



**ISABELA ALVES DE CASTRO**

**RESÍDUO DE COURO 'WET BLUE' APÓS A  
EXTRAÇÃO DO CROMO: USO COMO  
FERTILIZANTE NITROGENADO EM  
PLANTAÇÃO DE EUCALIPTO**

**LAVRAS – MG**

**2011**

**ISABELA ALVES DE CASTRO**

**RESÍDUO DE COURO ‘WET BLUE’ APÓS A EXTRAÇÃO DO  
CROMO: USO COMO FERTILIZANTE NITROGENADO EM  
PLANTAÇÃO DE EUCALIPTO**

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

Orientador

Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira

Coorientadora

Dra. Ana Rosa Ribeiro Bastos

**LAVRAS - MG**

**2011**

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

Castro, Isabela Alves de.

Resíduo de couro 'wet blue' após a extração do cromo : uso  
como fertilizante nitrogenado em plantação de eucalipto / Isabela  
Alves de Castro. – Lavras : UFLA, 2011.

93 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2011.

Orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira.

Bibliografia.

1. Resíduo. 2. Colágeno. 3. Fertilizante orgânico. 4. Nitrogênio. I.  
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 547.753

**ISABELA ALVES DE CASTRO**

**RESÍDUO DE COURO ‘WET BLUE’ APÓS A EXTRAÇÃO DO  
CROMO: USO COMO FERTILIZANTE NITROGENADO EM  
PLANTAÇÃO DE EUCALIPTO**

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

APROVADA em 15 de fevereiro de 2011.

Dra. Maria Lucia Bianchi                      UFLA

Dr. Paulo Jorge de Pinho                      UFLA

Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira  
Orientador

Dra. Ana Rosa Ribeiro Bastos  
Coorientadora

**LAVRAS - MG  
2011**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço,

A Deus, por ter estado ao meu lado, iluminando minha mente, dando-me forças e confortando-me na caminhada que me trouxe até aqui.

Aos meus Pais, Sérgio e Magda, pelo amor, apoio e confiança incondicional. Vocês são os grandes responsáveis pela minha conquista! Ao Prof. Luiz, por todos os ensinamentos, conselhos, amizade e por proporcionar meu crescimento profissional e pessoal, apesar do pouco tempo em que trabalhamos juntos.

A Ana Rosa, pela fundamental participação no trabalho, com sugestões e conselhos ímpares e ao Calegário pela colaboração no experimento em campo e também à Professora Janice Guedes de Carvalho pelo apoio nas análises laboratoriais.

Aos membros da banca, Dr. Paulo e Prof. Maria Lucia, pelas valiosas sugestões e por contribuírem para o aperfeiçoamento do trabalho.

Aos professores do DQI, em especial ao Guerreiro, Jonas, Téo e Matheus pelos ensinamentos, atenção e amizade.

Aos amigos do laboratório, pela agradável convivência. Amanda, Estelinha, Pri, Dedé, Anelise, Gui, Nayara, Bianca, Aline, Iara, Eliane, Valéria, Cleiton, Saulo, Paulize, Cris, Ana Carolina, Daiana, Karina, Joalis, Silvânia e todos os que contribuíram para essa realização.

A todos do “curtiço” e agregados, que me acolheram e, sempre que precisei, estiveram bem pertinho para ajudar!! Anelise, Taís, Isamara, Paulinha, Amanda, Stella, Marcele, Dedé e Gui. E às amigas de Perdões, Aline, Larissa, Carol, Lísia, Priscila, pelos bons e momentos que passamos juntas.

À minha avó Tita, ao meu irmão Serginho, aos meus afilhados Gui, Jaque e Carolzinha, aos meus primos e tios por todo carinho, apoio e força.

A Universidade Federal de Lavras, ao Departamento de Química e ao Departamento de Ciência do Solo, pela oportunidade de realização desse trabalho.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

Meus sinceros agradecimentos.

“Se não puderes ser uma estrada,  
Sê apenas uma senda,  
Se não puderes ser o Sol, sê uma estrela.  
Não é pelo tamanho que terás êxito ou fracasso...  
Mas sê o melhor no que quer que sejas.”

Pablo Neruda

## RESUMO

O presente trabalho trata da utilização de uma tecnologia inovadora que consiste na extração de cromo proveniente de rejeitos da indústria do couro, visando à aplicação da proteína livre de cromo (colágeno) como fertilizante nitrogenado de liberação gradual, devido ao elevado teor de nitrogênio (N) presente na forma orgânica. O rejeito industrial exige destinação adequada o que onera a cadeia produtiva, constituindo assim, um tema de grande importância ambiental, social e tecnológica. Resultados prévios mostraram elevados rendimentos agrônômicos para testes em casa de vegetação em diversas culturas como trigo, arroz, pimenta, feijão e capim-elefante, com elevada capacidade de liberação do N presente no colágeno para a planta, sendo ainda que a liberação ocorreu de modo gradual. Essa característica representa uma vantagem (menores perdas de N-amônia e diminuição de parcelamentos de adubação) em relação aos fertilizantes nitrogenados convencionais. Dessa forma, estudos da viabilidade do uso desses resíduos como fonte alternativa de N para as plantas cultivadas em campo, são de grande interesse do ponto de vista da agroindústria. Assim, objetivou-se avaliar, em condições de campo, a eficiência do colágeno (resíduo *wet blue* após a extração de Cr pelo processo patenteado Br. n. PI 001538) como fonte de N para plantas de eucalipto em diferentes dosagens (0, 30, 60 e 90 kg ha<sup>-1</sup>) comparando-se com a adubação convencional (uréia 30 kg ha<sup>-1</sup>), além de verificar alterações no crescimento e nutrição em relação a elementos traço como o Cr e sua mobilidade para a parte aérea da planta. Os resultados obtidos em nível de campo mostraram que o colágeno, nas diferentes dosagens, se apresentou como fonte potencial de N, com teores adequados para uma elevada produtividade da cultura estudada. Os teores de Cr nas folhas de eucalipto encontraram-se baixos conforme critérios atualmente estabelecidos não havendo preocupações quanto à contaminação do meio ambiente. A adubação com o colágeno mostrou-se promissora, fornecendo resultados agrônômicos para altura e diâmetro a altura do peito (DAP) iguais ou superiores aos obtidos pela adubação convencional (uréia), além de apresentar elevada capacidade de retenção de água (CRA) o que auxilia no condicionamento do solo, devido à sua característica orgânica.

Palavras-chave: Resíduo. Colágeno. Fertilizante orgânico. Eucalipto.



## ABSTRACT

This paper deals with the use of an innovative technology that consists of the extraction of chromium from waste of the leather industry, aiming at implementation of chrome-free protein (collagen) and release nitrogen fertilizer gradually due to the high content of nitrogen (N) present in organic form. The industrial waste requiring proper disposal, which poses the production chain, thus, a subject of great environmental, social and technological developments. Previous results showed high yields for agronomic tests in the greenhouse for various crops like wheat, rice, pepper, beans and elephant grass, with high capacity to release N for the collagen present in the plant, although the release was so gradual. This characteristic is an advantage (lower ammonia-N losses and reduced fertilizer applications) compared to conventional nitrogen fertilizers. Thus, studies of the feasibility of using these residues as an alternative source of N for plants grown in the field, are of great interest from the point of view of agribusiness. The objective was to evaluate, under field conditions, the efficiency of collagen (wet blue residue after extraction of Cr by the patented process Br No PI 001538) as a source of N for Eucalyptus plants at different dosages (0, 30, 60 and 90 kg ha<sup>-1</sup>) compared with conventional fertilization (30 kg urea ha<sup>-1</sup>), and to identify changes in growth and nutrition in relation to trace elements such as Cr and mobility for the shoot. The results obtained under field conditions showed that the collagen in different dosages, presented himself as a potential source of N, with suitable levels for high productivity of the culture studied. The contents of Cr in the leaves of eucalyptus met criteria currently established low as no concerns about environmental contamination. Fertilization with collagen proved to be promising, providing agronomic results for height and diameter at breast height equal or superior to those obtained by conventional fertilizer (urea), and have high water holding capacity which assists in conditioning the soil, due to its organic characteristic.

Keywords: Waste. Collagen. Organic fertilizer. Eucalyptus.

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	10
2	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	14
2.1	<b>Plantações de eucalipto no Brasil</b> .....	14
2.2	<b>Indústria do couro</b> .....	18
2.3	<b>Processamento do couro</b> .....	21
2.4	<b>Colágeno: origem e interesse agrícola</b> .....	25
2.5	<b>Cromo (Cr)</b> .....	30
2.6	<b>Toxicologia do cromo</b> .....	31
2.7	<b>Absorção de cromo pelas plantas</b> .....	35
3.	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	38
3.1	<b>Colágeno</b> .....	38
3.1.1	<b>Caracterização química e física do colágeno</b> .....	38
3.1.2	<b>Espectroscopia na região do infravermelho (IV)</b> .....	40
3.1.3	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS)</b> .....	40
3.2	<b>Caracterização da área experimental</b> .....	40
3.3	<b>Delineamento experimental e tratamentos</b> .....	41
3.4	<b>Coleta de dados</b> .....	43
3.4.1	<b>Crescimento em altura e diâmetro à altura do peito (DAP)</b> .....	43
3.4.2	<b>Análise de água e fertilidade do solo</b> .....	44
3.4.3	<b>Teores foliares de nutrientes e Cr</b> .....	45
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	48
4.1	<b>Caracterização química e física do colágeno</b> .....	48
4.2	<b>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)</b> .....	52
4.3	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS)</b> .....	53
4.3	<b>Crescimento em altura e incremento volumétrico pelo DAP</b> .....	55
4.4	<b>Avaliação nutricional dos eucaliptos</b> .....	61
4.4.1	<b>Primeira coleta de folhas – teores de nutrientes e Cr</b> .....	61
4.4.2	<b>Primeira coleta de folhas – teores de nutrientes e Cr</b> .....	66
4.4.3	<b>Primeira coleta de folhas – teores de nutrientes e Cr</b> .....	70
4.4.4	<b>Índice de eficiência agronômica - com teores N</b> .....	74
4.5	<b>Alterações na água e na fertilidade do solo</b> .....	76
5	<b>CONCLUSÕES</b> .....	81
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	82

## 1 INTRODUÇÃO

As plantações de eucalipto ocupam quase 20 milhões de hectares em todo o mundo, chegando a aproximadamente 4 milhões de hectares só no Brasil. Entretanto, a sustentabilidade do rápido crescimento das plantações de eucalipto tropical é preocupante num contexto de crescentes custos de fertilizantes, uma vez que grandes quantidades de nutrientes são removidas com a biomassa a cada 6-7 anos deixando os solos exauridos (LACLAU et al., 2010) limitando o crescimento dessas plantações devido à baixa disponibilidade de nutrientes (SMETHURST et al., 2004).

Este aumento no custo dos fertilizantes vem crescendo e deve continuar no futuro, devido à produção de fertilizantes nitrogenados ser altamente consumidora de energia e as reservas mundiais (fósforo, por exemplo) estarem em declínio (FADARE; BAMIRO; ONI, 2010; LACLAU et al., 2010).

Muita atenção foi dada nos últimos anos a diferentes resíduos orgânicos que podem fornecer esses nutrientes, devido à escassez de insumos enfrentada pelas regiões tropicais, principalmente de nitrogênio que é um nutriente essencial para maioria das culturas (ANTONIO et al., 2008).

Os resíduos da indústria do couro apresentam cerca de 4 e 14% de cromo (Cr) e nitrogênio (N) respectivamente (MALEK; HACHEMI; DIDIER, 2009). Esse elevado teor de N na forma orgânica tem despertado o interesse em sua utilização para produção de fertilizantes e corretivos de acidez de solos, como tem sido relatado por diversos autores (CASTILHOS, 1998; CASTILHOS; TEDESCO; VIDOR, 2002; KRAY, 2001).

A indústria curtidora brasileira é uma das grandes propulsoras da economia nacional, porém, a poluição ambiental é seu principal problema. O processamento do couro gera uma grande quantidade de resíduos sólidos e líquidos (peles, serragens, aparas, efluentes e lama) correspondendo a mais de

60% da produção, sendo aproximadamente 20% da matéria prima transformada em couro (KOLOMAZNIK et al., 2008; YILMAZ et al., 2007). Grande parte desses resíduos são gerados, principalmente no processo de curtimento, onde agentes curtentes, como o sulfato de cromo monobásico, é adicionado ao couro, gerando um complexo altamente estável e não biodegradável (GONG et al., 2010).

A destinação adequada para os resíduos gerados pelos curtumes tem sido fator de preocupação entre as autoridades ambientais (CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL - COPAM, 2003, 2004), tendo como destinação mais comum os aterros sanitários ou incineração, os quais apresentam altos custos operacionais.

A utilização desses resíduos (após a extração do Cr) como fertilizantes e condicionadores do solo nos plantios florestais pode ser uma alternativa ecologicamente correta para sua disposição.

O processo patenteado Br n. PI 001538 (UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS - UFLA, 2004) é uma técnica capaz de remover o Cr (III) do couro *wet blue* em até 99,6% com a recuperação de um material sólido colagênico, contendo baixos níveis de Cr e elevado teor de N, com potencial utilização na agricultura.

Oliveira et al. (2008) verificaram a capacidade de aplicação do colágeno como fertilizante, após a extração de Cr do couro *wet blue*, no suprimento de nitrogênio para o capim-elefante (*Pennisetum purpureum Schumach. cv. Napier*), mostrando-se como uma boa alternativa de fonte nitrogenada para o crescimento dessa cultura. Nogueira et al. (2010a) utilizaram o colágeno o qual foi incorporado com P e K minerais para a produção de formulações  $N_{\text{colágeno}}PK$ , obtendo resultados promissores para a cultura de arroz. Outra conclusão importante desses autores foi que o resíduo de couro *wet blue* (sem extração de Cr) não disponibilizou nitrogênio durante os cultivos.

Assim, estudos sobre a caracterização dos resíduos da indústria do couro, além da viabilidade do uso desses resíduos como fonte alternativa de N para as plantas cultivadas em campo, são de grande interesse do ponto de vista da agroindústria. Além disso, é importante verificar o comportamento de espécies florestais em relação a metais pesados como o Cr e sua mobilidade para a parte aérea da planta, bem como alterações no crescimento e nutrição mineral. Dessa forma, objetivou-se avaliar, em condições de campo, a eficiência do colágeno - resíduo *wet blue* após a extração de Cr pelo processo patenteado pela UFLA (2004) - como fonte nitrogenada para o híbrido *Eucalyptus urophylla x grandis*. Os passos referentes ao processo de obtenção, caracterização e aplicação dos resíduos sólidos da indústria do couro, assim como as análises na planta referentes ao crescimento em altura, ao diâmetro a altura do peito (DAP) e as análises foliares em relação aos nutrientes, possíveis contaminantes, bem como o índice de eficiência agrônômica (IEF) são esquematizados na Figura 1.

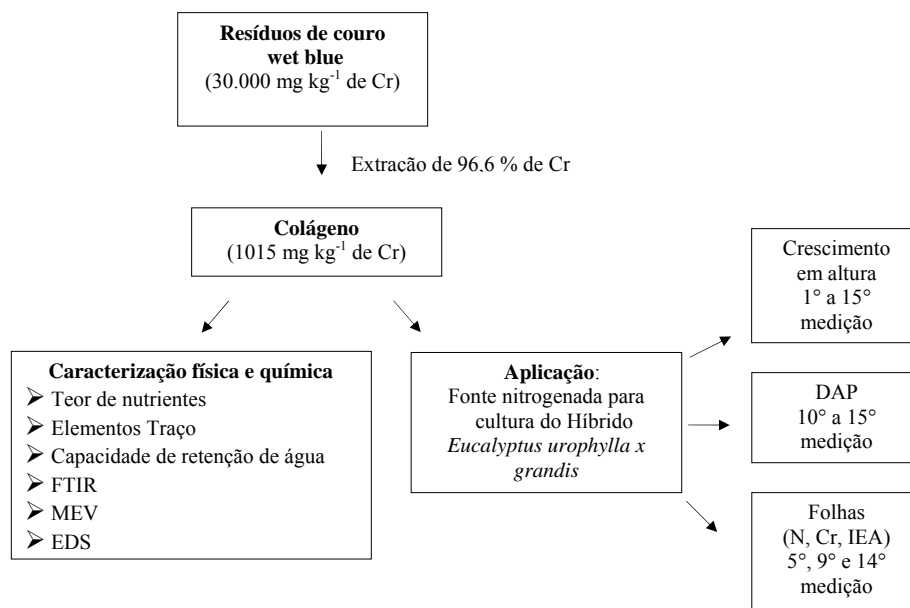


Figura 1 Esquema geral do processo de obtenção, caracterização, aplicação dos resíduos sólidos da indústria do couro e medições realizadas na planta durante o experimento

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Plantações de eucalipto no Brasil

Com o declínio das florestas tropicais nas últimas décadas e a crescente demanda por madeira, a plantação de espécies florestais tem se tornado de grande interesse. A conversão de pastagens em florestas plantadas é atualmente uma utilização viável para mecanismos de desenvolvimento sustentável (ZEUGIN et al., 2010).

As plantações florestais de rápido crescimento são ecossistemas indispensáveis para o desenvolvimento do país, visto que, através de sua elevada produtividade, podem suprir o mercado com produtos madeireiros e não madeireiros, e, conseqüentemente, atenuar a devastação das matas nativas remanescentes (POGGIANI, 2005).

O eucalipto é amplamente cultivado em todo o mundo para produção de madeira, óleo essencial, combustível e como fonte de biomassa. Essa cultura apresenta crescimento indeterminado em que prevalecem condições favoráveis, brotos e folhas continuam a crescer ao longo do ano. Eles são amplamente plantados na Nova Zelândia, América do Sul, no Mediterrâneo e na África para o setor florestal e outros usos. O gênero *Eucalyptus* tem uma elevada produção de matéria seca e rebrota potencial, mas as baixas temperaturas e geada são uma forte ameaça (FORREST; MOORE, 2008).

No Brasil a área plantada chegou a aproximadamente 4 milhões de hectares em 2006, com 60% estabelecido no sudeste do país, tendo como principal utilização na indústria de celulose (CABRAL et al., 2010).

O Brasil tornou-se um grande exportador de celulose, chegando a exportar US\$ 1,2 bilhões em 2001, ocupando o 7º lugar no mundo e o 1º lugar em celulose de eucalipto (HIGASHI; SILVEIRA, 2010).

Segundo dados do relatório florestal de 2009, há uma crescente produtividade dos gêneros eucalipto e pinos, em todos os estados do país, sendo destacada maior produtividade do gênero eucalipto (Tabela 1).

Tabela 1 Produtividade florestal por estado em 2009 (m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>)

Estado	2009	
	Eucalipto	Pinus
Amapá	35,0	-
Bahia	46,3	-
Espírito Santo	43,2	-
Minas Gerais	40,5	-
Mato Grosso do Sul	41,8	-
Pará	27,0	-
Paraná	52,8	38,6
Rio Grande do Sul	40,1	30,4
Santa Catarina	36,7	40,4
São Paulo	47,0	29,0

Fonte: Adaptado de Associação Brasileira de Celulose e Papel - BRACELPA (2009)

Conforme Cabral et al. (2010) houve um aumento significativo na produtividade média do gênero *Eucalyptus* em aproximadamente 37% nos últimos 10 anos, sendo caracterizada pela intensa pesquisa na melhoria da silvicultura, na seleção de sementes melhoradas e no desenvolvimento da propagação clonal (STAPE et al., 2010).

No Brasil as espécies de eucalipto mais utilizadas em reflorestamento são *Eucalyptus viminalis*, *E. benthamii*, *E. badjensis*, *E. dunnii*, *E. deanei*, *E. camaldulensis*, *E. citriodora*, *E. grandis*, *E. saligna*, *E. urophylla*, *E. pilularis*, *E. robusta*.

*Eucalyptus grandis* é a espécie mais plantada no Brasil, que suporta período de seca inferior a três meses, susceptível ao cancro do tronco



(*Criphonectria cubensis*) em regiões tropicais úmidas, com período de seca prolongado. É uma espécie indicada para utilização como poste, moirões e carvão, sendo a principal fonte de matéria-prima para a indústria de celulose e papel no Estado de São Paulo. É também, utilizada para serraria, principalmente, o seu híbrido com o *E. urophylla*, conhecido como *E. urograndis*, usados na formação de florestais clonais na região tropical do Brasil (HIGASHI; SILVEIRA, 2010).

*Eucalyptus urophylla* cresce em solos arenosos, pobres e sujeitos a déficit hídrico por um período de três meses. Desenvolve-se melhor em solos profundos, úmidos e bem drenados. É uma espécie melífera e resistente ao cancro. Indicada para obtenção de celulose, aglomerados e chapas de fibras, serraria, postes, moirões e carvão (HIGASHI; SILVEIRA, 2010).

O *E. urograndis* é resultado do cruzamento do *E. grandis* com o *E. urophylla* e combina as melhores características das duas espécies, como o rápido crescimento e a qualidade da madeira da primeira, e a adaptação e resistência a doenças (em particular ao fungo causador do cancro do eucalipto) da segunda (CONSELHO DE INFORMAÇÕES SOBRE BIOTECNOLOGIA - CIB, 2008). Por seu grande potencial produtivo e de propagação, o *E. urograndis* constitui hoje a base clonal dos eucaliptais brasileiros (FOREST BRAZIL, 2007).

