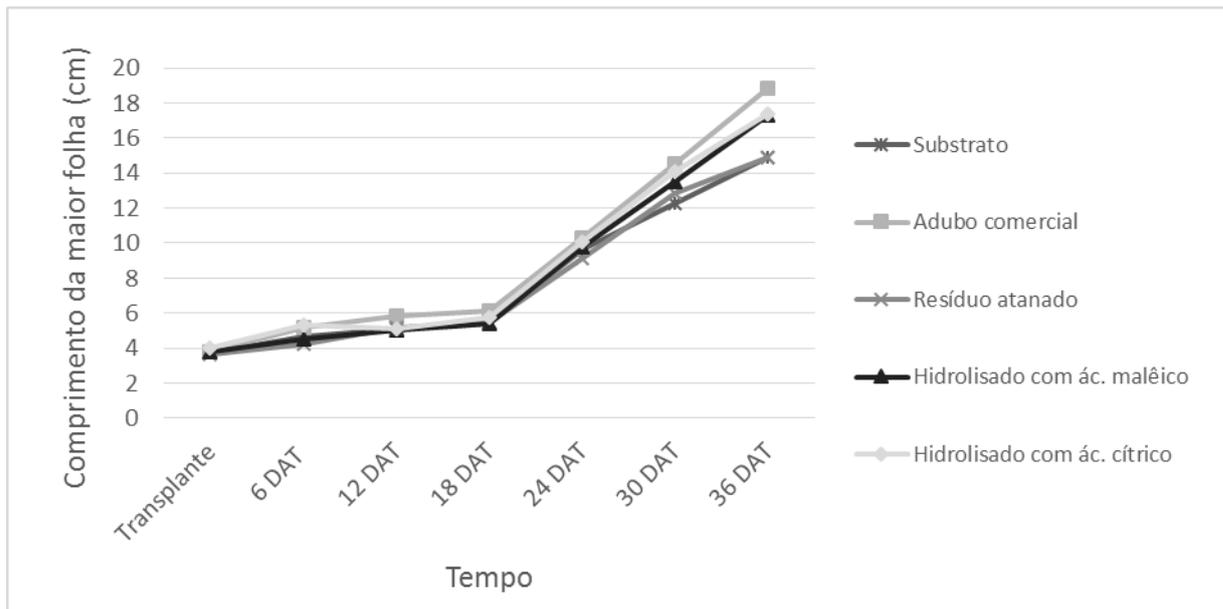
Coelho (2013) avaliou o fornecimento de nitrogênio às culturas do trigo (efeito imediato) e arroz (efeito residual), através do colágeno obtido do resíduo de couro, contendo 2.000 mg kg⁻¹ de cromo. O colágeno foi obtido após tratamento térmico (160 a 165 °C) e sob pressão (500-600 mil Pa) por no mínimo 10 minutos. O

colágeno apresentou efeito semelhante à utilização de ureia adicionada em cobertura para o feijoeiro e semelhante a inicial de meia dose na cultura do rabanete.

Outro fator é a adição do ácido cítrico no solo, que segundo Silva *et al.* (2002) influencia na ativação da solubilização de fósforo de reservas naturais, sendo que esse ácido orgânico quando aplicado no solo reage com o alumínio e o ferro ligados ao fosfato, desfazendo a complexação desses elementos até então inativos no solo.

Com relação ao comprimento da maior folha, apenas o tratamento B foi estatisticamente superior aos demais. Conforme visualizado na Figura 18, os tratamentos D e E foram bastante semelhantes entre si, mas não houve diferença significativa com relação aos demais.

Figura 18: Comprimento da maior folha da planta ao longo do ciclo de cultivo.



Fonte: Elaborado pela autora, 2017.

A diferença média entre os tratamentos testados e os parâmetros número médio de folhas/planta, altura média das plantas e comprimento médio da maior folha, é demonstrada na Tabela 10.

Tabela 10: Diferença média entre os tratamentos para os diferentes parâmetros avaliados.