Economicamente, a eucaliptocultura é um setor de grande relevância para o país. As exportações de produtos de florestas plantadas atingiram US\$ 6,1 bilhões em 2007 (3,8% do total das exportações brasileiras), superando em 18,4% as vendas de 2006. O Sistema Agroindustrial Florestal, no segmento de florestas plantadas, gerou aproximadamente 4,6 milhões de empregos, incluindo diretos, indiretos e empregos resultantes do efeito-renda (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS - ABRAF,

2008). E para eucaliptais de boa qualidade a adubação de boa qualidade é essencial, inclusive a nitrogenada.

O eucalipto, devido às suas características de grande capacidade de adaptação, rápido crescimento, alta produtividade, ampla diversidade de espécies, além de uso para diferentes finalidades tem sido extensivamente utilizado em plantações florestais no Brasil e no mundo, apresentando um grande potencial de crescimento (Gráfico 1).

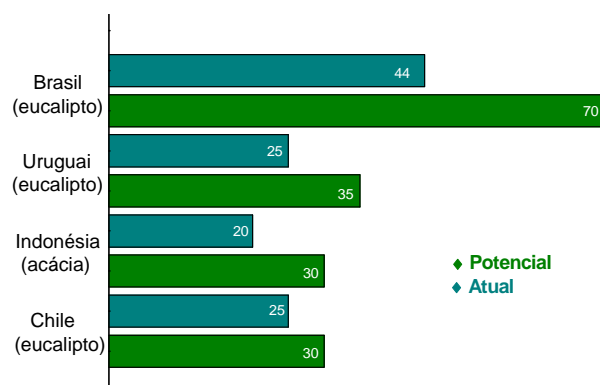


Gráfico 1 Produtividade das florestas de rápido crescimento ( $\text{m}^3 \text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ )  
Fonte: Adaptado de BRACELPA (2010)

Os eucaliptos absorvem uma quantidade considerável de nutrientes que são armazenados nos diferentes componentes das árvores: folhas, galhos, casca e lenho. Assim, quando as árvores são cortadas e retiradas do campo, elas exportam os nutrientes absorvidos e assimilados. Entretanto os solos utilizados para plantações florestais são geralmente, de baixa fertilidade e essas plantações são de rápido crescimento e consomem grandes quantidades de nutrientes, sendo um problema para a estabilidade e biodiversidade em longo prazo (ZEUGIN et al., 2010).

A disponibilidade de nutrientes é um dos principais fatores que controlam o crescimento de florestas plantadas e que também podem ser modificados pela aplicação de fertilizantes. As quantidades de nutrientes necessários e utilizados por florestas diferem entre as espécies, entre a sua produtividade, e entre os estágios de desenvolvimento representados por idade ou fase da maturidade (TURNER; LAMBERT, 2008). Assim, para que não haja perda de produtividade nos ciclos de produção subsequentes, o manejo adequado de fertilização dos eucaliptais é de fundamental importância (MORA; GARCIA, 2000).

Neste contexto, a aplicação de colágeno se torna uma boa alternativa para essa adubação.

Velasco-Molina et al. (2006) comentam que o uso de resíduos orgânicos em povoamentos de eucaliptos vem sendo praticado por diferentes empresas florestais do Brasil, visando minimizar os aspectos negativos do manejo intensivo das florestas plantadas, melhorando a produtividade e diminuindo os custos de aplicação de fertilizantes minerais. Os altos teores de nitrogênio bem como outros nutrientes presentes no colágeno são os principais atrativos para seu uso florestal. Uma grande vantagem da aplicação desse tipo de resíduo em plantações florestais consiste no fato dos principais produtos destas culturas não serem destinados à alimentação humana ou animal, possibilitando uma maior segurança quanto à dispersão de eventuais contaminações (POGGIANI; BENEDETTI, 2000).

## **2.2 Indústria do couro**

A indústria de couros no Brasil, representada por 800 empresas de produção e processamento de couro, é um importante setor que emprega cerca de 50 mil pessoas e movimenta um PIB estimado em US\$ 3,5 bilhões. Cerca de

18.000 milhões de couro são feitos anualmente em todo o mundo com um valor comercial de aproximadamente 70 bilhões de dólares (CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUMES DO BRASIL - CICB, 2010a; RAO et al., 2003).

O Brasil possui o maior rebanho comercial bovino do mundo. Segundo o último censo do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 2007 o país possuía 199,752 milhões de cabeças de gado. Este setor que já é bastante consolidado no país apresenta um sistema de marcação e catalogação do couro, que consiste em um software que determina os defeitos, para analisar os resultados da cadeia produtiva, assegurando a qualidade comercial do produto. Esse software desenvolvido pela EMBRAPA visa uma melhoria em toda cadeia produtiva do couro, devido a grande importância deste setor na economia mundial (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA, 2010).

O processamento do couro é uma atividade importante em muitos países e vem crescendo significativamente nos países em desenvolvimento cuja economia é voltada para o setor agrônômico, sendo observado um deslocamento da produção de couros da Europa e EUA para o Extremo Oriente e América do Sul, destacando-se China, Brasil, Índia, Coréia e Argentina. Nos países do Leste Europeu, também se verifica o crescimento da produção de couros, especialmente o *wet blue*. Entre as razões, apontam-se a busca de mão-de-obra de menor custo e as restrições mais severas das políticas ambientais dos países produtores tradicionais (RAO et al., 2003; SANTOS et al., 2002).

O Brasil representa 12% das exportações de couro no mercado mundial e nos oito primeiros meses de 2010, as exportações brasileiras de couros somaram US\$ 1,17 bilhões, registrando um aumento de 72% em relação ao primeiro semestre de 2009. O material exportado é essencialmente de couro acabado e couro *wet blue*, representando 54 e 26% das exportações

respectivamente, sendo grande parte dessas para Itália, China e HongKong, como é mostrado na tabela 2 (CICB, 2010b).

Tabela 2 Destino das exportações brasileiras de couros e peles, por países, 1º semestre de 2009 e de 2010

Principais destinos	Valor FOB*	Valor FOB
	(US\$ milhões)	(US\$ milhões)
	Jan/Jun 2009	Jan/Jun 2010
Itália	120,11	211,37
China	111,03	196,43
Hong Kong	66,51	100,27
Estados Unidos	38,44	85,09
Alemanha	13,35	26,08
Vietnã	21,27	24,11
México	15,55	21,18
Holanda	8,73	17,72
Coréia do Sul	5,92	17,45
Indonésia	11,37	16,62
SUBTOTAL	412,28	716,32

Fonte: Adaptado de CICB (2010b)

Os principais estados exportadores de couro no período de Janeiro a Maio de 2010 foram São Paulo com uma participação de 29,79% e elevação de 120% em relação ao mesmo período do ano anterior e Rio Grande do Sul com uma participação de 24,71% e aumento de 59% em relação ao mesmo período do ano anterior. Os demais principais estados exportadores são: Ceará; Paraná; Mato Grosso; Bahia; Goiás; Mato Grosso do Sul e Minas Gerais. Ressalta-se ainda o crescimento significativo das exportações de couros dos estados do Pará e Rondônia (CICB, 2010b).

### 2.3 Processamento do couro

A fabricação de couros envolve uma série de reações químicas e processos mecânicos para estabilização da matriz de colágeno, pele animal, na proteção da degradação por microorganismos, ataque enzimático e estresses termomecânicos (JOSEPH; NITHYA, 2009; SUNDAR; RAO; MURALIDHARAN, 2002).

A conversão da pele em couro é feita, geralmente em duas etapas: a primeira etapa envolve a transformação da pele do couro cru salgada à pele semi-acabada de couro, denominado couro *wet blue*, devido a sua coloração azulada e ao teor de umidade. A segunda etapa envolve a transformação do couro *wet blue* para couro acabado, sendo este muito utilizado na produção de calçados (JOSEPH; NITHYA, 2009). A classificação do couro é realizada de acordo com o fim a que se destinam (Figura 2).

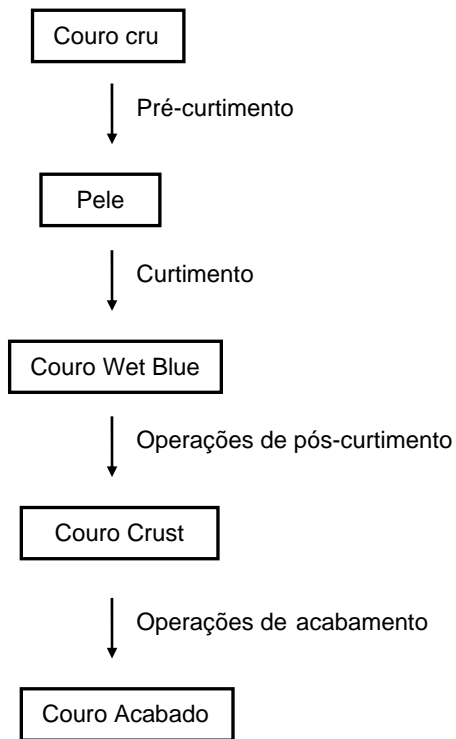


Figura 2 Unidades e operações do processamento do couro

Fonte: Adaptado de Aravindhana et al. (2007)

A operação de pré-curtimento é realizada para limpeza e remoção dos materiais não protéicos na pele, evitando assim uma aceleração na sua degradação (SANTOS; GUTTERRES, 2007).

O processo de curtimento é a etapa mais importante dando à pele a estabilidade necessária. Nesse estágio, as peles são tratadas com substâncias curtentes que deslocam a água intercelular e combinam com as fibras da matriz do colágeno, aumentando a sua resistência ao calor, à hidrólise, à degradação microbiana e enzimática, além de conferir estabilidade e elasticidade à fibra. Os agentes curtentes podem ser de origem vegetal ou sintética como os taninos, ou de origem mineral, como o Cr. Atualmente, 80-90% da produção de couro

utilizam para o processo de curtimento o sulfato básico de cromo trivalente, que confere uma maior estabilização e resistência à matriz do colágeno. A estrutura química da substância formada após o curtimento com Cr é ilustrada na Figura 3, onde o cromo se liga à matriz do colágeno através dos grupos carboxilas, formando uma ligação covalente coordenada altamente estável (DETTMER et al., 2010a; JOSEPH; NITHYA, 2009; MALEK; HACHEMI; DIDIER, 2009; NAZER; AL-SA'ED; SIEBEL, 2006).

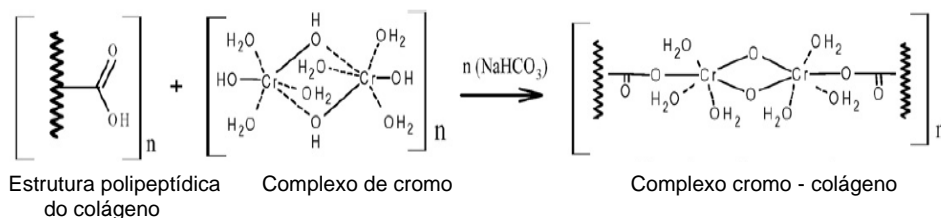


Figura 3 Esquema da formação do complexo cromo-colágeno no processo de curtimento de couros

Fonte: Adaptado de Malek, Hachemi e Didier (2009)

A basicidade do sulfato de cromo é uma característica determinante no processo de curtimento, pois está relacionada à difusão do sal e à fixação do Cr na pele. Há sais com diferentes basicidades disponíveis no mercado como 33%, 40%, 48% e 50%, sendo o mais utilizado para o processo de curtimento o sal de Cr com basicidade de 33% ou menos, que garante uma ótima difusão do Cr no material e evita um curtimento superficial (DETTMER et al., 2010b). Estima-se que cerca de 60% do Cr utilizado no processo de curtimento seja perdido junto com o resíduo sólido gerado (VIEIRA, 2004).

Quando a pele é estabilizada, após o processo de curtimento, quantidades muito maiores de subprodutos e resíduos são geradas. O processamento de uma tonelada de pele gera 200 kg de couro como produto final, contendo aproximadamente 3 kg de Cr. Cerca de 250 kg de resíduos



sólidos de couro não curtido e 200 kg de resíduos curtidors, contendo 3 kg de Cr, são gerados durante seu processamento, assim como 50 kg de águas residuárias, contendo cerca de 5 kg de Cr. Aproximadamente 600.000 toneladas por ano de resíduos sólidos são produzidas em todo o mundo pela indústria de couros, sendo constituído por raspas e aparas. É estimado que 300 toneladas por dia desses resíduos sejam geradas apenas no Brasil (ERDEM; OZVERDI, 2008; KOLOMAZNIK et al., 2008).

Esse grande volume de resíduos gerados contendo Cr é registrado conforme a Agency for Toxic Substance and Disease Registry (ATSDR), ou Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e de Doenças, em 17º lugar, na lista de substâncias perigosas (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY - ATSDR, 2009). É classificado pelo Instituto Brasileiro de Meio Ambiente (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA, 2005) como um resíduo de categoria I, um dos resíduos mais perigosos e nocivos, se descartado no ambiente sem qualquer tratamento adicional. Devido a isso, o descarte desses resíduos é uma preocupação, pois a sua acumulação no meio ambiente tem se agravado durante os anos e as legislações ambientais estão cada vez mais severas, já que os métodos comumente utilizados para sua eliminação (aterro classe I ou incineração) apresentam altos custos operacionais (DETTMER et al., 2010a; NOGUEIRA et al., 2010a).

A indústria curtidora é responsável por 40% da poluição ambiental por Cr (LÓPEZ-LUNA et al., 2009). A substituição do Cr no processo industrial de curtimento não é possível devido a sua versatilidade e eficiência. Porém, seu preço vem crescendo significativamente devido à elevada demanda do mercado por esse metal e ao número expressivo de curtumes que o utilizam, tendo uma produção restrita a poucas empresas (CICB, 2010c).

Desse modo, processos capazes de tratar os rejeitos dos curtumes, agregando valor e possibilitando sua reutilização constituem atualmente um tópico de grande importância ambiental e econômica.

#### **2.4 Colágeno: origem e interesse agrícola**

O desenvolvimento industrial dos últimos dois séculos levou a graves problemas ambientais, resultando na grande preocupação com o meio ambiente, levando à adoção de tratamentos sistemáticos aos resíduos sólidos, líquidos e gasosos gerados durante a produção industrial. Entretanto esses processos são, muitas vezes, considerados como complementares aos custos de produção e despesas. Devido à isso, novos caminhos para controle e redução dos resíduos gerados, minimizando os impactos causados à humanidade e ao meio ambiente tem sido buscados pelas indústrias (BASEGIO et al., 2009).

Como já comentado, o Brasil, durante as últimas décadas, desenvolveu muito seu setor de curtimento. Durante esse rápido crescimento, não foi dada a devida atenção à poluição gerada (DALLAGO; SMANIOTO; OLIVEIRA, 2005). Devido a isso, diversos trabalhos têm sido realizados com diferentes tipos de resíduos de curtumes tanto líquidos quanto os sólidos, e muitos deles comprovam a eficiência como fertilizantes e corretivos da acidez dos solos. Neste sentido, Castilhos (1998) verificou que, na aplicação de lodo com Cr com adição de P e K, os rendimentos do trigo foram semelhantes aos do tratamento calcário + NPK, sendo 16 vezes superiores ao rendimento da testemunha, conferindo ainda aos solos valores de pH e de N total semelhantes aos do tratamento calcário + NPK, e teores de Ca duas vezes maiores em relação à testemunha. Kray (2001) constatou que a aplicação de lodo de curtume com Cr em quantidades adequadas para elevar o pH do solo a 6,0 (22,4 mg ha<sup>-1</sup> de Cr) supriu o N necessário para as culturas de soja, milho e trigo, além de aumentar

os teores de P disponível, Ca trocável e Zn extraível do solo. Ainda, um estudo foi elaborado em casa de vegetação, com o objetivo de avaliar o rendimento das culturas de trigo, alface e rabanete e as alterações químicas de um Latossolo resultantes da adição de resíduos de curtume (CASTILHOS; TEDESCO; VIDOR, 2002). O lodo continha  $8,5 \text{ g kg}^{-1}$  de Cr e foi aplicado em dose correspondente a  $8,8 \text{ t ha}^{-1}$ . O resíduo de rebaixadeira possuía  $17,1 \text{ g kg}^{-1}$  de Cr e as aparas de couro,  $19,4 \text{ g kg}^{-1}$  de Cr. Esses resíduos foram aplicados nas doses correspondentes a  $4,4$  e  $3,8 \text{ t ha}^{-1}$ .

No entanto, embora tenha sido comprovada a eficiência do uso direto desses rejeitos, o elevado teor de Cr presente tanto no lodo como nas aparas residuais podem causar sérios danos ao meio ambiente.

Desse modo, a extração do Cr antes do uso dos rejeitos como fonte de nutrientes é de suma importância uma vez que poderia maximizar a ação dessa importante fonte orgânica de N sem os riscos ambientais, além de evitar a absorção de Cr para a planta. Assim, tendo em vista os efeitos ambientais negativos e o grande volume de rejeitos produzidos com potencial de reutilização, inovações tecnológicas para o aproveitamento dos mesmos devem ser desenvolvidas visando aumentar a eficiência agronômica desses rejeitos, agregando valor ao produto e ao mesmo tempo, propiciar uma diminuição da contaminação ambiental por parte das indústrias de couro.

Diante disso, foi desenvolvido e patentado por Oliveira, Dallago e Novaes Filho (2004) uma técnica capaz de retirar o Cr dos rejeitos da indústria do couro com a recuperação de um material sólido colagênico, chamado de colágeno, com baixo teor de Cr e elevado teor de N com potencial, inclusive de aplicação na agricultura. A patente, intitulada - *Processo de reciclagem de resíduos sólidos de curtumes por extração do cromo e recuperação do couro descontaminado* (INPI ; *Processo patentado Br. n. PI 001538*) (UFLA, 2004) visa recuperar o Cr contido nas raspas e aparas, possibilitando sua reutilização

no próprio processo de curtimento e também reaproveitamento do colágeno, livre de Cr, nas indústrias de fertilizantes devido ao elevado teor de N na forma orgânica presente nesses rejeitos. O tratamento desse rejeito, utilizando hidrólise ácida ou básica consiste na transformação desse passivo ambiental em produto com valor agregado, permitindo que o processo seja sustentável. O método é promissor e retira o Cr do resíduo, utilizando-o para reciclagem. Esse método de extração de Cr revelou uma redução de até 99,6% de cromo presente nas aparas residuais.

O colágeno é considerado um grupo de proteínas, com estrutura fibrilar característica, sendo essencial na construção de todos os tecidos, contribuindo para estabilidade e integridade dos tecidos e órgãos. Com base em sua estrutura e organização, eles podem ser agrupados de diferentes formas, apresentando uma diversidade em sua estrutura, constituindo basicamente de uma tripla hélice composta de três cadeias (Figura 4) (GELSE; POSCHL; AIGNER, 2003).

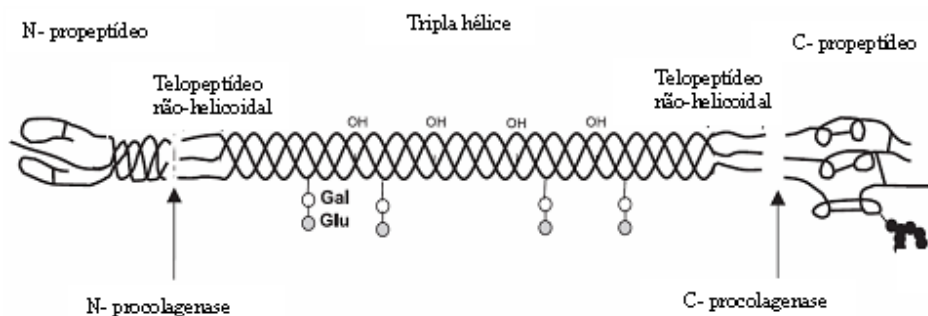


Figura 4 Representação da estrutura fibrilar do colágeno

Fonte: Adaptado de Gelse, Poschl e Aigner (2003)

Cada molécula de colágeno é composta por três cadeias de polipeptídeos. Essas cadeias se organizam na forma de uma hélice, que se estabilizam por ligações de hidrogênio. Tecidos ricos em colágeno fibroso, como pele e tendões são geralmente usados para extrair colágeno, sendo este utilizado em diversas

aplicações biomédicas e na produção de gelatinas, cola, fertilizantes e artefatos de couro. Cerca de 30% do teor de proteína total dos vertebrados são formados por essa proteína fibrosa (MEYER; MUHLBACH; HARZER, 2005).

Atualmente a indústria de couro utiliza grande quantidade de pele animal em sua cadeia produtiva, este material é composto principalmente por colágeno, que contém grande quantidade de N na forma orgânica, o que tem despertado grande interesse em sua utilização como fertilizantes, sendo uma alternativa interessante devido à grande quantidade de resíduos sólidos gerados durante o processamento da pele em couro, se caracterizando como uma destinação viável e contribuindo na proteção ao meio ambiente (NOGUEIRA et al., 2010a).