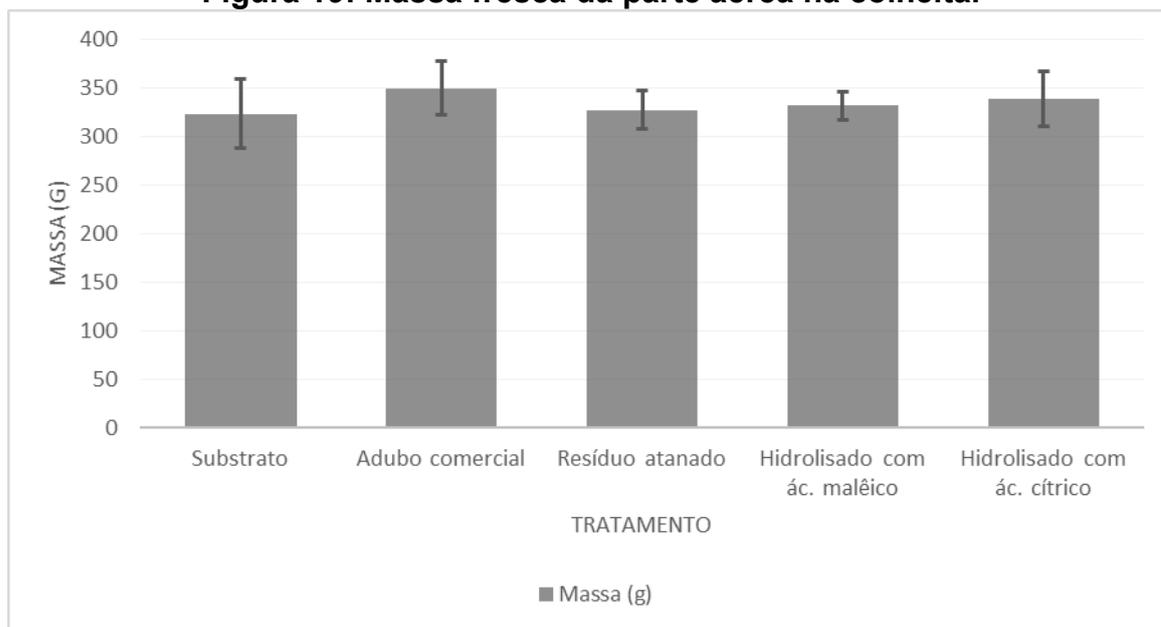
Tratamento	Tratamento	Número de folhas/planta	Altura (cm)	Comprimento da maior folha (cm)
1	2	-1,136*	-1,7100*	-1,2943*
	3	-0,414	-0,6057	-0,0343
	4	-0,7	-0,9514	-0,5457
	5	-1,186*	-1,4671*	-0,9243
2	1	1,136*	1,7100*	1,2943*
	3	0,721*	1,1043*	1,2600*
	4	0,436*	0,7586*	0,7486*
	5	-0,05	0,2429	0,3700*
3	1	0,414*	0,6057*	0,0343
	2	-0,721*	-1,1043*	-1,26
	4	-0,286	-0,3457	-0,5114
	5	-0,771	-0,8614	-0,89
4	1	0,700*	0,9514*	0,5457*
	2	-0,436	-0,7586	-0,7486
	3	0,286	0,3457*	0,5114*
	5	-0,486	-0,5157	-0,3786
5	1	1,186*	1,4671*	0,9243*
	2	0,05	-0,2429	-0,37
	3	0,771*	0,8614*	0,8900*
	4	0,486*	0,5157*	0,3786*

* Médias diferentes estatisticamente entre si pelo Método *Bonferroni* 5%.

Fonte: Elaborado pela autora, 2017.

Com relação a massa fresca da parte aérea, a análise de variância mostrou que existe diferença significativa apenas entre os tratamentos A e B, através da comparação pelo teste de Tukey a 5% de significância.

A Figura 19 mostra o acúmulo de massa fresca médio de cada um dos tratamentos avaliados e o desvio padrão médio.

Figura 19: Massa fresca da parte aérea na colheita.

Fonte: Elaborado pela autora, 2017.

O tratamento A apresentou o menor acúmulo na pesagem realizada após 36 dias de cultivo, com 323,5 g. O maior acúmulo foi do tratamento B, com 350,30 g na colheita.

Ao avaliar o rendimento do hidrolisado de couro como fonte de nitrogênio para plantas de milho, Ribeiro (2006) também obteve um rendimento cerca de 30% inferior ao desempenho do adubo nitrogenado comercial sulfato de amônio.

Segundo Rodrigues *et al.* (2016) a matéria orgânica adicionada ao solo na forma de adubos orgânicos, de acordo com o grau de decomposição dos resíduos, pode ter efeito imediato no solo, ou efeito residual, por meio de um processo mais lento de decomposição. Santos *et al.* (2011) afirmou que a adubação com composto orgânico propicia efeito residual sobre produção de alface, cultivada de 80 a 110 dias após a aplicação do composto.

Souza (2015) avaliou que a mineralização do nitrogênio presente no hidrolisado de couro poderá ocorrer em diferentes velocidades e será maior quando o solo apresentar alta atividade microbológica, e pode depender do tamanho das partículas adicionadas ao solo.

A influência do tamanho das partículas e a taxa de mineralização do nitrogênio do hidrolisado também foi estudada por Abate *et al.* (2003), que comparou a mineralização do nitrogênio de três diferentes granulometrias do hidrolisado, obtendo melhor desempenho quando foi adicionado o fertilizante em pó.

4.5.2 Teor de cromo nas folhas de alface

Não foi detectado teor de cromo na análise foliar de nenhum dos tratamentos testados, o que sugere que as folhas de alface estejam aptas ao consumo. Nos vegetais a maior parte desse elemento é acumulado nas raízes e somente uma pequena parcela é transportada para as partes superiores da planta, sendo improvável a sua bioacumulação proveniente do solo nessas partes. Existem ainda vegetais que são considerados de pouca, de moderada ou de alta capacidade de acumulação de metais, entre os que conhecidos pela pouca acumulação, estão as leguminosas como a soja e o feijão (WANG *et al.*, 2002; MORTVEDT, 2001).

Na avaliação de Castro (2011), com relação ao cultivo de *Eucalyptus* utilizando o colágeno como fonte de nitrogênio, os teores de cromo determinados nas folhas das plantas ficaram bem abaixo do limite tolerável em culturas agrônômicas. O mesmo ocorreu com Coelho (2013), que avaliou a utilização do colágeno em trigo e arroz, estando os teores de cromo nas plantas na faixa adequada para consumo e ainda, não sendo detectado cromo no solo.