Em estudos preliminares, o resíduo de couro *wet blue* previamente submetido à extração de Cr, o colágeno, foi testado como fonte de N para o capim-elefante (*Pennisetum purpureum Schumach. cv. Napier*) e mostrou-se como uma boa alternativa de fonte nitrogenada para o crescimento dessa cultura. Outra conclusão importante foi que o resíduo de couro *wet blue* (sem extração de Cr) não disponibilizou N durante o cultivo de capim elefante (OLIVEIRA et al., 2008). Isso mostra que a extração do Cr utilizando-se o processo patenteado por UFLA (2004) é fundamental para o uso do rejeito de couro como fonte nitrogenada na agricultura.

Mais recentemente Nogueira et al. (2010a) realizaram um trabalho com o objetivo de obter um melhor aproveitamento do colágeno proveniente do tratamento de rejeitos da indústria do couro, enriquecendo-o com fósforo (P) e potássio (K) minerais, visando produzir formulações  $N_{\text{colágeno}}PK$ . Nesse novo fertilizante, a fonte de N utilizada para a montagem da formulação foi o colágeno. Estudos dos processos de adsorção para P e K no colágeno foram realizados para verificar a capacidade de adsorção desse material e, conseqüentemente, o preparo de formulações NPK na proporção exigida pela

cultura. Assim, objetivou-se também avaliar, em casa de vegetação, a efetividade do colágeno (enriquecido com P e K) no suprimento de nutrientes para plantas de arroz em solo representativo do Brasil. Nogueira et al. (2010a) verificaram que a incorporação de P e K mostrou-se como uma interessante alternativa para o uso desse material como fertilizante  $N_{\text{colágeno}}PK$ , uma vez que a capacidade de adsorção obtida permite a formulação de fertilizantes com concentrações de N, P e K adequadas para as culturas, proporcionando de maneira geral, rendimentos de arroz e teores de N, P e K nas partes vegetativas e grãos equivalentes e, em alguns casos, superiores aos obtidos com uréia e formulações NPK comercial, que foram seus tratamentos comparativos. Em função desses resultados, foi feita uma patente referente ao processo de obtenção de um fertilizante NPK de liberação lenta através da incorporação de P e K minerais aos rejeitos de couro tratados (após extração de Cr). A patente foi intitulada pela UFLA (2009) “Reciclagem de rejeitos de couro contendo cromo: incorporação de fósforo e potássio para a produção de um fertilizante NPK com liberação lenta de macronutrientes após a retirada do cromo (INPI ; Processo patentado Br. n. PI PI1000015-1). Outros resultados encontrados por Nogueira et al. (2010b) foram obtidos de um estudo da lixiviação de P, K e Cr do colágeno em Latossolo Vermelho distrófico. Nos ensaios de lixiviação para P, K e Cr do colágeno no Latossolo Vermelho, foi verificada baixa movimentação de P e Cr, uma vez que esses elementos tendem a ficar mais fortemente retidos nos coloides do solo. O contrário foi observado para o K, em função da baixa capacidade de troca catiônica (CTC) do solo, que ajuda a entender a maior lixiviação desse elemento.

Os resultados de pesquisas com colágeno na agricultura indicam que ele possui os nutrientes exigidos pelas plantas, e que seu emprego é recomendável em capim elefante (OLIVEIRA et al., 2008), feijão (LIMA et al., 2010), arroz (NOGUEIRA et al., 2010a) e pimenta (FURTINI et al., 2010). Além de fornecer

nutrientes, sua característica orgânica melhora ao longo do tempo, conforme Tamanini et al. (2008), a capacidade de armazenamento e de infiltração da água no solo, aumentando a resistência dos agregados e reduzindo a erosão, facilitando a penetração das raízes e a vida microbiana.

Assim, o aproveitamento do colágeno em culturas pode ser uma alternativa viável para diminuição dos custos com fertilizantes minerais, devido aos teores de elementos essenciais.

Além disso, pode atuar também como condicionador de solo devido à sua elevada carga orgânica. De forma geral, devido à baixa relação C:N, o colágeno pode fornecer N para plantas em quantidades proporcionais às doses aplicadas em virtude da adequada mineralização do N orgânico (OLIVEIRA et al., 2008).

Nota-se que até o momento, os efeitos da aplicação do colágeno no solo e na planta foram consolidados somente em casa de vegetação e precisam ser estudados no Brasil, em nível de campo, pois isso irá garantir avanços no conhecimento e maiores informações sobre o tema.

## **2.5 Cromo (Cr)**

O Cr é encontrado naturalmente em solos e águas, sendo utilizado em diversas aplicações industriais como na galvanização, na preservação da madeira, na fabricação de corantes, tintas e papel, no refino do petróleo, no curtimento de couros, entre outras aplicações (GUPTA; RASTOGI; NAYAK, 2010), tendo sua produção aumentada significativamente, sendo estimado em 105,4 milhões de toneladas em 2000 (LÓPEZ-LUNA et al., 2009).

O Cr pode existir em seis estados de oxidação, como a maioria dos metais de transição, mas na maioria das condições ambientais as espécies

predominantes são de Cr nos estados de oxidação (III) e (VI) (MIRETZKY; CIRELLI, 2010; NDUNG'U et al., 2010).

O Cr (VI) ocorre, geralmente, associado com oxigênio na forma de oxianions como o cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) ou dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) e o Cr (III) é encontrado, principalmente, ligado à matéria orgânica no solo e em ambientes aquáticos na forma do cátion  $\text{Cr}^{3+}$  (SHANKER et al., 2005).

O Cr é obtido a partir da cromita, um minério utilizado para produção de sal de cromato ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ) para aplicações industriais diversas (ELZINGA; CIRMO, 2010). Cromita é uma mistura sólida de  $\text{MgO}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{FeO}$   $\text{CrO}_3$ ,  $\text{MgO}$   $\text{CrO}_3$  e spinélios de  $\text{MgO}$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Este mineral contém entre 40% e 50% de óxido de Cr ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). O cromato de sódio é um sólido amarelo, muito solúvel em água, e um agente oxidante forte. É um produto químico de base intermediária, a partir da qual todos os outros compostos de Cr são produzidos. Atualmente, existem mais de 70 compostos de cromo comercial em uso. No entanto, apenas alguns destes compostos são produzidos em grandes quantidades, como o cromato e dicromato de sódio, cromato e dicromato de potássio, ácido crômico, óxido de cromo e sulfato básico de cromo (DETTMER et al., 2010b).

## 2.6 Toxicologia do cromo

Desde que traços de Cr hexavalente foram encontrados em produtos de couro pela primeira vez em 1994, numerosos trabalhos têm sido feitos para compreender a formação do Cr (VI), sendo observado que essa presença de Cr (VI) está intimamente relacionada às condições de processamento e acabamento, assim como a disposição do couro residual (GONG et al., 2010).

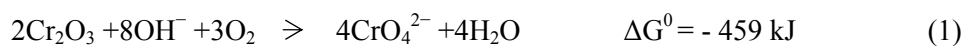
Essa conversão pode ser associada principalmente à instabilidade química do Cr (III) no couro, sendo comprovado após seu envelhecimento, havendo a formação de Cr (VI), que pode ser devido a diversas formas de



coordenação do Cr (III) ao couro (livre, mono ou multi coordenado) (GONG et al., 2010).

Naturalmente, o Cr se apresenta na forma trivalente ( $\text{Cr}^{+3}$ ), e sua conversão de Cr (III) a Cr (VI) geralmente não é termodinamicamente favorável em condições ambientais naturais, exceto sob condições de oxidação tais como os fornecidos por altos níveis de dióxido de manganês no solo (STERN et al., 2010).

Mas essa possibilidade existe como demonstrado por Kolomaznik et al. (2008) que, na presença de oxidantes a probabilidade da oxidação espontânea do Cr (III) a Cr (VI) é favorável de acordo com a energia livre de Gibbs, tanto em meios básicos (equação 1) quanto ácidos (equação 2). Os valores negativos em ambas as funções termodinâmicas prova essa possibilidade de oxidação espontânea dentro de uma ampla faixa de pH.



O Cr (III) é um cátion relativamente insolúvel, sendo um elemento essencial aos seres vivos, pois está envolvido no metabolismo de carboidratos e lipídios (NDUNG'U et al., 2010). Porém, o Cr no estado de oxidação (VI) é um ânion que apresenta maior solubilidade e mobilidade no solo e nos sistemas aquáticos, sendo muitas vezes mais tóxico, mutagênico e carcinogênico que o Cr (III) (ZHANG; WANG; MA, 2010). Estudos mostram que um dos fatores que contribui para esta elevada toxicidade seja a grande habilidade do Cr (VI) em penetrar nas células humanas e, que os produtos de sua redução são responsáveis pelos efeitos patogênicos, como reações alérgicas, úlceras de pele, perfurações nas superfícies respiratórias, afetando também rins e trato urinário, sendo relacionado com alguns casos de neoplasias (KOLOMAZNIK et al., 2008).

A contaminação do solo e lençol freático devido ao uso de Cr em diferentes atividades industriais tornou-se uma fonte de grande preocupação para cientistas na última década, devido à contaminação vegetal e animal (SHANKER et al., 2005).

É relatado que Cr (III) pode ser oxidado a Cr (VI) em solos na presença de óxido de manganês, como é mostrado pela Figura 5 (BARTLETT, 1991). Há um interesse ambiental muito grande na conversão do Cr (VI) à sua forma atóxica, Cr (III). Elementos ferrosos, sulfetos e matéria orgânica podem transformar Cr (VI) em Cr (III), fornecendo obstáculos para distribuição e dissolução do Cr (VI). Entretanto, Mn (IV) é a única forma oxidante natural capaz de catalisar o processo inverso, de Cr (III) a Cr (VI) (NDUNG'U et al., 2010).

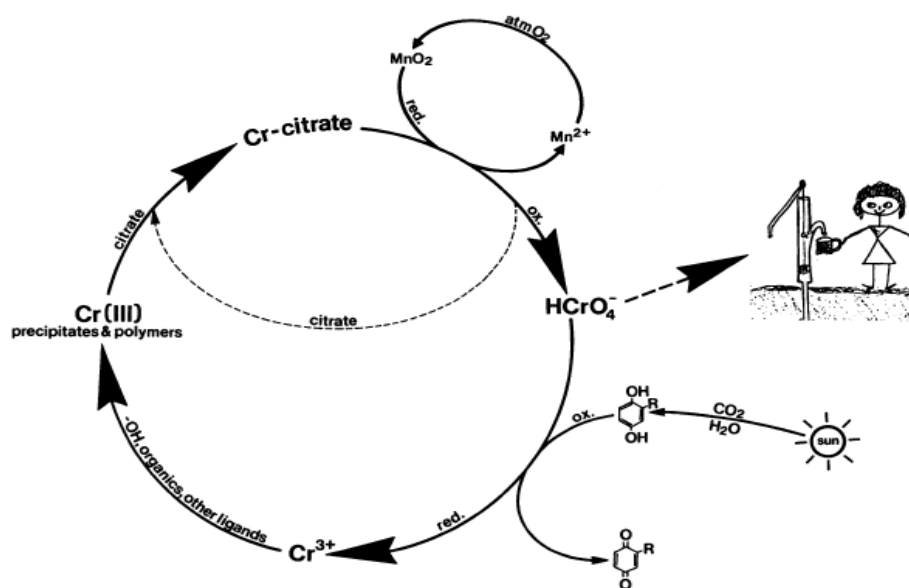


Figura 5 Representação esquemática do ciclo do cromo no solo e água  
Fonte: Bartlett (1991)

Assim, o acúmulo constante no solo de Cr (III) associado a determinadas condições, como a presença dessas formas de manganês oxidadas, Mn (III) e Mn (IV), podem promover a sua oxidação para formas hexavalentes (MILACIC; STUPAR, 1995) de alta solubilidade e mobilidade, que são tóxicas e mutagênicas para os animais superiores, plantas e microrganismos.

Entretanto, essa oxidação pode ser lenta e em pequenas quantidades quando o Cr (III) é adicionado ao solo via lodo de curtume ou juntamente com uma fonte de matéria orgânica (AQUINO NETO; CAMARGO, 2000; JAHNEL; CARDOSO; DIAS, 1999). Aquino Neto e Camargo (2000) verificaram a formação de Cr (VI) no Latossolo Roxo, que recebeu 148, 296 e 444 mg kg<sup>-1</sup> de Cr (III) na forma CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O. Quando as mesmas quantidades de Cr (III) foram aplicadas via lodo de curtume não houve formação de Cr (VI). Segundo os autores, isso pode estar ligado ao fato de o Cr (III) encontrar-se em formas insolúveis ou complexadas com as proteínas provenientes das peles. O Cr (III), quando adicionado juntamente com uma fonte de matéria orgânica pode ter seu efeito tóxico reduzido. Segundo Jahnel et al. (1999) a aplicação de 50 mg kg<sup>-1</sup> de Cr (III) na forma de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> a uma amostra de solo argiloso reduziu o número de bactérias totais do solo em relação à testemunha (apenas solo). Quando a mesma quantidade foi aplicada juntamente com bagaço de cana (10 g kg<sup>-1</sup>) e composto orgânico (30 g kg<sup>-1</sup>), essa redução não foi observada. De acordo com os autores, a presença simultânea de bagaço de cana e de composto diminui o efeito prejudicial do Cr (III), por favorecer o crescimento de maior número de microrganismos, ou por diminuir a disponibilidade de Cr (III) em função do aumento da capacidade de troca catiônica e/ou pela formação de complexos de cromo com a matéria orgânica.

## 2.7 Absorção de cromo pelas plantas

Elementos traço como cádmio, cobre, chumbo, cromo e mercúrio são os principais poluentes ambientais, particularmente em áreas com elevada ação antrópica. O acúmulo desses metais no solo é de grande preocupação para a produção agrícola, devido aos seus efeitos adversos interferindo no crescimento de culturas devido à sua fitotoxicidade, na segurança alimentar, nos organismos do solo e no meio ambiente (NAGAJYOTI; LEE; SREEKANTH, 2010).

As plantas são geralmente sensíveis, tanto a deficiência quanto ao excesso de alguns elementos traço, sendo alguns elementos essenciais para seu crescimento como cobre, ferro, manganês e zinco, em pequenas quantidades, enquanto os mesmos em maiores concentrações são fortemente tóxicos. A toxicidade dos elementos traço nas plantas varia de acordo com a espécie de planta, de metais específicos, da concentração, da forma química, da composição do solo e de seu pH. Plantas que crescem em solos contaminados por metais pesados, na forma biodisponível e em níveis excessivos, podem sofrer alterações em seu metabolismo, na sua taxa de crescimento, na produção de biomassa e na acumulação do metal afetando seus processos fisiológicos e biológicos. É destacada a contaminação principalmente por zinco, cádmio, cobre, mercúrio, cromo, chumbo, arsênio, níquel, cobalto, manganês e ferro (NAGAJYOTI; LEE; SREEKANTH, 2010).

Apesar de essencial para humanos e animais no metabolismo da glicose, não há evidências de que o Cr tenha alguma função fisiológica nas plantas. Entretanto, Hossner et al. (1998) apontam estudos que indicam que pequenas concentrações do metal (cerca de 1  $\mu\text{M}$ ) podem estimular o crescimento dos vegetais. O Cr é tóxico para a maioria das culturas em níveis que variam de 0,5 a 5,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$  em solução nutritiva, e de 5 a 100  $\mu\text{g g}^{-1}$  em solos (HOSSNER et al., 1998). O impacto da contaminação por Cr na fisiologia das plantas depende da

especação do metal, que é responsável pela mobilidade, absorção, translocação e posterior toxicidade devido à acumulação. O excesso de Cr nas plantas pode provocar inibição no crescimento da planta e da raiz, clorose nas folhas, desequilíbrio nutricional, indução de estresse oxidativo pela produção de espécies ativas de oxigênio, alterações na germinação das sementes, inibição enzimática e mutagênese, afetando seu crescimento e desenvolvimento, sendo esses processos essenciais à vida e à propagação da espécie (SHANKER et al., 2005; YADAV, 2010).

O Cr parece ser mais tóxico para as raízes do que para a parte aérea, resultando em intensa redução do crescimento radicular. Os sintomas iniciais de toxidez são murchamento severo e clorose nas folhas novas. Devido à semelhança do Cr com alguns elementos essenciais ele pode afetar a nutrição mineral das plantas, sendo o caminho do Cr (VI) realizado por meio de um transporte ativo envolvendo transportadores aniônicos essenciais, tais como o sulfato, Fe, S e P (HOSSNER et al., 1998).

Shanker et al. (2005) também reforçam que pelo fato do Cr não ser essencial para o desenvolvimento das plantas, as mesmas não possuem um sistema de transporte específico para o Cr. Conforme os autores, a absorção de Cr se dá através de carreadores próprios para os elementos essenciais. Sabe-se que Fe, S e P competem com o Cr por sítios de ligação (SHANKER et al., 2005). Assim como os efeitos de toxicidade nas plantas, a absorção, a translocação e o acúmulo de Cr dependem da valência do metal.

A maior parte das pesquisas mostra que o Cr é acumulado principalmente nas raízes, sendo uma pequena parte translocada para os órgãos aéreos (HOSSNER et al., 1998; SHANKER et al., 2005). Isso se deve à imobilização do Cr nos vacúolos das células radiculares, reduzindo seus efeitos tóxicos, o que pode ser uma resposta natural da planta à toxidez (SHANKER et al., 2005). Em altas concentrações de Cr, a redução do crescimento da raiz pode

ser devido ao seu colapso e posterior incapacidade de absorver água do meio. Efeitos adversos no crescimento da parte aérea da planta também podem ser devidos principalmente à redução do sistema radicular, levando a uma deficiência no transporte de nutrientes e água para as partes aéreas. Um efeito significativo também é observado na germinação das sementes, nas funções enzimáticas e cloroplastos podendo alterar também o processo de fotossíntese (NAGAJYOTI; LEE; SREEKANTH, 2010; PANDA; CHOUDHURY, 2005). O transporte de Cr para a parte aérea da planta pode ter um impacto direto sobre a produção de biomassa e altura de plantas. O desenvolvimento da parte aérea e o número total de folhas determinam o rendimento de culturas no crescimento característico da folha servindo como bioindicadores adequados de poluição por metais pesados e na seleção de espécies resistentes.

### **3 MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1 Colágeno**

O processo de extração do cromo (Processo patenteado PI0402905-4 - Instituto Nacional de Propriedade Intelectual) de serragem e aparas cromadas gera um resíduo sólido rico em colágeno o qual foi utilizado no experimento. Esse resíduo é denominado apenas de colágeno .

##### **3.1.1 Caracterização química e física do colágeno**

O colágeno foi submetido às análises físico-químicas conforme metodologia oficial da USEPA 3051A (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA, 1998), quanto ao teor de nutrientes e quanto ao teor de elementos-traço. Os elementos analisados foram: N, P, K, Ca, Mg, S, B, Cu, Fe, Mn, Zn, Ni, Cd, Cr e Pb. O P foi determinado por colorimetria, o K por fotometria de chama (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997) e os demais elementos por espectrofotometria de absorção atômica com chama de ar-acetileno. Para análise do teor de N, as amostras foram submetidas à digestão com ácido sulfúrico e, posteriormente, analisadas pelo método Kjeldahl, como descrito por Malavolta, Vitti e Oliveira (1997).

Na extração segundo o método 3051A da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), cerca de 1 g de resíduo foi digerido por 10 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado em frascos de Teflon® PTFE (por cerca de 12 horas). Em seguida ficou à pressão de 0,76 MPa durante 10 minutos em forno de microondas, marca CEM, modelo Mars 5. A temperatura alcançada a esta pressão é de aproximadamente 175°C. No extrato obtido, foi adicionado mais 10

mL de água bidestilada, sendo posteriormente filtrado para proceder à análise multielementar, baseado na metodologia descrita pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1998). Em todos os extratos, foi feita a filtragem em papel de filtro Whatman 42 e foi efetuada a quantificação dos metais por espectrofotometria de absorção atômica em chama de ar-acetileno. O equipamento utilizado foi o AAnalyst 800 da Perkin Elmer.

Foi realizado também no colágeno, testes de retenção de água (CRA) que se caracteriza na quantidade de água que permanece em uma amostra depois de ter sido umedecida até a saturação e deixada em condições para que a água dos macroporos escoe pela força da gravidade (KIEHL, 1998). O procedimento foi feito da seguinte forma: foram pesados 2 g do resíduo seco, em seguida, foram acondicionados em funil de vidro com filtro de papel sobre um erlenmeyer de 100 mL. Adicionaram-se em cada funil 40 mL de água destilada, de modo gradual. Foram realizadas três repetições para a amostra de colágeno. A seguir, a amostra permaneceu em repouso por 24 horas para a drenagem da água em excesso, ou seja, não adsorvida ao material. Após esse período, foi adicionado novamente a água que foi drenada sobre a amostra e deixando em repouso por mais 12 horas. Decorrido esse período, foi calculada a CRA em função da seguinte equação:

$$\text{CRA (\%)} = \frac{40 - \text{VA (mL)}}{\text{peso do material (g)}} \times 100$$

Onde:

40 = Volume de água destilada adicionada à amostra.

VA = Volume de água drenada no funil (mL).

Peso do material (solo ou resíduo) = 2,0 g

Adaptado de Kiehl (1998) e Shriver e Atkins (2003)



### **3.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)**

O rejeito de couro *wet blue* e o colágeno foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho (Digilab Excalibur, série FTS 3000), para a identificação de grupos funcionais do material colagênico.