4.6 DESENVOLVIMENTO DAS MINHOCAS SOB OS DIFERENTES TRATAMENTOS

Ao final das primeiras 48 horas de teste, já foi possível observar o comportamento evitativo das minhocas expostas aos tratamentos D e E, conforme demonstra a Figura 20.

Figura 20: Comportamento evitativo das minhocas com relação ao tratamento com resíduo de couro hidrolisado.



Fonte: Autora.

A observação do comportamento constitui um método rápido em que o comportamento de fuga é utilizado como indicador (SISSINO *et al.*, 2006). Para a realização dos testes de evitamento é necessário que se tenha além do solo que é objeto principal da avaliação, outro solo que seja considerado não contaminado, a ser considerado como o solo-controle do teste (LIMA, 2010).

Durante a avaliação ecotoxicológica das amostras quanto a sua toxicidade aguda, foi possível observar que após 7 dias houve mortalidade de 100% das minhocas expostas aos tratamentos D e E.

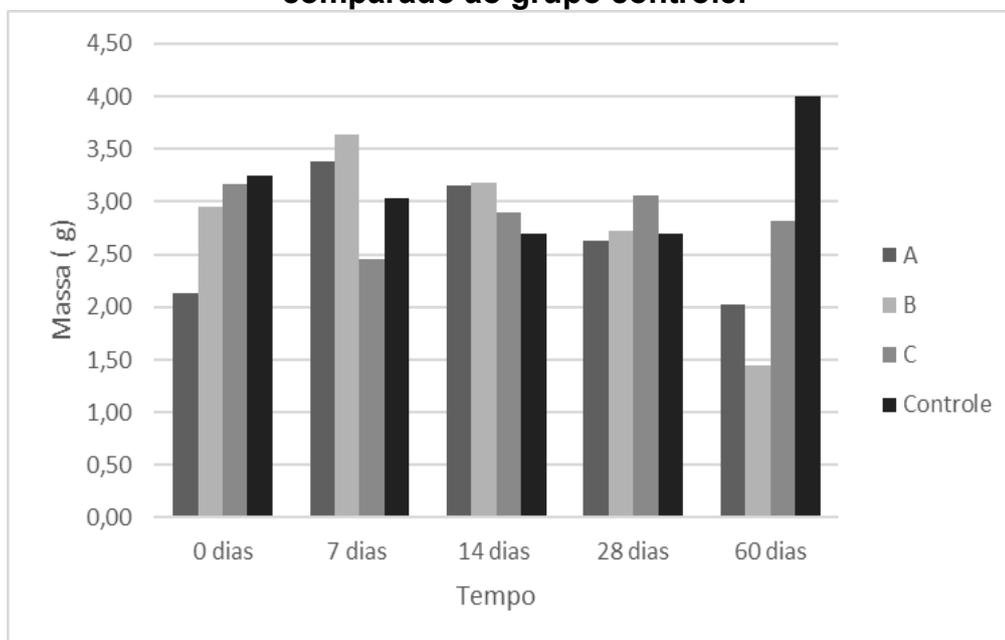
Lima (2006) avaliou o efeito do cromo sob a população de minhocas da espécie *Eisenia foetida*. A toxicidade também foi confirmada e a Concentração Letal Mediana - CL 50, que é a concentração que causa efeito agudo (letalidade ou imobilidade) a 50% dos organismos, foi de 941,34 mg/kg.

Não houve mortalidade de minhocas no grupo de minhocas exposto ao tratamento B e no grupo controle. O índice de sobrevivência também foi elevado no grupo exposto ao tratamento A, onde apenas uma minhoca morreu na primeira semana. Sete minhocas não sobreviveram ao tratamento C, sendo a maior mortalidade observada na primeira semana de exposição (6 minhocas).

A Figura 21 mostra o desenvolvimento das minhocas em relação ao seu ganho de massa. Comparando os tratamentos testados e o grupo controle é

possível observar que apenas o grupo controle apresentou aumento na biomassa até a última pesagem, apresentando um incremento médio final de 0,75 g.

Figura 21: Avaliação da biomassa das minhocas nos diferentes tratamentos comparado ao grupo controle.



Fonte: Elaborado pela autora.

Até o 7º dia apenas o grupo do Tratamento C não apresentou acréscimo na biomassa. Nas duas pesagens seguintes houve aumento de biomassa, para posterior redução nos 60 dias, chegando ao final com redução de 22% do peso inicial.

Os grupos dos tratamentos A e B apresentaram redução média na biomassa a partir do 14º dia de exposição, seguindo até o final. O grupo do tratamento B foi o que apresentou maior redução na biomassa das minhocas, próximo a 50% do peso inicial.

As minhocas de modo geral preferem substratos cuja relação C/N oscila entre 20 a 35:1, dependendo da espécie e da alimentação (SOARES *et al.*, 2004), o substrato comercial utilizado, portanto, não oferecia uma condição ideal, e a adição de nitrogênio sob as diferentes formas pelos tratamentos testados reduziu ainda mais a relação C/N, o que deve ter ocorrido de forma mais rápida pelo tratamento B, que utilizou nitrogênio mineral.