### **3.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS)**

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

## **3.2 Caracterização da área experimental**

O estudo consta de experimento *em campo* o qual foi conduzido em área agrícola de uma Fazenda localizada no município de Luminárias em Minas Gerais (MG) (Figura 6), sendo que a planta teste utilizada foi o híbrido *Eucalyptus urophylla x grandis* (mudas de eucalipto já implantadas com cerca de 6 meses), que recebeu o colágeno. A área experimental foi avaliada no período de fevereiro de 2008 a maio de 2010. As análises laboratoriais do experimento de campo (resíduo, solo e planta) foram realizadas no laboratório CAPQ do Departamento de Química e no Departamento de Ciência do Solo, ambos da Universidade Federal de Lavras.

Foram coletadas, antes da aplicação dos tratamentos, amostras da camada superficial (0–0,2 m) do solo da área experimental classificado como

Latossolo Vermelho-Escuro, distrófico típico, textura argilosa (EMBRAPA, 2006). As análises químicas foram realizadas segundo metodologia descrita pela EMBRAPA (1999), granulometrias conforme Camargo et al. (1986) e para classificação do solo segundo EMBRAPA (2006).

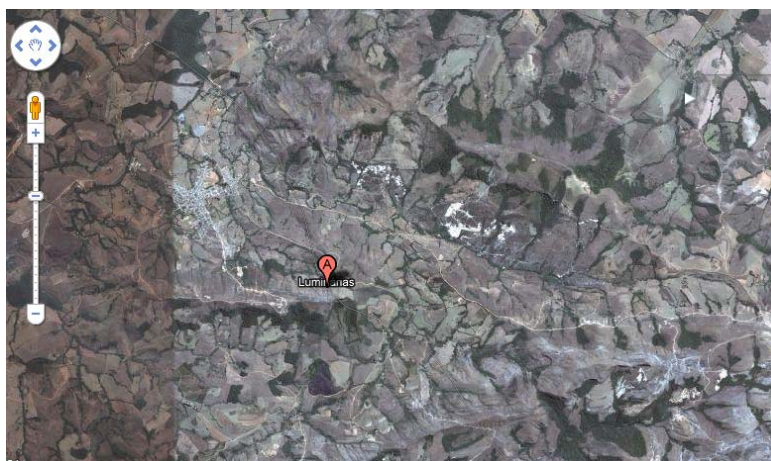


Figura 6 Localização geográfica da região de realização do estudo com híbrido *Eucalyptus urophylla x grandis*  
Fonte: Google... (2011)

### 3.3 Delineamento experimental e tratamentos

O delineamento experimental foi em blocos casualizados (três blocos), com quatro repetições. Foram empregados seis tratamentos que podem ser vistos na Tabela 3. Além das quatro doses de colágeno (0, 30, 60 e 90 kg ha<sup>-1</sup>) foram utilizados como comparativos dois tratamentos, que estatisticamente são chamados de adicionais. São eles as dosagens de N parceladas de uréia + cobertura (30 kg ha<sup>-1</sup>) e colágeno + cobertura (30 kg ha<sup>-1</sup>). A inclusão de um ou mais tratamentos adicionais é uma prática bastante comum, e esses tratamentos servem como referência (padrão) para avaliação dos demais e para a obtenção de informações complementares (YASSIN; MORAIS; MUNIZ, 2002).

Assim, o experimento constou de 3 blocos, 4 repetições e 6 tratamentos, totalizando 72 parcelas experimentais.

O tratamento T2 corresponde à dose total de N recomendada para alta produtividade de eucalipto, sendo considerado no cálculo da dose o teor de N total do colágeno (15% - 150 g kg<sup>-1</sup> de N). Os tratamentos T3 e T4 visam verificar o aporte de sais e N, os quais podem sofrer lixiviação no perfil do solo em decorrência das chuvas. O tratamento (T6), com uréia, será utilizado em comparações com os tratamentos que receberam o colágeno e na determinação da eficiência agrônômica desse material.

Tabela 3 Descrição dos tratamentos

<b>Doses de N kg ha<sup>-1</sup></b>	<b>Descrição</b>
0	Controle; sem adubo nitrogenado mineral e sem colágeno sendo utilizada como referência.
30 (colágeno)	Dose de N vindo do colágeno equivalente a 30 kg ha <sup>-1</sup> de nitrogênio mineral (200 g/planta de colágeno).
60 (colágeno)	Dose de N vindo do colágeno equivalente a 60 kg ha <sup>-1</sup> de nitrogênio mineral (400 g/planta de colágeno).
90 (colágeno)	Dose de N vindo do colágeno equivalente a 90 kg ha <sup>-1</sup> de nitrogênio mineral (600 g/planta de colágeno).
30 (colágeno + cobertura)	Mesma dose de N do tratamento T2 (30 kg ha <sup>-1</sup> - 200 g/planta de colágeno) na adubação de cobertura, tal como feito para todos os tratamentos e outros 30 kg ha <sup>-1</sup> na época de início das chuvas.
30 (uréia + cobertura)	Amostras com a adubação convencional de eucalipto correspondendo a aplicação de a 30 kg ha <sup>-1</sup> de nitrogênio (uréia - 66,6 g/planta- 2 x 33,33), a qual foi parcelada em duas vezes.

As parcelas apresentavam um tamanho de 3 x 2 m. Os tratos culturais foram feitos sempre que necessário objetivando conduzir a cultura de maneira adequada. Foi realizada uma adubação de base quando do transplântio das mudas com Superfosfato Simples para fornecimento de fósforo (P) na quantidade de 200 g/planta.

Foi realizado no dia da aplicação de colágeno (mudas com dois meses) o fornecimento de B e Zn na forma de ácido bórico e sulfato de zinco (1% de B - 5,8 g/planta e 1% de Zn, 5 g/planta). Foi aplicado também K, na forma de KCl visando fornecer 20 g planta<sup>-1</sup> de K<sub>2</sub>O, o que correspondeu 33,3 g planta<sup>-1</sup> de KCl.

Realizou-se coleta de solo para adubação de cobertura e coleta de água em vários pontos do sítio. Em função da análise de solo, no início das chuvas (out/nov de 2008) foi aplicada novamente essa mesma quantidade de K para a realização da adubação de cobertura bem como o fornecimento de Ca, Mg, P e micronutrientes. Foram usados o Yoorim master (300g/cova), KCl (54 g/cova), uréia no T2 (35 g/cova) conforme Barros e Novaes (1999) e aplicação de colágeno no T5 (200g/cova).

### **3.4 Coleta de dados**

#### **3.4.1 Crescimento em altura e diâmetro à altura do peito (DAP)**

A avaliação do crescimento das plantas de eucalipto foi efetuada considerando-se a altura das plantas de eucalipto, realizada por meio da mensuração da parte aérea dos indivíduos componentes de cada parcela, isto é, da parte do caule rente ao solo até a extremidade superior. No início do experimento foi utilizada uma régua métrica de um metro e os resultados expressos em centímetros. Quando as plantas estavam mais altas (acima de 2,5 m) foi utilizado um instrumento para medição das mesmas, chamado Blume Leiss. Foram efetuadas um total de 15 medições de altura da planta.

Assim como a altura, o diâmetro é uma variável imprescindível, pois através dele calcula-se o volume. Desse modo, a partir da 10ª medição das plantas (referente à altura - abril de 2009) foram tomadas também medidas dos

diâmetros das árvores de eucalipto, num total de 6 medições. O diâmetro foram tomados à altura do peito, convencionado como sendo a 1,30 m, simbolizados por DAP (diâmetro à altura do peito).

### **3.4.2 Análise de água e fertilidade do solo**

As amostras de solo foram retiradas antes da montagem do ensaio, por ocasião da 1ª e 2ª coleta com trado calador, compreendendo 4 subamostras da camada superficial (0-20 cm). Nessas amostras, conforme métodos descritos por Tedesco et al. (1995), foram realizadas as análises de fertilidade (pH, Al, H+Al, Ca, Mg, K, P, P-rem, MO, Zn, Cu, Fe e Mn). Tais análises foram feitas conforme métodos propostos pela EMBRAPA (1997).

A fitodisponibilidade do Cr foi determinada através de dois extratores químicos. Foi usado o Mehlich-1. A extração por esse método indica a fração de metais mais fortemente ligados à fase sólida do solo, mas, ainda assim, biodisponíveis (FILIPPO; RIBEIRO, 1997). Usou-se também o USEPA 3051A que é o método considerado como procedimento oficial nos EUA para determinação de elementos-traço poluentes em solos, adubos e outros materiais. É uma medida semi-total do teor de metais pesados em solos. Este método extrai o teor máximo potencialmente biodisponível de um dado metal em uma condição extrema, visto que nem todo o material é dissolvido (USEPA, 1998).

#### ***Mehlich-1***

Colocaram-se 10 g de solo em Erlenmeyer de 125 mL e adicionaram-se 100 mL da solução extratora constituída por 0,0125 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,05 molL<sup>-1</sup> de HCl. A solução foi agitada por 5 minutos. Esta extração indica a fração de metais mais fortemente ligados à fase sólida do solo, mas, ainda assim, biodisponíveis (FILIPPO; RIBEIRO, 1997).

### ***USEPA 3051A***

Utilizada a mesma metodologia descrita no item 3.1.1, entretanto, onde se lê resíduo, lê-se solo.

A agitação das amostras pelo extrator Mehlich-1 foi realizada em agitador horizontal. Em todos os extratos, foi feita a filtragem em papel de filtro Whatman 42 e foi efetuada a quantificação do Cr por espectrofotometria de absorção atômica em chama de ar-acetileno. O equipamento utilizado foi o AAnalyst 800 da Perkin Elmer.

Na extração segundo o método 3051A da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), as amostras de solo, após serem passadas em peneira de 2 mm (TFSA- terra fina seca ao ar), foram trituradas com auxílio de gral e pistilo de ágata até passarem inteiramente por uma peneira descartável de nylon de 0,15 mm de abertura.

Análises da água do local do experimento e redondezas foram realizadas para monitoramento dos teores de Cr.

### **3.4.3 Teores foliares de nutrientes e Cr**

A diagnose foliar tem as seguintes aplicações: avaliar o estado nutricional, identificar deficiências e distúrbios nutricionais, avaliar a necessidade de adubos e ajustar os programas de adubação. Para isso, as folhas que foram coletadas foram as duas primeiras completamente desenvolvidas (3<sup>o</sup> ou 4<sup>o</sup> par de folhas) de ramos situados no terço superior da copa da árvore (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997). As amostras foram lavadas em água destilada e deionizada, levadas a secar até atingir peso constante em estufa de circulação forçada de ar a 60°C, pesadas, moídas e submetidas à digestão nitroperclórica em bloco digestor para determinação do teor de macro e micronutrientes e Cr no extrato resultante.

A digestão nitro-perclórica foi feita em bloco digestor com capacidade para 40 tubos de ensaio. Em cada tubo foi adicionado cerca de 1 g de material vegetal juntamente com 6 ml da solução de  $\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$  na proporção de 1:2. Antes do aquecimento do bloco, as amostras com a solução ácida permaneceram em repouso durante aproximadamente 4 horas para uma pré-digestão. Passado este prazo, o bloco foi ligado e a temperatura foi aumentada gradativamente até atingir  $190^\circ\text{C}$ . Ao ficar incolor e restarem cerca de 2 ml de extrato, a digestão foi finalizada. Após esfriarem, os extratos foram diluídos com água destilada a 16 ml e filtrados em papel de filtro Whatman 40. O extrato obtido desta filtração foi então utilizado para a determinação de Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, e Cr em espectrofotômetro de absorção atômica, de P em colorímetro, de S em turbidímetro e de K em fotômetro de chama. Para análise do teor de N, as amostras foram submetidas à digestão com ácido sulfúrico e, posteriormente, analisadas pelo método Kjeldahl, como descrito por Malavolta, Vitti e Oliveira (1997).

A avaliação do colágeno também foi feita pelo Índice de Eficiência Agronômica, que representa os teores absorvidos do nutriente comparado (N, no caso) com a fonte padrão (uréia) e o controle (sem adubação), conforme a fórmula a seguir:

$$\text{IEA (\%)} = \frac{\text{Teor (colágeno- doses)} - \text{Teor (controle)}}{\text{Teor (fonte padrão-uréia)} - \text{Teor (controle)}}$$

Em função de parâmetros como eficiência agronômica, teores de nutrientes e contaminantes no solo, na planta, crescimento em altura e diâmetro, além de outros parâmetros de interesse, a viabilidade de utilização do colágeno como fonte eficiente no fornecimento de nutrientes sem risco de contaminação do sistema solo-planta pode ser avaliada.

Por fim, os resultados obtidos nos cultivos referentes aos dados de crescimento, teores de nutrientes e de Cr foram submetidos à análise de variância. Para a análise de variância, foram realizadas duas análises separadas, sendo uma para os tratamentos com as doses do colágeno e outra para os tratamentos adicionais. Como os tratamentos adicionais haviam sido casualizados juntamente com os fatoriais, as duas estimativas dos resíduos foram agrupadas para a formação de um único resíduo (YASSIN; MORAIS; MUNIZ, 2002). Quando os dados apresentaram diferenças significativas pelo teste F, foram ajustadas as equações de regressão utilizando-se o programa estatístico SISVAR (FERREIRA, 2000), bem como comparações simples entre os tratamentos adicionais.



## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Caracterização química e física do colágeno**

Os resultados referentes ao pH, teor de macro e micronutrientes e elementos traço do colágeno utilizado no experimento do eucalipto são mostrados na Tabela 4. Os teores de P, Mg e S foram considerados baixos nesse resíduo em comparação com os fertilizantes comerciais.

Tabela 4 Caracterização físico-química do resíduo de couro *wet blue* após a extração do cromo (colágeno)

Parâmetro	Limite máximo permitido		
	Unidade <sup>(1)</sup>		(Conforme IN 27)
Sólidos Voláteis	% (m/m)	98,7	conforme declarado*
Carbono orgânico	g de C/kg	481	(mínimo): 15
Nitrogênio Kjeldahl	g de N/kg	150	(mínimo): 5 g /kg
Relação C/N	-	2,6	(máximo): 18
Alumínio	mg de Al/kg	143	conforme declarado*
Arsênio	mg de As/kg	<0,5 <sup>(2)</sup>	20 mg/kg
Boro	mg de B/kg	8,3	conforme declarado*
Cádmio	mg de Cd/kg	<0,5 <sup>(2)</sup>	3 mg/kg
Cálcio	g de Ca/kg	0,80	conforme declarado*
Chumbo	mg de Pb/kg	17,6	150 mg/kg
Cobre	mg de Cu/kg	2,7	conforme declarado*
Cromo	mg de Cr/kg	1015	200 mg/kg
Enxofre	g de S/kg	2,3	conforme declarado*
Ferro	mg de Fe/kg	1183	conforme declarado*
Fósforo	g de P/kg	0,1	conforme declarado*
Magnésio	g de Mg/kg	0,2	conforme declarado*
Manganês	mg de Mn/kg	13,2	conforme declarado*
Mercúrio	mg de Hg/kg	<0,5 <sup>(2)</sup>	1,0 mg/kg
Molibdênio	mg de Mo/kg	<0,5 <sup>(2)</sup>	conforme declarado*
Níquel	mg de Ni/kg	13,2	70 mg/kg
Potássio	mg de K/kg	670	conforme declarado*
Selênio	mg de Se/kg	<0,5 <sup>(2)</sup>	80 mg/kg
Sódio	mg de Na/kg	1065	
Zinco	mg de Zn/kg	13,3	conforme declarado*
Poder de Neutralização (PN)	%CaCO <sub>3</sub> eq.	14,4	
pH (água)	---	7,0	conforme declarado*
Condutividade elétrica	dS/m	312,2	conforme declarado*
Umidade atual	%	7,4	40
Capacidade de troca catiônica (CTC)	cmol kg <sup>-1</sup>	197,0	conforme declarado*

(1) Resultados expressos na amostra em base seca

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

\* sem valor adequado declarado (BRASIL, 2006)

Deve ser destacado o elevado teor de N encontrado no colágeno (150 g kg<sup>-1</sup>) indicando grande potencial para sua utilização como insumo agrícola. Esse potencial também pode ser observado ao se comparar o teor de N do colágeno

(150 g kg<sup>-1</sup>) ao teor de N encontrado em fertilizantes orgânicos comumente utilizados, como esterco de aves (28 g kg<sup>-1</sup>), esterco bovino (16 g kg<sup>-1</sup>), húmus de minhoca (13 g kg<sup>-1</sup>) e resíduo de gelatina (30 g kg<sup>-1</sup>).

O teor de Cr no material (colágeno) após o processo de extração (UFLA, 2004), estava acima dos atuais limites permitidos para uso como fertilizante orgânico estabelecidos na legislação brasileira de 2006 (IN 27). Foi testado esse colágeno com teores de Cr acima do limite estabelecido para utilização como fertilizantes pois, a literatura científica nacional e internacional tem demonstrado que o Cr, quando adicionado ao solo *em quantidades agronômicas por resíduos orgânicos* oriundos do processo de industrialização de peles de animais, não causa danos às plantas, ao solo ou à água. Pelo alto custo dos fertilizantes comerciais, principalmente nitrogenados, o uso dos resíduos orgânicos na agricultura torna-se uma alternativa viável, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental (COSTA et al., 2004). Assim, as restrições quanto ao uso de resíduos contendo quantidades expressivas de contaminantes (entre eles, elementos traço, os quais estão presentes naturalmente em solos, mesmo que não haja perturbação antrópica do ambiente) devem ser revistas com o objetivo de assegurar a viabilidade de utilização como fontes eficientes no fornecimento de nutrientes, sem causar efeitos nocivos ao sistema solo-planta levando em conta a qualidade do produto e a proteção à saúde humana e animal. Assim, a utilização deste resíduo contendo Cr em níveis superiores aos permitidos foi efetuada a fim de comprovação de seu potencial de fornecimento de nutrientes, sem possíveis contaminações do solo, água e planta, se caracterizando por uma maneira mais real às condições brasileiras de produção de fertilizantes. De qualquer forma, os teores de Cr nos fertilizantes em especial “oriundos de resíduos da indústria do couro contendo cromo (sólidos e líquidos)” a serem aplicados ao solo, não devem ser superiores ao limite de **1000**

$mg\ kg^{-1}$ , pois os teores de Cr total no solo podem aumentar ao longo dos cultivos e aplicações sucessivas, implicando em acúmulo desse elemento nos solos.

O valor dos demais metais remanescentes no colágeno que constam na legislação vigente para fertilizante orgânico, atende aos requisitos constantes na mesma, podendo o mesmo ser empregado como fertilizante (Tabela 4). Os valores de sólidos voláteis são elevados, mostrando a elevada carga orgânica presente no mesmo.

O pH em H<sub>2</sub>O encontra-se muito próximo ao ideal para condições de cultivo das plantas. De acordo com Sharma et al. (1997), são admitidos, para uso nas lavouras, materiais com pH em água na faixa de 6 a 8,5.

Um outro parâmetro importante a ser considerado é a capacidade de retenção de água (CRA). Para o colágeno foi observada uma elevada capacidade de absorção e retenção de água, CRA de 183%. No Gráfico 2 são mostrados os resultados obtidos pela cinética de retenção de água, onde foi observada uma capacidade máxima de retenção em aproximadamente 3h. Esses dados sugerem que o colágeno age como uma reserva de água para as plantas se tornando disponível de acordo com a necessidade da cultura, reduzindo o estresse hídrico e os efeitos da estiagem. Ele age aumentando a reserva de água no solo, bem como na retenção dos nutrientes, no equilíbrio da aeração e na estrutura dos solos e dos substratos.

A CRA é um parâmetro de importe para substâncias orgânicas que são adicionadas em solos agrícolas, quanto maior o valor de CRA melhor a qualidade deste material como condicionador de solo. Dessa forma, observa-se que o colágeno tem uma excelente CRA, podendo ser empregado na agricultura por armazenar água no período de maior índice pluviométrico e disponibilizar para as plantas nos períodos de déficit hídrico. Desta maneira, reduz o impacto da seca nas culturas, aperfeiçoa o uso da água, diminui o consumo de água na

irrigação, que por consequência também diminui a lixiviação de nutrientes no perfil do solo.

Considerando o colágeno como um material normalmente rico em grupamentos amina e carboxila, é razoável supor que a capacidade retentora de água da matéria orgânica seja devido à facilidade de formação de ligações de H entre os dipolos elétricos das moléculas de água e aqueles dos referidos grupamentos (SHRIVER; ATKINS, 2003).

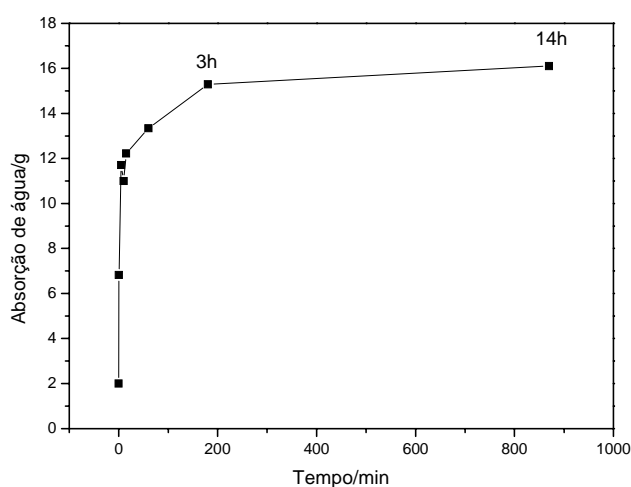


Gráfico 2 Cinética da capacidade máxima de retenção de água para o colágeno

#### 4.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho do resíduo de couro *wet blue* e do colágeno mostram bandas características de materiais colagênicos (Gráfico 3). Os estiramentos em  $1.655$ ,  $1.540$  e  $1.235\text{ cm}^{-1}$  são relativos ao grupamento C=O de amida, em  $3.300\text{ cm}^{-1}$ , relativo ao grupamento O-H e a deformação angular, em  $1.540\text{ cm}^{-1}$ , referente ao N-H, são característicos das proteínas presentes no couro (BAILEY; PAUL; KNOTT, 1998; RENUGOPALAKRISHNAN et al., 1989). Isso mostra que, após o processo de extração para a retirada do Cr, o

material não perde a sua estrutura protéica. As fotografias referentes aos materiais, antes e após o tratamento, são apresentadas também no Gráfico 3. A alteração na coloração mostra claramente o efeito da presença do Cr no material, sendo que, após sua retirada, o material torna-se amarelado, cor característica de material colagênico.

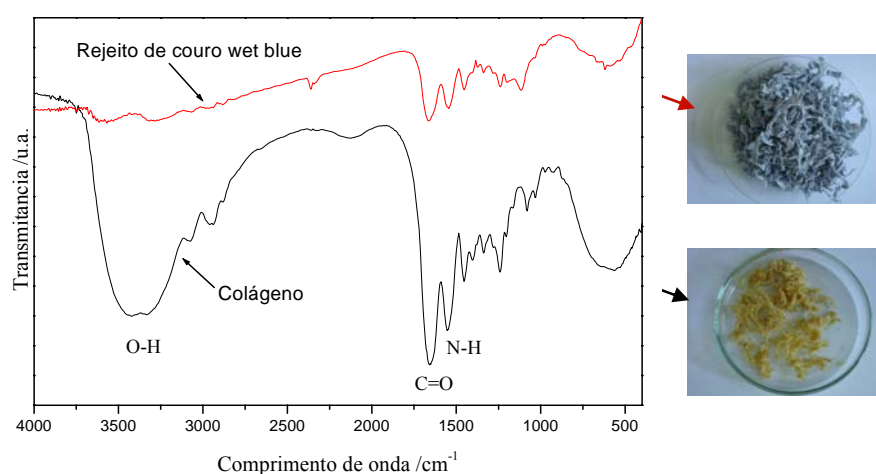


Gráfico 3 Espectro de infravermelho (FTIR) e fotografia dos materiais

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

A morfologia dos materiais foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) antes e após a extração do cromo dos resíduos de couro *wet blue*. No Gráfico 4 observam-se a caracterização do material por MEV e as respectivas análises por EDS.

O couro curtido ao Cr apresenta-se como um material fibroso (Gráfico 4a), o que demonstra que o processo de curtimento altera fortemente a morfologia da proteína, o que poderia explicar sua maior estabilidade. O colágeno apresentou micrografia (Gráfico 4b) semelhante à apresentada por

outros autores, referentes a materiais colagênicos livres de Cr (ESQUIVELA et al., 2005; OSIN et al., 2002), indicando a quebra da estrutura fibrosa do rejeito (couro *wet blue*) pela extração de Cr nesse material. Além disso, as respectivas análises por EDS mostraram um alto teor de Cr no resíduo de couro *wet blue* (Gráfico 4c), porém, após o tratamento para a extração do Cr, o sinal característico desse elemento desapareceu, evidenciando uma redução do teor de Cr (Gráfico 4d).

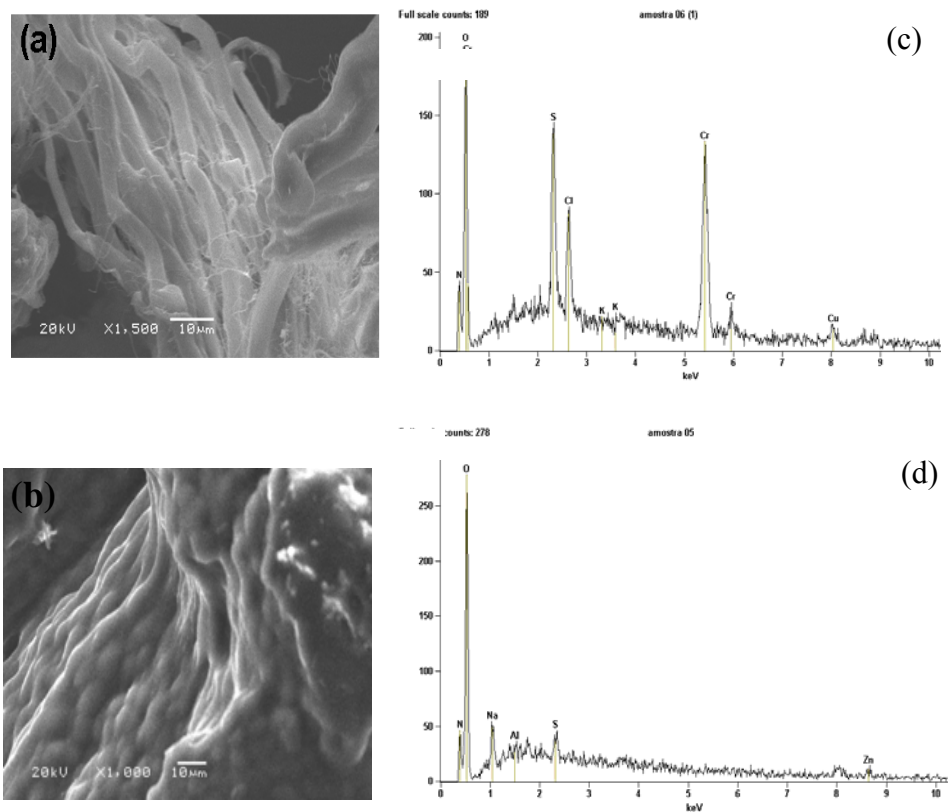


Gráfico 4 Microscopia eletrônica de varredura: (a) couro *wet blue* (b) colágeno (resíduo tratado). Espectros de EDS: (c) couro *wet blue* (alto teor de cromo) (d) colágeno (resíduo tratado)

### 4.3 Crescimento em altura e incremento volumétrico pelo DAP

Todas variáveis de crescimento avaliadas (altura das plantas - Tabela 5 e DAP, diâmetro à altura do peito – Tabela 6) foram afetadas, na maioria das vezes, significativamente, pela aplicação de doses de colágeno X tratamentos comparativos (adicionais) (a 1 ou 5% de significância pelo teste F). Os tratamentos chamados de adicionais, ou seja, que não entraram nas equações de regressão, quando analisados isoladamente, não exerceram efeitos significativos sobre a altura das plantas de eucalipto no período avaliado. Infere-se daí que tanto a uréia (parcelada) como o colágeno (parcelado) podem ser usados em plantações de eucalipto, mostrando mesmo efeito na liberação de N às plantas aos quais foram obtidos pelas diferentes dosagens de N proveniente do colágeno, os quais podem ser vistos nos modelos gerados e mostrados nas Tabelas 5 e 6. O colágeno apresenta algumas vantagens sobre a uréia, quais sejam: pela característica orgânica do colágeno, os nutrientes nele presentes, quando aplicado ao solo, precisam ser mineralizados, pois as plantas não absorvem compostos na forma orgânica, assim, os elementos serão liberados de forma gradual e serão absorvidos de acordo com a fase de desenvolvimento da planta e em função de taxas de mineralização. Além de contribuir com a melhoria da fertilidade dos solos, os resíduos orgânicos contribuem com a melhoria da agregação do solo, da estrutura, da aeração, da drenagem e da capacidade de armazenagem de água do solo.

A reciclagem agrícola tem o grande benefício de transformar um resíduo em um importante insumo agrícola que fornece matéria orgânica e nutriente ao solo, trazendo também vantagens indiretas ao homem e ao meio ambiente. Algumas vantagens são: a redução dos efeitos adversos à saúde causados pela incineração, a diminuição da dependência de fertilizantes químicos e ainda a



melhoria das condições para o balanço do CO<sub>2</sub> pelo incremento da matéria orgânica no solo (OUTWATER, 1994).

Tabela 5 Equações de regressão e coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) referentes aos incrementos em altura de plantas de eucalipto adubadas com colágeno e tratamentos comparativos. x= doses de colágeno; y= altura das plantas

Variável	Equação	R <sup>2</sup>	Adicionais	
			Uréia (2 aplicações)	Colágeno (2 aplicações)
<i>Altura (cm)</i>	<b>Doses do colágeno</b>			
1ª medição	ns	-	44,71 ns	39,13 ns
2ª medição	ns	-	77,42 ns	71,50 ns
3ª medição	y= 86,44 + 0,25x	97,03**	99,75 ns	93,25 ns
4ª medição	y= 91,61 + 0,40x	98,47**	114,00 ns	107,00 ns
5ª medição	y= 97,87 + 0,60x	97,27**	127,75 ns	122,00 ns
6ª medição	y= 112,60 + 0,83x	94,87**	153,83 ns	155,58 ns
7ª medição	y= 126,80 + 2,21x - 0,01x <sup>2</sup>	98,41**	187,92 ns	190,08 ns
8ª medição	y= 182,61 + 3,72x - 0,02 x <sup>2</sup>	99,16**	282,17 ns	288,25 ns
9ª medição	y= 233,51 + 4,65x - 0,03 x <sup>2</sup>	98,97**	378,33 ns	379,42 ns
10ª medição	y= 344,01 + 4,44x - 0,03 x <sup>2</sup>	99,51*	498,25 ns	487,17 ns
11ª medição	y= 389,69 + 5,37x - 0,03 x <sup>2</sup>	99,88**	556,67 ns	560,58 ns
12ª medição	y= 563,75 + 2,68x	96,86**	685,42 ns	679,17 ns
13ª medição	y= 648,56 + 3,70x	97,97**	842,50 ns	776,38 ns
14ª medição	ns		925,50 ns	1113,88 ns
15ª medição	y= 1226,67 + 1,38x	92,68*	1254,17 ns	1266,67 ns

ns: não significativo ao nível de 5% de probabilidade; \*\*, \*: significativo a 1% e 5% de probabilidade, respectivamente

Tabela 6 Equações de regressão e coeficientes de determinação ( $R^2$ ) referentes aos incrementos em diâmetro à altura do peito (DAP) de plantas de eucalipto adubadas com colágeno e tratamentos comparativos.  $x$ = doses de colágeno;  $y$ = DAP das plantas

Variável	Equação	$R^2$	Adicionais	
			Uréia (2 aplicações)	Colágeno (2 aplicações)
<b>DAP (cm)</b>	<b>Doses do colágeno</b>			
1ª medição	$y = 3,42 + 0,01x$	79,64*	4,25 ns	4,48 ns
2ª medição	$y = 4,10 + 0,01x$	62,39*	4,96 ns	5,23 ns
3ª medição	$y = 5,27 + 0,01x$	77,96*	6,20 ns	6,50 ns
4ª medição	$y = 6,70 + 0,01x$	68,25*	7,74 ns	7,94 ns
5ª medição	$y = 8,46 - 0,03x + 0,000428x^2$	76,47*	9,32 ns	9,27 ns
6ª medição	ns	-	10,58 ns	10,83 ns

ns: não significativo ao nível de 5% de probabilidade; \*\*, \*: significativo a 1% e 5% de probabilidade, respectivamente

Para uma melhor visualização dos dados, são ilustrados nos Gráficos 5 e 6 os dados médios de altura das plantas de eucalipto e Gráficos 7 e 8 para diâmetro a altura do peito (DAP). Para o Gráfico 5 ressalta-se que as taxas de crescimento baseados na medição de altura das plantas de eucalipto foram feitas em relação ao tratamento com uréia comercial, sendo este considerado 100%. O mesmo procedimento foi realizado para o DAP (Gráfico 7). De maneira geral, verifica-se até o momento que a taxa de crescimento dos tratamentos onde o colágeno foi aplicado está próxima ou superior ao da aplicação de N mineral na forma de uréia (Gráfico 5). Comportamento semelhante se estende aos resultados de DAP (Gráfico 7), havendo um aumento no fornecimento de N proporcional a dose aplicada.

Nas Figuras 7 e 8 são mostradas fotos do eucalipto no período experimental avaliado.

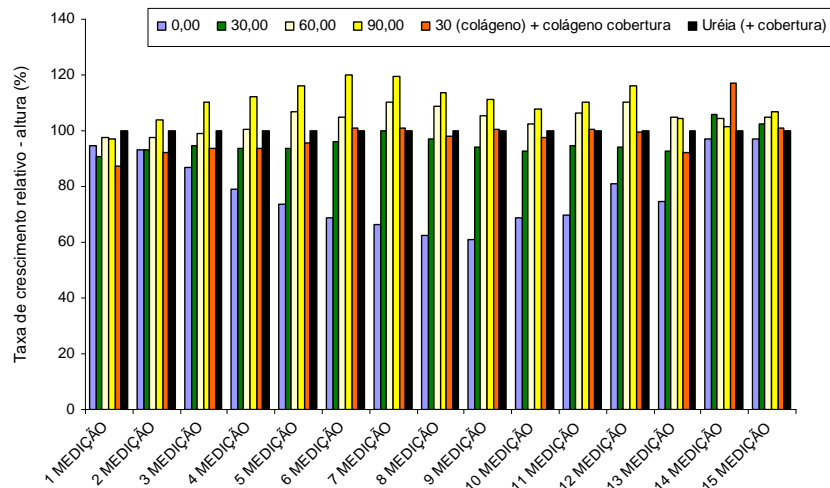


Gráfico 5 Taxa de crescimento relativo (altura) das plantas de eucalipto submetidas a diferentes tratamentos com colágeno em relação à uréia comercial (doses em  $\text{kg ha}^{-1}$ )

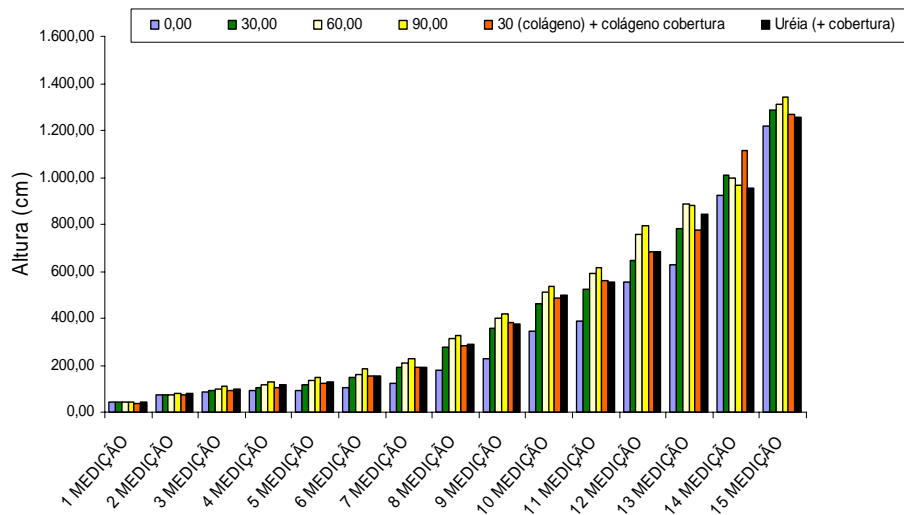


Gráfico 6 Incrementos em altura de plantas de eucalipto adubadas com colágeno e tratamentos comparativos (doses em  $\text{kg ha}^{-1}$ )

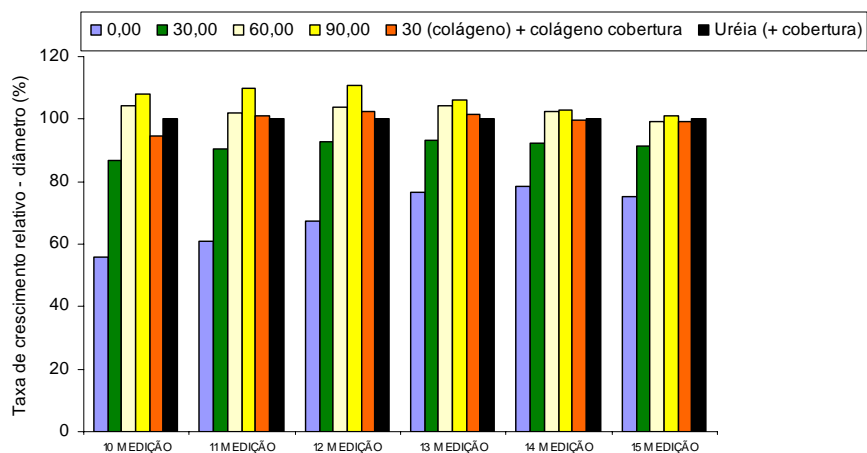


Gráfico 7 Taxa de crescimento relativo (DAP - diâmetro a altura do peito) das plantas de eucalipto submetidas a diferentes tratamentos com colágeno em relação à uréia comercial (doses em kg ha<sup>-1</sup>)

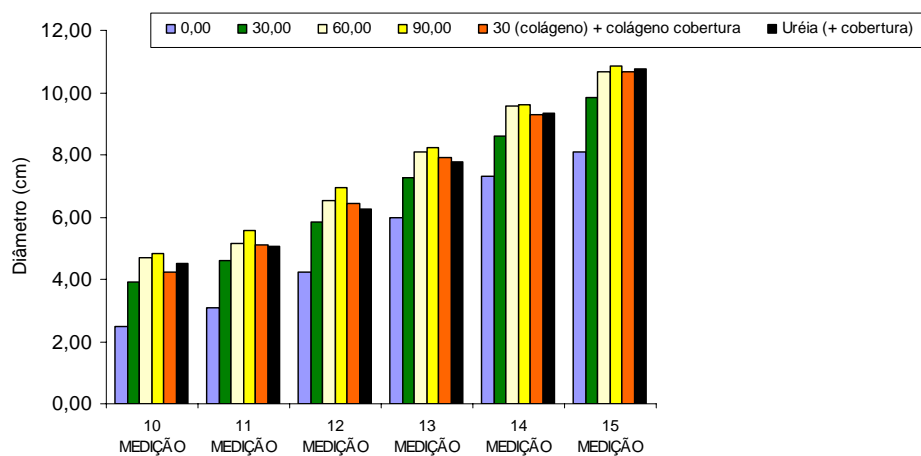


Gráfico 8 Incrementos em DAP (diâmetro a altura do peito) de plantas de eucalipto adubadas com colágeno e tratamentos comparativos (doses em kg ha<sup>-1</sup>)

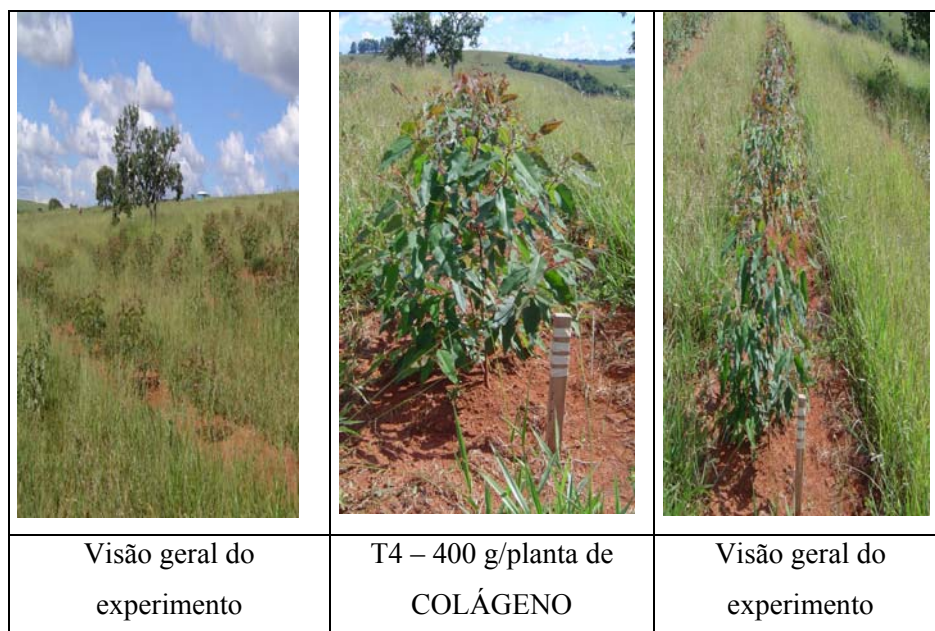


Figura 7 Fotos do eucalipto no início do experimento, plantas com 6 meses

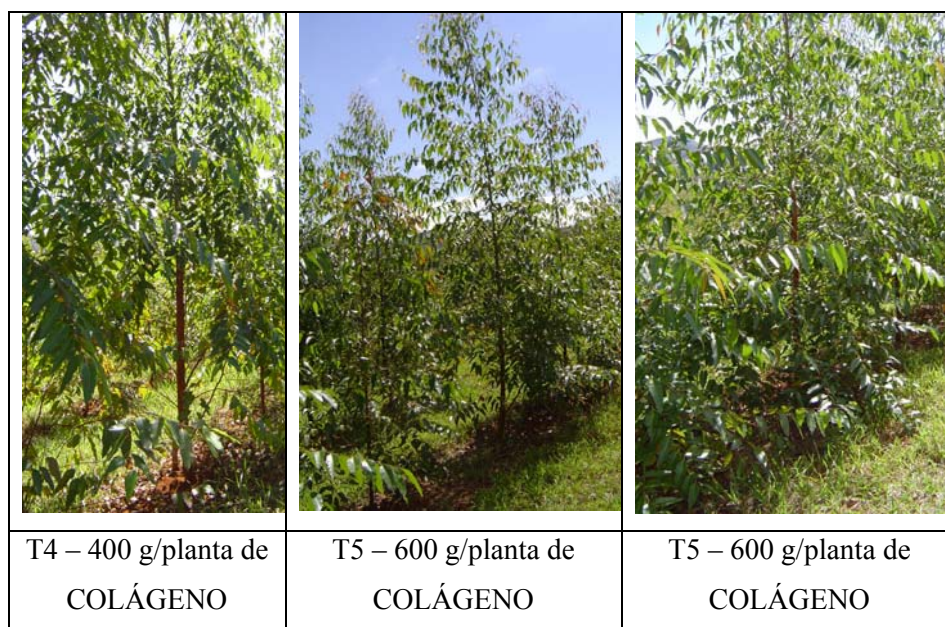


Figura 8 Fotos do experimento, plantas após 1 ano

#### **4.4 Avaliação nutricional dos eucaliptos**

##### **4.4.1 Primeira coleta de folhas – teores de nutrientes e Cr**

Os resultados dos teores foliares de nutrientes e de Cr das plantas de eucalipto adubadas com colágeno e tratamentos adicionais (comparativos) por ocasião da primeira coleta de folhas (dados referentes à 5ª medição) evidenciaram que os tratamentos com aplicação de doses de colágeno X adicionais afetaram significativamente a maioria dos nutrientes ( $P \leq 0,00001$ ). As equações de regressão que se adequaram as diferentes doses do colágeno e a comparação dos tratamentos adicionais se encontram na Tabela 7. Contudo, esses resultados devem ser considerados ainda iniciais, visto que o ciclo de corte previsto para o talhão experimental é de aproximadamente seis anos.