Considerando que não houve mortalidade entre os indivíduos expostos sob o tratamento B, podemos concluir que a perda de peso dos indivíduos foi uma

resposta às condições do ambiente. Segundo Domínguez *et al.* (2016), as concentrações mais elevadas de elementos tóxicos, mas não letais, parecem produzir maior estresse nas minhocas e isto se reflete em uma maior perda de biomassa em comparação com o grupo controle.

Outro fator que pode ter influenciado o comportamento de fuga das minhocas e posteriormente a sua mortalidade entre os tratamentos com adição de hidrolisado, é a influência do ácido orgânico utilizado na extração do cromo. Segundo Lourenço (2010), o pH ideal para a sobrevivência das minhocas está entre 5 e 6 e é um fator influente na limitação de habitat para estes organismos.

A incorporação do hidrolisado pode ter consequência na densidade e compactação do substrato, criando um ambiente com baixo teor de oxigênio. Segundo Amorim, Rombke e Soares (2005) a porosidade do solo pode influenciar a mobilidade das minhocas e as trocas gasosa, afetando assim o seu ciclo de vida.

5 CONCLUSÃO

A caracterização dos diferentes resíduos de couro avaliados permite observar o potencial de utilização dos mesmos como fonte de nitrogênio, entre outros componentes, na agricultura. Sendo o teor de nitrogênio do resíduo atinado superior ao resíduo cromado e semelhante ao encontrado no adubo nitrogenado comercial.

Da mesma forma, a caracterização do substrato orgânico a ser utilizado para o cultivo das plantas demonstrou que o mesmo possui baixo teor de nitrogênio, o que sugere a necessidade de adubação nitrogenada complementar.

A hidrólise a partir de dois diferentes ácidos orgânicos permitiu a extração de cromo em valores superiores a 90%. A hidrólise com ácido cítrico mostrou-se ligeiramente superior à hidrólise com ácido maléico.

Com relação a avaliação de desenvolvimento das plantas cultivadas sob os diferentes tratamentos, o tratamento com a adição de nitrogênio a partir do resíduo após a extração parcial do cromo com ácido cítrico teve desempenho semelhante ao tratamento com a adição de nitrogênio a partir do adubo mineral para os parâmetros nº de folhas por planta e altura da planta. O mesmo não ocorreu para os demais parâmetros avaliados, como massa fresca da parte aérea e comprimento da maior folha, para os quais apenas o tratamento com adubo mineral teve desempenho significativamente superior aos demais.

Os tratamentos com adição de resíduo de couro após extração parcial de cromo se mostraram letais às minhocas já na primeira semana de exposição, entretanto não houve detecção de cromo na análise das folhas de alface em nenhum dos tratamentos testados.

REFERÊNCIAS

ABATE, Maria Teresa Dell *et al.* Nitrogen and carbon mineralization of leather meal in soil as affected by particle size of fertilizer and microbiological activity of soil. *Biology and Fertility Soils*, v. 37, p. 124–129, 2003.

ABICALÇADOS - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE CALÇADOS. Relatório Setorial da Indústria de Calçados Brasil 2016. Disponível em: <http://www.abicalcados.com.br/midia/relatorios/relatorio-anual-2016.pdf> Acesso em 26 dez. 2017.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004. Resíduos sólidos –Classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8419. Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos – Procedimento. Rio de Janeiro, 1992.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11057: pH e Cifra diferencial. Rio de Janeiro: ABNT, 2006.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11125: Insumos - Tanante – Determinação do teor de sólidos totais. Rio de Janeiro: ABNT, 2002.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 5398-1: Óxido de cromo III. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13525: couro - Ensaio físicos e químicos em couro — Valores orientativos para aceitação de couros. Rio de Janeiro, 2016.

AMADO, Sarah; FILHO, Jales Teixeira Chaves. Fitorremediação: uma alternativa sustentável para remediação de solos contaminados por metais pesados. *Natureza Online*, v. 13, n.4, p. 158-164, 2015.

AMORIM, Mónica J. B. *et al.* Avoidance behaviour of *Enchytraeus albidus*: effects of Benomyl, Carbendazim, phenmedipham and different soil types. *Chemosphere*, Aveiro, v. 25, n. 9, p.501-510, 2005.

ANVISA – AGÊNCIA BRASILEIRA DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Consulta Pública nº 55 de 18 de novembro de 2011. <http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2560317/CP%2BN%25C2%25BA%2B55%2BGICRA.pdf/2d92eb14-e41b-47f3-96f7-ad96d9c7e6b7>. Acesso em: 12 dez. 2017.

AQUIM, Patrice Monteiro de. **BALANÇO DE MASSA: UMA FERRAMENTA PARA OTIMIZAR OS PROCESSOS DE RIBEIRA E CURTIMENTO**. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

ARANEDA, Ana D *et al.* Use of earthworms as a pesticide exposure indicator in soils under conventional and organic management. *Chilean journal of agricultural research*, vol.76, n.3, p.356-362, 2016.

ARAÚJO, Wellington Farias *et al.* Resposta da alface a adubação nitrogenada. *Revista Agroambiente*, v. 5, n. 1, p. 12 – 17, 2011.

BACARDIT, Anna *et al.* Evaluation of a new sustainable continuous system for processing bovine leather. *Journal of Cleaner Production*, v. 101, p. 197-204, ago. 2015.