Tabela 7 Equações de regressão e coeficientes de determinação ( $R^2$ ) referentes aos teores de nutrientes e de Cr das plantas de eucalipto adubadas com colágeno e tratamentos comparativos por ocasião da primeira coleta de folhas (dados referentes à 5ª medição). x= doses de colágeno; y= teores

Variável	Equação	$R^2$	Adicionais	
			Uréia (2 aplicações)	Colágeno (2 aplicações)
<b>Teores</b>	<b>Doses do colágeno</b>			
<b>g kg<sup>-1</sup></b>				
N	$y = 12,36 + 0,04x$	89,04**	13,69 ns	14,60 ns
P	$y = 0,54 + 0,001x$	62,75*	0,53 ns	0,54 ns
K	ns	-	4,75 ns	5,00 ns
Ca	$y = 12,80 - 0,03x$	64,73*	10,92 ns	11,72 ns
Mg	ns	-	0,14 ns	0,15 ns
S	$y = 0,64 + 0,01x - 0,0001x^2$	79,12**	0,88 ns	0,92 ns
<b>mg kg<sup>-1</sup></b>				
B	$y = 46,51 - 0,33x + 0,002x^2$	96,86*	34,33 ns	39,79 ns
Cu	$y = 2,099 + 0,01x$	74,30**	1,82 (**)	2,92 (**)
Fe	s.a - *	-	87,24 ns	99,68 ns
Mn	ns	-	153,31 ns	174,31 ns
Zn	ns	-	2,29 ns	3,18 ns
Cr	$y = 0,13 - 0,003x + 0,00003x^2$	76,82*	0,02 ns	0,04 ns

ns: não significativo ao nível de 5% de probabilidade; \*\*, \*: significativo a 1% e 5% de probabilidade, respectivamente. s.a. – sem ajuste polinomial adequado

As análises químicas foliares realizadas nos eucaliptos dessa área experimental (dados referentes à 5ª medição), ou seja, seis meses após a aplicação dos tratamentos mostraram concentrações foliares de N, variando entre 11 a 16 g kg<sup>-1</sup>, conforme as doses de colágeno aplicadas e tratamentos comparativos [(uréia (+ cobertura)) e (30 (colágeno) + colágeno cobertura)], Tabela 8. Ressalta-se que nesta ocasião ainda não tinham sido feitas as aplicações de cobertura da uréia e do 30 kg ha<sup>-1</sup> (colágeno) + colágeno cobertura. Assim, os teores de N nos tratamentos com doses de colágeno (exceto o controle sem N) e adicionais, se encontraram dentro da faixa adequada de N, conforme dados médios para *Eucalyptus* mais plantados no Brasil segundo

Gonçalves (1995) e Martinez, Carvalho e Souza (1999), Gráfico 9 a. Já os teores de Cr encontram-se, em todos os tratamentos, abaixo da faixa suficiente ou normal para culturas agrônômicas e bem abaixo da faixa considerada tóxica (5 a 30 mg kg<sup>-1</sup>) para a maioria das plantas cultivadas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001), Gráfico 9 b. Pode-se inferir que os teores de Cr mais altos onde não foi aplicado o colágeno (0 - colágeno) sejam atribuídos ao efeito de concentração do Cr na biomassa produzida (vide dados de crescimento em altura na 5ª medição, Gráfico 8) Observa-se, nessa ocasião, menor incremento em altura para este tratamento.

Tabela 8 Teores de nutrientes por ocasião da primeira coleta de folhas das plantas de eucalipto em função dos tratamentos aplicados (dados referentes à 5ª medição)

Tratamentos (kg ha <sup>-1</sup> )	N	P	K	Ca	Mg	S
	g kg <sup>-1</sup>					
0 - colágeno	<b>11,89</b>	0,55	5,70	13,52	0,15	0,62
30 - colágeno	<b>14,04</b>	0,57	4,60	10,97	0,14	0,90
60- colágeno	<b>15,41</b>	0,56	4,90	11,12	0,15	0,83
90- colágeno	<b>15,60</b>	0,65	4,95	10,80	0,15	0,84
uréia (+cobertura)	<b>13,69</b>	0,54	4,75	11,71	0,15	0,92
(30 colágeno)+ colágeno cobertura	<b>14,60</b>	0,53	5,00	10,92	0,14	0,88

Tratamentos (kg ha <sup>-1</sup> )	B	Cu	Fe	Mn	Zn	Cr
	mg kg <sup>-1</sup>					
0 - colágeno	46,88	2,24	87,81	174,20	2,78	<b>0,14</b>
30 - colágeno	37,47	2,08	82,10	166,02	2,28	<b>0,03</b>
60- colágeno	35,98	2,54	108,48	164,90	2,58	<b>0,06</b>
90- colágeno	34,84	2,77	95,68	170,21	3,58	<b>0,05</b>
uréia (+cobertura)	34,33	1,82	87,24	153,30	2,28	<b>0,04</b>
(30 colágeno+ colágeno cobertura)	39,79	2,92	99,68	174,31	3,18	<b>0,02</b>



De uma maneira geral, os teores dos demais nutrientes (exceto Ca e B) estavam abaixo da faixa adequada nas folhas diagnósticas conforme dados médios para *Eucalyptus* mais plantados no Brasil (GONÇALVES, 1995). Deve ser ressaltado que essa coleta foi realizada antes da adubação de cobertura com nutrientes e também numa época de menor incidência de chuvas, o que proporcionaria uma menor absorção de nutrientes.

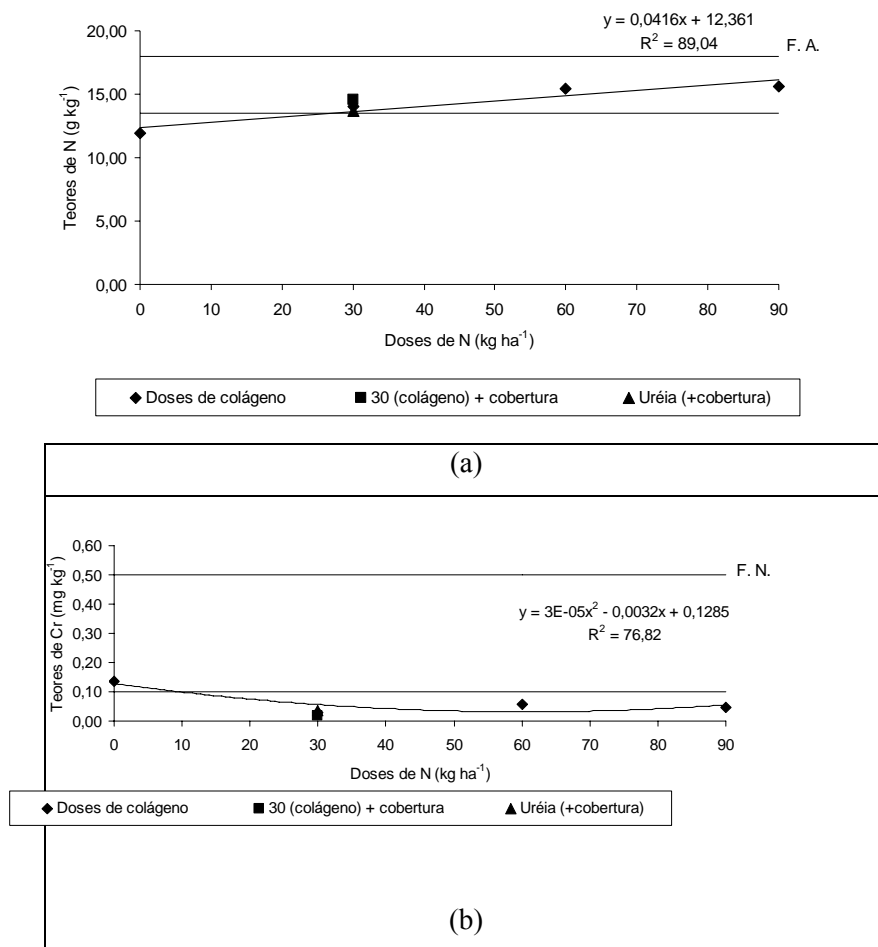


Gráfico 9 Teores de N (a) e Cr (b) em função dos tratamentos aplicados e por ocasião da primeira coleta de folhas. F.A. – Faixa adequada de N, dados médios para *Eucalyptus* mais plantados no Brasil (GONÇALVES, 1995); F.N. – Faixa normal ou suficiente em culturas agrônômicas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001)

#### 4.4.2 2 Primeira coleta de folhas – teores de nutrientes e Cr

Tal como observado na 1ª coleta, os resultados dos teores de nutrientes e de Cr das plantas de eucalipto adubadas com colágeno e tratamentos adicionais (comparativos) por ocasião da segunda coleta de folhas (dados referentes a 9ª medição) evidenciaram que os tratamentos com aplicação de doses colágeno X adicionais afetaram significativamente a maioria dos nutrientes ( $P \leq 0,00001$ ). A equação de regressão que se adequaram às diferentes dose do colágeno e a comparação dos tratamentos adicionais se encontram na Tabela 9.

Os teores de N também estavam dentro da faixa adequada para um bom desenvolvimento de *Eucalyptus* mais plantados no Brasil (GONÇALVES, 1995) nesta segunda coleta de tecidos foliares, Gráfico 10 a. Conforme Kabata-Pendias e Pendias (2001), os teores de Cr estavam ligeiramente mais altos em relação à 1ª coleta, mas mesmo assim estavam bem abaixo do limite tolerável em culturas agrônômicas, Gráfico 10 b e Tabela 10. Novamente, os teores de Cr mais altos foram encontrados onde não foi aplicado o colágeno (0 - colágeno) e provavelmente estes teores sejam atribuídos ao efeito de concentração do Cr na biomassa produzida (vide dados de crescimento em altura na 9ª medição, Gráfico 5). Observa-se também, nessa ocasião, menor incremento em altura para este tratamento.

Com a utilização do método de extração de Cr, baseado no processo desenvolvido por UFLA (2004), o resíduo *wet blue* que continha aproximadamente  $30.000 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cr passou para  $1015 \text{ mg kg}^{-1}$  de cromo nas aparas residuais (colágeno). Infere-se, no período estudado e com os dados encontrados, que até esta dosagem o Cr, que ainda ficou retido no colágeno, não foi disponibilizado às plantas de eucalipto. Mas, isso não implicou em não disponibilidade do N para as plantas (Tabelas 7 e 8). De fato, Lima et al. (2010) e Oliveira et al. (2008) verificaram que o colágeno (com teores de Cr de até

1000 mg kg<sup>-1</sup>) apresentou altas taxas de mineralização de N, enquanto o rejeito de couro *wet blue* (com altos teores de Cr) apresentou imobilização de N durante quase todo o período avaliado. Esse resultado mostra que a extração do Cr até a dosagem de 1015 mg kg<sup>-1</sup> foi eficiente para obtenção de rendimentos agrônômicos promissores para a cultura de eucalipto, sendo fundamental a extração do Cr para o uso do rejeito de couro como fonte de N na agricultura.

Tabela 9 Equações de regressão e coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) referentes aos teores de nutrientes e de Cr em plantas de eucalipto adubadas com colágeno e tratamentos comparativos por ocasião da segunda coleta de folhas (dados referentes à 9ª medição). x= doses de colágeno; y= teores

Variável	Equação	R <sup>2</sup>	Adicionais	
			Uréia (2 aplicações)	Colágeno (2 aplicações)
			g kg <sup>-1</sup>	
N	$y = 14,13 + 0,03x$	94,14**	15,85(*)	16,85 (*)
P	<i>ns</i>	-	1,00 <i>ns</i>	1,07 <i>ns</i>
K	<i>ns</i>	-	7,10 (**)	5,40 (**)
Ca	$y = 12,12 - 0,03x$	78,11**	11,16 (**)	8,51 (**)
Mg	$y = 2,29 - 0,01x + 0,0001x^2$	98,11**	2,01 <i>ns</i>	2,02 <i>ns</i>
S	$y = 0,80 + 0,004x - 0,00003x^2$	68,24*	0,91 <i>ns</i>	0,97 <i>ns</i>
			mg kg <sup>-1</sup>	
B	<i>ns</i>	-	47,07 <i>ns</i>	45,40 <i>ns</i>
Cu	<i>ns</i>	-	4,83 (**)	6,20 (**)
Fe	<i>ns</i>	-	51,84 <i>ns</i>	46,81 <i>ns</i>
Mn	$y = 267,71 - 2,12x + 0,02x^2$	97,59**	219,22 (**)	253,10 (**)
Zn	<i>ns</i>	-	6,49 (**)	9,25 (**)
Cr	$y = 0,87 - 0,01x + 0,0002x^2$	96,02**	0,93 (**)	1,33 (**)

*ns*: não significativo ao nível de 5% de probabilidade; \*\*, \*: significativo a 1% e 5% de probabilidade, respectivamente. s.a. – sem ajuste polinomial adequado

Tabela 10 Teores de nutrientes por ocasião da segunda coleta de folhas das plantas de eucalipto em função dos tratamentos aplicados (dados referentes à 9ª medição)

Tratamentos (kg ha <sup>-1</sup> )	<b>N</b>	<b>P</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>S</b>
	<b>g kg<sup>-1</sup></b>					
0 – colágeno	<b>14,24</b>	1,06	6,90	12,50	2,28	0,79
30 – colágeno	<b>14,75</b>	1,06	7,00	11,02	2,01	0,91
60- colágeno	<b>16,47</b>	1,10	6,80	9,39	1,85	0,86
90- colágeno	<b>16,96</b>	1,10	6,80	9,90	1,98	0,87
uréia (+cobertura)	<b>16,86</b>	1,07	5,40	8,51	2,02	0,97
(30 colágeno+ colágeno cobertura)	<b>15,85</b>	1,01	7,10	11,16	2,01	0,91
Tratamentos (kg ha <sup>-1</sup> )	<b>B</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Cr</b>
	<b>mg kg<sup>-1</sup></b>					
0 – colágeno	45,42	5,30	44,37	266,19	6,93	<b>0,89</b>
30 – colágeno	46,04	5,26	43,82	226,00	7,60	<b>0,57</b>
60- colágeno	47,12	5,28	45,38	205,18	6,12	<b>0,75</b>
90- colágeno	44,81	5,58	48,98	234,18	7,15	<b>1,11</b>
uréia (+cobertura)	45,40	6,20	46,81	253,10	9,25	<b>1,33</b>
(30 colágeno+ colágeno cobertura)	47,07	4,83	51,84	219,22	6,49	<b>0,93</b>

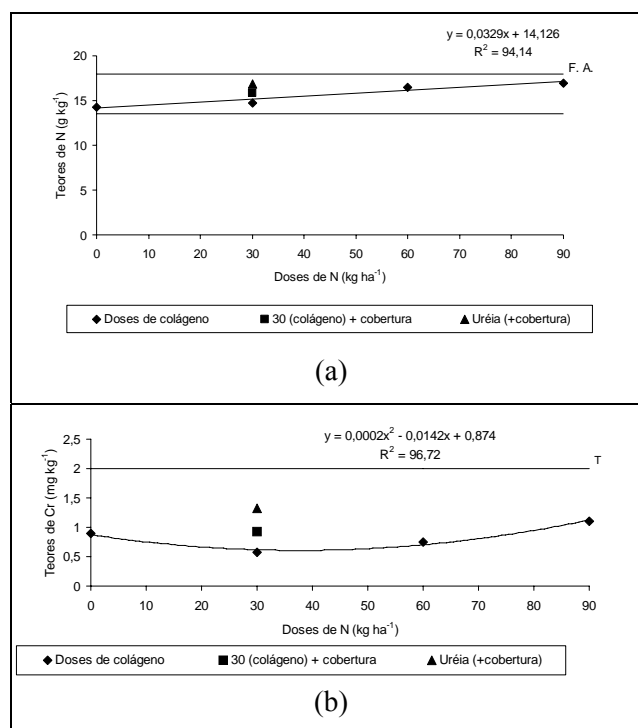


Gráfico 10 Teores de N (a) e Cr (b) em função dos tratamentos aplicados e por ocasião da segunda coleta de folhas. F.A. – Faixa adequada de N, dados médios para *Eucalyptus* mais plantados no Brasil (GONÇALVES, 1995); T – Tolerável em culturas agrônômicas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001)

Foi observado novamente que, de uma maneira geral, os teores dos demais nutrientes (exceto P, Ca e B) estavam abaixo da faixa adequada nas folhas diagnósticas conforme dados médios para *Eucalyptus* mais plantados no Brasil (GONÇALVES, 1995).

#### 4.4.3 3 Primeira coleta de folhas – teores de nutrientes e Cr

Tal como observado nas 1ª e 2ª coletas, os resultados dos teores de nutrientes e de Cr das plantas de eucalipto adubadas com colágeno e tratamentos adicionais (comparativos) por ocasião da terceira coleta de folhas (dados referentes à 14ª medição) evidenciaram que os tratamentos com aplicação de doses colágeno X adicionais afetaram significativamente a maioria dos nutrientes ( $P \leq 0,00001$ ). As equações de regressão que se adequaram as diferentes doses do colágeno e a comparação dos tratamentos adicionais se encontram na Tabela 11.

Novamente os teores de N foliares estavam dentro da faixa adequada para um bom desenvolvimento de *Eucalyptus* mais plantados no Brasil conforme apontado por Gonçalves (1995). Os teores de Cr estavam muito próximos aos encontrados na 2ª coleta, mas mesmo assim estava bem abaixo do limite tolerável em culturas agronômicas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001), Gráfico 11.

Tal como visto para a 1ª e 2ª coletas, os teores dos demais nutrientes (exceto P, Ca, B e Cu) estavam abaixo da faixa adequada nas folhas diagnósticas conforme dados médios para *Eucalyptus* mais plantados no Brasil (GONÇALVES, 1995), Tabela 12.

Além da importância do fornecimento de nutrientes para garantir o bom estabelecimento, o rápido desenvolvimento, a produtividade e a qualidade de madeira em plantios florestais, também é preciso considerar a importância da adubação para repor nutrientes que garantam a longevidade de exploração das florestas plantadas. Deve-se ressaltar que serão feitos monitoramentos nutricionais nesta área experimental e com isso, esses teores mais baixos de nutrientes poderão ser repostos ao longo dos ciclos reprodutivos. Adubações de cobertura já foram realizadas e provavelmente nas próximas coletas esses teores

tendem a aumentar. Vale ressaltar que, visualmente nenhuma parcela experimental mostrou sintomas de deficiência ou toxidez de qualquer elemento.