BAVARESCO, Juliana *et al.* Cromo em solos fertilizados com proteína hidrolisada de couro. XXXIV Congresso Brasileiro de Ciências do Solo. Florianópolis, 2013.

BAVARESCO, Juliana. **INFLUÊNCIA DE CARACTERÍSTICAS DE SOLO NA DINÂMICA DO CROMO E LIBERAÇÃO DE NITROGÊNIO COM APLICAÇÃO DE PROTEÍNA HIDROLISADA DE COURO**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Ciências do Solo. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

BENEDETTI, Ana; CIAVATTA, Claudio. Alcuni Aspetti Relativi alla Produzione e all'Impiego Agronomico dei Concimi a Base di Cuoio Idrolizzato ed al Cromo in Essi Con- tenuto," *Agricoltura e Ricerca*, Bologna, vol. 170, p. 63-72, 1998.

BENINNI, Elisabete Yonamini *et al.* Concentração e acúmulo de macronutrientes em alface cultivada em sistemas hidropônico e convencional. *Semina: Ciências Agrárias*, v. 26, n. 3, p. 273-282, 2005.

BRASIL. Ministério da Agricultura, do Abastecimento e da Reforma Agrária. Instrução Normativa^o 07 de 07 de abril de 2016. Dispõe sobre a importação ou comercialização, para produção, de fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 2016.

BRASIL. Presidência da República. Decreto Federal n. 55.871 de 26 de março de 1965. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/CCIVIL_03/decreto/1950-1969/D55871.htm. Acesso em 12 dez. 2017.

BRASIL. Presidência da República. Lei n. 12.305 de 2 de agosto de 2010. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm. Acesso em 18 jun. 2017.

BRUNS, Leandro. Estudo de extrações sequenciais de cromo em resíduos sólidos do processamento de couro. 41p. Monografia (Curso de Bacharelado em Química), Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

CAMPOS, José Marcelo Salabart *et al.* Mutagenic effects due to allelopathic action of fern (Gleicheniaceae) extracts. *Allelopathy Journal*, v.22, n. 1, p.143-152, 2008.

CASTRO, Isabela Alves. **RESÍDUO DE COURO “WET BLUE” APÓS EXTRAÇÃO DO CROMO: USO COMO FERTILIZANTE NITROGENADO EM PLANTAÇÃO DE EUCALIPTO.** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Agroquímica. Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

CICB - CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUMES DO BRASIL (CICB). Veja o resultado final das exportações de couro em 2016. Disponível online em: <http://www.cicb.org.br/cicb/dados-do-setor>.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Ficha de Informação Toxicológica: Crômio e Seus Compostos. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. São Paulo: CETESB, 2017.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Guia Técnico Ambiental de Curtumes. 2. ed. São Paulo: CETESB, 2015.

CHAUDHARY, Rubina; PATI, Anupama. Purification of Protein Hydrolyzate Recovered from Chrome Tanned Leather Shaving Waste. JALCA, v. 111, p. 10-16, 2016.

COELHO, Livia Cristina. **POTENCIAL DE LIBERAÇÃO DE NUTRIENTES NO SISTEMA SOLO – PLANTA PELO RESÍDUO DE COURO “WET BLUE” APÓS A EXTRAÇÃO DE CROMO.** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo. Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

COMING. Disponível em: http://www.coming.com.br/site1/?page_id=23. Acessado em jul. 2017.

CONAMA. Resolução nº 313 do Conselho Nacional do Meio Ambiente de 22 de novembro de 2002. Dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 2002.

CONCEIÇÃO, Daniele *et al.* Redução de cromo hexavalente por bactérias isoladas de solos contaminados com cromo. *Ciência Rural*, v. 37, n 6, p. 1661-1167, 2007.

COVINGTON, Antony Dale. *Tanning chemistry: the science of leather*. Cambridge, Uk: The Royal Society of Chemistry, 2009. 483 p.

CQFS-RS/SC – COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO – RS/SC. *Manual de calagem e adubação para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina*. 11^a ed. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo – Núcleo Regional Sul. [s.l.], 376 p., 2016.

DAUT, Rafael Henrique Schuur *et al.* Uso de resíduos de couro wet-blue como componente de substrato para plantas. *Ciência Rural*, v.37, n.1, p.91-96, 2007.

DHAL, Biswaranja *et al.* Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 205-2015, 272-291, 2013.

DOMÍNGUEZ, Anahí *et al.* Toxicity 69 of AMPA to the earthworm *Eisenia andrei* Bouché, 1972 in tropical artificial soil. *Scientific reports*, v. 6, 19731, doi: 10.1038/srep19731 2016.

ECOCITRUS. Adubos Orgânicos. Disponível em: <
<http://www.ecocitrus.com.br/index.php/produtos-e-servicos/adubos-organicos-12>>.
Acesso em: 03 de dez. 2017.

FLOSS, Elmar L. **Fisiologia das plantas cultivadas: o estudo que está por trás do que se vê**. Passo Fundo: Ed. Universidade de Passo Fundo, 2006. 3 ed. 751p.

FEPAM - FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIZ ROESSLER. *Plano Estadual de Resíduos Sólidos do Rio Grande do Sul.2015 - 2034*. Porto Alegre: FEPAM, 2015.

FERREIRA, Vítório Poletto. **DOSES E PARCELAMENTO DE NITROGÊNIO EM ALFACE**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Fitotecnia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

FIDELIS, Rodrigo Ribeiro *et al.* Eficiência do uso de nitrogênio em genótipos de arroz de terras altas. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, v. 42, n.1, p.124- 128, 2011.

FILGUEIRA, Fernando Antonio Reis. **Novo Manual de Olericultura: agrotecnologia moderna na produção e comercialização de hortaliças**. 3 ed. Viçosa: UFV, 2008, 421 p.

FRAZÃO, Joaquim *et al.* Fertilizantes nitrogenados de eficiência aumentada e ureia na cultura do milho. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.18, n. 12, p. 1262 – 1267, 2014.

GATELLI, Elisia *et al.* Impacto Ambiental da Cadeia Produtiva do Setor Calçadista do Vale do Rio dos Sinos. XXX Encontro Nacional de Engenharia de Produção. São Carlos. 2010.

GONÇALVES, Morgana Suszek *et al.* Produção de mudas de alface e couve utilizando composto proveniente de resíduos agroindustriais. *Revista Brasileira de Agroecologia*, v. 9, n.1, p. 216 – 224, 2014.

GORRES, Josef H. *et al.* Soil micropore structure and carbon mineralization in burrows and casts of an anecic earthworm (*Lumbricus terrestris*). *Soil Biology and Biochemistry*, v. 33, n. 14, p. 1881–1887, 2001.

GUTTERRES, Mariliz Soares. Considerações sobre curtimento ao cromo e meio ambiente. *Revista do Couro*, v. 23, n. 122, p. 28-29, 1997.

GUTTERRES, Mariliz Soares. **A Ciência Rumo à Tecnologia do Couro**. 1.ed. Porto Alegre: Editora Tríplice Assessoria e Soluções Ambientais, 2008. ISBN 978 – 85 – 61980 – 00 – 9, p. 171 – 179.

GUTTERRES, Mariliz Soares.; MELLA, Bianca. Chromium in Tannery Wastewater. In: Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety. Londres: RSC Publishing, p. 314–338, 2015.

HALL, John Lewis. Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance. *Journal of Experimental Botany*, v. 53, p. 1-11, 2002.

HAUBERT, Gustavo. **REDUÇÃO DA MASSA DE RESÍDUOS SÓLIDOS DE CURTUMES AO LONGO DA BIODEGRAÇÃO**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2015.

HOINACKI, Eugênio *et al.* **Manual Básico de Processamento do Couro**. Porto Alegre: SENAI/RS, 1994, 402p.

IAC - INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS. Calagem e adubação da alface, almeirão, agrião d'água, chicória, coentro, espinafre e rúcula. Disponível em http://www.iac.sp.gov.br/imagem_informacoestecnologicas/97.pdf (Acesso em 25/07/2017).

ILSA. Ilsa Brasil, 2017. Disponível em: www.ilsabrasil.com.br. Acesso em: 21 jun.2017.

IPEA - INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA. Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Industriais. São Paulo, 2012.

IRGA - INSTITUTO RIO GRANDENSE DO ARROZ. Médias Climatológicas. Disponível em: <http://www.irga.rs.gov.br/conteudo/766/medias-climatologicas>>. Acesso em: 03 de dez. 2017.

JATWANI, Chhavi *et al.* Effects of Hg/Co Toxicity in Soil on Biomolecules of Earthworm, *Eisenia Fetida*. *Procedia Environmental Sciences*, v. 35, p. 450-455, 2016.

KABATA-PENDIAS, Alina; PENDIAS, Henryk. **Trace elements in soil and plants**. 2.ed. Florida: CRC Press, 1992. 365p

KABATA-PENDIAS, Alina; PENDIAS, Henryk. **Trace elements in soils and plants**. 3.ed. New York: CRC, 2000. 403p.

KANAGARAJ, Jey. *et al.* Solid wastes generation in the leather industry and its utilization for cleaner environment – A review. *Journal of Scientific & Industrial Research*, v.65, p. 541-548, 2006.

LASAT, Mitch. Phytoextraction of toxic metals: a review of biological mechanisms. *Journal of Environmental Quality*, v. 31, p. 109-120, 2002.

LIMA, Natalia Costa. **CARACTERIZAÇÃO DA ATIVIDADE AGRÍCOLA EM BOM REPOUSO (MG) E AVALIAÇÃO DOS SEUS EFEITOS ECOTOXICOLÓGICOS POR MEIO DE TESTES COM *EISENIA FOETIDA***. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental). Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

LIMA, Natalia Costa. **AVALIAÇÃO DO IMPACTO DA CONTAMINAÇÃO DO SOLO DE ÁREAS AGRÍCOLAS DE BOM REPOUSO (MG)**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Ciências da Engenharia Ambiental São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

LOPES, Guilherme Soares Macedo. **INFLUÊNCIA DO PRÉ-CURTIMENTO DA PELE PARA CURTIMENTO VEGETAL**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

LOURENÇO, Nelson Miguel Guerreiro. Característica da minhoca epígea *Eisenia foetida* - benefícios, características e mais - valias ambientais decorrentes de sua utilização. 2010. Disponível em:

<https://www.scribd.com/document/36200187/Caracteristicas-da-minhoca-Eisenia-foetida-Beneficios-e-mais-valias-ambientais> Acesso em: 27 de mar. 2018.