Tabela 11 Equações de regressão e coeficientes de determinação ( $R^2$ ) referentes aos teores de nutrientes e de Cr plantas de eucalipto adubadas com colágeno e tratamentos comparativos por ocasião da terceira coleta de folhas (dados referentes à 14ª medição).  $x$ = doses de colágeno;  $y$ = teores

Variável	Equação	$R^2$	Adicionais	
			Uréia (2 aplicações)	Colágeno (2 aplicações)
<i>Teores</i>	<i>Doses do colágeno</i>			
<b>g kg<sup>-1</sup></b>				
N	<i>s.a.</i> (**)	-	17,55 (*)	19,27 (*)
P	<i>ns</i>	-	0,99 (*)	1,18 (*)
K	$y = 6.85 - 0.06x + 0.001 x^2$	99,97*	7,60 <i>ns</i>	8,10 <i>ns</i>
Ca	<i>ns</i>	-	7,19 (**)	5,74 (**)
Mg	<i>ns</i>	-	1,93 <i>ns</i>	1,87 <i>ns</i>
S	$y = 0.89 + 0.005x$	89,19**	0,93 (**)	1,64 (**)
<b>mg kg<sup>-1</sup></b>				
B	<i>ns</i>	-	41,48 <i>ns</i>	42,96 <i>ns</i>
Cu	<i>ns</i>	-	7,21 (*)	15,29 (*)
Fe	<i>ns</i>	-	97,28 <i>ns</i>	108,43 <i>ns</i>
Mn	<i>ns</i>	-	242,29 <i>ns</i>	257,17 <i>ns</i>
Zn	<i>ns</i>	-	9,22 <i>ns</i>	9,60 <i>ns</i>
Cr	<i>ns</i>	-	1,07 (*)	0,63 (*)

*ns*: não significativo ao nível de 5% de probabilidade; \*\*, \*: significativo a 1% e 5% de probabilidade, respectivamente. *s.a.* – sem ajuste polinomial adequado

Essa constatação se torna importante, pois o Cr em altas concentrações pode afetar o crescimento e desenvolvimento das plantas causando danos as raízes, bem como afetar a absorção de outros nutrientes e inibição da H<sup>+</sup>-ATPase. Por exemplo, o excesso de Cr inibe a fotossíntese (LIU et al., 2008; VERNAY; GAUTHIER-MOUSSARD; HITMI, 2007) e reduz a atividade de enzimas do metabolismo do N (KUMAR; JOSHI, 2008). A interação entre o Cr e o P merece maior atenção. Enquanto alguns estudos mostram redução do teor de P em plantas intoxicadas com Cr (FOZIA et al., 2008; SHANKER et al.,



2005), outros, como os de Costa et al. (2010) e Dahiya et al. (2003), mostram aumento de teor de P na presença de Cr. Os autores sugerem que o P pode estar relacionado com a tolerância das plantas ao Cr e que pode haver alguma interação entre seus mecanismos de absorção. Há evidências de que o Cr interfere na distribuição do Ca entre órgãos e tecidos (SHANKER et al., 2005; VERNAY; GAUTHIER-MOUSSARD; HITMI, 2007; ZENG et al., 2010). Existem também evidências que o teor de S nas raízes aumenta com as doses de Cr, como observado em melancia por Dube et al. (2003). Esse aumento pode ser devido à maior produção de compostos contendo cisteína e do hormônio GSH, que são estimulados na presença de Cr (SCHIAVON et al., 2008). Além disso, como observado para outros elementos traço (SANTOS et al., 2006), o S pode ser acumulado nas raízes para amenizar a toxidez de Cr. Alguns micronutrientes atuam como constituintes de enzimas, que fazem parte do grupo prostético de enzimas e que são essenciais à atividade das mesmas; citando-se o Fe, Cu, Mn, Mo, Zn e Ni ou como ativador enzimático que, sem fazer parte do grupo prostético, o elemento dissociável da fração protéica da enzima, é necessário à atividade da mesma. Assim sendo, a alteração pelo excesso de Cr dos micronutrientes irá afetar o bom funcionamento das mesmas.

Finalizando, esse estudo em nível de campo é de grande importância, pois mostra até o momento que, nas doses aplicadas de colágeno, mesmo sendo ajustadas por modelos lineares, em grande parte dos casos (Tabelas 7, 9 e 11) não refletiram em mudanças ou alterações nutricionais causadas pelo excesso N ou de Cr nos demais nutrientes.

Tabela 12 Teores de nutrientes por ocasião da terceira coleta de folhas das plantas de eucalipto em função dos tratamentos aplicados (dados referentes à 14ª medição)

Tratamentos (kg ha <sup>-1</sup> )	<b>N</b>	<b>P</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>S</b>
	<b>g kg<sup>-1</sup></b>					
0 - colágeno	<b>17,31</b>	0,95	6,85	6,43	1,96	0,89
30 - colágeno	<b>20,06</b>	1,01	5,65	6,44	1,81	1,06
60- colágeno	<b>17,32</b>	1,04	5,70	6,56	1,76	1,08
90- colágeno	<b>18,21</b>	1,09	6,90	6,37	1,87	1,36
uréia (+cobertura)	<b>17,55</b>	1,00	7,60	7,19	1,93	0,93
30 colágeno)+ colágeno cobertura	<b>19,27</b>	1,17	8,10	5,74	1,87	1,65

Tratamentos (kg ha <sup>-1</sup> )	<b>B</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	<b>Zn</b>	<b>Cr</b>
	<b>mg kg<sup>-1</sup></b>					
0 - colágeno	37,51	7,26	94,16	256,11	8,75	<b>1,20</b>
30 - colágeno	38,02	6,86	65,35	236,51	8,85	<b>1,32</b>
60- colágeno	43,62	8,17	107,61	251,40	8,19	<b>1,09</b>
90- colágeno	43,03	7,69	75,81	224,16	8,53	<b>1,09</b>
uréia (+cobertura)	41,48	7,21	97,28	242,29	9,22	<b>1,07</b>
30 colágeno)+ colágeno cobertura	42,95	15,29	108,43	257,17	9,60	<b>0,63</b>

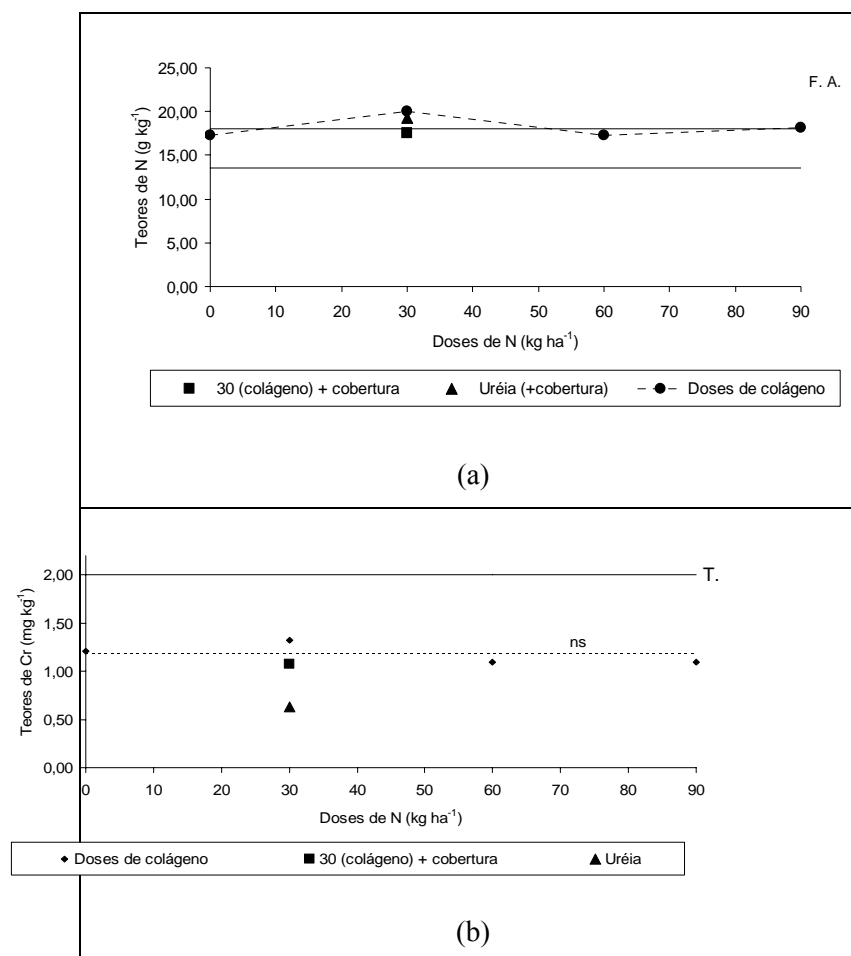


Gráfico 11 Teores de N (a) e Cr (b) em função dos tratamentos aplicados e por ocasião da terceira coleta de folhas. s.a.- sem ajuste polinomial adequado; ns- não significativo. F.A. – Faixa adequada de N, dados médios para *Eucalyptus* mais plantados no Brasil (GONÇALVES, 1995); T – Tolerável em culturas agrônômicas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001)

#### 4.4.4 Índice de eficiência agrônômica - com teores N

Verifica-se também que o colágeno utilizado apresentou índice de eficiência agrônômica (IEA) próximos ou acima de 100% indicando

mineralização do material e conseqüente fornecimento de N às plantas (Tabela 13). Isso demonstra o potencial dessa fonte orgânica para a espécie testada.

Deve ser ressaltado que o IEA foi feito utilizando-se dos teores de N nas diferentes épocas de coleta (1ª, 2ª e 3ª coletas). A maioria dos trabalhos realiza o IEA com a matéria seca produzida ou com o acúmulo de nutrientes nesta matéria seca (teor X matéria seca), isso quando o experimento é feito em casa de vegetação, ou com a produtividade das culturas, quando em condições de campo. Como até o momento, não foi realizado cortes de madeira, nem dados de produção de biomassa do eucalipto, o IEA foi realizado com os teores de nitrogênio obtidos ao longo do experimento.

Tabela 13 Índices de eficiência agrônômica (IEA) das doses de colágeno calculados com base nos teores de N em três épocas de coletas de folhas de eucalipto

Tratamentos (kg ha <sup>-1</sup> )	IEA (%)			
	1ª coleta	2ª coleta	3ª coleta	<b>Média das 3 coletas</b>
30 - colágeno	119,07	31,25	140,33	<b>100,54</b>
60- colágeno	195,35	138,54	0,44	<b>107,13</b>
90- colágeno	206,05	168,75	45,58	<b>136,25</b>
30 (colágeno)+ colágeno cobertura	150,70	162,5	11,95	<b>103,54</b>
uréia (+cobertura)	100,00	100,00	100,00	<b>100</b>

É pertinente comentar que a mineralização do colágeno (IEA médios - referentes à média das três coletas) utilizados como fertilizantes seguiu a mesma tendência do crescimento em altura. Verifica-se também que o colágeno parcelado (30 –colágeno + colágeno cobertura) e o aplicado na dose de 60 kg ha<sup>-1</sup> apresentaram IEA médios muito próximos. Na maioria dos casos os IEA médios foram superiores ou próximos ao da uréia, que foi o padrão de

comparação. Desse modo, em termos de eficiência agronômica, existem similaridades entre a fonte orgânica “colágeno” e a uréia, em qualquer dose de N.

#### **4.5 Alterações na água e na fertilidade do solo**

Os valores de pH, teores de matéria orgânica do solo, teores de nutrientes e Cr no solo bem como as demais características nos diferentes tratamentos aplicados, resultantes das análises laboratoriais, constam na Tabela 14 (por ocasião da implantação do experimento), Tabela 15 (por ocasião da 1<sup>a</sup> coleta) e Tabela 16 (por ocasião da 2<sup>a</sup> coleta).

Tabela 14 Propriedades químicas da área do solo em estudo por ocasião da implantação do experimento (aplicação do colágeno) (1) Mehlich-1, ataque ácido menos enérgico, biodisponível. (2) Método 3051 (USEPA, 1998), análise ambiental de metais pesados. Média de quatro repetições

<b>Atributos do solo</b>	
pH H <sub>2</sub> O (1:2,5)	5,20
P (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>1</sup>	0,10
K (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>1</sup>	19,00
Ca (cmolc dm <sup>-3</sup> )	0,10
Mg (cmolc dm <sup>-3</sup> )	0,06
Al (cmolc dm <sup>-3</sup> )	0,30
H + Al (cmolc dm <sup>-3</sup> )	4,2
SB (cmolc dm <sup>-3</sup> )	0,21
CTC (t) ( cmolc dm <sup>-3</sup> )	0,50
CTC (T) (cmolc dm <sup>-3</sup> )	4,41
V (%)	4,76
m(%)	44,00
MO (g kg <sup>-1</sup> )	18,00
P-rem (mg L <sup>-1</sup> )	6,00
Zn (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>1</sup>	0,60
Fe (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>1</sup>	19,50
Mn (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>1</sup>	1,00
Cu (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>1</sup>	3,00
B (mg dm <sup>-3</sup> )	0,25
S (mg dm <sup>-3</sup> )	14,30
Cr (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>1</sup>	0,10
Cr (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>2</sup>	52,48

Não foram observadas, nas épocas de amostragem, mudanças significativas para pH e demais características do solo estudado. No solo, os teores determinados para o Cr (teores totais - Método 3051) (USEPA, 1998) encontram-se abaixo da amplitude média dos solos de várias regiões do mundo (7,0 mg dm<sup>-3</sup> a 221 mg dm<sup>-3</sup>), conforme Kabata-Pendias e Pendias (2001). Deve-se ressaltar que os teores totais de Cr estiveram nas duas épocas de amostragem (1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> coletas) muito próximos aos encontrados por ocasião da implantação do experimento (aplicação do colágeno).

Os teores biodisponíveis extraídos por Mehlich-1 estiveram muito próximos nas duas épocas de amostragem (1ª e 2ª coletas). Mostraram certa elevação em relação ao controle (sem aplicação do colágeno) e a uréia, mas um aumento pouco significativo. Esses teores de Cr encontrados no solo nos tratamentos avaliados apresentam-se na faixa de valores citados por Souza e Lobato (2004), que consideram o teor de Cr no solo, extraído por solução Mehlich I, baixo se menor que  $2,0 \text{ mg dm}^{-3}$ ; médio entre  $2,0 \text{ mg dm}^{-3}$  e  $5,0 \text{ mg dm}^{-3}$  e alto acima de  $5,0 \text{ mg dm}^{-3}$ . Assim, esta ocorrência não deve ser considerada preocupante, quanto à qualidade do meio ambiente.

Tabela 15 Propriedades químicas do solo em estudo – 1ª coleta –(1)Mehlich-1, ataque ácido menos energético. (2) Método 3051 (USEPA, 1998), análise ambiental de metais pesados. Média de quatro repetições

Atributos do solo	Doses (kg ha <sup>-1</sup> )					Uréia (+cobertura)
	0	30	60	90	30+ 30 cobertura	
	<b>Colágeno</b>					
pH H <sub>2</sub> O (1:2,5)	5,27	4,77	4,83	4,73	4,80	4,83
P (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>1</sup>	0,37	0,47	0,60	0,20	0,40	0,40
K (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>1</sup>	21,67	25,00	31,33	33,00	40,00	29,67
Ca (cmolc dm <sup>-3</sup> )	0,13	0,10	0,13	0,13	0,13	0,13
Mg (cmolc dm <sup>-3</sup> )	0,10	0,10	0,10	0,10	0,13	0,13
Al (cmolc dm <sup>-3</sup> )	0,20	0,17	0,27	0,20	0,23	0,20
H + Al (cmolc dm <sup>-3</sup> )	3,87	4,00	4,03	4,03	4,33	4,03
SB (cmolc dm <sup>-3</sup> )	0,33	0,30	0,33	0,33	0,37	0,37
CTC (t) (cmolc dm <sup>-3</sup> )	0,53	0,47	0,60	0,53	0,60	0,57
CTC (T) (cmolc dm <sup>-3</sup> )	4,20	4,30	4,37	4,37	4,70	4,40
V (%)	7,03	6,17	7,33	7,37	7,77	7,97
m(%)	41,00	38,00	46,33	39,00	40,00	38,00
MO (g kg <sup>-1</sup> )	18,0	18,0	18,3	17,7	15,7	17,7
P-rem (mg L <sup>-1</sup> )	7,23	8,47	11,13	9,40	11,23	7,67
Zn (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>1</sup>	0,73	0,73	0,87	1,67	4,87	0,57
Fe (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>1</sup>	20,37	20,67	24,17	24,80	24,97	22,27
Mn (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>1</sup>	1,30	1,50	1,70	1,93	1,83	1,37
Cu (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>1</sup>	2,63	2,17	1,83	2,07	1,90	2,27
B (mg dm <sup>-3</sup> )	0,16	0,15	0,14	0,18	0,16	0,23
S (mg dm <sup>-3</sup> )	15,00	15,70	9,87	11,63	16,67	10,30
Cr (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>1</sup>	0,13	0,23	0,20	0,17	0,37	0,13
Cr (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>2</sup>	52,08	52,60	49,48	45,97	39,02	51,71



Tabela 16 Propriedades químicas do solo em estudo – 2ª coleta - (1)Mehlich-1, ataque ácido menos enérgico. (2) Método 3051 (USEPA, 1998), análise ambiental de metais pesados. Média de quatro repetições

Atributos do solo	Doses (kg ha <sup>-1</sup> )					Uréia (+cobertura)
	0	30	60	90	30+ 30 cobertura	
	<b>Colágeno</b>					
pH H <sub>2</sub> O (1:2,5)	5,36	5,31	5,16	5,08	5,10	5,29
P (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>1</sup>	0,90	4,10	1,16	1,18	1,02	2,44
K (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>1</sup>	22,78	22,78	27,67	21,89	30,33	26,33
Ca (cmolc dm <sup>-3</sup> )	0,23	0,21	0,13	0,14	0,17	0,20
Mg (cmolc dm <sup>-3</sup> )	0,14	0,23	0,12	0,14	0,17	0,20
Al (cmolc dm <sup>-3</sup> )	0,20	0,24	0,30	0,29	0,31	0,26
H + Al (cmolc dm <sup>-3</sup> )	3,88	3,89	4,11	4,17	4,34	3,83
SB (cmolc dm <sup>-3</sup> )	0,46	0,54	0,37	0,38	0,42	0,50
CTC (t) (cmolc dm <sup>-3</sup> )	0,66	0,79	0,67	0,67	0,73	0,76
CTC (T)(cmolc dm <sup>-3</sup> )	4,33	4,43	4,47	4,54	4,77	4,33
V (%)	10,03	11,47	7,36	7,62	8,76	10,76
m(%)	34,78	38,22	48,67	47,44	45,11	37,33
MO (g kg <sup>-1</sup> )	19,9	19,4	19,9	19,9	20,9	20,8
P-rem (mg L <sup>-1</sup> )	11,11	10,98	9,94	10,51	11,40	11,91
Zn (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>1</sup>	0,48	1,96	0,22	0,20	0,39	1,49
Fe (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>1</sup>	37,37	49,58	42,40	38,76	32,22	49,17
Mn (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>1</sup>	1,09	1,23	0,62	0,78	1,29	1,16
Cu (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>1</sup>	1,84	1,83	1,68	1,64	1,84	1,90
B (mg dm <sup>-3</sup> )	0,14	0,20	0,12	0,10	0,13	0,17
S (mg dm <sup>-3</sup> )	13,38	11,79	12,51	9,87	14,98	11,86
Cr (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>1</sup>	0,12	0,20	0,20	0,18	0,35	0,12
Cr (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>2</sup>	42,67	43,00	42,33	42,00	41,33	44,33

Com relação à análise de água realizada no experimento, a mesma mostrou teores de Cr (total, trivalente e hexavalente) abaixo do limite de quantificação (<0,009 mg L<sup>-1</sup>), e abaixo dos valores máximos permissíveis pela Resolução n° 357 e pela COPAM 1 (0,05 mg L<sup>-1</sup>).

## 5 CONCLUSÕES

O estudo em campo, que atesta condições reais de aplicação do colágeno, mostrou que este se apresenta como fonte potencial de N para híbrido de *Eucalyptus urophylla* x *grandis*.

A aplicação de colágeno associada à adubação mineral convencional em Latossolo Vermelho-Escuro, distrófico típico contribuiu para o aumento em altura e DAP do híbrido *Eucalyptus urophylla* x *grandis*.

Os teores foliares de N nos tratamentos realizados se encontraram dentro da faixa adequada para esse nutriente, conforme dados médios constados em literatura para *Eucalyptus* mais plantados no Brasil.

Os teores de Cr determinados nas folhas de eucalipto estavam bem abaixo do limite tolerável em culturas agronômicas ( $2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) conforme critérios atualmente estabelecidos.

Na maioria dos casos os índices de eficiência agronômica médios (IEA) foram superiores ou próximos ao da uréia, que foi o padrão de comparação. Desse modo, em termos de eficiência agronômica, existem similaridades entre a fonte orgânica “colágeno” e a uréia.

Os teores determinados para o cromo no solo (teores totais - Método 3051) (USEPA, 1998) encontram-se abaixo da amplitude média dos solos de várias regiões do mundo ( $7,0 \text{ mg dm}^{-3}$  a  $221 \text{ mg dm}^{-3}$ ) conforme constado em literatura. Os teores biodisponíveis extraídos por Mehlich-1 no solo nos tratamentos avaliados apresentam-se na faixa de valores considerados baixo conforme literatura. Assim, esta ocorrência não deve ser considerada preocupante, quanto à qualidade do meio ambiente.

Atesta-se ainda que o colágeno apresenta uma elevada capacidade de retenção de água (CRA) o que auxilia no condicionamento do solo.

## REFERÊNCIAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY.

**Toxicological profile for chromium.** Syracuse, 2009. Disponível em:

<[http://www.weitzlux.com/chromiumtoxicological\\_722.html](http://www.weitzlux.com/chromiumtoxicological_722.html)>. Acesso em: 10 jul. 2010.

ANTONIO, G. M. F. et al. Formulation of a liquid fertilizer for sorghum (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) using vermicompost leachate. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 14, p. 6174-6180, Mar. 2008.

AQUINO NETO, V.; CAMARGO, O. A. Crescimento e acúmulo de cromo em alface cultivada em dois latossolos tratados com CrCl<sub>3</sub> e resíduos de curtume.

**Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 24, n. 2, p. 225-235, mar./abr. 2000.

ARAVINDHAN, R. et al. A chemo-enzymatic pathway leads towards zero discharge tanning. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 15, n. 13/14, p. 1217-1227, Sept. 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Dados do setor.**

Disponível em:

<<http://www.bracelpa.org.br/bra/estatisticas/pdf/booklet/booklet.pdf>>. Acesso em: 7 nov. 2010.

\_\_\_\_\_. **Estatísticas Bracelpa.** Disponível em:

<[http://www.bracelpa.org.br/bra/estatisticas/pdf/anual/RA\\_02.pdf](http://www.bracelpa.org.br/bra/estatisticas/pdf/anual/RA_02.pdf)>. Acesso em: 26 nov. 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS

PLANTADAS. **Anuário estatístico:** ano base 2007. Brasília, 2008. 90 p.

Disponível em: <<http://www.abraflor.org.br/estatisticas/ABRAF08-BR.pdf>>.

Acesso em: 5 dez. 2010.

BAILEY, A. J.; PAUL, R. G.; KNOTT, L. Mechanisms of maturation and ageing of collagen. **Mechanism of Ageing and Development**, Salt Lake City, v. 106, n. 1/2, p. 1-56, Dec. 1998.

BARROS, N. F.; NOVAES, R. F. Eucalipto. In: COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS.

**Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5<sup>a</sup> aproximação.** Viçosa, MG: UFV, 1999. p. 265-302.

BARTLETT, R. J. Chromium cycling in soils and water: links, gaps, and methods. **Environmental Health Perspectives**, Research Triangle Park, v. 92, p. 17-24, May 1991.

BASEGIO, T. et al. Vitrification: an alternative to minimize environmental impact by leather industry wastes. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 165, n. 1/3, p. 604-611, June 2009.

BRASIL. **Instrução Normativa nº 27**, de 5 de junho de 2006. Dispõe sobre fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes, para serem produzidos, importados ou comercializados. Brasília, 2006. Disponível em: <[ftp://ftp.saude.sp.gov.br/ftpssp/bibliote/informe\\_eletronico/2006/iels.julho.06/iels124/U\\_IN-MAPA-SDA-27\\_050606.pdf](ftp://ftp.saude.sp.gov.br/ftpssp/bibliote/informe_eletronico/2006/iels.julho.06/iels124/U_IN-MAPA-SDA-27_050606.pdf)>. Acesso em: 26 ago. 2010.

CABRAL, O. M. R. et al. The energy and water balance of a Eucalyptus plantation in southeast Brazil. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 388, n. 3/4, p. 208-216, July 2010.

CAMARGO, O. A. et al. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas: Instituto Agrônomo, 1986. 94 p. (Boletim Técnico, 106).

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

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

CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUMES DO BRASIL. **Análise das exportações brasileiras de couros e peles**: ano de 2010. Disponível em: <<http://www.cicb.com.br/sobre-o-mercado-do-couro.php>>. Acesso em: 3 out. 2010a.

\_\_\_\_\_. **Couro e calçados**. Disponível em: <[http://www.comunidade.sebrae.com.br/couro\\_calçados/Links+Importantes/1438.aspx](http://www.comunidade.sebrae.com.br/couro_calçados/Links+Importantes/1438.aspx)>. Acesso em: 20 out. 2010b.

CENTRO DAS INDÚSTRIAS DE CURTUMES DO BRASIL. **Preço do cromo assusta curtidores brasileiros**. Disponível em:

<<http://www.alcouro.com.br/noticias/11/06/2010/preco-cromo>>. Acesso em: 28 nov. 2010c.

CONSELHO DE INFORMAÇÕES SOBRE BIOTECNOLOGIA. **Guia do eucalipto**. São Paulo, 2008. 20 p. Disponível em:

<[http://www.cib.org.br/pdf/Guia\\_do\\_Eucalipto\\_junho\\_2008.pdf](http://www.cib.org.br/pdf/Guia_do_Eucalipto_junho_2008.pdf)>. Acesso em: 14 out. 2010.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL. **Deliberação Normativa nº 68**, de 8 de outubro de 2003. Estabelece critérios objetivos para aplicação da sanção de multa em infração à legislação de recursos hídricos do Estado de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2003. Disponível em:

<<http://www.faemg.org.br/Content.aspx?Code=31&ParentPath=None;5>>. Acesso em: 10 fev. 2009.

CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 073**, de 20 de agosto de 2004. Dispõe sobre a co-disposição de resíduos sólidos industriais em aterros de resíduos sólidos urbanos no Estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2004. Disponível em: <<http://www.fepam.rs.gov.br/consema/Res073-04.pdf>>. Acesso em: 10 abr. 2010.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Brasília, 2005. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 15 maio 2010.

COSTA, A. L. et al. Teores de macronutrientes em mudas do híbrido *Eucalyptus urophylla* x *grandis* sob toxidez de cromo. In: FONTES DE NUTRIENTES E PRODUÇÃO AGRÍCOLA: MODELANDO O FUTURO, 1., 2010, Guarapari.

**Anais...** Guarapari: FERTBIO, 2010. Disponível em: <[http://academia.edu.documents.s3.amazonaws.com/1669394/Resumo\\_Eucalipto\\_Fertbio\\_2010.pdf](http://academia.edu.documents.s3.amazonaws.com/1669394/Resumo_Eucalipto_Fertbio_2010.pdf)>. Acesso em: 10 dez. 2010.

COSTA, C. N. et al. Contaminantes e poluentes do solo e do ambiente. In: MEURER, E. J. (Ed.). **Fundamentos de química do solo**. 2. ed. Porto Alegre: Gênese, 2004. p. 207-237.

DAHIYA, D. S. et al. Interactive effect of chromium and phosphorus on growth, dry matter yield and their distribution in wheat shoot. **Indian Journal of Plant Physiology**, New Delhi, v. 8, n. 2, p. 129-132, 2003.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 433-437, maio/jun. 2005.

DETTMER, A. et al. Obtaining sodium chromate from ash produced by thermal treatment of leather wastes. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 160, n. 1/3, p. 8-12, Apr. 2010a.

\_\_\_\_\_. Production of basic chromium sulfate by using recovered chromium from ashes of thermally treated leather. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 176, n. 1/3, p. 710-714, 2010b.

DUBE, B. K. et al. Excess chromium alters uptake and translocation of certain nutrients in citrullus. **Chemosphere**, Oxford, v. 53, n. 9, p. 1147-1153, Dec. 2003.

ELZINGA, E. J.; CIRMO, A. Application of sequential extractions and X-ray absorption spectroscopy to determine the speciation of chromium in Northern New Jersey marsh soils developed in chromite ore processing residue (COPR). **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 183, n. 1/3, p. 145-154, July 2010.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Embrapa apresentou novo software para análise de couros e peles**. Disponível em: <<http://www.cppse.embrapa.br/embrapa-apresentou-novo-software-para-analise-de-couros-e-peles>>. Acesso em: 18 out. 2010.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: Ministério da Agricultura e Abastecimento, 1999. 412 p.

\_\_\_\_\_. \_\_\_\_\_. 2. ed. Rio de Janeiro, 2006. 306 p.

ERDEM, M.; OZVERDI, A. Leaching behavior of chromium in chrome shaving generated in tanning process and its stabilization. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 156, n. 1/3, p. 51-55, Aug. 2008.

ESQUIVELA, L. E. et al. Observations of a 30 million year old mountain leather nanofiber mineral composite. **Materials Characterization**, Quebec, v. 54, n. 4/5, p. 458-465, May 2005.

FADARE, D. A.; BAMIRO, O. A.; ONI, A. O. Energy and cost analysis of organic fertilizer production in Nigeria. **Energy**, Oxford, v. 35, n. 1, p. 332-340, Jan. 2010.

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

FILIPPO, B. V.; RIBEIRO, A. C. **Análise química do solo: metodologia**. 2. ed. Viçosa, MG: UFV, 1997. 26 p.

FOREST BRAZIL. **Empreendimentos florestais**. Santo Antônio da Platina, 2007. Disponível em: <<http://www.forestbrazil.com.br>>. Acesso em: 14 out. 2010.

FORREST, M.; MOORE, T. Eucalyptus gunnii: a possible source of bioenergy? **Biomass & Bioenergy**, Oxford, v. 32, n. 10, p. 978-980, Oct. 2008.

FOZIA, A. et al. Effect of chromium on growth attributes in sunflower (Helianthus annuus L.). **Journal of Environmental Science**, New York, v. 20, n. 12, p. 1475-1480, Dec. 2008.

FURTINI, K. V. et al. Viabilidade do colágeno, resíduo de couro wet blue após a retirada de Cr, como fonte de nitrogênio no crescimento de pimenta Capsicum chinense. In: FONTES DE NUTRIENTES E PRODUÇÃO AGRÍCOLA: MODELANDO O FUTURO, 1., 2010, Guarapari. **Anais...** Guarapari: FERTBIO, 2010. 1 CD-ROM.

GELSE, K.; POSCHL, E.; AIGNER, T. Collagens: structure, function, and biosynthesis. **Advanced Drug Delivery Reviews**, London, v. 5, n. 12, p. 1531-1546, Nov. 2003.

GONÇALVES, J. L. M. **Recomendações de adubação para Eucalyptus, Pinus e espécies típicas da Mata Atlântica**. Piracicaba: ESALQ, 1995. 23 p. (Documentos Florestais, 15).

GONG, Y. et al. Stabilization of chromium: an alternative to make safe leathers. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 179, n. 1/3, p. 540-544, July 2010.

GOOGLE maps. Disponível em: <<http://www.maps.google.com.br>>. Acesso em: 15 jan. 2011.

GUPTA, V. K.; RASTOGI, A.; NAYAK, A. Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 342, n. 1, p. 135-141, Feb. 2010.

HIGASHI, E. N.; SILVEIRA, R. L. V. A. **Fertirrigação em viveiros de mudas de Eucalyptus e Pinus**. Disponível em: <<http://www.rragroflorestal.com.br/documents/107.pdf>>. Acesso em: 11 nov. 2010.

HOSSNER, L. R. et al. **Literature review: phytoaccumulation of chromium, uranium and plutonium in plant systems**. Amarillo: ANRCP, 1998. 51 p.

JAHNEL, M. C.; CARDOSO, E. J. B. N.; DIAS, C. T. S. Determinação do número mais provável de microrganismos do solo pelo método de plaqueamento por gotas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 23, p. 553-559, dez. 1999. Número especial.

JOSEPH, K.; NITHYA, N. Material flows in the cycle of leather. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 17, n. 7, p. 676-682, May 2009.

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

KIEHL, E. J. **Manual de compostagem: maturação e qualidade do composto**. Piracicaba: ESALQ, 1998. 171 p.

KOLOMAZNIK, K. et al. Leather waste: potential threat to human health, and a new technology of its treatment. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 160, n. 2/3, p. 514-520, Mar. 2008.

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



KUMAR, S.; JOSHI, U. N. Nitrogen metabolism as affected by hexavalent chromium in sorghum (*Sorghum bicolor* L.). **Environmental and Experimental Botany**, Elmsford, v. 64, n. 2, p. 135-144, Nov. 2008.

LACLAU, J. P. et al. Biogeochemical cycles of nutrients in tropical Eucalyptus plantations Main features shown by intensive monitoring in Congo and Brazil. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v. 259, n. 9, p. 1771-1785, Sept. 2010.

LIMA, D. Q. et al. **Leather industry solid waste as nitrogen source for growth of common bean plants**. Lund: DOAJ, 2010. 7 p. Disponível em: <<http://www.hindawi.com/journals/aess/2010/703842/>>. Acesso em: 10 nov. 2010.

LIU, D. et al. Hexavalent chromium uptake and its effects on mineral uptake, antioxidant defence system and photosynthesis in *Amaranthus viridis* L. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 7, p. 2628-2636, June 2008.

LÓPEZ-LUNA, J. et al. Toxicity assessment of soil amended with tannery sludge, trivalent chromium and hexavalent chromium, using wheat, oat and sorghum plants. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 163, n. 2/3, p. 829-834, Apr. 2009.

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

MALEK, A.; HACHEMI, M.; DIDIER, V. New approach of depollution of solid chromium leather waste by the use of organic chelates: economical and environmental impacts. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 170, n. 1, p. 156-162, Oct. 2009.

MARTINEZ, H. E. P.; CARVALHO, J. G.; SOUZA, R. B. Diagnose foliar. In: COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS. **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes: 5ª aproximação**. Viçosa, MG: UFV, 1999. p. 43-60.

MEYER, M.; MUHLBACH, R.; HARZER, D. Solubilization of cattle hide collagen by thermo-mechanical treatment. **Polymer Degradation and Stability**, Essex, v. 87, n. 1, p. 137-142, Jan. 2005.

MILACIC, R.; STUPAR, J. Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste and sewage sludge-amended soils. **Environmental Science and Technology**, New York, v. 29, n. 2, p. 506-514, 1995.

MIRETZKY, P.; CIRELLI, A. F. Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 180, n. 1/3, p. 1-19, Apr. 2010.

MORA, A.; GARCIA, C. H. **A cultura do eucalipto no Brasil**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Silvicultura, 2000. 112 p.

NAGAJYOTI, P. C.; LEE, K. D.; SREEKANTH, T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. **Environmental Chemistry Letters**, New York, v. 8, n. 3, p. 199-216, 2010.

NAZER, D. W.; AL-SA'ED, R. M.; SIEBEL, M. A. Reducing the environmental impact of the unhairing: liming process in the leather tanning industry. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 14, n. 1, p. 65-74, 2006.

NDUNG'U, K. et al. Chromium oxidation by manganese (hydr)oxides in a California aquifer. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 25, n. 3, p. 377-381, 2010.

NOGUEIRA, F. G. E. et al. Incorporation of mineral phosphorous and potassium on leather waste (collagen): a new  $N_{\text{collagen}}$ PK-fertilizer with slow liberation. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 176, n. 1/3, p. 374-380, Nov. 2010a.

\_\_\_\_\_. Recycling of solid waste rich in organic nitrogen from leather industry: mineral nutrition of rice plants. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 186, n. 2/3, p. 1064-1069, Dec. 2010b.

OLIVEIRA, D. Q. L. et al. Utilização de resíduos da indústria de couro como fonte nitrogenada para o capim elefante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 32, n. 1, p. 417-424, jan./fev. 2008.

OSIN, Y. N. et al. SEM and X-ray analysis of surface microstructure of a natural leather processed in industry. **Environmental Science Technology**, Washington, v. 36, n. 2, p. 1372-1376, Oct. 2002.

OUTWATER, A. B. **Reuse of sludge and minor wastewater residuals**. Washington: Lewis, 1994. 179 p.

PANDA, S. K.; CHOUDHURY, S. Chromium stress in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, Piracicaba, v. 17, n. 1, p. 95-102, 2005.

POGGIANI, F. **Uso de biossólidos produzidos nas estações de tratamento de esgoto da região metropolitana de São Paulo em plantações florestais**. Piracicaba: FEALQ/SABESP, 2005. 68 p. (Relatório Técnico-Científico, 36).

POGGIANI, F.; BENEDETTI, V. **Aplicabilidade do lodo filtrado de esgoto produzido na Região Metropolitana de São Paulo em plantações florestais de rápido crescimento**. Piracicaba: ESALQ-IPEF; SABESP, 2000. 111 p.

RAO, J. R. et al. Recouping the wastewater: a way forward for cleaner leather processing. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 11, n. 5, p. 591-599, Aug. 2003.

RENUGOPALAKRISHNAN, V. et al. Bound water in collagen: evidence from Fourier transform infrared and Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopic study. **Macromolecules**, Washington, v. 22, n. 10, p. 4121-4124, Oct. 1989.

SANTOS, A. M. M. M. et al. Panorama do setor de couro no Brasil. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 16, p. 57-84, set. 2002. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/set1603.pdf>>. Acesso em: 31 out. 2009.

SANTOS, F. S. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N. Mecanismos de tolerância de plantas a metais pesados. In: FERNANDES, M. S. (Ed.). **Nutrição mineral de plantas**. Viçosa, MG: SBCS, 2006. p. 419-432.

SANTOS, L. M.; GUTTERRES, M. Reusing of a hide waste for leather fatliquoring. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 15, n. 1, p. 12-16, 2007.

SCHIAVON, M. et al. Interactions between chromium and sulfur metabolism in *Brassica juncea*. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 37, n. 4, p. 1536-1545, June 2008.

SHANKER, A. K. et al. Chromium toxicity in plants. **Environment International**, New York, v. 31, n. 5, p. 739-753, July 2005.

SHARMA, V. K. et al. Processing of urban and agroindustrial residues by aerobic composting: review. **Energy Conservation & Management**, Oxford, v. 38, n. 5, p. 453-478, Mar. 1997.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2003. 816 p.

SMETHURST, P. et al. Nitrogen management in Eucalyptus nitens plantations. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v. 193, n. 1, p. 63-80, 2004.

SOUZA, D. M.; LOBATO, E. **Cerrado: correção e adubação**. 2. ed. Brasília: EMBRAPA Cerrados, 2004. 416 p.

STAPE, J. L. et al. The Brazil eucalyptus potential productivity project: influence of water, nutrients and stand uniformity on wood production. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v. 259, n. 1, p. 1684-1694, 2010.

STERN, A. H. et al. Hexavalent chromium in house dust: a comparison between an area with historic contamination from chromate production and background locations. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 408, n. 21, p. 4993-4998, Aug. 2010.

SUNDAR, V. J.; RAO, J. R.; MURALIDHARAN, C. Cleaner chrome tanning: emerging options. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 10, n. 1, p. 69-74, Feb. 2002.

TAMANINI, C. R. et al. Land reclamation recovery with the sewage sludge use. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 51, n. 4, p. 843-855, 2008.

TEDESCO, M. J. et al. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: UFRGS, 1995. 174 p. (Boletim Técnico, 5).

TURNER, J.; LAMBERT, M. J. Nutrient cycling in age sequences of two Eucalyptus plantation species. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v. 255, n. 5/6, p. 1701-1712, 2008.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3051 A**: micro-wave assisted acid digestion of sediments sludges, soils and oils, Sw-846: test methods for evaluation solid waste physical and chemical methods, office of solid waste. Washington, 1998. 20 p.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS (Lavras, MG). Luiz Carlos Alves de Oliveira; Ana Rosa Ribeiro Bastos. **Reciclagem de rejeitos de couro contendo cromo:** incorporação de fósforo e potássio para a produção de um fertilizante NPK com liberação lenta de macronutrientes após a retirada do cromo. BR n. PI 014090004737, 14 abr. 2009.

\_\_\_\_\_. Luiz Carlos Alves de Oliveira; Rogério Marcos Dallago; Irajá do Nascimento Filho. **Processo de reciclagem dos resíduos sólidos de curtumes por extração do cromo e recuperação do couro descontaminado.** BR n. PI 001538, 12 jul. 2004.

VELASCO-MOLINA, M. et al. Nitrogênio e metais pesados no solo e em árvores de eucalipto decorrentes da aplicação de biossólido em plantio florestal. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 71, p. 25-35, ago. 2006.

VERNAY, P.; GAUTHIER-MOUSSARD, C.; HITMI, A. Interaction of bioaccumulation of heavy metal chromium with water relation, mineral nutrition and photosynthesis in developed leaves of *Lolium perenne* L. **Chemosphere**, Oxford, v. 68, n. 8, p. 1563-1575, July 2007.

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

YADAV, S. K. Heavy metals toxicity in plants: an overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants. **South African Journal of Botany**, Pretoria, v. 76, n. 2, p. 167-179, Apr. 2010.

YASSIN, N.; MORAIS, A. R.; MUNIZ, J. A. Análise de variância em um experimento fatorial de dois fatores com tratamentos adicionais. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 26, p. 1541-1547, dez. 2002. Edição Especial.

YILMAZ, O. et al. Conversion of leather wastes to useful products. **Resources, Conservation and Recycling**, Amsterdam, v. 49, n. 3, p. 436-448, Apr. 2007.

ZENG, F. et al. Effects of chromium stress on the subcellular distribution and chemical form of Ca, Mg, Fe, and Zn in two rice genotypes. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Tharandt, v. 173, n. 1, p. 135-148, Feb. 2010.

ZEUGIN, F. et al. Is tree diversity an important driver for phosphorus and nitrogen acquisition of a young tropical plantation? **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v. 260, n. 9, p. 1424-1433, Sept. 2010.

ZHANG, R.; WANG, B.; MA, H. Studies on chromium (VI) adsorption on sulfonated lignite. **Desalination**, Amsterdam, v. 255, n. 1/3, p. 61-66, May 2010.