MACHADO, Daniel Lucas Magalhães. Uso de fertilizante de liberação lenta e orgânico no crescimento inicial de limoeiro 'cravo'. Revista Ceres, v. 58, n.3, p. 359 – 365, 2011.

MARTINELLI, Luis Antonio. Os caminhos do nitrogênio - do fertilizante ao poluente. Informações agronômicas, n. 118, junho de 2007.

MARTINS, Camila Aparecida da Silva *et al.* A dinâmica de metais-traço no solo. R. Bras. Agrocência, v.17, n.3-4, p.383-391, 2011.

MARTINS, Vanessa. **EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DO HIDROLISADO DE COURO E RESÍDUO DE CURTIMENTO.** Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Ciências do Solo. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

MENGEL, Konrad; KIRKBY, Ernest. **Principles of plant nutrition.** Berna: International Potash Institute, 1987. 687p.

METZ, Lisiane Emilia Grams. **AVALIAÇÃO AMBIENTAL DOS RESÍDUOS SÓLIDOS ORIUNDOS DA PRODUÇÃO DE COURO NO RIO GRANDE DO SUL.** 165 p. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, UNISINOS, São Leopoldo, 2016.

MOREIRA, Marina Vergília; TEIXEIRA, Regina Cánovas. **Estado da arte tecnológica em processamento do couro: revisão bibliográfica no âmbito internacional.** Porto Alegre: Centro Nacional de Tecnologias Limpas, 2003.

MORTVEDT, John Jacob. Adubos e adubação: Tecnologia e produção de fertilizantes com micronutrientes - presença de elementos tóxicos. In: FERREIRA, M. E. *et al.* (Org). Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. p.237-251.

MULLER, Camila Ariana. **EXTRAÇÃO DE CROMO DE WET-BLUE E DE COURO ACABADO E SUA UTILIZAÇÃO NO PROCESSO DE CURTIMENTO**. 77p. Trabalho de Conclusão de Curso, Bacharelado em Engenharia Química, Universidade Feevale, Novo Hamburgo, 2014.

MUNIZ, Karen Pereira Marmello *et al.* Bioensaio de toxicidade aguda com o *Oligoqueta eiseina foedita* utilizando o Cromo (VI) como substância teste. Jornada de Iniciação Científica. CEDERJ. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

NOGUEIRA, Francisco Guilher *et al.* Incorporation of mineral phosphorus and potassium on leather waste (collagen): A new NcollagenPK-fertilizer with slow liberation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 176, p. 374–38, 2010.

OECD – Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico. *Guideline for Testing of Chemicals. Earthworm, Acute Toxicity Tests*. 207, 1984.

OECD - Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico. *Guidelines for the Testing of Chemicals. Earthworm Reproduction Test (Eisenia foedita / Eisenia andrei)*. 222, 2004

OLIVEIRA, Diana Quintão Lima *et al.* Utilização de resíduos da indústria de couro como fonte nitrogenada para o capim-elefante. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*. vol.32, n.1, p.417-424, 2008.

OLIVEIRA, Diana Quintão Lima. **TRATAMENTO DE REJEITOS SÓLIDOS CONTENDO CROMO DA INDÚSTRIA DE COURO: USO EM PROCESSOS DE ABSORÇÃO E COMO FONTE DE NITROGÊNIO NA AGRICULTURA**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

OLIVEIRA, Luis Carlos Alves *et al.* Processo de reciclagem dos resíduos sólidos de curtumes por extração do cromo e recuperação do couro descontaminado. BR n. PI 0402905-4, 12 jul.2004.

PAPINI, Solange; ANDREA, Mara Mercedes. Ação de minhocas *Eisenia fétida* sobre a dissipação dos herbicidas simazina e paraquat aplicados no solo. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, v.28, n.1, p. 67-73, 2004.

PATI, Anupama; CHAUDHARY, Rubina. Studies on the Generation of Biogas from Collagen Hydrolysate obtained from Chrome Shavings by Alkaline Hydrolysis: A Greener Disposal Method. *Research Journal of Recent Sciences*, vol. 2, p. 234-240, 2013.

PEREIRA, Samanta Vieira. **OBTENÇÃO DE CROMATO DE SÓDIO A PARTIR DAS CINZAS DE INCINERAÇÃO DOS RESÍDUOS DE COURO DO SETOR CALÇADISTA VISANDO À PRODUÇÃO DE SULFATO BÁSICO DE CROMO.** Dissertação (mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

PRADO, Renato de Melo; CECÍLIA FILHO, Arthur Bernardes. **Nutrição e Adubação de Hortaliças.** Jaboticabal: UNESP, 2016. 600p.

PwC – PRICEWATERHOUSECOOPERS. Estudo sobre o setor de tratamento de resíduos industriais. [s.l.]: PwC, 2006.

QUARTACCI, Mike Frank *et al.* Lipids and NADPH-dependent superoxide production in plasma membrane vesicles from roots of wheat grown under copper deficiency or excess. *Journal of Experimental Botany*, v. 52, p. 77-84, 2001.

RIBEIRO, Daniel Vêras *et al.* Efeito da adição de serragem de couro tratada quimicamente nas propriedades do cimento Portland. *Quim. Nova*, v. 34, n. 6, p. 979-983, 2011.

RIBEIRO, Karen Cristina Rodenbusch. **HIDRÓLISE DE RESÍDUOS DE COURO CURTIDO AO CROMO.** Dissertação (mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

RIBEIRO, Elizete Maria Possamai. **PRODUÇÃO E ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DO ADUBO DE DESCARTE DE COURO BOVINO COM ÊNFASE NO IMPACTO AMBIENTAL E ENERGÉTICO**. Tese (doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.

RIEHL, Alice. **CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE COURO PROVENIENTES DE UM ATERRO INDUSTRIAL**. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Unisinos, São Leopoldo, 2015.

RODRIGUES, Ana Carolina D. *et al.* Mecanismos de respostas das plantas à poluição por metais pesados: Possibilidade de uso de macrófitas para remediação de ambientes aquáticos contaminados. *Revista Virtual de Química*, v.8, n.1, p. 262 – 276, 2016.

RODRIGUES, Rogerio Rangel *et al.* Desenvolvimento da alfaca em diferentes níveis de adubação orgânica. 2º Seminário de Agroecologia da América do Sul. Dourados, 2016.

SANTOS, Ricardo Henrique Silva *et al.* Efeito residual da adubação com composto orgânico sobre o crescimento e produção de alfaca. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 36, n. 11, p; 1395-1398, 2001.

SCHIEDECK, Gustavo. Espécies de minhocas para minhocultura. 2010. Disponível em: <http://www.infobibos.com/Artigos/2010_4/minhocultura/index.htm>. Acesso em: 14 dez. 2017.

SCHNYDER, Hans *et al.* Na integrated view of C and N uses in leaf growth zones of defoliated grasses. In: Lemaire, G.; Hodgson, J.; Moraes, A.; Carvalho, P.C.F. e Nabinger, C. (Eds.). *Grassland Ecophysiology and Grazing Ecology*. CAB International. Wallingford. pp. 41-60.

SCOPEL, Bianca Santinon *et al.* Collagen Hydrolysate Extraction from Chromed Leather Waste for Polymeric Film Production. *JALCA*, v. 111, 30-40, 2016.

SELBACH, Pedro Alberto *et al.* Descarte e biodegradação de lodos de curtume no solo. *Revista do Couro*, v.4, p. 51-62, 1991.

SHRIVER, Duward; ATKINS, Peter William. *Química Inorgânica*. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2003. 816 p.

SILVA, Fabíola Andressa Moreira Silva *et al.* Uso de fosfato natural de ácido cítrico e seu efeito na exsudação de ácidos orgânicos em rizosfera de cafeeiros. II Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil. In: *Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil*, 2., 2001, Vitória. *Anais...* Brasília, DF: Embrapa Café, 2002.

SINGH, Harminder Pal *et al.* Chromium toxicity and tolerance in plants. *Environmental Chemistry Letters*, Heidelberg, v. 11, p. 229-254, 2013.

SISINNO, Cristina Lúcia Silveira *et al.* Ensaio de Comportamento com Minhocas (*Eisenia fetida*) para Avaliação de Áreas Contaminadas: Resultados Preliminares para Contaminação por Hidrocarbonetos. *Revista JBSE*, Rio Grande do Sul, vol. 1, n. 2, set. 2006. Disponível em: <http://ecotoxbrasil.org.br/index.php?option=com_rokdownloads&view=folder&Itemid=36>. Acesso em: 13 dez. 2017.

SOARES, João da Paixão *et al.* Caracterização de amostras comerciais de vermicomposto de esterco bovino e avaliação da influência do pH e do tempo na absorção de Co (II), Zn (II) e Cu (II). *Química Nova*, v.27, n.1, p.5-9, 2004.

SOUZA, Eliete Pereira *et al.* Mecanismos de tolerância a estresses por metais pesados em plantas. *R. Bras. Agrocência*, v.17, n.2-4, p.167-173, 2011.

SOUZA, Taylor Lima. **EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DE FERTILIZANTES NITROGENADOS, EMISSÃO DE CO₂ E VOLATILIZAÇÃO DE NH₃ NA CULTURA DO MILHO**. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo. Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.

SOUZA, Viviane L.B. *et al.* Biodisponibilidade de metais-traço em sedimentos: uma revisão. *Brazilian Journal of Radiation Sciences*, v. 3, p.1-13, 2015.

WANG, Qing-Ren *et al.* Responses of legume and non-legume crop species to heavy metal in soils with multiple metal contamination. *Journal of Environmental Science and Health: Part A, Philadelphia*, v.18, n.9, p.948-954. 2014.

YASMIN, Shahla; D'SOUZA Doris. Effect of Pesticides on the Reproductive Output of *Eisenia fetida*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v.79, p. 529–532, 2007.

YEARLEY, Roger B. *et al.* The potential of an earthworm avoidance test for evaluation of hazardous waste sites. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 15, n.9, p. 1532-1537, 1996.

ZIECH, Ana R. *et al.* Cultivo de alface em diferentes manejos de cobertura de solo e fontes de adubação. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola*, v. 58, n.3, p. 359 – 365, 2011.